

# **Untersuchungen zum kapillaren Abriss von verdünnten und halbkonzentrierten Polymerlösungen**

**Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II  
-Physik und Mechatronik-  
der Universität des Saarlandes**

**von**

**Rainer Sattler**

**Saarbrücken  
2010**



Tag des Kolloquiums: 7.5.2010

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christoph Becher

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Rolf Pelster

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christian Wagner

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Karin Jacobs

Akademischer Mitarbeiter: Dr. Patrick Huber

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
1.1	Motivation . . . . .	4
1.2	Stand der Forschung im kurzen Überblick . . . . .	6
1.3	Inhalt der folgenden Kapitel . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Mikroskopie und Makroskopie Polymerer Flüssigkeiten</b>	<b>14</b>
2.1	Überblick zum Kapitel über Mikroskopie und Makroskopie Polymerer Flüssigkeiten	14
2.2	Phänomenologie des kapillaren Abrisses verschiedener Flüssigkeiten . . . . .	14
2.2.1	Experimente zum kapillaren Abriss . . . . .	14
2.2.2	Die Rayleigh Plateau Instabilität newtonscher Flüssigkeiten . . . . .	17
2.3	Struktur der Polymere . . . . .	19
2.4	Makroskopische Modelle zur Beschreibung nicht newtonscher Fließphänomene	20
2.5	Ansätze mikroskopischer Theorien - die Dehnungsviskosität nach dem Maxwell Modell . . . . .	21
2.5.1	Einfluss der Streckung der Polymere auf das kapillare Einschnüren . . .	24
2.5.2	Die Bestimmung der Dehnungsviskosität aus der kapillaren Instabilität .	25
2.5.3	Zusammenfassung der Theoretischen Grundlagen und Ausblick . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau, Charakterisierung der Proben</b>	<b>27</b>
3.1	Rheologie von Polymer Lösungen . . . . .	27
3.1.1	Charakterisierung im Rotationsviskosimeter . . . . .	28
3.2	Experimentelles zum kapillaren Abriss in Tropfen- und Brücken-Experiment . .	31
3.2.1	Der Aufbau insbesondere des Tropfen Experiments . . . . .	31
3.2.2	Der Aufbau des Brücken Experiments . . . . .	34
3.2.3	Vergleichbarkeit und individuelle Bedeutsamkeit von Tropfen- und Brücken-Experiment . . . . .	36
3.3	Auswertung der Bilddaten und Wichtigkeit der Mikroskopobjektive . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Doppelbrechungsmessungen an Xanthan</b>	<b>41</b>
4.1	Überblick und Motivation zu den Doppelbrechungsmessungen an Xanthan . . .	41
4.2	Grundlagen . . . . .	41
4.2.1	Theoretische Grundlagen der Methode . . . . .	41
4.2.2	Experimentelle Umsetzung der Methode . . . . .	43
4.3	Besprechung durchgeführter Experimente . . . . .	45
4.4	Ausblick zum Kapitel zu den Doppelbrechungsmessungen an Xanthan . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Instabilitäten kapillarer Brücken von PEO Lösungen</b>	<b>53</b>
5.1	Vorschau auf die untersuchten Phänomene während der kapillaren Instabilität von PEO Lösungen . . . . .	53

5.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	54
5.3	Phänomene beim Abriss von PEO Lösungen . . . . .	57
5.4	Untersuchung der Strömung bis zum Auftreten der ersten Tropfen auf dem viskoelastischen Faden . . . . .	59
5.5	Einsetzen der linearen Instabilität zur Bildung der 1.Generationen von Tropfen	65
5.6	Charakterisierung der verschiedenen Generationen von Satellitentropfen . . . . .	67
5.7	Polymer Nanofäden - das letzte Stadium des kapillaren Abrisses . . . . .	71
5.7.1	Voruntersuchungen mittels Lichtmikroskopie . . . . .	72
5.7.2	Nachweis durch Elektronen-Mikroskopie . . . . .	73
5.7.3	Indirekte Nachweismethoden in-situ . . . . .	77
5.8	Übertragbarkeit auf verschiedene Polymerlösungen . . . . .	80
5.9	Zusammenfassung der experimentellen Befunde zum kapillaren Abriss . . . . .	82
<b>6</b>	<b>SANS Untersuchungen im stationären Dehnungsfluss</b>	<b>84</b>
6.1	Überblick zu den Untersuchungen durch Neutronen Spin-Echo Spektroskopie . . . . .	84
6.1.1	Untersuchungen zur molekularen Degradierung . . . . .	84
6.1.2	Grundlagen der Neutronen-Spin-Echo Spektroskopie (NSE) . . . . .	85
6.1.3	Einfluss der Strömung auf die molekulare Dynamik . . . . .	86
6.2	Ergebnisse der Untersuchungen durch Neutronen Spin-Echo Spektroskopie und Ausblick . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Lichtmikroskopie ab 80nm - die Superauflösung</b>	<b>95</b>
7.1	Inhalt des Kapitels zur Superauflösung . . . . .	95
7.2	Grundlagen der Auflösungsbegrenzung . . . . .	95
7.3	Verwendete Methoden der Superauflösung . . . . .	96
7.4	Superauflösung durch Berücksichtigung der Fresnelbeugung im Nahfeld und statistischer Argumente . . . . .	100
7.5	Ergebnisse der Untersuchungen zur Superauflösung und Ausblick . . . . .	105
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
	<b>Nomenklatur</b>	<b>118</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation

Polymere und insbesondere Flüssigkeiten mit Polymeranteilen bilden nicht nur einen beträchtlichen Teil unser selbst, sondern prägen auch einen großen Teil unseres täglichen Lebens. Als Informationsträger, Baumaterial, zum Schutz oder Jagdgerät in der Natur Abb.1.1 sind heute viele auf den physikalischen Eigenschaften der Polymere basierende Produkte aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken.

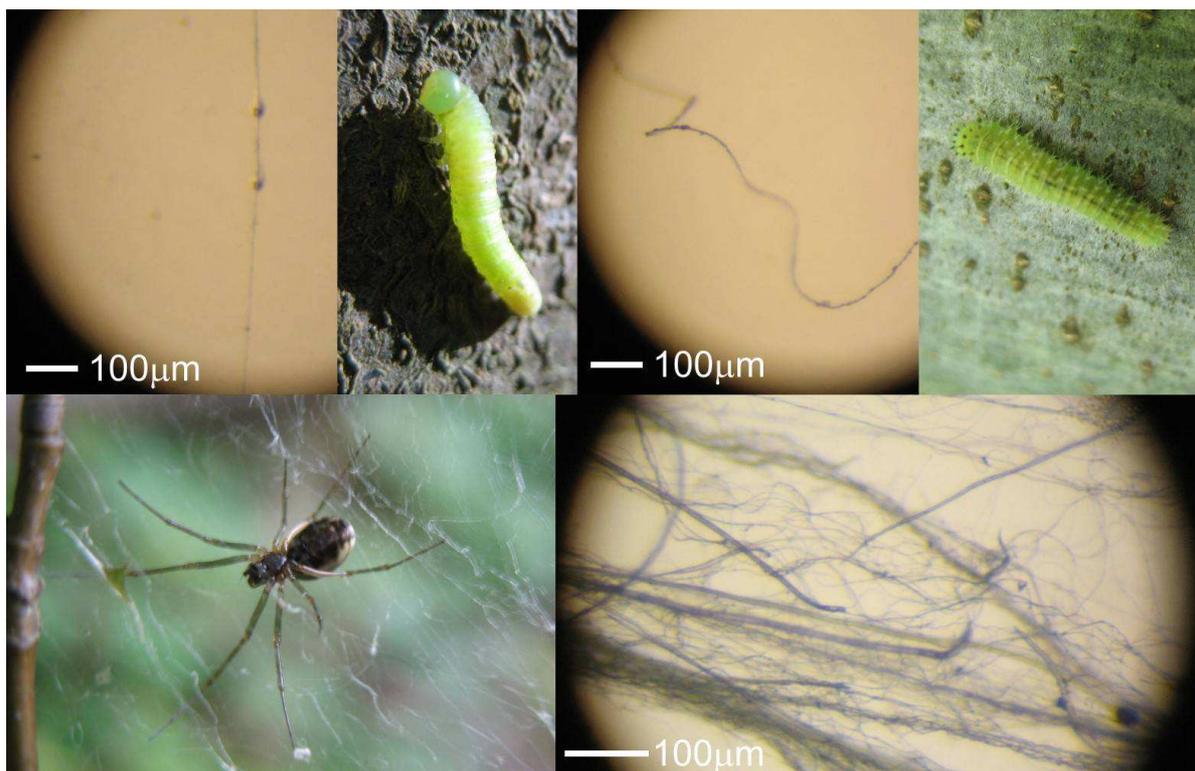


Abbildung 1.1: Verfestigte Fasern in der Natur. Oben: Fäden von Raupen liegen im Bereich weniger Mikrometer bis unterhalb der Auflösungsgrenze optischer Mikroskopie. Spinnenfäden entpuppen sich teilweise eher als Filz stabilisierender Hohlfasern und feinsten Fäden. Fotos Rainer Sattler, im Frühjahr 2007

Allein oder als Zusätze geben sie Isolationen wie Leitern, Verpackungen, Klebstoffen, Akkumulatoren, Farben und selbst Lebensmitteln deren gewünschte Eigenschaften. Es wurde schon in

der Vergangenheit kein experimenteller Aufwand gescheut, zum Beispiel mit Spinnen in Atomreaktoren den Bildungsprinzipien und Funktionen von Fasern in der Natur auf den Grund zu gehen. So wurde so bereits die Instabilität eines Flüssigkeitsfilmes auf einer Faser als Prinzip zur Platzierung von Klebepunkten auf einem Spinnenfaden herausgestellt [108, 109]. Auch stünden uns wohl ohne die enorme Erhöhung der Viskosität in einer Dehnungsströmung viele moderne textile Werkstoffe nicht zur Verfügung.

Die Ziele der physikalischen Erforschung diesbezüglicher Phänomene sind vielfältig. Natürlich sind Vorhersagbarkeit und Design von Materialeigenschaften immer ein wesentlicher Anreiz zur Forschung. Aber auch abgesehen von der direkten technische Anwendung, oder der in Prozessen möglichen Kostenersparnis ist das Verständnis der Zusammenhänge physikalischer Eigenschaften der mikroskopischen Teile eines makroskopischen Systems und dessen Eigenschaften etwas, was aufgrund ihrer Erkenntnisorientierung insbesondere die Physik leisten kann. Als typisches Beispiel soll das technische Problem des so genannten Schmelzbruchs dienen. Dieser lässt sich als elastische Instabilität des Extrudats in der Kunststofftechnik erklären [74][13]. Auch beim Elektrospinnen von Fasern kann die elastische Spannung, die die Polymere in einer entsprechenden Strömung aufbauen, die Struktur der Fasern entscheidend beeinflussen. Eine exemplarisch ausgewählte Reihe von Untersuchungen zeigt, dass insbesondere für das Modellsystem Poly-Ethylenoxid (PEO) Fasern von  $50\text{nm}$  Durchmesser [98], wie auch "Perlen an der Schnur" Strukturen [26] entstehen können. Parameter wie Konzentration der Polymere, Beschleunigungsspannung, Salzkonzentration zur Einstellung der Oberflächenladung oder die Spinnengeschwindigkeit werden variiert und mit Vorhersagen aufgrund von makroskopischen wie mikroskopischen Modellen zur Beschreibung von Polymerlösungen abgeglichen, um die entstehenden Strukturen verstehen und vorhersagen zu können [20].

Der im Rahmen dieser Arbeit geleistete Beitrag zum Stand der Forschung umfasst im wesentlichen drei Veröffentlichungen in Journalen, deren erste [95] den Zusammenhang zwischen mikroskopischer Konformation von Polymeren in halbverdünnten Lösungen und ihrer Doppelbrechung aufgreift. Neben der Erkenntnis, dass persistente Polymere wie beispielsweise Xanthan, ein Stoffwechselprodukt von Bakterien der Gattung Xanthomonas, in der Dehnungsströmung (siehe Abschnitt 4.3) zum Zeitpunkt des Übergangs vom Verhalten des Lösungsmittels zu einem durch das Polymer bestimmten Verhalten bereits nahezu vollständig gestreckt sind, konnten für die späten Stadien des kapillaren Abrisses Indizien für eine stattfindende Aufkonzentration gefunden werden. Die zweite, noch im Prozess der Veröffentlichung befindliche Untersuchung [89] wählte einen alternativen Ansatz unter Nutzung der Neutronenstreuung an Lösungen von PEO, um den Zusammenhang der Änderung der Polymerkonformation und makroskopischen Eigenschaften von Polymerlösungen in Strömungen hohen Dehnungsanteiles aufzuzeigen. Weitergehend bestand in den Messungen zur Neutronen Spin-Echo Spektroskopie am Institut Laue-Langevin in Grenoble die Möglichkeit, auch die Dynamik des Zusammenspiels Polymerkonformation und Strömungsfeld zu untersuchen (Kapitel 6). Den Hauptbeitrag bildet im wesentlichen eine Veröffentlichung zur kapillaren Instabilität halbverdünnter und konzentrierter PEO Lösungen [96]. Es sei an dieser Stelle auch auf das online verfügbare Video verwiesen, das einen guten Eindruck über die gezeigten Experimente vermitteln kann. Es konnten im Zuge der Formation eines zylindrischen Flüssigkeitsfilamentes, bis zur vollständigen Streckung der Polymere neue Effekte festgestellt und interpretiert werden. Der Gültigkeitsbereich der Approximation einer kapillaren Instabilität als Dehnungsströmung wurde konkretisiert. Die im weiteren als "Blistering" oder auch "Perlen auf der Schnur" Struktur bezeichnete Abfolge von Tropfen verschiedenster Größen konnte in ihrer Entstehung auf die Folgen einer linearen Instabilität zurückgeführt werden (Abb.5.13). Auch der Mechanismus ihrer Evolution [78] konnte durch neue experimentelle Einsichten (Abb.5.22 präzisiert und plausibilisiert werden. Von den Randbereichen des Filaments getriebene, von uns als "Atmen" bezeichnete Instabilitäten

konnten als Ursache zuvor kaum wahrgenommener Plateaus in der Evolution des minimalen Durchmessers der kapillaren Brücke herausgestellt werden (Abb.5.5). Ebenso zeigten sich überraschende, damit verbundene Strömungsverhältnisse (Abb.5.9). Es wurden verschiedene Techniken der Superauflösung zur Beschreibung der Oberfläche der Flüssigkeitsbrücke während der linearen Instabilität in einer Genauigkeit von etwa  $80nm$  (Abschnitt7, Abb.5.13) gearbeitet. Für die gegen Ende der Evolution des Blistering verbleibenden Strukturen konnten Phasenübergänge zwischen  $100nm$  dicken festen Polymerfasern und diese verbindenden Tropfen indirekt (Abb.5.23) und direkt (Abb.5.20) nachgewiesen werden.

## 1.2 Stand der Forschung im kurzen Überblick

Sie Struktur und Dynamik in Flüssigkeiten gelöster Polymere kann experimentell durch Streumethoden, unter Nutzung von Licht oder Neutronen untersucht werden, durch Fluoreszenz und Kernspinresonanz. Durch Nutzung chemischer Kraftmikroskopie ist auch Einzelmolekül-Spektroskopie möglich. Aber selbst der Fluss in geeigneter Geometrie selbst, kann unter Nutzung von Tracern oder im einfachsten Fall der Vermessung der Geometrie der Flüssigkeitsoberfläche der Bestimmung des Strömungsfeldes dienen und damit Informationen über das Verhalten der Polymere liefern. Nach einem ersten historischen Abriss [86] bietet durch seine chronologische und historische Ausführlichkeit einen besonders geeigneten Einstieg in die nichtlineare Dynamik und Instabilität freier Flüssigkeitsoberflächen [31] ein Übersichtsartikel von J.Eggers aus dem Jahre 1997. Diesen ergänzen ein aufgrund der Vielseitigkeit der besprochenen Phänomene interessanter Artikel zur Fragmentierung [107] sowie ein nunmehr 10Jahre später erschienener Artikel mit dem Schwerpunkt auf der Physik der Flüssigkeitsstrahlen[32], der jedoch über den Anspruch dieses Titels noch hinausgehend den vorgenannten Artikel [31] des gleichen Autors aktualisiert und erweitert.

### Dynamik und Fragmentierung freier Flüssigkeitsoberflächen [31],[107]

Ausgehend von unter geschickter Beleuchtung gewonnenen experimentellen Daten, durch Savart [97] im Jahre 1833 veröffentlicht, konnten zunächst Plateau 1849 [85] und später Rayleigh die Oberflächenspannung als treibende Kraft der Instabilität der Oberfläche einer Flüssigkeit identifizieren. Das Wachstum der Instabilität erfolgt dabei auf einer Zeitskala  $(r^3\rho/\gamma)^{1/2}$  aus beispielsweise dem Radius eines Zylinders  $r$ , der Dichte der Flüssigkeit  $\rho$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$ . Die Theorie einer linearen Instabilität konnte dabei vor allem das Verhalten von Flüssigkeiten zu Beginn einer einsetzenden Instabilität beschreiben. Sie erwies sich jedoch als nicht genügend zur Beschreibung der Flüssigkeit nahe des Zeitpunktes eines Abrisses. Wenn Größe und Zeitskala kleiner werden, wirken immer größere Kräfte auf immer kleinere Flüssigkeitsmengen. Die Geschwindigkeiten der Volumenelemente nahe der engsten Stelle der Flüssigkeitsbrücke divergieren. Dies bedeutet eine Singularität in den entsprechenden Bewegungsgleichungen. Nahe des kapillaren Abrisses zeigt sich neben der Nichtlinearität der Instabilität auch die Äquivalenz verschiedener Experimente zur kapillaren Instabilität. Die wesentlichsten Experimente wie Flüssigkeitsstrahl (Jet), Tropfenabriss und kapillarer Abriss einer Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Platten werden in Historie und Phänomenologie in [31] beschrieben. Sie können hinsichtlich des Verhältnisses inhärenter und äußerer Längenskalen  $l_{Beobachtung}/l_{System}$  kategorisiert werden. Für große  $l_{Beobachtung}/l_{System}$  findet sich eine typische Form eines konisch sphärischen Übergangs am Abrisspunkt und eine Anregung von Kapillarwellen im Zuge des Abrisses. Für kleine  $l_{Beobachtung}/l_{System}$  sind lange schlanke Filamente zu beobachten, die sich nach eher zufälligen Abrissen zu kleinen Tropfen zusammenziehen. Ruht die Flüssigkeit zu

Beginn, oder ist die mit der Oberflächendeformation verbundene Zeitskala relativ klein, ist das Stabilitätsproblem im wesentlichen geometrischer Natur. Rotationssymmetrie, verschwindende Viskosität und einfache Parametrisierbarkeit des Profils als Funktion einer Raumrichtung werden als einfachste Annahmen zur Simulation des Fließverhaltens diskutiert. Besonders erfolgreich in der Vereinfachung der Bewegungsgleichungen sind dabei die radiale Entwicklung des axialen Geschwindigkeitsfeldes (Lubrikationsnäherung) sowie eine Galerkin Approximation unter Repräsentierung der Flüssigkeit durch Scheiben. Späte Stadien der Instabilität ähneln einander für unterschiedlichste Flüssigkeiten bei Betrachtung unterschiedlicher Größen- und Zeitskalen [36]. Deren Verhältnisse entsprechen dabei typischerweise den Potenzen in den intrinsischen Skalen  $l_\nu = \nu^2 \rho / \gamma = \eta^2 / (\rho \gamma)$  und  $t_\nu = \nu^3 \rho^2 \gamma^2$ . So wird beispielsweise nahe der Singularität die viskos-inertiale Skala  $l_\nu$  bestimmend [82], mit der kinematischen Viskosität  $\nu$  und der Viskosität  $\eta$ . Davon ausgehend konnten bis auf diese Skalen ähnliche, universelle Funktionen gefunden werden [30], die die Kontur nahe dem kapillaren Abriss in verschiedenen Experimenten sehr genau beschreiben [16],[59], solange die Längenskalen gross gegen molekularen Dimensionen bleiben. Vereinfachte Beschreibungen der Kontur länger vor oder nach dem Abriss erfolgen meist in den Grenzfällen grosser oder kleiner Reynoldszahlen [31].

Das experimentelle Phänomen der Satellitentropfen wurden bereits 1849 von Plateau in der Instabilität einer Olivenöl Flüssigkeitsbrücke in einer Wasser-Ethanol Mischung beobachtet. Da die universelle Skalenlösung nahe dem Abrisszeitpunkt stark asymmetrisch ist, liegt ihre Ausprägung direkt neben einem sich ob der Oberflächenspannung annähernd kugelförmig ausprägenden Tropfen nahe. Wenn die Zeit zum Rückzug des konischen Bereiches gross gegen die Zeitskala des finalen Abrisses ist, kommt es zu sekundären Instabilitäten und Tropfenbildungen. Deren Größen und relativen Geschwindigkeiten folgen Relationen in Abhängigkeit von der reduzierten Wellenzahl der anfänglichen Störung. Grenzen vorhandener Beschreibungen werden beim Vergleich zur experimentell veränderlichen Reihenfolge der Brüche an Vorder- und Rückseite von Satellitentropfen zur gleichen reduzierten Wellenzahl jedoch verschiedener Amplituden der anfänglichen Deformation deutlich.

Verschiedene Wege der Entstehung von Satellitentropfen, daraus resultierende Größenverteilungen und Erklärungsansätze werden in einem Übersichtsartikel zur Fragmentierung aufgeführt [107]. Für zunächst zusammenhängende Flüssigkeitsvolumina führen primäre Instabilitäten in der Regel zu Fäden, deren weitere Instabilitäten die resultierende Tropfengrößenverteilung bestimmen. Erwähnung finden als Modellsysteme Flüssigkeitsstrahlen, Flüssigkeitsvorhänge, die Gischt aufgrund von Reibung an der Grenzfläche zu einer bewegten Gasphase, Kollisionen und die Bildung von Regentropfen. Die Charakteristika werden exemplarisch im Fall eines Tropfens in gegenströmendem Gas veranschaulicht. Eine Topologie eines Tropfens wird dabei nach einem oblaten Zwischenzustand zu einem mehr oder minder welligen Torus, der in eine breite Größenverteilung von Tropfen zerfällt. Der Ausgangstropfen wird dabei instabil, wenn die so genannte Weber Zahl  $We = \frac{\rho_g (\Delta u)^2 d_0}{\sigma}$  einen gewissen Wert übersteigt, d.h. wenn der Stagnationsdruck  $\rho_g (\Delta u)^2$  den Kapillardruck  $\sigma / d_0$  überwindet. Typischerweise entstehen im Zuge der Fragmentierung Tropfengrößen, die unterhalb der Ausgangsgröße etwa einer Dichte  $p$  der Wahrscheinlichkeit eines Durchmessers der Form  $p(d) \sim e^{-d/d_0}$  genügen. Als diese Verteilung möglicherweise bestimmende Mechanismen werden drei Paradigmen unterschieden [107]. Von Komolgorov 1941 eingeführt, führen zufällige Größenverhältnisse kleiner als Eins, verkettet bei sukzessiven Fragmentierungen auf eine entsprechende Verteilung, die von der Zahl der Stufen der Fragmentierung bis zur Stabilisierung durch den Kapillardruck abhängt. Alternativ kann die Einstellung einer Gleichgewichtsverteilung auch durch Koaleszenz von Clustern unter ständiger Rückverdunstung modelliert werden. Dieser Ansatz geht auf die Untersuchungen Brownscher Bewegungen durch Smoluchowski 1919 zurück. Ein dritter Zugang schliesslich betrachtet die Teilung in mehrere Fragmente unterschiedlicher Größen in einem Schritt. Hier

wird die wahrscheinlichste Verteilung kleinster Volumeneinheiten in einer bestimmten Anzahl von Clustern untersucht. Das Verhalten entspricht dabei umso mehr einer Poisson Verteilung, je mehr Fragmente pro Schritt entstehen. Anhand experimenteller Daten aus Fragmentationen von Vorhängen und Zerstäubungen wird gezeigt, dass für enge Verteilungen die Abweichung von einer lognormalen Verteilung entsprechend einer angenommenen Kaskade von Fragmentationen sehr gering ist, jedoch insbesondere für breite Verteilungen sehr viel besser einer Gamma Verteilung entspricht. Dabei werden aus primär entstandenen Fäden sowohl wegen der am schnellsten wachsenden Moden wie auch späterer Koaleszenz auch Tropfen Größen oberhalb der ursprünglichen Fadendicke gebildet und die Verteilung hat etwa die Form  $\frac{n^n}{\Gamma(n)} (d/d_0)^{n-1} e^{-n(d/d_0)}$ . Die Verteilung ist dabei schmaler, wenn die Filamente aufgrund starker Dehnung wenig konisch sind. Eine detaillierte Beschreibung liefert [32]. Das Verständnis der Einstellung der Größenverteilung findet in Mehrflüssigkeitssystemen beispielsweise in der Mischungsdynamik technische Anwendung. Aber auch in der Grundlagenforschung ermöglichen oder vereinfachen Zweiflüssigkeitssysteme die Beobachtung bestimmter Phänomene beim kapillaren Abriss. Je nach Viskositätsverhältnis und Fluss variieren so Anzahl und Größenverteilung der Satellitentropfen. Aber auch zusätzliche Felder können durch ihre Beiträge in der Spannungsbilanz spezielle Effekte hervorrufen. Polarisationsinduzierte Deformationen wie Taylor Kegel, die sich im Gleichgewicht elektrischer Kräfte mit der Oberflächenspannung ausbilden, können feldinduzierte Instabilitäten wie getriebene Jets bewirken. Diese haben technologische Relevanz in der Herstellung von Fasern und Sprays. Zuletzt kann die Spannungsbilanz auch durch stoffliche Zusätze wie Polymere manipuliert werden. In starker Vereinfachung wird einer entsprechenden analytischen Beschreibung zumeist ein Term in Abhängigkeit einer mittleren Zeitskala oder einer einfachen Verteilung derselben zugefügt. Selbst die numerische Simulation ist aber oft schwierig, eine quantitative Beschreibung selten möglich. Die Beschreibung mittels einer einzelnen Relaxationszeit ist vor allem für grosse Moleküle in einer starken Dehnungsströmung treffend. Theorien, die Untersuchungen in Mehrflüssigkeitssystemen, das häufige Einstülpen bei Schwingungen der freien Oberfläche zur Zeit des Abrisses oder das Geschwindigkeitsfeld auch im Volumen treffend abbilden können, welches beispielsweise mit Neutronenstreuung oder Kernspintomographie untersucht wurde, werden noch entwickelt. Nahe dem kapillaren Abriss sind Kontinuumstheorien zur Beschreibung der nahezu molekularen Skalen nicht länger gut geeignet, entsprechende Molekulardynamiksimulationen ein Mittel der Erforschung.

### Flüssigkeitsstrahlen [32]

Nunmehr 10 Jahre nach der Übersicht zur Physik der Dynamik und Instabilität freier Flüssigkeitsoberflächen [31] wurden deren Inhalte aktualisiert und den heute weiterreichenden Fragestellungen und untersuchten Phänomenen angepasst. Insbesondere werden Geschichte, Grundlagen der physikalischen Beschreibung und technologische Anwendungen von Flüssigkeitsstrahlen zusammengefasst. Die Skalen reichen dabei von hunderten Lichtjahren in der Aggregation von Sternen und Galaxien im Universum bis hin zu Molekulardynamiksimulationen für Flüssigkeitsstrahlen im  $nm$  Bereich. Nach einer Einführung in die Bewegungsgleichungen sowie deren geschickte Skalierung werden Historie, Daten und Modelle zur Gewinnung von Dispersionsrelationen und Beschreibung der linearen Instabilität von Flüssigkeitsstrahlen insbesondere unter Berücksichtigung der Viskosität erläutert. Unter der großen Vielfalt an Experimenten und dabei auftretender Phänomene finden sich Instabilitäten zylindrischer Flüssigkeitsfilme mit Grenzfläche zu einem Festkörper, konvektive Instabilitäten, wie auch die Stabilisierung von Flüssigkeitsfäden durch starke Dehnung. Die kapillare Instabilität kann dabei von zusätzlicher axialer Kompression oder durch Scherung bei schnellen Strahlen oder schneller

Umströmung dominiert werden. Entsprechende Untersuchungen haben das Verständnis von Zerstäubungsprozessen vorgebracht. Weitere Phänomene wie das Farn-artige Auffächern oder Umherschlingern von Filamenten können bei Verursachung weiterer Oberflächenkräfte wie elektrostatische Aufladung oder Volumenkräfte wie beispielsweise für Ferrofluide in magnetischen Feldern beobachtet werden. Im Hauptteil über den kapillaren Abriss wird erläutert, welche Beiträge der Spannungsbilanz auf welchen Skalen und deren Verhältnissen für das Einschnür- und Abrissverhalten bestimmend sind. Die zugehörigen Skalenlösungen werden gegenübergestellt und insbesondere der Übergang zwischen dem Stokes- und dem Navier-Stokes Fluss wird theoretisch begründet. Dieser kann experimentell beispielsweise an einer Glycerin Wasser Mischung demonstriert werden [93]. Für den nichtviskosen Fall zeigt der Vergleich von Experiment und Simulation, dass das Lösen des dreidimensionalen Navier-Stokes Problems nötig ist, um ein hier grundsätzlich auftretendes Überstülpen einer Seite der Flüssigkeitsbrücke darstellen zu können. In Systemen zweier Flüssigkeiten kann die Rolle der Oberflächenspannung minimiert werden. Eine weitere Modifikation der Experimente ist die Vertauschung von flüssiger und Gasphase. In der Folge werden technologische Aspekte des Designs kapillarer Abrissprozesse wie Düsendimensionierung und der Einsatz elektrischer Felder zur Generierung und Applikation von Tropfen bis hinab zur  $nm$  Skala aus Taylor Kegeln oder viskosen Umströmungen diskutiert. Auch der Zusammenbruch von Blasen, Erschütterungen oder Kollisionen können sehr feine Flüssigkeitsstrahlen und Tropfen generieren. Die Stadien der Atomisierung von Flüssigkeitsvolumen wie Schichten und Ligamente wie auch die in Fragmentierungs-Koaleszenz Gleichgewichten resultierenden Größenverteilungen werden in zahlreichen Beispielen besprochen. Die Verteilungen der vorhandenen Skalen sind dabei unmittelbar vor der Fragmentierung und danach ähnlich. Die Variation der Oberflächendeformationen bestimmt die Breite der entstehenden Verteilungen. Für besonders uniforme Flüssigkeitsstrahlen sind sie besonders schmal, entwickeln sich ausgehend von stark deformierten Oberflächen jedoch meist zu Gamma Verteilungen. Im letzten Abschnitt werden Phänomene in nicht newtonschen Flüssigkeitsstrahlen, insbesondere unter Zugabe von Polymeren präsentiert. Das exponentielle Einschnüren der durch die Spannung der Polymere stabilisierten Filamente wird begründet. Die Anwendbarkeit zur Dehnungsrheometrie, zur Bestimmung der Dehnungviskosität  $\nu_e = 3\lambda_p\gamma/(\rho h)$  durch Messung des Durchmessers wurde theoretisch und experimentell demonstriert [23]. Hierbei können die Relaxationszeit der Polymere unabhängig in oszillatorischer Schermessung und die Spannung unter Kontrolle der Form des Profils in den Randbereichen in Konsistenz zum theoretischen Ergebnis zu  $T = 3\gamma h/\rho$  bestimmt werden. Verschiedene mikroskopische Modelle der Polymere, insbesondere das endlich dehnbare Federn werden in ihrer Fähigkeit und ihren Grenzen, die Phänomene der kapillaren Instabilität von Polymerlösungen zu erklären, verglichen. Im Ausblick werden als wichtigste Perspektiven der Forschung die technische Kontrolle von Tropfenverteilungen insbesondere der Entstehung von Satellitentropfen, sowie von Jets beispielsweise in der Faserherstellung genannt. Auch im theoretischen Verständnis des Fließens nicht newtonscher Flüssigkeiten insbesondere in der Dehnungsströmung oder bei höheren Konzentrationen stehen noch Fragen offen.

### **technologische Aspekte**

Einen Überblick zu Geschichte und technischen Aspekten der Hochgeschwindigkeits Videomikroskopie in der Fluidynamik veröffentlichten S.T. Thoroddsen, T.G. Etoh und K. Takehara [106]. Es werden Anwendungen fortgeschrittener CCD Technologie in der experimentellen Mechanik von Flüssigkeiten vorgestellt, insbesondere in Anwendung zur Untersuchung von Fragmentierung und Koaleszenz von Tropfen und Blasen. Entscheidende Fortschritte brachten historisch kürzere Verschlusszeiten, sowie möglichst kurze und intensive, synchronisierte

Blitze. Das alte Konzept der Nutzung der Rotation in der geschlitzten Trommelkamera wurde ebenfalls wieder aufgegriffen und verfeinert. Unter Verwendung von Linsen- und CCD-Arrays sowie rotierender Spiegel erlauben heutige Kameras Bildwiederholraten von bis zu *25 Millionen* Bildern pro Sekunde. Die Strahlteilung ist zwar aus Intensitätsgründen noch immer auf etwa acht Bilder begrenzt, jedoch sind mit den Schaltzeiten gekreuzter Polarisationsfilter dabei sogar Bildwiederholraten von *100 MHz* möglich. Die Erhöhung der Intensität der Beleuchtung findet dabei natürlich Grenzen in der thermischen Veränderung des beobachteten Objektes. Auch die Erzeugung von der Lichtintensität proportionalen Elektronenstrahlen zwischen geeigneten Elektroden kann zur schnellen Aufnahme einer Bildfolge genutzt werden, da die Elektronenstrahlen schnell hintereinander auf verschiedene Orte beispielsweise eines fluoreszierenden Filmes gelenkt und dann in Intervallen abfotografiert oder ausgelesen werden können. Die schnellsten Kameras basieren auch heute noch auf diesem Prinzip. Um den Ablenkwinkel und damit die Zeitspanne zu minimieren, wird dabei zweidimensional geschachtelt aufgenommen. Die Bilder entstehen also als minimal gegeneinander verschobene Punktraster, durch Glasfaserbündel und entsprechend geätzte Elektroden ermöglicht. Die Motivation bildete dabei das Vorhaben, ein Plasma zur Kernfusion zu beobachten, welches Frequenzen von *100 Mrd Hz* bedarf. Die Sensortechnologie auf Basis von Metalloxidhalbleitern wird ebenso angedeutet wie die verwendeten Bauelemente. Aktuell der CMOS Technologie noch immer überlegen ist die CCD Technologie mit pixelweisen Mikrolinsen und etwa 100 Bildregistern auf jedem Pixel. Mit Peltierkühlung können dabei momentan etwa *10 Mio* Bilder pro Sekunde von dem Chip gelesen werden, wenn der anschließende Speicher schnell genug ist. Diese Bildraten sind angesichts der experimentell in der Fluidmechanik interessanten Größenskalen wie auch der Geschwindigkeit von beispielsweise Fressvorgängen in der Natur wesentlich. Oszillationen auf freien Flüssigkeitsoberflächen erreichen dabei auf Längen zwischen  $10\mu\text{m}$  und  $1\mu\text{m}$  Frequenzen im *MHz* Bereich. Neben dem Beispiel einer Koaleszenz Kaskade eines Tropfens über einer Oberfläche, bilden kapillare Marangoni-Wellen ebenso aktuelle Forschungsschwerpunkte wie die Kontraktion und sekundäre Instabilitäten der Luftscheibe unter einem, auf flüssigen oder festen Untergrund auftreffenden Tropfen. Die Notwendigkeit konvexer Berandungen zur Analyse der Phänomene aus der Projektion konnte für den Tropfenabriss einer metallischen Flüssigkeit durch Leitfähigkeitsmessungen umgangen werden. Damit konnte das kapillar inertielle Regime des Tropfenabrisses bis hinab auf die Nanometerskala verfolgt werden. Neben der sukzessiven Bildung immer dünnerer Filamente sind die Entdeckungen des Ausstoßes eines äußerst feinen Flüssigkeitsstrahls beim Tropfenabriss von Wasser oder dem Aufprall eines Wassertropfens auf eine sehr hydrophobe Oberfläche erst durch die hohen Bildwiederholraten möglich geworden. Das Auftreten dieser Flüssigkeitsstrahlen wird meist begleitet durch Kapillarwellen, ist aber noch nicht in allen Ausprägungen verstanden. Der Abriss einer Blase beim Einströmen eines Gases in eine Flüssigkeit geschieht anders als der eines Tropfens im umgekehrten Fall. Er verläuft auf kürzeren Skalen und bedürfte höherer Aufnahme Frequenzen. Es zeigten sich für niederviskose Flüssigkeiten im Einschnüren vom Tropfenexperiment abweichende Potenzgesetze, die teilweise numerisch nachvollzogen wurden. Demonstrationen möglicher Anwendungen finden sich in der Generierung von Emulsionen und der Mikroreaktionstechnik. Zuletzt werden Experimente zu Laser- oder Ultraschallinduzierten Kavitationsblasen besprochen, in deren Kollaps es zur Bildung feinsten Kavitationsstrahlen wie auch zur Lumineszenz kommen kann. Der Fortschritt in der Holografie und der Digitalisierungstechnik wird so eingeschätzt, dass die dreidimensionale Geschwindigkeitsfeldmessung im nächsten Jahrzehnt die Skalen der aktuellen Fluidmechanik erreichen könnte. Wesentlichste Optimierung nach Auflösung und Auslesegeschwindigkeit wird nun eine höhere Sensitivität, da die aktuell nötigen Beleuchtungen viele Messobjekte stark thermisch beeinflussen. Weiter könnte die Auflösungsgrenze optischer Mikroskopie, die heute teils durch strukturierte Beleuchtung

umgangen wird, durch die Verbesserung elektronischer Mikroskopie den Einsatzbereich zu *nm* Skalen hin eröffnen.

## 1.3 Inhalt der folgenden Kapitel

### Intention der Arbeit

Ziel und Inhalt der vorliegenden Arbeit ist der Brückenschlag zwischen mikroskopischen Eigenschaften sehr grosser Moleküle und ihrem wechselseitigen Einfluss in Strömungen hohen Dehnanteils. Dazu wurden rein makroskopische Untersuchungen wie die Rheologie oder Videomikroskopie mit solchen wie der Doppelbrechung oder der Neutronenstreuung in Beziehung gesetzt, die die Beeinflussung auf molekularer Ebene nicht nur gemäß eines Modells sondern direkt als Mittelwert der mikroskopischen Größe selbst zugänglich machen. Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurden Experimente zu sekundären kapillaren Instabilitäten kritisch untersucht. Erklärungen zu bekannten Phänomenen wurden dabei präzisiert und auf neue experimentell gefundene Phänomene hingewiesen. Die teilweise speziell entwickelte Form der Datenauswertung wird zuletzt ausführlich besprochen.

### Kapitel 2

Das Verhalten komplexer Flüssigkeiten in Strömungen hoher Dehnraten ist vielfältig. Experimente zu Tropfenabriss und Kapillarbruch im allgemeinen zeigen sehr unterschiedliche Verhalten. Das Einschnüren am Ort der Instabilität kann sowohl exponentiell, potentiell wie auch linear erfolgen, in unterschiedlichen Reihenfolgen, jedoch stets exponentiell beginnend. Welche Charakteristika der Flüssigkeiten dabei welches Verhalten bedingen, soll hier exemplarisch wie modellhaft erläutert werden. Der in späteren experimentellen Kapiteln besprochene Zusammenhang zwischen makroskopischem Verhalten und mikroskopischen Eigenschaften soll unter anderem am Beispiel des exponentiellen Einschnürens einer Polymerlösung aufgrund eines elastischen Spannungsbeitrages der Polymere hergestellt werden. Dieser lässt sich aus Modellannahmen zu deren mikroskopischer Struktur ableiten. Die besonderen Phänomene der späten Stadien des Abrisses von Lösungen von elastischen Polymeren besonders hohen Molekulargewichts bilden dann einen Teil von Kapitel 5.

### Kapitel 3

Zur Ermöglichung einer Prüfung und Reproduktion der experimentellen Ergebnisse werden hier die experimentellen Aufbauten und Bedingungen erläutert. Aufgrund von Alterung und Degradierung in starken Schergradienten sind Präparation und Charakterisierung der Polymerlösungen sehr wichtig, um aussagekräftige Ergebnisse zu gewährleisten. Begleitende Messungen in kommerziellen Rheometern der Firma Thermo stellten dies ebenso sicher, wie die Prüfung der Konsistenz der Daten an sich. Grundlagen und Möglichkeiten der Scherviskosimetrie werden hier ebenso besprochen wie die Evolution und die Feinheiten der Experimente zur kapillaren Instabilität selbst. Insbesondere das Problem der Temperierung wurde in mehreren Iterationen als äußerst relevant erkannt, und eine effiziente Regelung eingerichtet. Eine Evaluierung der beiden Methoden - des Tropfenexperimentes wie der kapillaren Instabilität im Vergleich wurde, da von der konkreten Substanz unabhängig, ebenfalls hier besprochen. Zum Ende des Kapitels werden die Wichtigkeit der Video-Mikroskopie mit Mikroskopobjektiven hoher numerischer Apertur (siehe auch Abschnitt ??) sowie die Grundlagen der Bildauswertung besprochen.

## Kapitel 4

Motivation der Messungen zur Doppelbrechung an Polymerlösungen von Xanthan oder DNS in der Dehnungsströmung bildete die geringe Menge experimenteller Untersuchungen zu diesem Zusammenspiel mikroskopischer Eigenschaften wie der molekularen Konformation und makroskopischer wie dem Strömungsfeld. Im Gegensatz zu eher makroskopischen Methoden wie der Rheologie kann hier ein Moment einer Verteilungsfunktion eines molekülfesten Direktors unmittelbar gemessen werden. Nach der Erläuterung der physikalischen Grundlagen der Methode werden die experimentellen Aufbauten besprochen und Ergebnisse präsentiert, die die Streckung der Polymere in der Dehnungsströmung nachweisen. Die Experimente zeigen, dass steife Moleküle wie Xanthan in der Dehnungsströmung hochgradig orientiert und fast vollständig gestreckt werden, teilweise bereits vor dem Übergang von potentiellen Einschnüren newtonscher Flüssigkeiten sehr geringer Viskosität zum exponentiellen des elastischen Filaments. Eine weitere Erhöhung der Doppelbrechung nach Saturation der elastischen Effekte deutet am ehesten auf einen Konzentrationsanstieg der Polymere im Zuge der kapillaren Instabilität hin und lieferte damit Anlass zu und gute Übereinstimmung mit den Resultaten der Video-, Licht- und Elektronenmikroskopien.

## Kapitel 5

In diesem zentralen Abschnitt der Arbeit werden die Inhalte der Hauptpublikation und damit direkt in Verbindung stehender Untersuchungen besprochen. Beim Ausströmen eines Strahls einer Flüssigkeit aus einer Düse in ein umgebendes flüssiges oder gasförmiges Medium kommt es unter geeigneten Voraussetzungen zu Instabilität und Bruch der kapillaren Brücke. Neben grundlegenden Phänomenen, die in Abschnitt 2.2.1 besprochen sind, treten für Lösungen besonders grosser Moleküle sehr spezielle und durch die Vielfalt der Formen (siehe Abbildung 5.5) faszinierende Strukturen auf. Nach Darlegung der experimentellen Präparation werden die Charakteristika der typischen Phänomene wie der Fliamentbildung und der Bildung der "Perlen auf der Schnur" genannten Tropfenstruktur auf dem Filament in den Kontext bekannter Untersuchungen eingeordnet. Dabei werden aufgrund der experimentellen Details die Gültigkeitsbereiche etablierter Vorstellungen kritisch diskutiert. Besonderheiten der Strömungsverhältnisse beim Einschnüren einer kapillaren Brücke werden ebenso besprochen wie Art und Einsatz der einzelnen Instabilitäten sowie die Evolution der resultierenden Strukturen bis zum finalen Abriss. Eine kapillare Brücke einer niederviskosen Polymerlösung hohen Molekulargewichts beginnt dabei entsprechend einer linearen Instabilität stets exponentiell einzuschnüren in dem Sinne, dass der minimale Durchmesser einem exponentiellen Ausdruck in Abhängigkeit von der Zeit folgt. Nach einem beschleunigten, unter entsprechenden Umständen potentiellen Einschnüren wird ab einer gewissen Dehnrates die Elastizität der gelösten Substanz bestimmend[83], das Einschnüren verläuft wiederum exponentiell. Im Zuge einer Saturation der molekularen Spannung folgt eine weitere zunächst lineare Instabilität mit Bildung teilweise kohärenter Strukturen. Den Abschluss bildet aufgrund der effektiv drastisch erhöhten Dehnungsviskosität häufig ein lineares Einschnüren bis zum finalen Abriss. Vor diesem wird, wie im Zuge der vorliegenden Arbeit herausgestellt wurde, eine Folge verfestigter Polymerfäden und etwa sphärischer flüssiger Bereiche gebildet. Verschiedene direkte und indirekte Nachweismethoden hierzu werden präsentiert und die Erkenntnisse zusammengefasst. Nachdem die Hauptuntersuchungen sich auf die Modellsubstanz PEO bezogen, wird die Robustheit der Phänomene im Vergleich der Strukturen verschiedener Polymerlösungen und unterschiedlicher Lösungsmittel demonstriert.

## Kapitel 6

Als zweite Methode nach der Doppelbrechung wurden die Neutronen-Kleinwinkel-Streuung (SANS - small angle neutron scattering) und die Neutronen Spin-Echo Spektroskopie an stationären Strömungen von PEO-Lösungen in schwerem Wasser genutzt. Die hierzu am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble durchgeführten Untersuchungen in stationären planaren Kontraktionen hohen Dehnanteils untersuchen dabei die Beeinflussung der Dynamik auf der Skala der Segmentlänge der Polymere durch die Dehnung der Moleküle in der Strömung. Nach einer Abklärung der Degradierung in den im stationären Experiment unvermeidlichen, relativ hohen Schergradienten werden die Grundlagen der experimentellen Methode der Neutronen Spin-Echo Spektroskopie erläutert. Die mit dem präsentierten Aufbau erzielten Ergebnisse weisen auf ein Zusammenspiel aus Strömung und molekularer Dynamik hin, sind jedoch, da im Grenzbereich der Möglichkeiten der experimentellen Methode gewonnen, gewissenhaft zu diskutieren.

## Kapitel 7

Die Ergebnisse und Aussagen in Kapitel 5 liegen teilweise auf Skalen jenseits des Rayleigh Kriteriums [50]. Deshalb wird hier ausführlich erörtert, wie diese Begrenzung mittels der verwendeten Techniken der Datengewinnung umgangen werden konnte. Dazu zählen eine implizite Mittelung, wie auch die in der Annahme einer Approximationsfunktion liegende Zusatzinformation. Auch eine explizite Mittelung verdeutlicht die in unseren Experimenten vorliegende Anisotropie der Auflösungsbegrenzung. Die Konsistenz der Aussagen geeigneter Mittelungen experimenteller Daten mit solchen aus der Fresnelbeugung ermöglichen offenbar für in einer Richtung wenig gekrümmte Begrenzungsflächen die optische Bestimmung ihrer Topologie weit unterhalb der verwendeten Wellenlänge. Numerische Untersuchungen hierzu, wie auch die Neuauswertung der Daten zur sekundären Instabilität eines Filaments unter Bildung der "Perlen auf der Schnur" zeigen die Bedeutung der Nutzung der Superauflösung als wichtigen Prüfstein der Hypothese zur linearen Instabilität. Weitere Verbesserungen könnten die Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung der Lichtquelle und der spektralen Empfindlichkeit des Sensors umfassen.

# Kapitel 2

## Mikroskopie und Makroskopie Polymerer Flüssigkeiten

### 2.1 Überblick zum Kapitel über Mikroskopie und Makroskopie Polymerer Flüssigkeiten

In den folgenden Abschnitten wird besprochen, wie sich polymere Flüssigkeiten vor allem im Tropfenexperiment oder der Instabilität einer kapillaren Brücke verhalten. Die Beschreibung des Fließens komplexer Flüssigkeiten ist dabei oft teilweise empirisch und stark vereinfacht. Möglichkeiten und Grenzen sollen erkenntlich gemacht werden. Verschiedene typische Zeitverhalten werden in Experimenten illustriert. Die Ursachen des beobachteten makroskopischen Verhaltens werden erläutert und populäre, vereinfachte Modelle besprochen. Dabei wird am Beispiel des exponentiellen Einschnürens einer Polymerlösung aufgrund eines elastischen Spannungsbeitrages der Polymere der Bogen geschlagen von Annahmen zur mikroskopischen Struktur und Dynamik hin zur Auswirkung im konkreten Experiment.

### 2.2 Phänomenologie des kapillaren Abrisses verschiedener Flüssigkeiten

#### 2.2.1 Experimente zum kapillaren Abriss

Die stationäre Form der Berandung einer kapillaren Brücke, oder für den axial symmetrischen Fall des Querschnitts derselben, ist im wesentlichen durch Grenzflächenspannung, Dichte und Schwerkraft gegeben. So kann beispielsweise die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit massgeblich aus der Form der Berandung bestimmt werden (siehe Abschnitt 5.2). Für genügend grosse Aspektverhältnisse kann die Berandung eines beispielsweise an einer Düse hängenden Flüssigkeitsvolumens nach gewisser Zeit instabil werden und sich ein Teil in Form eines Tropfens davon lösen. Dabei dominiert mit sinkendem Radius der Laplacedruck aufgrund der Oberflächenspannung und des kleinen Krümmungsradius alle anderen Einflüsse und kleine Tropfen besitzen annähernd Kugelgestalt. Wenn sich ein Tropfen einer einfachen Flüssigkeit von einem größeren Flüssigkeitsvolumen löst, verursacht die Oberflächenspannung eine Strömung, die innerhalb endlicher Zeit zum Abriss führt. Als Kenngröße eines solchen Vorganges wird im axial symmetrischen Fall häufig der Durchmesser des kleinsten Querschnitts in seiner zeitlichen Entwicklung verfolgt. Sein Zeitverhalten kann dabei unterschiedlichsten Ausdrücken entsprechen. Zu Beginn erfolgen Wachstum und Dämpfung jedweder Störung exponentiell. Dies wird

klar, wenn man die Änderung einer Größe als Funktion dieser Größe in Form einer Taylorreihe entwickelt annimmt und nur den linearen Term berücksichtigt. Dann handelt es sich um eine lineare Instabilität und die Änderung verläuft je nach Vorzeichen des Koeffizienten exponentiell gedämpft oder wachsend. Der typische Verlauf des Tropfenabrisses als Beispiel einer kapillaren Instabilität ist im Vergleich einer Polymerlösung im Vergleich zum Lösungsmittel (Wasser) in Abb.2.1 gezeigt. Während die Wasserbrücke, wenn sie instabil wird, in wenigen Millisekunden abreißt (Bilder oben, Gesamtdauer  $0.031s$ ), bildet sich bei Vorhandensein von beispielsweise einem Promille eines Polymers genügend hohen Molekulargewichts ein nahezu zylindrisches Filament aus, das vor dem Abriss auch sekundäre Instabilitäten zeigen kann (Bilder unten, Gesamtdauer  $0.31s$ , in sich verdoppelnden Zeitabständen).

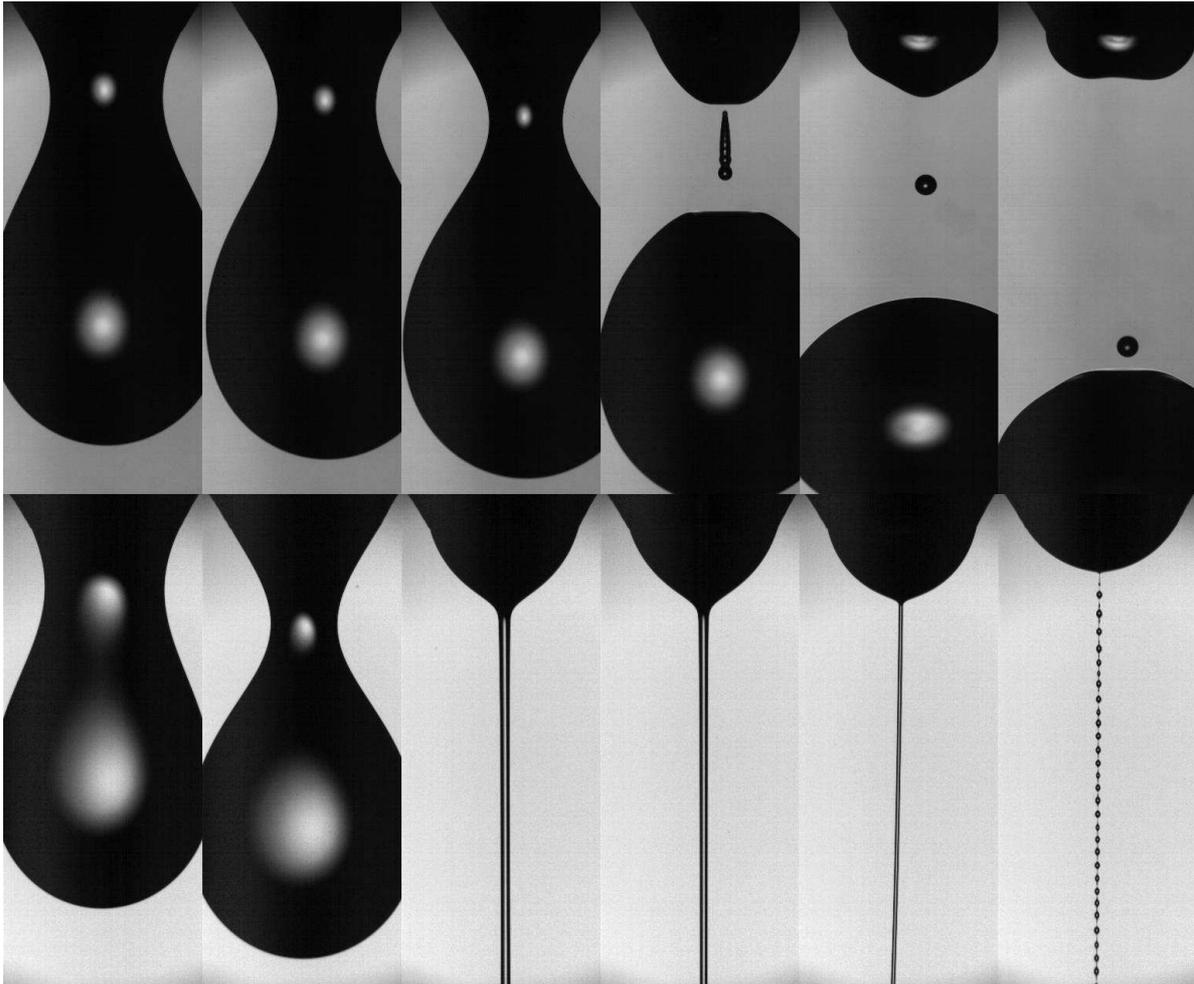


Abbildung 2.1: Vergleich von Tropfenabriss einer wässrigen Lösung von PEO (unten) und Wasser (oben). Die Bildserien zeigen einen Zeitbereich von  $0.031s$  für Wasser und  $0.31s$  für die Polymerlösung. Die Abfolge der Bilder ist für Wasser dabei linear, für die Polymerlösung hingegen in sich verdoppelnden Abständen.

Kurz vor dem eigentlichen Abriss lässt sich die nähere Umgebung der Bruchstelle durch Ähnlichkeitslösungen oder auch Skalenlösungen beschreiben [30]. Die Methode geht unter anderem auf Buckingham's Theorem zurück [17]. Das heißt, die Form bleibt bis auf Änderungen der Skalen relativ gleich. So findet man nahe des Abrisses eine Form eines Doppelkonus mit  $18.1^\circ$  und  $112.8^\circ$  als Öffnungswinkel[25]. Identifiziert man die richtigen physikalischen Einflussgrößen lässt sich das Zeitverhalten aus einer Dimensionsanalyse beschreiben. Für kleine Viskositäten und einen Bereich zwischen einer externen Skala wie dem Düsendurchmesser und einer Skala,

auf der die Viskosität wieder relevant wird wie  $\nu^2 \rho / \gamma = \eta^2 / (\rho \gamma)$  [82], kann man also eine Abhängigkeit

$$h_{min} = \gamma^a \rho^b (t_0 - t)^c \quad (2.1)$$

postulieren. Damit erhält man in Einheiten die Gleichung

$$(kg/s^2)^a (kg/m^3)^b s^c = m. \quad (2.2)$$

Der Koeffizientenvergleich liefert bei Identifikation der richtigen Menge an relevanten physikalischen Größen ein bestimmtes lineares Gleichungssystem und in diesem Fall als Lösung ein Zeitverhalten des minimalen Durchmessers  $h_{min}$  bis zum Abriss bei  $t_0$  für Flüssigkeiten zu vernachlässigender Viskosität entsprechend  $a = -b = 1/3$  und  $c = 2/3$  von

$$h_{min} = \left(\frac{\gamma}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} (t_0 - t)^{\frac{2}{3}}. \quad (2.3)$$

Für die verwendeten Lösungsmittel liegt die charakteristische Länge, ab der die Viskosität wieder relevant wird, jedoch unter  $1\mu m$  und damit im Grenzbereich der in der Videomikroskopie erreichten Auflösung. Auch war mit der vorliegenden Aufnahmetechnik nur eine geringe zeitliche Auflösung der Prozesse auf dieser Längenskala möglich. Deshalb kann die leichte Abweichung der Anpassung der in Abb.2.2 gezeigten Daten zum Verhalten der Lösungsmittel Wasser und Glycerin-Wasser in einer Mischung mit 80% Glycerin vom potentiellen Verhalten auch nicht spezifischer interpretiert werden.

Frühe experimentelle und theoretische Arbeiten zur Instabilität kapillarer Brücken im Bereich nicht zu vernachlässigender Viskositäten gehen auf [10, 33] zurück. Hierbei werden in der Regel sowohl die Form der Brücke als auch das Zeitverhalten ihrer engsten Einschnürung betrachtet. Für viskose Flüssigkeiten folgt dabei die Zeitskala der kapillaren Instabilität, nach dem exponentiellen Anwachsen zu Beginn, im Gegensatz zum nichtviskosen Fall nicht  $2.10$  also  $\omega \sim \sqrt{\frac{\gamma}{\rho R_0^3}}$  sondern [94]

$$\omega \sim \frac{\gamma}{\nu \rho R_0}. \quad (2.4)$$

Den finalen Abriss typischer einfacher Flüssigkeiten wie Lösungen von Polybutadien (PB) oder Poly(Dimethylsiloxan) (PDMS) [80] sowie viskosem, Polymer-Öl [72] beschreibt dagegen folgender Ausdruck für den minimalen Durchmesser der kapillaren Brücke:

$$R(t) = 0.0709 \frac{\gamma}{\eta_s} (t_c - t) \quad (2.5)$$

Dabei spielt die Schwerkraft für den kapillaren Abriss falls  $2R_{min} \leq \sqrt{0.1\gamma/(\rho g)}$  gilt keine Rolle. Dies war außer in den Anfangsstadien der Untersuchungen bei Durchmessern der Flüssigkeitsbrücken über  $2.5mm$  für die verwendeten Lösungsmittel stets gegeben. Es können in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl dabei zwei Regime unterschieden werden. Eine symmetrische Skalenfunktion findet sich für hohe Viskositäten und kleine Reynoldszahlen. Neben diesem viskos dominierten so genannten Stokes Fluss [81] kann jedoch ebenfalls eine asymmetrische Skalenfunktion für den inertial-viskosen Navier-Stokes Fluss [30] gefunden werden - ebenfalls unter linearem Einschnüren, jedoch mit

$$R(t) = 0.0304 \frac{\gamma}{\eta_s} (t_c - t). \quad (2.6)$$

Der Übergang zwischen diesen beiden Regimen im finalen Abriss von Polymerlösungen wurde detailliert in [93] untersucht und war auch in unseren Experimenten (Abb.5.5) nahe des

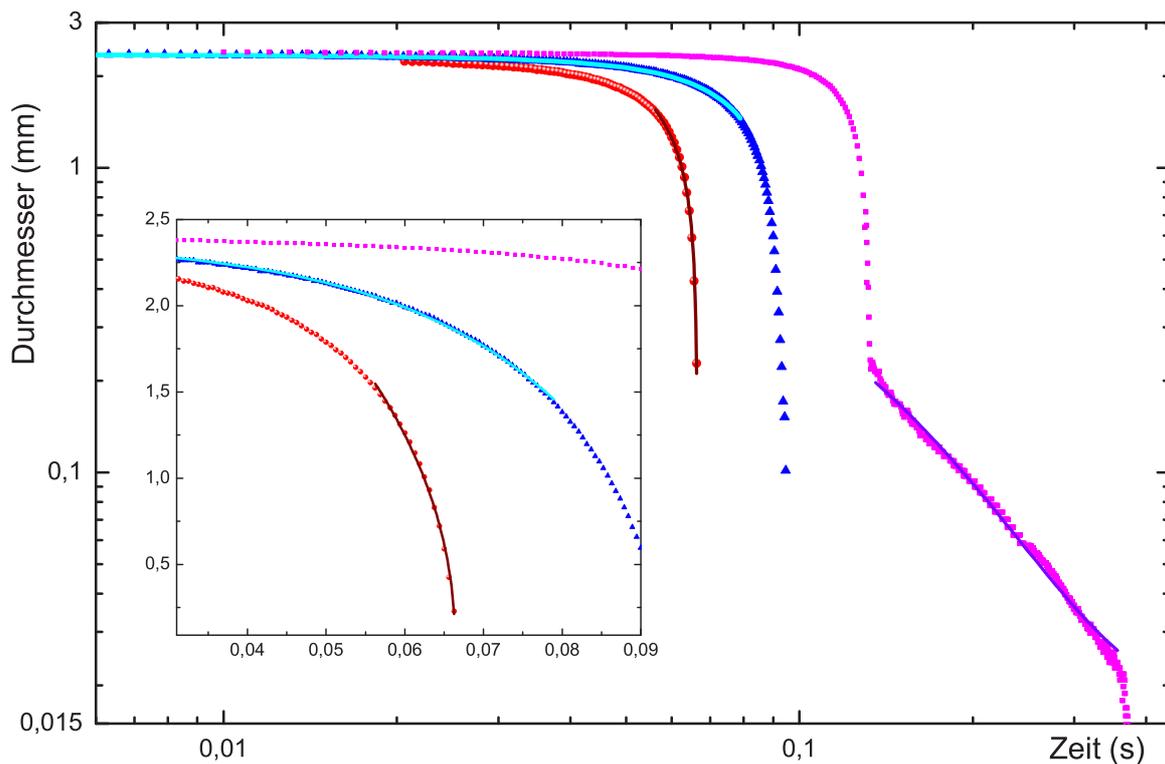


Abbildung 2.2: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des kleinsten Durchmessers beim Tropfenabriss von Wasser (rote Kreise) einer Glycerin-Wasser Mischung (blaue Dreiecke) und einer wässrigen Lösung von PEO (pinke Quadrate). Der Einsatz hebt in linearer Skalierung die Anpassung des potentiellen Einschnürens des Wassers (braune Linie) und die des exponentiellen Einschnürens der zu Beginn linearen Instabilität am Beispiel der Glycerin-Wasser Mischung (cyane Linie) hervor. Eine exponentielle Approximation des Einschnürens der PEO Lösung nach Ausbildung des nahezu zylindrischen Filaments ist im Hauptgraphen gezeigt.

finalen Abrisses zu erahnen. Er ermöglichte eine Prüfung und Feststellung der Konsistenz der erreichten stationären Dehnungsviskosität mit der im letztlich dann linearen Einschnüren anzupassenden Viskosität des pseudo-newtonschen Verhaltens.

Wenn zu einer zunächst einfachen Flüssigkeit auch nur kleinste Mengen darin löslicher Polymere genügend hohen Molekulargewichts zugegeben werden, können im Rahmen der kapillaren Instabilität nahezu zylindrische Fäden gebildet werden [10, 4, 110, 23]. Der Grund ist, dass an jeglicher Stelle einer lokalen Einschnürung die Volumenelemente der Flüssigkeit gedehnt werden und damit verbunden auch die enthaltenen Polymer Moleküle. Die so lokal erhöhte Spannung kompensiert die die Deformation hervorrufende Oberflächenspannung lokal [14] und der ein weiteres Einschnüren an gleicher Stelle bedeutende Fluss wird gemindert, geschieht also rascher an anderer Stelle. Somit entsteht zunächst ein gleichförmiges Filament (siehe Abbildung 5.3) das in der Regel im Zuge einer Dehnungsströmung und der weiteren Streckung der Polymere exponentiell einschnürt. Dies ist in Abbildung 5.5 gezeigt und im Abschnitt 2.5.1 begründet. Seine Oberfläche kann mitunter später eine weitere lineare Instabilität zeigen. Diese ist annähernd mit einer Rayleigh Plateau Instabilität vergleichbar (siehe Abbildung 5.12) wobei eine leicht erhöhte Wellenlänge von etwa 12 statt 9mal dem Anfangsradius vorgefunden wurde.

## 2.2.2 Die Rayleigh Plateau Instabilität newtonscher Flüssigkeiten

Das ein Zylinder einer Flüssigkeit instabil wird und in Tropfen zerfällt, wurde zuerst von Plateau [85] und Rayleigh [87],[88] untersucht und erklärt. Als Beispiel des Anwachsens einer

annähernd harmonischen, kohärenten Oberflächendeformation sei Abbildung 5.12 angeführt. Das Konzept einer linearen Instabilität ist dabei aufgrund der Darstellung einer Oberflächen deformation und der zugehörigen Kraft als Reihe für kleine Kräfte und Deformationen immer beliebig gut erfüllt und damit universell. Damit kann ein Anwachsen einer wachstumsfähigen Deformation wie auch das Abklingen einer gedämpften Deformation im Bereich kleiner Amplituden zu Beginn stets exponentiell approximiert werden.

Die folgende Darstellung der Gewinnung einer Dispersionsrelation für Deformationen der freien Oberfläche auf einem Zylinder entspricht [18]. Betrachtet man einen unendlichen Zylinder einer Flüssigkeit der Dichte  $\rho$ , der Oberflächenspannung  $\gamma$  und des Radius  $R_0$ , und vernachlässigt man den Einfluss der Schwerkraft und weiteren äußeren Druck, so wird die Spannungsbilanz an der Oberfläche

$$p_0 = \gamma \nabla \cdot \mathbf{n} = \gamma / R_0. \quad (2.7)$$

Diesen Ausdruck für  $p_0$  nennt man auch Laplace Gleichung. Man nehme nun eine geringe Deformation der Oberfläche der Form  $R(z, t) = R_0 + \epsilon \exp(\omega t + ikz)$  an, die  $\epsilon \ll R_0$  genügt, wobei  $\omega$  die Wachstumsrate und  $k$  die Wellenzahl in Richtung der Zylinderachse sind. Da man ein axial symmetrisches Problem betrachtet, bilden die Navier-Stokes-Gleichungen in Zylinderkoordinaten [2] einen guten Ausgangspunkt. Unter Ausschluss tangentialer Geschwindigkeitskomponenten und des Einflusses der Viskosität ergeben sich dabei in erster Näherung für die axialen und radialen Verrückungen der Volumenelemente die Impulsbilanzen  $\frac{\partial u_r}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r}$  und  $\frac{\partial u_z}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z}$ . Die Kontinuitätsgleichung wird ohne tangentialer Abhängigkeit zu

$$\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0. \quad (2.8)$$

Nimmt man ein der Verrückung der Oberfläche, der Störung entsprechendes Verhalten auch für die Variationen von Druck und den Geschwindigkeitskomponenten  $u_r(z, t) = R(r) \exp(\omega t + ikz)$ ,  $u_z(z, t) = Z(r) \exp(\omega t + ikz)$  und  $p_r(z, t) = P(r) \exp(\omega t + ikz)$  an, so gehen die Bilanzen über in  $\omega R = -\frac{1}{\rho} \frac{dP}{dr}$ ,  $\omega Z = -\frac{ik}{\rho} P$  und  $\frac{dR}{dr} + \frac{R}{r} + ikZ = 0$ . Eliminiert man nun die Amplituden von  $Z$  und  $P$ , erhält man folgende Differentialgleichung für  $R(r)$ :

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + r \frac{dR}{dr} - (1 + (kr)^2) R = 0. \quad (2.9)$$

Lösungen dieser Differentialgleichung können in modifizierten Besselfunktionen erster  $I_1(kr)$  und zweiter Ordnung  $K_1(kr)$  formuliert werden. Da die  $K_1(kr)$  für kleine  $r$  divergieren kommt nur eine Lösung der Form  $R(r) = CI_1(kr)$  in Frage.  $C$  wird durch geeignete Randbedingungen bestimmt. Über eine Identität der Besselfunktionen  $I_0'(\xi) = I_1(\xi)$  folgt für den Druck  $P(r) = -\frac{\omega \rho C}{k} I_0(kr)$ . Es gelte nun an der Oberfläche die kinematische Bedingung  $\frac{\partial R}{\partial t} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} \simeq u_r$ . Diese liefert  $C = \frac{\epsilon \omega}{I_1(kR_0)}$ . Weiterhin gelte an der Oberfläche die Spannungsbilanz  $p_0 + p = \gamma \nabla \cdot \mathbf{n}$ . Die Krümmung der Oberfläche  $\gamma \nabla \cdot \mathbf{n} = (R_1^{-1} + R_2^{-1})$  wird somit unter der angegebenen Deformation zu  $R_1^{-1} = (R_0 + \epsilon \exp(\omega t + ikz))^{-1} \simeq R_0^{-1} - \frac{\epsilon}{R_0^2} \exp(\omega t + ikz)$  und  $R_2^{-1} = \epsilon k^2 \exp(\omega t + ikz)$ . Einsetzen in die Spannungsbilanz liefert  $p(k, t) = -\frac{\epsilon \gamma}{R_0^2} (1 - k^2 R_0^2) \exp(\omega t + ikz)$ . Die Kombination dieser Bestimmungsvorschrift mit den Ausdrücken für den Druck zur Sicherung einer physikalischen Lösung und der kinematischen Bedingung an der Oberfläche liefert eine Dispersionsrelation, welche das wellenzahlabhängige Wachstum harmonischer Anregungen auf dem Zylinder beschreibt:

$$\omega^2 = \frac{\gamma}{\rho R_0^3} k R_0 \frac{I_1(kR_0)}{I_0(kR_0)} (1 - k^2 R_0^2). \quad (2.10)$$

Instabile Moden sind folglich nur für  $kR_0 < 1$  möglich. Ein Zylinder einer Flüssigkeit wird folglich instabil, wenn er länger als sein Umfang ist. Die Art der Präparation als ein aus einer Düse heraustretender Strahl hat dabei keine Bedeutung mehr. Die am schnellsten wachsende Mode gehört also zu  $kR_0 = 0.6970188983$  und damit einer Wellenlänge von

$$\lambda \simeq 9.014368654R_0. \quad (2.11)$$

Daraus lässt sich ebenfalls eine charakteristische Zeitskala für den kapillaren Abriss angeben mit  $t_{Abriss} \simeq 2.912575816 \sqrt{\frac{\rho R_0^3}{\gamma}}$ .

## 2.3 Struktur der Polymere

Als Polymere bezeichnet man große Moleküle die aus vielen gleichartigen Bestandteilen, den so genannten Monomeren aufgebaut sind. Je nach Valenz der Elemente bilden die Monomere Ketten oder verzweigte Strukturen. Es können auch verschiedene Teilketten kovalent zu Blockcopolymeren verbunden werden. Damit sind vielfältigste Kombinationen ihrer Eigenschaften möglich. Beispielsweise kann die elektrische Leitfähigkeit eines Polymers entlang der Kette von der Charakteristik eines Isolators bis nahe an die metallische Leitfähigkeit heranreichen. Ein Transistor gänzlich aus polymeren Materialien in Drucktechnik ist längst Standard [41]. Aber auch die mechanischen Eigenschaften wie enorme Flexibilität und Zähigkeit bei sehr geringem Gewicht machen Polymere als Werkstoff attraktiv. Die physikalischen Eigenschaften liegen dabei im wesentlichen in den mikroskopischen Anregungen begründet, welche sich beispielsweise mechanisch, dielektrisch, magnetisch oder auch in Streuexperimenten spektroskopieren lassen. Sie sind dabei über den Erwartungswert der elektronischen Struktur der Konstituenten hinaus sowohl in intra- wie auch in intermolekularen Wechselwirkungen oder der Natur des Zustandsraumes der Struktur des Moleküls an sich gegeben. Beispiele für strukturspezifische Anregungsformen von Polymeren sind Schwingungen und Rotationen von (Seiten-)Kettenteilen, Verschlaufungsnetzwerke oder das Reptieren durch poröse Matrizen. Aber auch erhöhte, anisotrop nahezu metallische Hopping- oder Exzitonen- Leitfähigkeiten können je nach Wahl der Monomere erreicht werden.

Das wohl einfachste mechanische Modell eines Polymers ist die Gaußsche Kette [28]. Hierbei wird das Molekül als zufällige Schrittfolge definierter Schrittweite angesehen, wobei ein Segment der Kette je nach der so genannten Persistenz des Moleküls aus einer geringeren oder höheren Anzahl von Monomeren bestehen kann. Dies ist in Abb.2.3 links schematisiert. Die Persistenz beschreibt die Korrelation der Orientierung zweier Molekülteile. Diese geht ob der in der Regel unterschiedlichen präferierten Einstellwinkel benachbarter Molekülteile entlang der Kette auf einer charakteristischen Skala verloren. Die völlige Zufälligkeit im Sinne einer Gleichverteilung der Wahrscheinlichkeit für die Orientierung eines gewählten Monomers bezüglich einem genügend weit entfernten und die damit verbundene so genannte Kuhn'sche Segmentlänge charakterisieren die deshalb auch "random walk" genannte Struktur.

Eine wesentliche Größe in der Beschreibung des Verhaltens ist für eine solche Kette der End-zu-End Vektor  $\mathbf{R}$ . Über seine Zustandsverteilung bei  $N_K$  Gliedern der Länge  $b_K$  läßt sich unter Annahme einer Gauß-Verteilung  $\Psi_0(\mathbf{R}) = (\frac{\beta}{\sqrt{\pi}})^3 \exp(-\beta^2 R^2)$  mit  $\beta^2 = 3/(2N_K b_K^2)$  als mittlerem quadratischen End-zu-End Abstand im Gleichgewicht

$$\langle R^2 \rangle_0 = \int R^2 \Psi_0(\mathbf{R}) dR^3 = N_K b_K^2$$

finden. Als Beispiel zur Veranschaulichung der Form einer solchen ist in Abb.2.3 rechts ein Schnitt durch die kugelsymmetrische Verteilung für PEO mit einem Molekulargewicht von

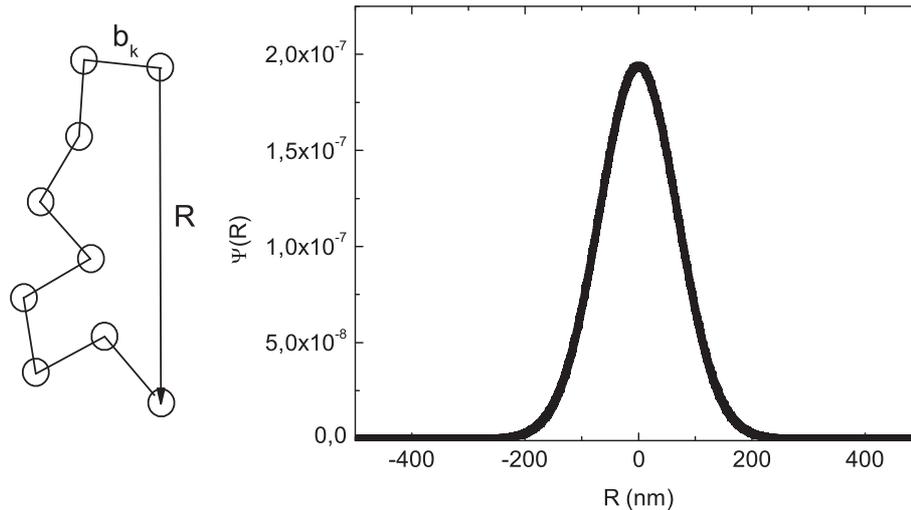


Abbildung 2.3: Links: Polymer als Gauss Kette mit der Segmentlänge  $b_k$  und dem End-zu-End Vektor  $\mathbf{R}$ . Rechts: Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\Psi(\mathbf{R})$  für das Beispiel Poly(Ethylen-Oxid) mit  $4Miog/mol$ .

$4Miog/mol$  und einem experimentell bestimmten  $b_k \approx 0.7nm$  für etwa 3.2 Monomereinheiten angegeben. Die Wahrscheinlichkeit jedes möglichen End-zu-End Zustandsvektors ist dabei proportional zur Anzahl seiner Realisierungsmöglichkeiten also  $\Omega = c \cdot \Psi_0(\mathbf{R})$ . Mit der Darstellung der Entropie als  $S = k_b \ln \Omega = k_b \ln(c \cdot \Psi_0) = k_b(\ln c + 3 \ln(\beta/\sqrt{\pi}))$  lässt sich eine Kraft

$$\mathbf{F}_S = \frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}} = -T \frac{\partial S}{\partial \mathbf{R}} = 2k_b T \beta^2 \mathbf{R} \quad (2.12)$$

erklären. Ein Polymer in Form eines Gaußschen Kette verhält sich also in der Nähe des Gleichgewichts annähernd wie eine Hooksche (ideale) Feder und kann bei entsprechenden Strömungsbedingungen weitere elastische und teilelastische Beiträge zum Spannungstensor liefern. Dabei wird jedoch nicht massgeblich in Potentialen Arbeit verrichtet und damit die innere Energie erhöht, vielmehr wird bei der Dehnung eine unwahrscheinlichere Konformation angenommen und damit die Entropie verringert.

## 2.4 Makroskopische Modelle zur Beschreibung nicht newtonscher Fließphänomene

Bevor man den mikroskopischen Zusammenhang zwischen molekularer Dynamik und makroskopischen Eigenschaften erkannte, gelang es zunächst, verschiedene Eigenschaften des Fließens von Polymerlösungen in einfachen makroskopischen Modellen nachzubilden. Der Beschreibung der Zeitentwicklung konkreter Systeme dienen dabei häufig Modelle für den Spannungstensor oder seine einzelnen Beiträge. Die einfachsten der verbreiteten makroskopischen Modelle, das Maxwell und das Jeffreys Modell, sind dabei in ihrem Zusammenhang zwischen Spannungsverlauf und Deformation in Abbildung 2.4 dargestellt.

Mit dem Deformationsratentensor  $\mathbf{D} = (\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T)/2$ , der Scherviskosität  $\eta$  und der Relaxationszeit  $\tau$  stellt sich das Maxwell Modell der linearen Kombination von rein viskosem und rein elastischem Verhalten für  $\mathbf{D}$  in der Form

$$2\eta \mathbf{D} = \sigma + \tau \dot{\sigma} \quad (2.13)$$

dar. Oftmals erfolgt die Beschreibung der Bewegung der Flüssigkeit in einem mitbewegten

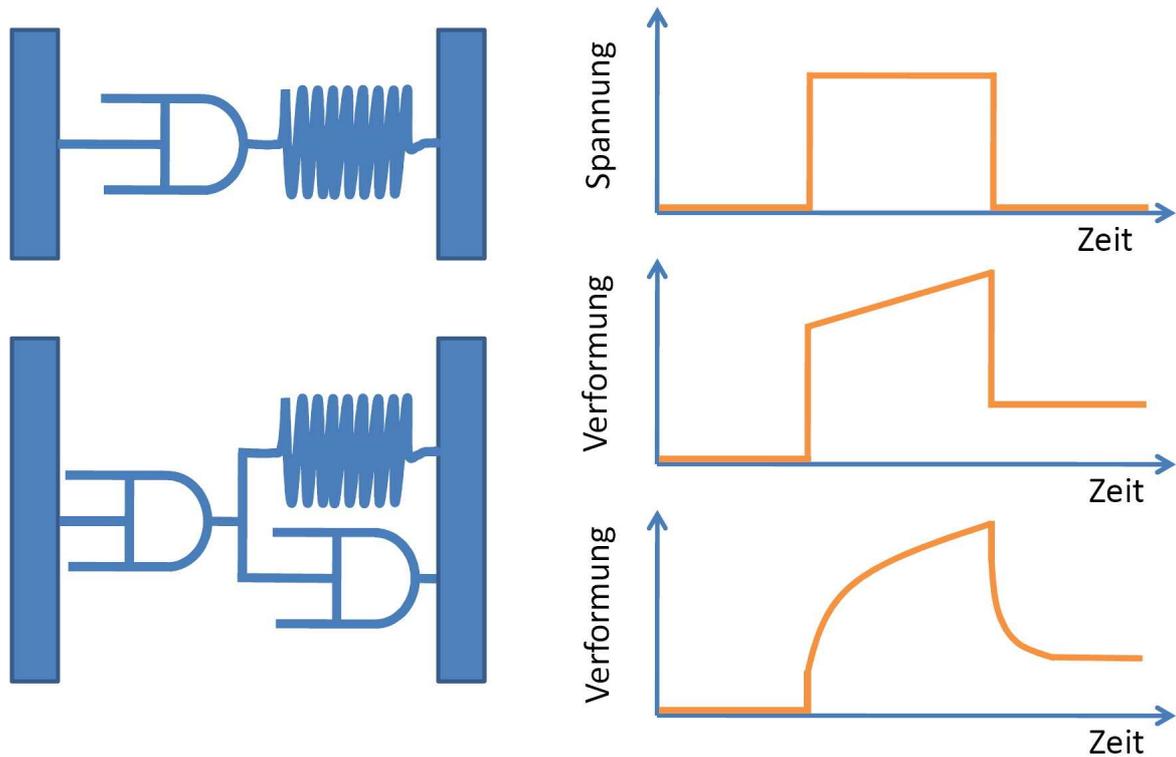


Abbildung 2.4: makroskopische Modelle des Fließverhaltens. Gezeigt sind Ersatzschaltbilder für das Maxwell Modell (links oben) und das Jeffreys Modell (links unten) sowie jeweils rechts der zugehörige Deformationsverlauf aufgrund einer stufenförmigen Spannung.

Koordinatensystem. Mit der so genannten oberen konvektierten Ableitung des Spannungstensors

$$\overset{\nabla}{\dot{\sigma}} := \dot{\sigma} - (\nabla \vec{v})^T \cdot \sigma - \sigma \cdot \nabla \vec{v} \quad (2.14)$$

gilt folgender Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation für das so genannte obere konvektierte Maxwell Modell:

$$2\eta \mathbf{D} = \sigma + \tau \overset{\nabla}{\dot{\sigma}}. \quad (2.15)$$

Damit kann die teilelastische Antwort einer komplexen Flüssigkeit makroskopisch beschrieben werden. Die sprunghaften Änderungen der Deformation auf sprunghafte Änderung der Spannung werden im Jeffreys Modell realistischer dargestellt durch eine Trennung der Viskositäten und Spannungen in Anteile von Polymer und Lösungsmittel. Es seien  $2\eta^P \mathbf{D} = \sigma^P + \tau \dot{\sigma}^P$  und  $2\eta^S \mathbf{D} = \dot{\sigma}^S$ . Unter Linearkombination der Spannungen und Viskositäten stellt sich damit das obere konvektierte Jeffreys Modell mit der Retardierungszeit  $\tau_R = \eta^S \tau / \eta$  in der Form

$$2\eta (\mathbf{D} + \tau_R \overset{\nabla}{\mathbf{D}}) = \sigma + \tau \overset{\nabla}{\dot{\sigma}} \quad (2.16)$$

dar. Es wird auch Oldroyd-B Modell genannt.

## 2.5 Ansätze mikroskopischer Theorien - die Dehnungsviskosität nach dem Maxwell Modell

Die gewählte Darstellung folgt im wesentlichen den Monographien von Larson[62] und Bird Armstrong[14]. Betrachtet man Polymere in einer Lösung nun als einfache Federn mit Kugeln

an den Enden, so kann man ihren Dehnungszustand mittels folgender Kräftebilanz verfolgen.

$$\frac{1}{2}\zeta(\dot{\vec{R}} - \vec{R} \cdot \nabla \vec{v}) + 2k_B T \beta^2 \vec{R} + k_B T \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \vec{R}} = 0 \quad (2.17)$$

Dabei beschreibt der erste Summand die Reibungskraft im Lösungsmittel mit dem Reibungskoeffizienten einer Kugel von  $\zeta = 6\pi\eta_S A$  und dem Radius  $A$  der Massen an den Enden der Federn. Der zweite Term ist die entropische Federkraft und der dritte eine thermische, Brownsche Kraft. Setzt man diese Kräftebilanz in die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte im Konformationsraum der Polymere

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \cdot (\dot{\vec{R}} \Psi) = 0 \quad (2.18)$$

ein, ergibt sich eine so genannte Smoluchowski Gleichung:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \cdot \left[ \vec{R} \cdot \nabla \vec{v} \Psi - \frac{4k_B T \beta^2}{\zeta} \vec{R} \Psi - \frac{2k_B T}{\zeta} \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}} \right] = 0. \quad (2.19)$$

Eine Multiplikation der Smoluchowski Gleichung mit dem Tensor  $\vec{R} \vec{R}$  und anschließende Integration über den Zustandsraum ergibt mit dem sich aus der Kirkwoodschen Formel für den Polymeranteil ergebenden Spannungstensor

$$\sigma^P = -2k_B T \nu \beta^2 \langle \vec{R} \vec{R} \rangle \quad (2.20)$$

folgende Zustandsgleichung für die zeitliche Entwicklung des Zusammenhanges von Spannung und Deformation einer Lösung einfacher Federn:

$$\dot{\sigma}^P - (\nabla \vec{v})^T \cdot \sigma^P - \sigma^P \cdot \nabla \vec{v} + \frac{1}{\tau}(\sigma^P - G\mathbf{I}) = \mathbf{0}. \quad (2.21)$$

Dabei sind  $\mathbf{I}$  der Einheitstensor,  $G = \nu k_B T$  mit der Anzahldichte der Federn  $\nu = N_S/V$  und der Relaxationszeit  $\zeta/(8k_B T \beta^2)$ . Diese Gleichung ist äquivalent zur oberen konvektierten Maxwellgleichung und zeigt die Interpretierbarkeit des makroskopischen Verhaltens als Ausdruck des Vorhandenseins eines Ensembles an mikroskopischen Federn. Sie lässt sich auch schreiben als

$$\overset{\nabla}{\sigma}^P + \frac{1}{\tau}(\sigma^P - G\mathbf{I}) = \mathbf{0}. \quad (2.22)$$

Dieses unimodale Modell wird beispielsweise im Rouse Modell auf eine Kette von Federn erweitert und dann multimodal. Verschiedene Phänomene des Fließens komplexer Flüssigkeiten werden damit verschieden gut wiedergegeben. Mit der Dehnungsviskosität soll eindrücklich gezeigt werden, dass es sich dennoch um starke Näherungen handelt und zuweilen unphysikalisches Verhalten enthalten ist. In einer stationären einachsigen Dehnungsströmung ist

$$\nabla \vec{v} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}/2 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

und der Spannungstensor mit einer Achse parallel der Richtung der Dehnung diagonal. Damit ist ferner

$$\sigma^P \cdot \nabla \vec{v} = (\nabla \vec{v})^T \cdot \sigma^P.$$

Setzt man nun in Gl.2.21 ein, kann man die tensorielle Gleichung als drei skalare Gleichungen der Diagonalelemente schreiben in der Form:

$$\begin{aligned}\dot{\sigma}_{11}^P - 2\dot{\epsilon}\sigma_{11}^P + \frac{1}{\tau}(\sigma_{11}^P - G) &= 0 \\ \dot{\sigma}_{22}^P - \dot{\epsilon}\sigma_{22}^P + \frac{1}{\tau}(\sigma_{22}^P - G) &= 0 \\ \dot{\sigma}_{33}^P - \dot{\epsilon}\sigma_{33}^P + \frac{1}{\tau}(\sigma_{33}^P - G) &= 0.\end{aligned}$$

Diese sind jeweils darstellbar analog zu:

$$e^{(2\dot{\epsilon}-1/\tau)t} \frac{d}{dt} (e^{(2\dot{\epsilon}-1/\tau)t} \sigma_{11}^P) = \frac{G}{\tau}. \quad (2.24)$$

damit ist unter Multiplikation mit  $e^{-(2\dot{\epsilon}-1/\tau)t}$  eine Integration möglich. Diese ergibt:

$$e^{-(2\dot{\epsilon}-1/\tau)t/\tau} \sigma_{11}^P(t) - \sigma_{11}^P(0) = \frac{G}{\tau} \int_0^t e^{-(2\dot{\epsilon}-1/\tau)t'/\tau} dt' = -\frac{G}{2\dot{\epsilon}\tau - 1} [e^{-(2\dot{\epsilon}-1/\tau)t/\tau} - 1]. \quad (2.25)$$

Unter Annahme der Randbedingungen einer zu Beginn entspannten und ruhenden Flüssigkeit mit  $\dot{\sigma}^P(0) = \mathbf{0}$  und  $\nabla \vec{v}(0) = 0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  folgen  $\sigma^P(0) = G\mathbf{I}$  und damit in analoger Rechnung die zeitlichen Verläufe der Spannung:

$$\begin{aligned}\sigma_{11}^P(t) &= Ge^{-(1-2\dot{\epsilon}\tau)t/\tau} + \frac{G}{1-2\dot{\epsilon}\tau} [e^{-(1-2\dot{\epsilon}\tau)t/\tau} - 1] \\ \sigma_{22}^P(t) = \sigma_{33}^P(t) &= Ge^{-(1+\dot{\epsilon}\tau)t/\tau} + \frac{G}{1+\dot{\epsilon}\tau} [e^{-(1+\dot{\epsilon}\tau)t/\tau} - 1].\end{aligned}$$

Damit folgt mit der Definition der Dehnungsviskosität

$$\eta_e^P = \frac{\sigma_{11}^P - \sigma_{22}^P}{\dot{\epsilon}} \quad (2.26)$$

für Zeiten gross gegen die Zeitskala  $\tau$ :

$$\begin{aligned}\sigma_{11}^P - \sigma_{22}^P &= G \left( e^{-(1-2\dot{\epsilon}\tau)t/\tau} + \frac{1 - e^{-(1-2\dot{\epsilon}\tau)t/\tau}}{1 - 2\dot{\epsilon}\tau} - e^{-(1+\dot{\epsilon}\tau)t/\tau} - \frac{1 - e^{-(1+\dot{\epsilon}\tau)t/\tau}}{1 + \dot{\epsilon}\tau} \right) \\ &\xrightarrow{t \gg \tau} \frac{3\dot{\epsilon}\tau G}{(1 - 2\dot{\epsilon}\tau)(1 + \dot{\epsilon}\tau)}.\end{aligned}$$

Es ist folglich die Dehnungsviskosität  $\eta_e^P$  eines Ensembles elastischer Federn in einer stationären Dehnungsströmung

$$\eta_e^P(t \gg \tau) = \frac{3\dot{\epsilon}\tau G}{(1 - 2\dot{\epsilon}\tau)(1 + \dot{\epsilon}\tau)}. \quad (2.27)$$

Dieses Ergebnis ist offenbar unphysikalisch, da die Dehnungsviskosität für eine endliche Dehnungsrate  $\dot{\epsilon}$  divergiert. Um nun eine realistischere Beschreibung des Verhaltens von Polymeren in einer Dehnungsströmung zu erhalten, kann man die endliche Kettenlänge  $L_{max} = N_K b_K$  bei völliger Streckung gemäß der Anzahl der Kuhnsegmente berücksichtigen (siehe Abb.2.3). Polymere werden real nur unterhalb dieser Dehnung einem linearen Federgesetz folgen können. Tatsächlich werden sie natürlich aufgrund der Form der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände abgesehen von hysteretischen Effekten deutlich eher nichtlinear. Um nun dem Problem der divergierenden Dehnung zu begegnen und diese auf einem endlichen, sinnvollen Wert

zu halten, wird häufig in den so genannten Federmodellen endlicher Dehnbarkeit ein ebenso unphysikalisches Divergieren der Kraft in Kauf genommen. Natürlich würden die Polymere eher brechen, molekular degradieren. Wählt man jedoch in Gl.2.17 eine Federkraft:

$$\vec{F}^S + \frac{2\beta^2 k_B T}{1 - (R/L_{max})^2} \vec{R} := H(R^2) \vec{R} \quad (2.28)$$

so ergibt sich eine in  $\vec{R}$  nichtlineare, analytisch nicht mehr lösbare Smoluchowski Gleichung. Diese kann beispielsweise durch Vormittlung unter Ersetzen gemäß  $H(R^2) \Rightarrow H(\langle R^2 \rangle)$  linearisiert werden und liefert dann ein Anwachsen der Dehnungviskosität mit einer Sättigung unter Erreichen der maximalen Dehnung. Die von uns untersuchten Phänomene in der Dehnungsströmung erforderten jedoch meist so hochmolekulare und elastische Polymere, dass die Sättigung nur ansatzweise beobachtet werden konnte (siehe Abb.2.5 rechts).

### 2.5.1 Einfluss der Streckung der Polymere auf das kapillare Einschnüren

Betrachtet man den Konformationstensor als Charakteristikum für die Mittlere Streckung der Polymere als von der Form  $\mathbf{A} = \langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle / R_{equilibrium}^2$ , so ist ein ideal elastisches Verhalten mit dem Vorhandensein einer das Verhalten dominierenden Relaxationszeit  $\lambda_1$  in einer zugehörigen Zeitentwicklungs- oder auch Konstitutivgleichung gegeben:

$$\lambda_1 \frac{dA_{zz}}{dt} - 2\lambda_1 \dot{\epsilon} A_{zz} = -(A_{zz} - 1) \quad (2.29)$$

$\mathbf{R}$  bezeichnet dabei jeweils einen End-zu-End Vektor eines Moleküls. Kombiniert man diese mit der Kinematik des Einschnürens eines Zylinders, welcher das Polymer folgen soll,

$$\dot{\epsilon} = -2v_r/h(t) = -\frac{2}{h(t)} \frac{dh}{dt} \quad (2.30)$$

so erhält man folgende Differentialgleichung

$$\frac{d \ln A_{zz}}{d(t/\lambda_1)} - 4 \frac{d \ln h(t)}{d(t/\lambda_1)} = -1$$

mit der damit verbundenen Lösung für die Relaxation eines Nichtgleichgewichtszustandes des Konformationstensors:

$$A_{zz} = \left(\frac{h_0}{h_{mid}}\right)^4 \exp(-t/\lambda_1). \quad (2.31)$$

Nimmt man nun einen über die gesamte Zeitentwicklung konstanten Modul  $G$  an, sowie eine selbst krümmungsunabhängige und damit zeitunabhängige Oberflächenspannung so führt eine vereinfachte Kräftebilanz axial homogener Kräfte zunächst auf

$$\frac{\gamma}{h_{min}(t)} \approx GA_{zz} = G \left(\frac{h_0}{h_{mid}}\right)^4 \exp(-t/\lambda_1)$$

und damit auf 2.32. Ideal elastische Flüssigkeiten zeigen also ein Verhalten entsprechend [34]:

$$h(t) = \left(\frac{Gh_0^4}{\gamma}\right)^{1/3} \exp\left(\frac{-t}{3\lambda_1}\right) \quad (2.32)$$

Dieses typische und noch für wenig konzentrierte Lösungen vorzufindende exponentielle Einschnüren ist also in der Elastizität der sehr großen Moleküle begründet. Nur exemplarisch sein nochmals auf Abschnitt 5.3 und Abbildung 5.5 verwiesen.

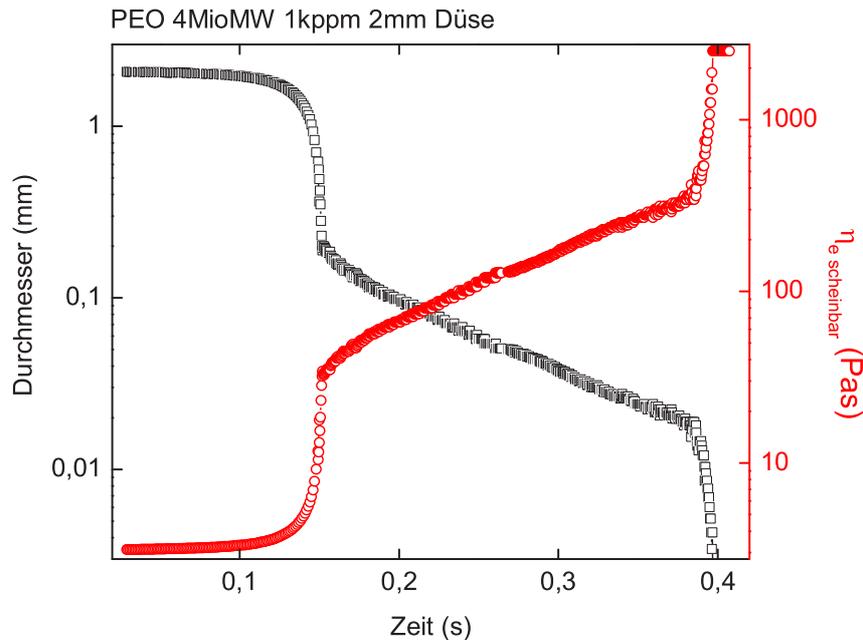


Abbildung 2.5: Einschnüren des Filaments (schwarze Quadrate) und Anwachsen der scheinbaren Dehnungsviskosität (rote Kreise) für eine Lösung von PEO in Wasser. Der Verlauf der scheinbaren Dehnungsviskosität ist nur im Bereich des exponentiellen Verlaufes (logarithmisch dargestellt der lineare Bereich) bezeichnend. Davor und danach ist ein anderes Messprinzip nötig.

## 2.5.2 Die Bestimmung der Dehnungsviskosität aus der kapillaren Instabilität

In einem zylindrischen Filament ist während eines Einschnürens in radialer und des Dehnens in axialer Richtung bei Volumenerhaltung die Dehnrates gegeben durch  $\dot{\epsilon} = -2d(\ln h_{min}(t))/dt$ . Somit ist  $\dot{\epsilon}$  für den größten Teil des Einschnürens des Filaments konstant, solange dieses einer exponentiellen Zeitabhängigkeit folgt. Die von den Polymeren beigetragene axiale Spannung  $\sigma_{zz}$  gleicht den wachsenden kapillaren Druck  $\gamma/h_{min}$  aus. Dies bedeutet jedoch, dass die Dehnungsviskosität  $\eta_e(t) \equiv \sigma_{zz}(t)/\dot{\epsilon}(t) = \gamma/(h_{min}(t)\dot{\epsilon}(t))$  im Zuge des Einschnürens des Filaments exponentiell anwächst. Dies ist für ein Beispiel eines Tropfens einer PEO Lösung und einem Düsendurchmesser von  $2\text{mm}$  in Abb.2.5 gezeigt. Dabei wird in dieser Abschätzung die Messung der Zeitabhängigkeit der Spannung ersetzt durch die Messung der Zeitabhängigkeit der Geometrie unter vorgängiger Bestimmung der Oberflächenspannung. Es handelt sich somit jedoch um die Messung einer scheinbaren Dehnungsviskosität.

Dehnungsrheologie wird im Bereich der Nullscherviskosität  $\eta_0$  zwischen etwa  $10^6\text{Pas}$  und  $10^{-1}\text{mPas}$  betrieben. Für  $\eta_0 < 10^2\text{Pas}$  kommen dabei Kapillarabriss Rheometer zum Einsatz. Da die Auflösung der Kraftmessung zur direkten Bestimmung der ersten Normalspannungsdifferenz begrenzt ist, wird insbesondere für verdünnte Lösungen in niederviskosen Lösungsmitteln unter weiteren Annahmen eine scheinbare Dehnungsviskosität bestimmt. Geometrien gegenüberliegender Düsen und Kontraktionen liefern dabei Möglichkeiten, Dehnraten zumindest lokal stationär zu realisieren.

Einen weiteren Ansatz, die Dehnungsviskosität einer Polymerlösung zu bestimmen, ohne die Spannung bei Dehnung eines Filamentes im Zuge einer eigentlichen Dehnungsströmung zu messen, bietet die stationäre Scherung in einer besonders flachen und breiten Kegel-Platte Geometrie im Rheometer [66]. Unter Anpassung von mittlerer Ausdehnung der Moleküle und einer charakteristischen Zeitskala entsprechend einem Modell endlich dehnbarer Federn kann aus der Messung von Normalspannung und Scherviskosität in Abhängigkeit von der jeweils

stationären Deformationsrate die Dehnungviskosität abgeschätzt werden. Dabei entsprechen die präsentierten experimentellen Daten für Lösungen von PEO weitgehend den unter der Annahme eines endlich dehnbaren Federmodelles erhaltenen Vorhersagen.

### **2.5.3 Zusammenfassung der Theoretischen Grundlagen und Ausblick**

In den vergangenen Abschnitten wurde der Zusammenhang molekularer Eigenschaften von gelöstem Stoff und Lösungsmittel mit dem makroskopischem Verhalten der Flüssigkeit in Gegenüberstellung von Theorie und Experiment exemplarisch verdeutlicht. Dabei wurden verschiedene Konzepte präsentiert, die unter entsprechenden Bedingungen geeignet sind, unterschiedliche Phänomene in der kapillaren Instabilität qualitativ oder quantitativ vorherzusagen.

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau, Charakterisierung der Proben

Wissenschaftliche Ergebnisse bedürfen einer Möglichkeit der Reproduktion und Vergleichbarkeit. Aufgrund von Alterung und Degradierung in starken Schergradienten sind die Ausführung der Präparation und Charakterisierung der Polymerlösungen sehr wichtig, um aussagekräftige Ergebnisse zu gewährleisten. Begleitende Messungen in kommerziellen Rheometern der Firma Thermo stellten dies sicher, wie auch die Prüfung der Konsistenz der Daten an sich. Grundlagen und Möglichkeiten der Scherviskosimetrie werden hier ebenso besprochen wie die Evolution und die Feinheiten der Experimente zur kapillaren Instabilität selbst. Insbesondere das Problem der Temperierung wurde in mehreren Iterationen als äußerst relevant erkannt und eine effiziente Regelung eingerichtet. Eine Evaluierung der beiden Methoden - des Tropfenexperimentes wie der kapillaren Instabilität im Vergleich wurde, da von der konkreten Substanz unabhängig, ebenfalls hier besprochen. Zum Ende des Kapitels werden die Wichtigkeit der Videomikroskopie mit Objektiven hoher numerischer Apertur (siehe auch Abschnitt 7) nebst der Vorgehensweise bei der Bildauswertung besprochen.

### 3.1 Rheologie von Polymer Lösungen

Das makroskopische Fließverhalten von Polymer Schmelzen oder polymerhaltigen Flüssigkeiten weicht grundlegend von dem einfacher Flüssigkeiten ab. Eine einfache Flüssigkeit bezeichnet dabei definitionsgemäß die direkte Proportionalität zwischen Spannung  $\tau$  und durch diese bewirkter Deformationsgeschwindigkeit beispielsweise einer Scherrate  $\dot{\gamma}$  der Form  $\tau = \eta\dot{\gamma}$ . Bei Vorhandensein entsprechender Mengen an Polymer treten auch aus dem alltäglichen Leben bekannte Phänomene auf, wie eine von der Scherrate abhängige Viskosität oder tensorielle Abhängigkeit zwischen Spannung und Deformation, wie sie ansonsten nur bei festen Kondensaten üblich ist. Typische Beispiele sind hierbei Mischungen von Wasser und Stärke, Zahnpasta oder Ketchup. Diese lassen sich teilweise durch das elastische Verhalten der mikroskopischen Bestandteile der Flüssigkeiten, in unserem Falle der Polymere, im Rahmen statistischer Überlegungen erklären und mittels der Theorie der linearen Antwort in der Regel mit einfachen Ersatzschaltbildern modellieren. Als Rheologie kann dabei jede Methode bezeichnet werden, die die Übertragungsfunktion bestimmt. Im Sinne einfacher Flüssigkeiten sind dies bspw. Rotations-Viskosimeter. Aber auch die, für eine kapillare Brücke in ihr und auf ihren Randbereichen, wirkenden Spannungen können als Rheometer angesehen werden. Durch Kraftmessung oder weitere vereinfachende Annahmen kann in der kapillaren Geometrie Dehnungsrheologie betrieben werden. In dieser finden sich für Polymere Systeme aussergewöhnliche Effekte. Je-

des Fließens kann lokal durch einen Geschwindigkeitsgradiententensor  $\underline{G}$  beschrieben werden. Abgesehen von einer reinen Translation, welche keine Deformation von Flüssigkeitsvolumina bedeutet, lässt sich die Strömung unter Kenntnis desselben exakt verfolgen. Der Tensor der Geschwindigkeitsgradienten  $\underline{G}$  ist dabei stets zerlegbar in eine Summe aus einem symmetrischen Anteil und einem antisymmetrischen und damit insbesondere spurlosen Anteil in der Form [45],[60]:

$$G_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right). \quad (3.1)$$

Verfolgt man ein entsprechendes Volumenelement, zeigt sich, dass die Diagonalelemente reine Dehnungen und Stauchungen des Volumenelementes in Richtung der Koordinatenachsen bewirken. Für inkompressible Flüssigkeiten muss zudem die Spur verschwinden. Die restlichen Elemente des symmetrischen Teils von  $\underline{G}$  beschreiben Winkelgeschwindigkeiten der Berandung und insbesondere einen Deformationsanteil unter Volumenerhaltung. Der antisymmetrische Anteil hingegen beschreibt eine deformationsfreie Rotation. Diese Zusammenhänge sind für den zweidimensionalen Fall schematisch in Abb.3.1 dargestellt. Während die Rotation der

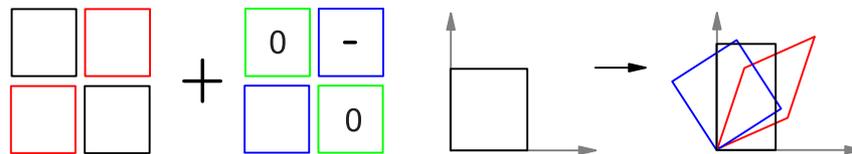


Abbildung 3.1: Anteile der lokalen Deformation in einem Fluid. Die Auswirkungen der Teile der die Abbildung definierenden Matrix sind anhand der schematischen Deformation eines eine Basis repräsentierenden Volumenelementes dargestellt.

Flüssigkeitselemente keinen wesentlichen Einfluss auf den Zustand der in ihnen befindlichen Polymere hat, sorgen Dehnungen oberhalb bestimmter kritischer Raten [83, 62] für eine teilweise vollständige Streckung der Polymere [111]. Die der Streckung der Moleküle entgegenwirkenden entropischen Kräfte sorgen für Dehnungsviskositäten, die etliche Größenordnungen über denen bei reiner Scherung liegen können [5, 102].

### 3.1.1 Charakterisierung im Rotationsviskosimeter

Um das Verhalten von Flüssigkeiten unter den verschiedensten Formen von Bewegung und Krafteinwirkungen zu beschreiben, können Modelle in Form von Zustandsgleichungen genutzt werden. Diese parametrisieren den Zusammenhang zwischen Spannung, Bewegung und Deformation. Unter der Annahme der Linearität der verschiedenen Belastungsformen kann jede Situation gedanklich in Anteile reiner Belastungen wie Scherung, Dehnung, Kompression, Torsion oder ähnlichem zerlegt werden. Sind die Proportionalitätskonstanten oder auch -funktionen im Einzelnen bekannt, kann, da es sich um makroskopische Systeme handelt, aus der Chronologie der Einwirkungen der zu erwartende Zustand berechnet werden. Für die Auslegung technologischer Prozesse, aber auch die Wahl geeigneter Werkstoffe ist dies von grosser Bedeutung. Für den einfachsten Fall, einer inkompressiblen newtonschen Flüssigkeit, genügt neben Grenzflächenspannung und Dichte die Viskosität als einziger konstanter Parameter, um das Verhalten der Flüssigkeit unter Bewegung und äußeren Kräften vollständig zu beschreiben. Für Flüssigkeiten, deren Verhalten sich nicht derart vereinfacht beschreiben lässt, wird mehr als ein Viskosimeter zur Charakterisierung nötig und man spricht dann von einem Rheometer.

Ziele der Rheologie sind zum einen, Zusammenhänge zwischen mikroskopischen Parametern der Flüssigkeit und deren makroskopischem Verhalten herzustellen. Zum anderen können die in den grundlegenden Geometrien bestimmten Parameter in Form von Konstitutivgleichungen in Bewegungs- und Kontinuitätsgleichung genutzt werden (siehe Abschnitt 2.5), um für fiktive Situationen von Geometrie und Strömung zumindest stationär das Verhalten einer bestimmten Flüssigkeit vorherzusagen. Im Rahmen der Arbeit wurden zunächst ein RheoStress600<sup>®</sup> und später ein MARS<sup>®</sup> der Firma Thermo genutzt, um in Couette- und Kegel-Platte Geometrien verschiedener Konuswinkel die scherraten- beziehungsweise frequenzabhängigen viskoelastischen Eigenschaften der Polymerlösungen zu untersuchen. Das verwendete Rheometer und eine schematische Darstellung einer Kegel-Platte Geometrie sind in Abb.3.2 gezeigt. Die zu

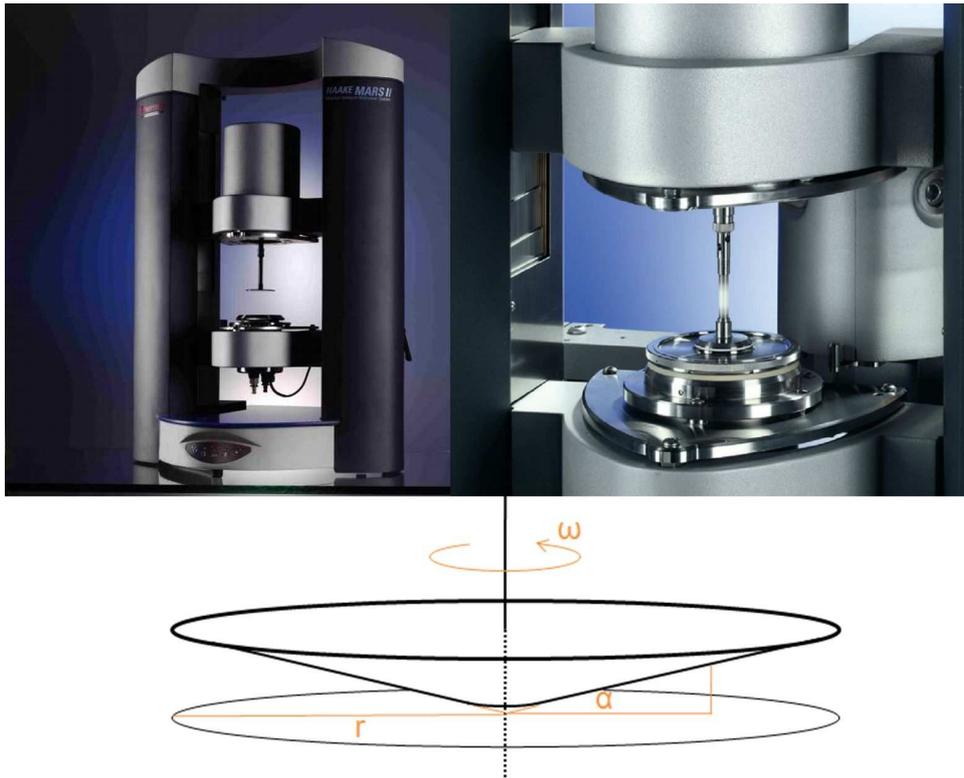


Abbildung 3.2: Oben links: Das Thermo MARS<sup>®</sup> Rheometer. Oben rechts: Detailaufnahme einer typischen Kegel-Platte Geometrie im MARS<sup>®</sup>. Unten: Schema der Kegel-Platte Geometrie.

untersuchende Flüssigkeit wird dabei zwischen bewegliche Teile wie Platten, Kegel oder Zylinder eingebracht. Die kontrollierte Deformation unter simultaner Messung des erforderlichen Momentes oder das Einbringen eines kontrollierten Momentes unter Messung der Deformation ermöglichen unter Variation der Frequenz der Anregung jeweils die Bestimmung einer Übertragungsfunktion. Dabei entsprechen die stationären Werte der Viskositäten im Kegel-Platte Experiment für Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$ , Basisdurchmesser  $r$  und Steigungswinkel  $\alpha$  etwa

$$\eta_{\text{Kegel/Platte}} = \frac{3T\alpha}{2\pi\omega r^3}. \quad (3.2)$$

Zur Untersuchung der spezifischen, nicht-newtonschen Eigenschaften der so genannten komplexen Flüssigkeiten wird zusätzlich die axiale Kraft gemessen. Für die vorliegende Arbeit erfolgten die meisten Messungen im Grenzbereich der Spezifikationen des Rheometers und der verfügbaren Geometrien. Es ist festzuhalten, dass einige technische Lösungen, die von uns

aufgrund experimenteller Schwierigkeiten noch improvisiert wurden, wie Lösungsmittelfallen und thermische Stabilisierung der Werkzeuge durch Brechen der Wärmeleitungskette in Compositbauweise unter Verwendung von Keramiken mittlerweile standardmässig implementiert sind. Für die vorliegende Arbeit wurden allerdings im wesentlichen Messungen in Abhängigkeit von einer veränderlichen Deformationsrate durchgeführt, da mit dem Tropfenexperiment und der stationären Kontraktionsströmung lediglich Abschätzungen für das Verhalten bei sehr kleinen und bei sehr großen Scherraten erforderlich waren. Die verwendeten Geometrien waren meist Kegel mit  $60\text{mm}$  Durchmesser und  $0.5^\circ$  oder  $1^\circ$  Steigung sowie Zylinder von etwa  $40\text{mm}$  Durchmesser und  $1\text{mm}$  Dicke. Zur Erhöhung der Auflösung um einen Faktor 2 sind dabei insbesondere die so genannten Doppelgeometrien *DG41* und *DC60/1* verwendet worden. Sie erlauben den Einsatz bei Scherraten herab bis zu  $\dot{\gamma} = 0.007$  und Viskositäten bis zu  $0.5\text{mPas}$ . Die Doppelte Couette Geometrie wurde dabei aufgrund der größeren Empfindlichkeit genutzt, wenn genügend Probenmenge zur Verfügung stand. Im Falle von beispielsweise *DNS* Lösungen wurde jedoch aus Kostengründen eine Geometrie kleineren Probenvolumens verwendet. Insbesondere bei Lösungen starker Scherverdünnung treten bei hohen Scherraten und damit den nötigen Rotationsgeschwindigkeiten schon mit bloßem Auge an der Peripherie des Flüssigkeitsmeniskus sichtbare Instabilitäten auf, die nur durch die Wahl sehr kleiner Winkel  $\alpha$  unterdrückt werden können. Allerdings wächst dann schnell die relative Schwankung der Scherrate, die mit der Ungenauigkeit der Einstellung des Spalts zwischen Platte und Kegelstumpf verbunden ist. Die Ausführung als Kegelstumpf und die Wahl des Spaltes in genau der Höhe der gedachten Fortsetzung des Stumpfes zum Kegel verhindert mechanische Überbeanspruchung und erhält dabei weitgehend die Ortsunabhängigkeit der Scherrate. Die wesentlichen, auf die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse bezogenen Untersuchungen dienten der Charakterisierung und Homogenitätstests von Lösungsmittelgemischen. Als eines der einfachsten wurde zur Beschreibung der experimentellen Daten dabei das phänomenologische Carreau Modell verwendet[84]. Dieses hat die Form

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{(1 + \tau^2 \dot{\gamma}^2)^{(1-n)/2}}. \quad (3.3)$$

Es beschreibt im Bereich von Exponenten entsprechend  $0 < n \leq 1$  das typische Verhalten scherverdünnender Flüssigkeiten. Ausgehend von einer so genannten Nullscherviskosität  $\eta_0$  im Grenzbereich verschwindender Scherraten sinkt dabei die Viskosität auf einen Wert  $\eta_\infty$  für sehr hohe Scherraten. Aus dem Übergang kann eine Zeitkonstante  $\tau$  gewonnen werden, die eine charakteristische Skale des Systems darstellt. Als Beispiel solcher Untersuchungen ist Abb.3.3 gezeigt. Hier ist dabei ein grosser Bereich der Spezifikationen des Rheometers erfasst. So findet sich die Unabhängigkeit der Scherviskosität von der Scherrate für die newtonschen Lösungsmittel wieder. Jedoch kann hier wegen der zu geringen Momente nicht bis hinab zu den kleinsten kontrollierbaren Scherraten eine Viskosität gemessen werden. Die durchgeführten oszillatorischen Messungen waren wegen des zu geringen Imaginärteils der komplexen Viskosität im untersuchten Konzentrationsbereich der Polymerlösungen nicht aussagekräftig und wurden verworfen. Die Abhängigkeit der Scherviskosität von Xanthan lässt sich in einem weiten Bereich von Konzentrationen gut mit einem Carreau Modell beschreiben. Letztlich wurde jedoch insgesamt festgestellt, dass die Genauigkeit der rheologischen Experimente, insbesondere beispielsweise der ermittelten Zeitkonstanten zur Kontrolle von Zustand und Zusammensetzung der einzelnen Ansätze von Polymerlösungen von der Genauigkeit der Ergebnisse der Untersuchungen zum kapillaren Abriss selbst weit übertroffen wird.

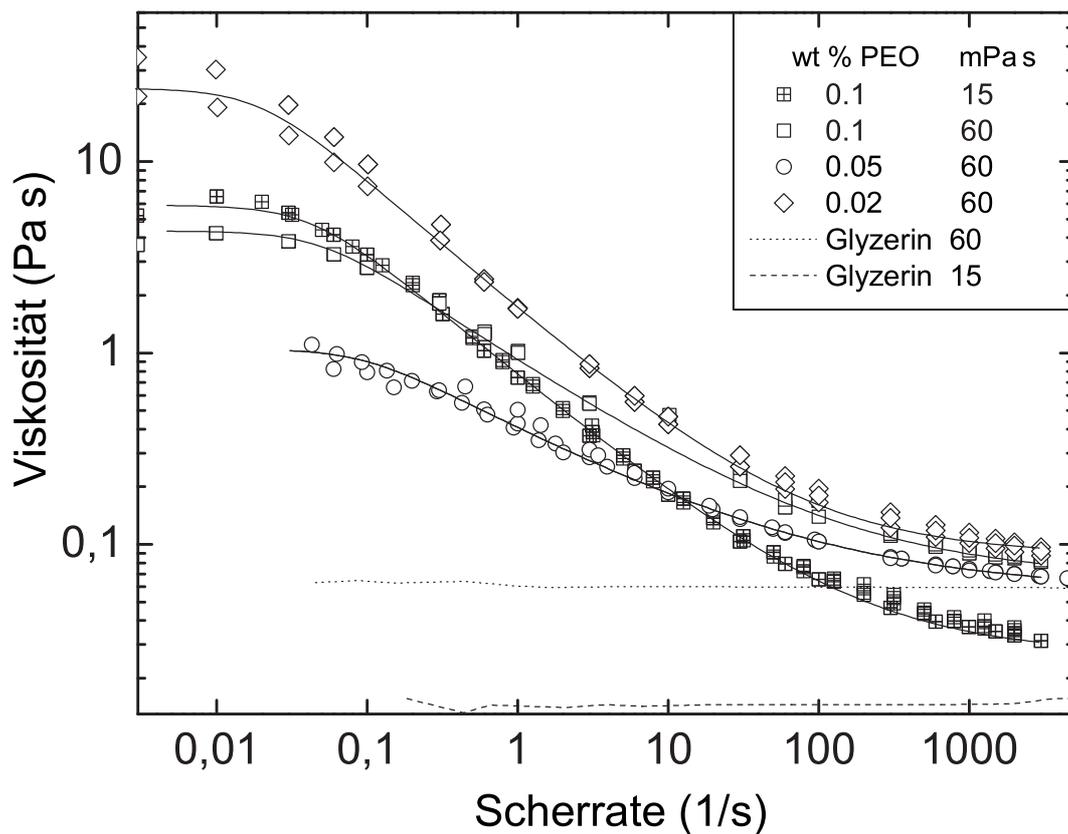


Abbildung 3.3: Stationäre Viskosität von Xanthan in Glyzerin/Wasser aus scherraten- und scherspannungskontrollierten Messungen. Nicht alle Datenpunkte sind sichtbar. Die Linien zeigen Approximationen gemäß dem Carreau Modell.

## 3.2 Experimentelles zum kapillaren Abriss in Tropfen- und Brücken-Experiment

### 3.2.1 Der Aufbau insbesondere des Tropfen Experiments

Aus historischen Gründen, experimenteller Einfachheit und nicht zuletzt nahe liegend aufgrund von Alltagserfahrungen, wurde das Tropfenexperiment zuerst weitaus intensiver untersucht und bildete im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen den Ausgangspunkt. Die Abbildung Abb.3.4 zeigt schematisch den grundlegenden Aufbau des Experimentes zu Instabilität und Abriss hängender Tropfen.

Die Anordnung besteht hauptsächlich aus einer Düse, mittels derer die Tropfen präpariert werden, sowie einer Digitalkamera zur Bilderfassung. Der Tropfen wird dabei vor einer Lichtquelle im Hintergrund aufgenommen, die möglichst diffus und homogen sein sollte. Bei gutem Signal-zu-Rausch Verhältnis kann durch Subtraktion des Hintergrundes ein gewisses Mass an Inhomogenität toleriert werden. Unter Verwendung beispielsweise einer Irisblende und eines Diffusors ist dies jedoch in der Regel nicht nötig. Wesentlicher ist die ebenfalls angedeutete Verwendung eines speziell Wärmestrahlung absorbierenden Glases zwischen Lichtquelle und Probe. Damit kann ein eventuelles Aufheizen der Probe stark gemindert und eine um Größenordnungen intensivere Beleuchtung erfolgen. Im Zuge des Tropfenabrisses verändert sich das Verhältnis von Oberfläche und Volumen der Flüssigkeitsbrücke dramatisch. Deshalb ist eine Temperierung der Probenumgebung sehr wichtig. Diese ist durch den blauroten Rah-

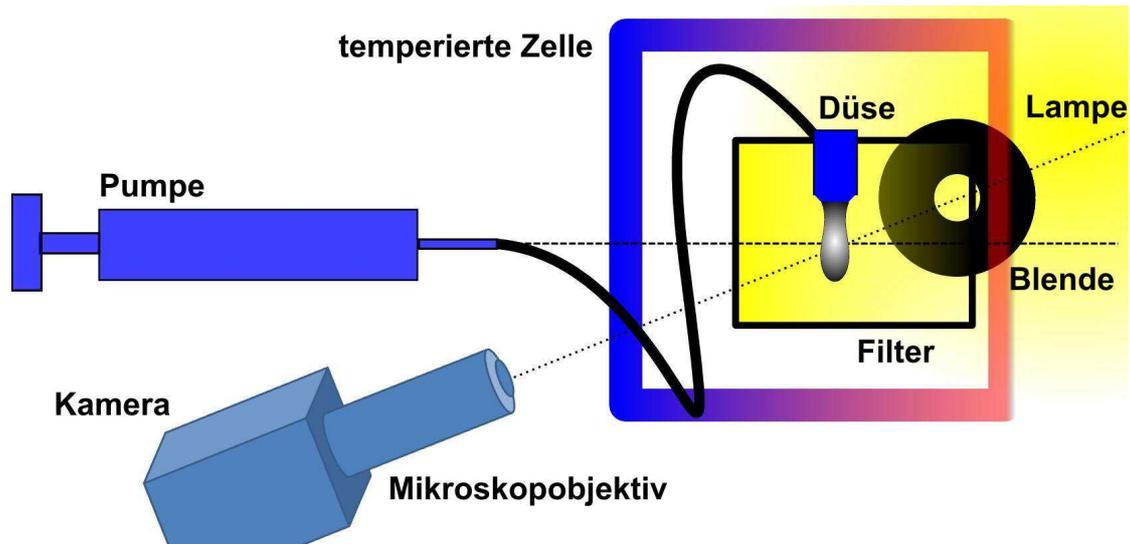


Abbildung 3.4: grundlegender Schematischer Aufbau des Tropfenexperimentes.

men angedeutet und experimentell durch einen Kupferkern und daran befindliche Heizung und Peltier-Kühlung realisiert worden. Mit Deckgläschen abgeschlossen ist dabei eine Temperaturschwankung von weniger als  $0.1K$  erreichbar. Zur Bereitstellung der Tropfen im Experiment dient eine ebenfalls angedeutete Spritzenpumpe. Ein genügend grosser Schlauchdurchmesser vermindert die auftretende Scherung der Lösung. Das ebenfalls mit einem grossen Durchmesser einhergehende langsame Fließen gewährleistet eine gute Temperierung in der Düse vor der Bildung der Tropfen. Dabei ist eine Angleichung der Niveaus des Ausgangs der Spritzenpumpe mit der Öffnung der Düse essentiell, um ein Nachlaufen zu verhindern und vergleichbare experimentelle Bedingungen für alle Messwiederholungen zu schaffen.

Die Abbildung 3.5 zeigt den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Stand des experimentellen Aufbaus. Die Ausführung der in Abb.3.4 schematisch gezeigten und zuvor besprochenen Komponenten wird hier im Detail ersichtlich. Mit 1 ist eine Halogen Spot Lampe bezeichnet, welche die grösste im Standardsortiment kommerzieller Hersteller verfügbare Leistung mit der geringsten Aufweitung verbindet. In einem wegen der Wärme nötigen Mindestabstand ergibt sich dabei eine sehr gleichmäßige Ausleuchtung. LED Leuchtmittel, die wesentlich weniger Wärme in die Apparatur eintragen, waren bis zuletzt mindestens eine Größenordnung weniger intensiv. Laser, die als Beleuchtung eine Verwendung noch geringerer Belichtungszeiten gestattet hätten, liegen vom Wellenlängenbereich nahe den aufzulösenden Strukturen. Sie erzeugen zwar insbesondere an den zu lokalisierenden Kanten Intensitätsverteilungen, die eine Bestimmung der Kontur im Subpixelbereich zulassen würden, die Auswertung ist jedoch für nicht sehr regelmässige Strukturen unbekannter Form kompliziert, langsam und deshalb meist unpraktikabel. Auf einen Diffusor wie Milchglas oder sandgestrahltes Glas wurde aus Intensitätsgründen letztlich verzichtet. Die verwendete kommerzielle Spritzenpumpe ist mit 2 bezeichnet. Sie stammt aus der Standardausrüstung der Rettungsdienste und bietet neben dem Anschaffungspreis den Vorteil der Robustheit und einer bereits vorliegenden Kombination eines Schrittmotors mit einem Getriebe zur Untersetzung. Damit konnte im Vergleich zur Verwendung eines üblichen Schrittmotors für Laboranwendungen eine deutlich pulsationsärmere Förderung der Flüssigkeit gewährleistet werden. Ein flexibler Silikonschlauch hinreichender Länge dämpft die Pulsation weiter ab. Mit 3 ist die Regelung des Drucks an einer Düse gekennzeichnet, welche einen Strom trockener Druckluft über die Deckgläser der Probenzelle realisiert. Damit wird ein die Videomikroskopie stark behinderndes Beschlagen verhindert. Die Temperierung der Probenzelle wird durch einen Eurotherm Controller geregelt. Dazu ist ein Peltier

Element an einer Seite eines Kupferblockes um die Düse angebracht, eine Folienheizung an der anderen. Die Pumpe der als Wärmetauscher verwendeten handelsüblichen PC-Wasserkühlung ist mit 4 gekennzeichnet. Die gleichmässige Ausleuchtung der Probe bei möglichst geringem Intensitätsverlust wird durch eine Kombination aus einem Schirm aus Pappe, einer einstellbaren Irisblende sowie einem speziellen Wärmeschutzglas garantiert. Dieses ist mit 5 gekennzeichnet und hat über den sichtbaren Bereich eine Transmission von mehr als 60%, blockiert dabei jedoch langwelligere Wärmestrahlung nahezu vollständig. Um kürzestmögliche Belichtungszeiten zu ermöglichen, wird jeweils zwischen Justage und der eigentlichen Messung die Lichtquelle zur Einstellung eines Gleichgewichts der Temperatur in der Zelle gedimmt. Dies ist notwendig, da sich die Probe je nach Brechungsindex und Absorption der zu untersuchenden Lösung, selbst für plan transparente Flüssigkeiten binnen weniger Sekunden um Temperaturdifferenzen in der Größenordnung von  $1K$  erwärmen kann. Dies wurde mittels eines Temperatursensors in der Nähe der Spitze der Düse verifiziert. Gleichzeitig wurde mit der Irisblende genau zur Messzeit der gewünschte Teil der Probe beleuchtet. Diese Vorgehensweise war hinsichtlich der für die Belichtungszeiten im Bereich einiger  $10\mu s$  bei Verwendung von Vergrößerungen von  $10x$  oder mehr nötigen Beleuchtung unumgänglich.

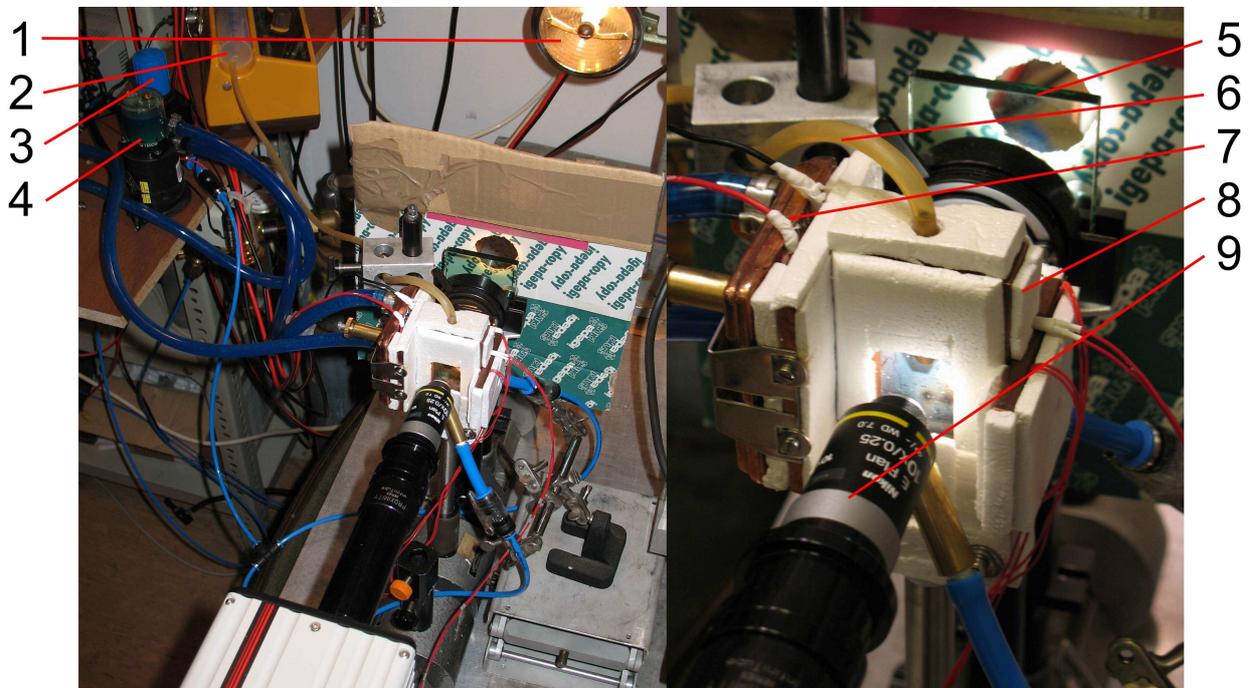


Abbildung 3.5: Das experimentelle Setup des Tropfenexperimentes (rechts Ausschnittvergrößerung).

Zwischen der Lichtquelle am oberen Rand und der Kamera am unteren befindet sich die mit Polystyrol Hartschaum verkleidete Probenzelle. Die anfangs unkontrollierte Temperatur wurde durch eine Zelle aus Kupferplatten regelbar gemacht. Nach Versuchen mit Zellen aus Plexiglas und direkter Heizung der Messingdüsen wurde klar, dass diese Temperierung hinsichtlich der experimentellen Zeitskalen ungeeignet ist, dass das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Rahmen der kapillaren Instabilität nahezu beliebig gross wird. Die Flüssigkeit erreicht gerade in dem experimentell interessantesten Bereich wohl in kürzester Zeit die Temperatur der umgebenden Luft. Daher musste die umgebende Luft möglichst starr an die gewünschte Temperatur gekoppelt werden. Kupfer ermöglicht dies mit einem sehr geringen Gradienten von wenigen Zehntel Grad über die gesamte Zelle. Im Ausschnitt von Abb.3.5 rechts ist am linken Rand der Zelle, mit 7 gekennzeichnet, ein Peltierelement installiert, welches mit einer

stationären Leistung kühlt. Am rechten Rand sind, mit 8 gekennzeichnet, Heizfolien verklebt, über deren Leistung die Temperatur geregelt wird. Als Referenzpunkt wurde dabei ein Bereich in Luft nahe der Messingdüse und etwa gleich weit von Kühlung und Heizung gewählt. Eine möglichst treue Abbildung ermöglichen plane Glas-Plättchen, die in der Mikroskopie auch als Objektträger dienen. Sie werden jeweils von trockener Druckluft angeströmt, um ein Anlaufen zu verhindern. Mikroskop- Objektive hoher Brennweiten und dabei höchstmöglicher Öffnungswinkel erlauben dann die erreichte Qualität der Aufnahmen. Ein vorhandenes Objektiv 20facher Vergrößerung besaß dabei bereits integriert die Möglichkeit, den Einfluss eines planen Glases im Lichtweg für einen gewissen Bereich an Dicken zu korrigieren.

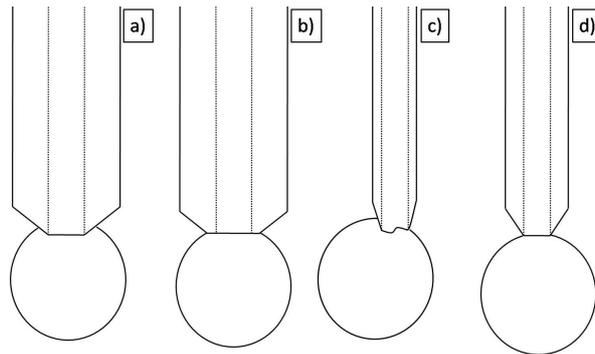


Abbildung 3.6: Problematik der Düse im Tropfenexperiment. Skizzen verschiedener experimenteller Schwierigkeiten bei der Ausführung des Tropfenexperimentes. Beschreibung im Text.

Selbst die verwendeten Düsen unterlagen einer gewissen Entwicklung. Entscheidend für das experimentelle Gelingen waren zum einen die Ausführung in einem gut wärmeleitenden Metall zur gleichmässigen Temperierung der Flüssigkeiten. Darüber hinaus erwies sich der Winkel, der auf eine möglichst scharfe Schneide an der Öffnung auslaufen sollte, als sehr wichtig. Dies ist in Abb.3.6 dargestellt. Ein optimaler Winkel zur Einstellung der gewünschten Situation liegt um  $35^\circ$  (d). Ist die Schneide nicht scharf und die Öffnung deutlich kleiner als die Düse selbst (b), wird der Rand des hängenden Tropfen früher oder später immer an der äusseren Kante gepinnt. Allerdings ist eine dünne Schneide mechanisch äusserst empfindlich, und jede Deformation führt zu horizontalen Bewegungsanteilen im Prozess des Abreißens und zur allgemeinen Störung der Drehsymmetrie (c). Führt man den Winkel der Düse zur Stabilisierung der Schneide in weniger spitzem Winkel aus, wird eine häufige Reinigung nötig, da es sonst schnell zur Benetzung des konischen Bereiches kommt und damit zu einer undefinierten Ausgangssituation (a). Zuletzt soll hinsichtlich der Förderung der Flüssigkeit erwähnt sein, dass nach Versuchen unter direkter Verwendung eines Schrittmotors die Notwendigkeit eines deutlichen Untersetzungs festgestellt wurde. Eine kontinuierliche Förderung erfordert eine möglichst statische Druckdifferenz. Zu diesem Zweck ist, wie links oben in Abb.3.5 gezeigt, eine kommerzielle Spritzenpumpe aus dem Bereich der Medizin in einer Höhe mit der Düsenöffnung angebracht. Alle Aufbauten sind möglichst vibrationsarm auf einem passiv gedämpften Tisch installiert.

### 3.2.2 Der Aufbau des Brücken Experiments

In der Durchführung von Experimenten zum kapillaren Abriss von Polymer Lösungen ist das Tropfen-Experiment nur bedingt geeignet. Während der Dauer bis zum finalen Bruch der kapillaren Brücke kann der Tropfen mehrere Meter fallen. Ist der Raum dafür geschaffen, findet

der Abriss zwar an einer horizontal im Bereich weniger  $\mu\text{m}$  reproduzierbaren Stelle statt. Aber die Höhe variiert stark und insbesondere ist die Stelle des geringsten Durchmessers nicht im Fokus eines hochauflösenden Objektivs zu halten. Das Platten-Experiment bietet hier eine Alternative. Wie in Abb.3.7 links ersichtlich, wird die kapillare Brücke zwischen Stahlzylindern präpariert. Dann kann mittels eines Linearmotors und einer geeigneten Ansteuerung der Abstand der Platten zeitlich geändert werden. Kritisch bei diesem Experiment sind das starke Nachschwingen, vor allem des unteren Tropfens, sowie jedwede Verkippung oder Versetzung der Platten gegeneinander. Das Nachschwingen führt zu Stauchungen und Dehnungen der Brücke, die eine signifikante Abweichung vom Verhalten in einer reinen Dehnungsströmung darstellen können. Abweichungen in der Positionierung der Platten bewirken Verkippungen der kapillaren Brücke oder sogar ein Wandern, also eine horizontale Verschiebung während des Prozesses der Instabilität.

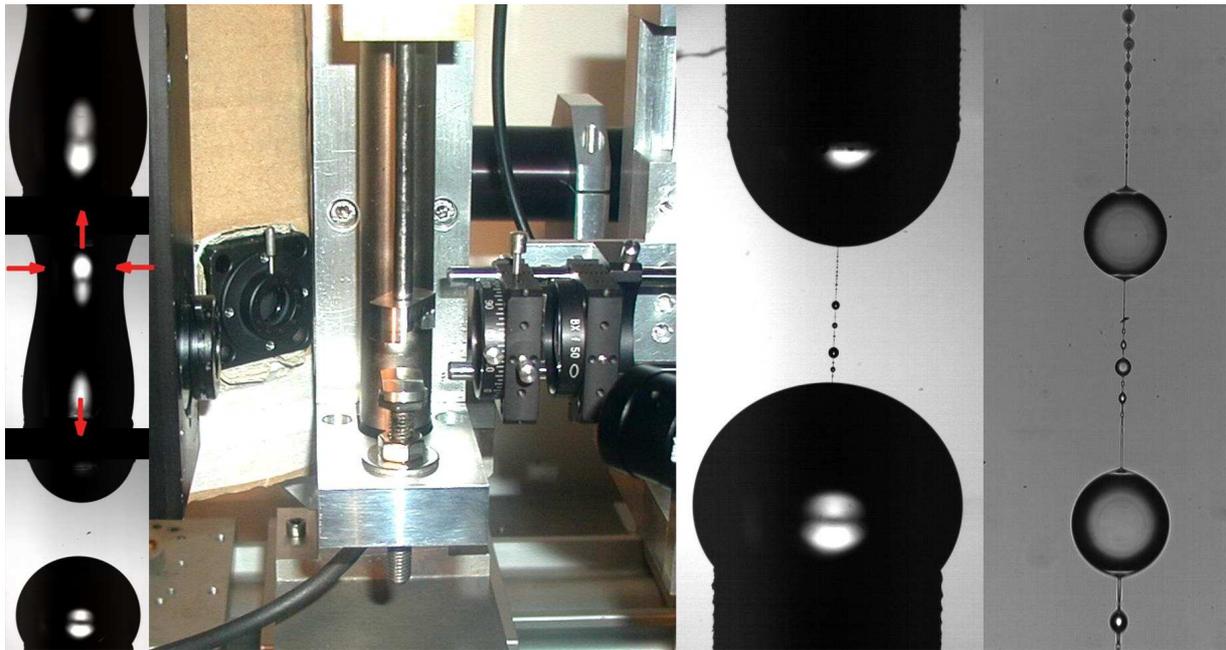


Abbildung 3.7: Das experimentelle Setup zum kapillaren Abriss, von links: Eine Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei gleich großen, parallel übereinander angeordneten, zylindrischen Platten wird präpariert und gestreckt, bis die Flüssigkeit in nicht zusammenhängende Bereiche zerfällt. Die Durchleuchtung erfolgt von hinten links nach vorn rechts. Die Achse von links nach rechts dient der Doppelbrechungsmessung. Rechts: Beispiele für Videomikroskopieaufnahmen zur Veranschaulichung von Blickfeld und Tiefenschärfe bei Verwendung von Mikroskop-Objektiven mit 2 – 20facher Vergrößerung.

Die im rechten Teil von Abb.3.7 dargestellten Videomikroskopien zeigen in 2 beziehungsweise 20facher Vergrößerung Beispiele während der kapillaren Instabilität entstehender Strukturen. Die parallel zum Bildsensor messbare Verkippung lässt dabei unter der Annahme, dass die Verkippungen zufällig und in allen Richtungen in der gleichen Größenordnung liegen, eine Abschätzung der Tiefenschärfe der Objektive auf weniger als  $5\mu\text{m}$  zu. Definition der Geometrie und Justage müssen also unterhalb dieser Größe reproduzierbar sein. Der entscheidende Vorteil des Platten-Experimentes liegt dabei in der nur wenig im Bildbereich verschobenen Position der engsten Stelle während des Einschnürens. Dies ist insbesondere in der kombinierten Messung der Doppelbrechung sehr wichtig, da die optische Achse während der Messung am gleichen Ort bleibt. Dafür musste aufgrund des unverhältnismäßigen Aufwandes allerdings auf die exakte Temperierung der Flüssigkeit unabhängig von der Raumtemperatur verzichtet werden.

### 3.2.3 Vergleichbarkeit und individuelle Bedeutsamkeit von Tropfen- und Brücken-Experiment

Um die Relevanz beider Experimente zu verifizieren, wurde, wie in Abb.3.8 gezeigt ist, die Vergleichbarkeit der Aufnahmen aus dem kapillaren Abriss im Platten-Experiment (schwarze Dreiecke, rote Kreise) mit der des Tropfen-Experimentes (schwarze Kreuze) in einigen Versuchsreihen untersucht. Es wurden Tropfen Experimente mit einem Düsendurchmesser von  $3\text{mm}$  verglichen mit Platten-Experimenten unter Verwendung von  $3\text{mm}$  Plattendurchmesser. Die Platten wurden dabei in unterschiedlichen Zeiten auf unterschiedliche Entfernungen auseinander bewegt. Die Experimente verliefen dabei so, wie in Abschnitt 2.2.1 dargestellt ist.

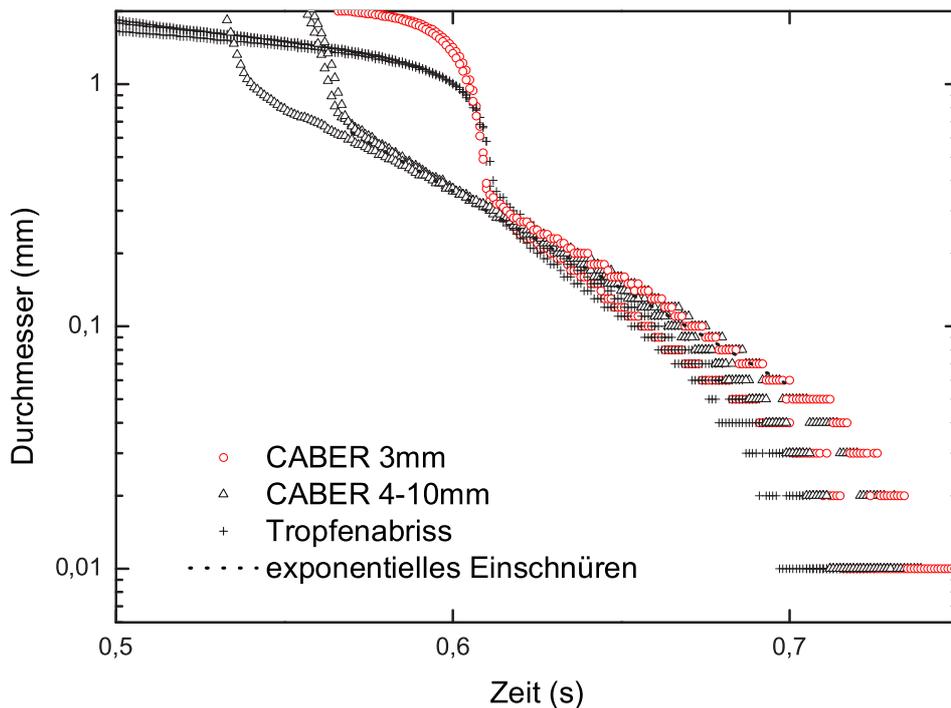


Abbildung 3.8: Vergleich des kapillaren Abrisses einer Polymerlösung in verschiedenen CaBER und Tropfenexperimenten an wässrigen Lösungen von PEO.

In Abb.3.8 wurden alle Graphen zum zeitlichen Verlauf des Durchmessers der engsten Stelle der Flüssigkeitsbrücke auf den Zeitpunkt des Übergangs zu exponentiellem Einschnüren hin verschoben. Tropfen- und Platten Experiment sind folglich ab dem Zeitpunkt, zu dem beim Tropfen-Experiment das exponentielle Einschnüren einsetzt, äquivalent. Bis dahin schnürt der Tropfen ausgehend von einer linearen Instabilität meist entsprechend eines Skalengesetzes, also potentiell ein. Zieht man die Platten nur soweit auseinander, als dass die Brücke nicht unmittelbar instabil wird und gibt dem System Zeit zum Relaxieren (rote Kreise) so kann das Tropfenexperiment sehr genau nachgebildet werden. Die anfänglichen Abweichungen können auf die unterschiedlichen Randbedingungen hängender Tropfen, aufliegender Tropfen sowie den damit verbundenen unterschiedlichen Einfluss der Schwerkraft zurückgeführt werden. Fährt man die Platten schneller auseinander, ohne dem System die Zeit zur Relaxation zu geben, kann der Bereich exponentiellen Einschnürens zu größeren Durchmessern der Flüssigkeitsbrücke hin erweitert werden.

### 3.3 Auswertung der Bilddaten und Wichtigkeit der Mikroskopobjektive

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zur kapillaren Instabilität müssen zur Gewinnung von Informationen die gewonnenen Bilddaten analysiert werden. Dazu konnte bis zuletzt in den meisten Fällen auf eine vorliegende, im Rahmen früherer Untersuchungen durch Prof. Christian Wagner entwickelte Software zurückgegriffen werden. Diese wurde erst im Hinblick auf die Analyse des Beginns der linearen Instabilität der Flüssigkeitsbrücken und der Auseinandersetzung mit der erreichbaren und in Abschnitt 7 diskutierten Superauflösung weiterentwickelt. Die Weiterentwicklung unter Nutzung der Kenntnis über die Beugung von Licht an Berandungen wurde jedoch aufgrund des erheblich größeren Rechenaufwandes nur für Analysen der Topologie der Oberfläche im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichtes genutzt. Für die Standarduntersuchungen war bis zuletzt die im folgenden beschriebene und in Abb.3.9 in Ihrer Anwendung gezeigte Software hinreichend und aufgrund ihrer Schnelligkeit und Effizienz präferiert.

In der Auswertung einer Bildserie werden dazu zunächst durchnummerierte Bildserien von *8bit* bitmap Dateien aus den Videoaufnahmen bereitgestellt. Dabei wurden Beleuchtung und Wahl der *8bit* aus den intern verfügbaren *10bit* der Kamera angepasst, um ein optimales Verhältnis von Signal und Rauschen sowie eine maximale Bildwiederholrate zu gewährleisten. Die den Bildpunkten zugeordneten Werte der Intensität variieren also zwischen 0 (schwarz) und 255 (weiß). Um nun die Kontur einer Flüssigkeitsoberfläche zu beschreiben, wird zunächst angenommen, dass diese in zumindest einer Richtung als Funktion beschreibbar ist, also eine eindeutige Zuordnung der Dicke in Abhängigkeit von der Position möglich ist. Kamera und Experiment werden dann entsprechend orientiert aufgebaut. Dies ist jedoch eine Einschränkung da jeweils nur eine Projektion der in der Regel axial symmetrischen Flüssigkeitskörper auf dem Chip abgebildet wird. Für niederviskose Flüssigkeiten kommt es bekanntermaßen kurz vor dem Abriss eines Tropfens zur Ausbildung einer Einbuchtung [8, 22], die nur im Schnitt oder einer schrägen Draufsicht erkennbar wäre. Allerdings kommt eine solche Anordnung aufgrund der begrenzten Tiefenschärfe der Objektive bei der von uns angestrebten Auflösung nicht in Frage. Die Bilder zeigen also, abgesehen von Einbuchtungen, ein einem Querschnitt entsprechendes Profil. Dessen Kontur wird nun in der Genauigkeit eines Pixels beschrieben. Dazu wird ein Schwellwert festgesetzt, oberhalb dessen man von der Helligkeit aufgrund der direkten Sichtbarkeit der Lichtquelle ausgeht also 255. Darunter wird von einer direkten Abschattung durch das untersuchte Objekt ausgegangen und der Wert für die Intensität auf 0 gesetzt. Eine entsprechend binarisierte Repräsentation des Bildes kann im Dialog ausgewählt und angezeigt werden. Ein Vergleich für das Startbild ist in Abb.3.9 oben links gezeigt. Um störende Effekte ausblenden zu können, kann vor der Auswertung ein Bild der Serie als Hintergrund bestimmt werden. Bezüglich diesem wird eine Differenz gebildet. Dabei muss der Übertrag bei der Subtraktion der Intensitäten geschickt interpretiert werden. In allen nicht übereinstimmenden Bereichen entstehen wieder Grauwerte. Für übereinstimmende Bereiche entstehen kleine positive Differenzen, die weiß gesetzt werden oder kleine negative Differenzen, die automatisch nahe weiß liegen. Wie oben links in Abb.3.9 erkennbar ist, wird damit das Bild etwas flau, die Kontur aber bereits fast die auch durch die Binarisierung erreichte. Die beschriebene Wirkung der Verwendung eines Hintergrundbildes (in der Mitte oben) ist im Vergleich zwischen dem Original (oben links) und dem mittig durchstrahlten Bereich (oben rechts) besonders gut erkennbar. Hier existiert ein Bereich zwischen der Abdunklung durch die Flüssigkeit und dem besonders hellen zentralen Lichtbündel, der dem Hintergrund entspricht. Dieser wird weiß gesetzt und sorgt in der Binarisierung für eine Verfälschung des mittleren Bereiches.

Die Verwendung eines Hintergrundbildes ist stets rein kosmetisch und, was den Erhalt der Bildinformation angeht, unerwünscht. Sie wurde so auch in allen gezeigten Messungen vermieden. Wesentlich wichtiger ist die vernünftige Wahl des Binarisierungswertes. Dieser sorgt bei Flüssigkeitsbrücken, deren Maße gross gegen die Lichtwellenlänge sind, und die somit einen konstanten relativen Intensitätsverlauf über die Kante hinweg haben, für einen konstanten Fehler in der Schätzung des Ortes der Kante. Dieser wirkt sich bei verringerten Skalen natürlich zunehmend störend aus. Empirisch wurden gewonnene Profile in Abhängigkeit des Binarisierungswertes mit Erwartungen hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung verglichen und für Systeme bekannten Verhaltens optimiert. Letztlich erwies sich die in den nicht binarisierten Bildern in Abb.3.9 erkennbare sparsame aber möglichst homogene Beleuchtung als optimal, da sonst die Dicke leicht unterschätzt wird. Streng genommen müsste aufgrund der Unabhängigkeit der Lage des Ortes eines Viertels der Intensität im Hintergrund am Ort der Kante von der Wellenlänge eine Abdunklung auf  $1/4$  des Niveaus des Hintergrundes als Schwellwert gewählt werden. Dies ist jedoch aufgrund der experimentellen Abweichungen von idealisierten Bedingungen, wie sie in Abschnitt 7.4 diskutiert sind nicht exakt umzusetzen. Ein konstanter Fehler beeinflusst hingegen die Potenz einer potentiell einschnürenden Flüssigkeitsbrücke und kann für ein bekanntes System zur Prüfung der experimentellen Bedingungen herangezogen werden. Die weitere Bestimmung des Profils ist naheliegend. Von links und von rechts werden zeilenweise annahmsweise die Sprünge in der Intensität von 255 auf 0 gesucht. Es werden nun für jedes Bild eine Liste der Abstände jeder Zeile in jeweils eine Datei, sowie in einer weiteren Datei die in jedem Bild minimalen Abstände zur weiteren Analyse gesichert. Sehr hilfreiche Features des bestehenden Software waren die Eingrenzung des Suchbereiches für den minimalen Durchmesser der Flüssigkeitsbrücke, die Stapelverarbeitung einer definierten Anzahl von Bildern sowie die Einblendung der momentanen Lage des als minimal erkannten Durchmessers als Feedback der getroffenen Einstellungen als rote Linie. Die Eingrenzung war sowohl bei Ausbildung mehrerer Einschnürungen im Blickfeld, wie auch sonstigen Reflexen oder Störungen eine große Erleichterung. Die gegen Ende der Arbeit getroffenen Verfeinerungen dieses Verfahrens sind ausführlich in Abschnitt 7.3 besprochen.

Die Notwendigkeit der Verwendung hochwertiger Mikroskop Objektive im Tropfenexperiment oder dem kapillaren Abriss zwischen zwei Platten wird in Abb.3.10 verdeutlicht. Gezeigt ist der gemessene Verlauf des Durchmessers der schmalsten Stelle der kapillaren Brücke während der kapillaren Instabilität einer Lösung von PEO. Unter Verwendung eines Zoom-Objektives geringen Öffnungswinkels (rote Kreise) zeigt sich, dass ausgehend von den  $2\text{mm}$  Durchmesser der Düse der Durchmesser der Flüssigkeitsbrücke bereits unterhalb von  $200\mu\text{m}$  falsch beurteilt wird. Er fällt dann scheinbar schnell ab in den Bereich unter einem Pixel, wobei die fortwährende Existenz der Flüssigkeitsbrücke offensichtlich ist. Sie ist durch die symbolische Angabe der Dicke entsprechend einem Pixel bis zum tatsächlichen Zeitpunkt des Abrisses angegeben. Auffallend ist die perfekte Übereinstimmung des Abrisszeitpunktes bei Verschiebung der Graphen zu den Mikroskop Objektiven (schwarze Dreiecke) auf gleiche Anfangsbedingungen. Eine weitere Veränderung des Profils konnte durch zu starke Beleuchtung erreicht werden. Es zeigte sich, dass bei gerade ausreichender Beleuchtung und minimaler Belichtungszeit das zuletzt einschnürende Profil der Wirklichkeit am besten entsprechen dürfte. Insbesondere bleibt die Kurve bis einschließlich der letzten Punkte einigermaßen glatt und in einem maximalen Bereich exponentiell abfallend, was gerade dem Verhalten grosser flexibler Moleküle in der Dehnungsströmung entspricht 2.32.

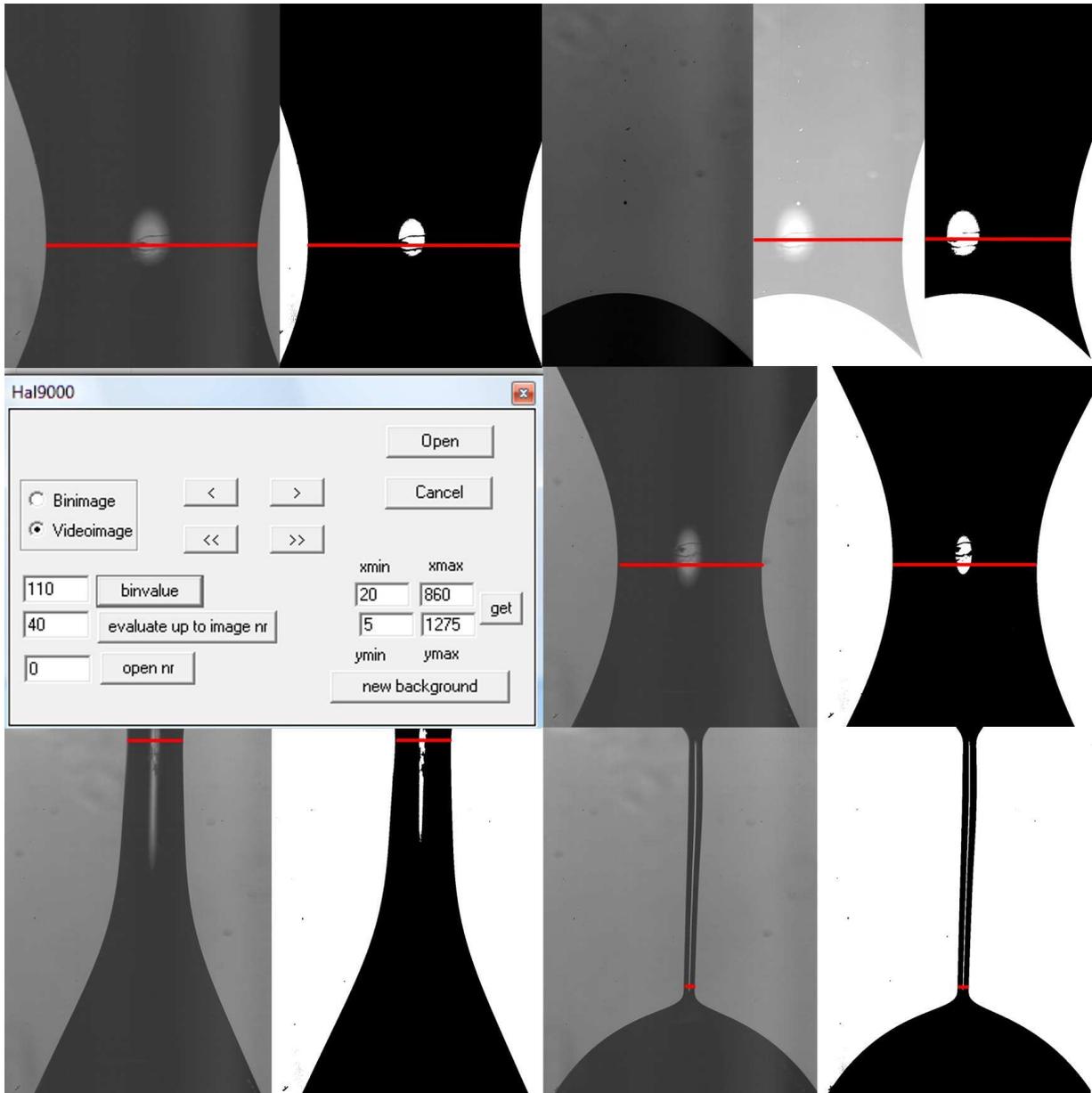


Abbildung 3.9: Ausschnitte aus Bildschirmaufnahmen bei der Auswertung der Bilddaten eines Brückenexperimentes einer Lösung von  $2kppm$  PEO in Xylol. Mittig links der Dialog zur Bedienung der durch Prof. Christian Wagner entwickelten Software. Jeweils Videobilder und binarisierte Bilder sind im Vergleich gezeigt. Die Verwendung eines Hintergrundbildes ist oben rechts erkennbar. Die eingeblendeten Roten Linien an der gefundenen Position des geringsten Durchmessers wurden aus Gründen der Erkennbarkeit nachgezeichnet. Weitere Details finden sich im Text.

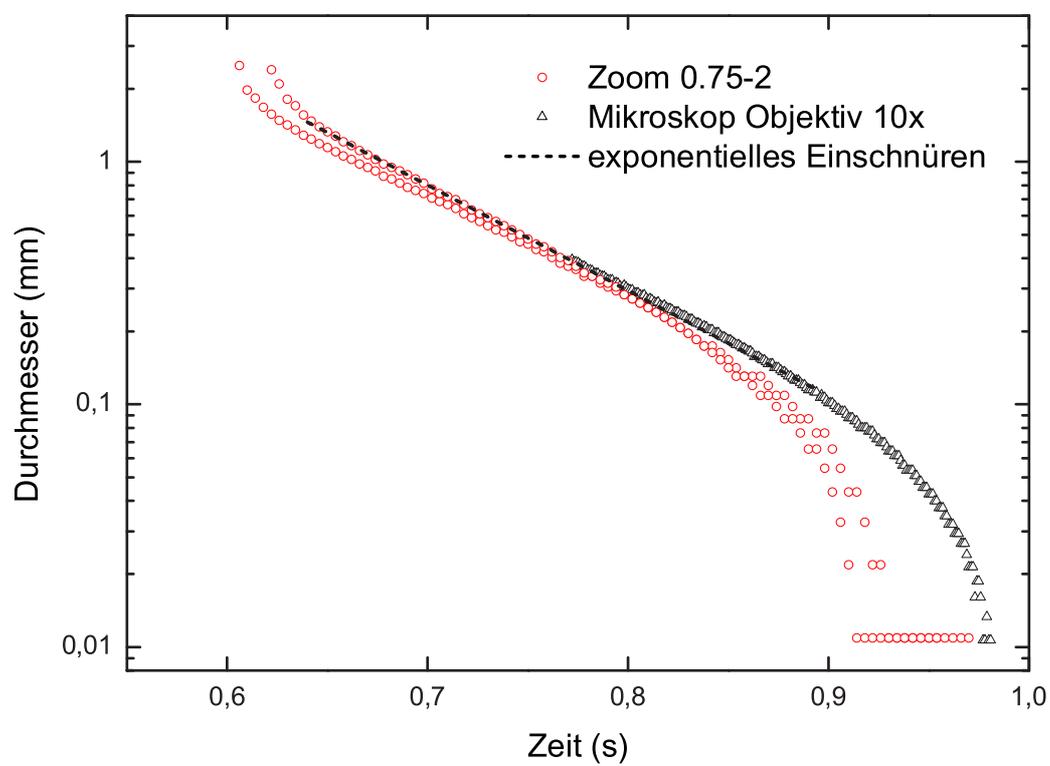


Abbildung 3.10: Vergleich der Ergebnisse im Tropfen-Experiment unter Verwendung von Zoom- (rote Graphen) und Mikroskop Objektiven (schwarze Graphen).

# Kapitel 4

## Doppelbrechungsmessungen an Xanthan

### 4.1 Überblick und Motivation zu den Doppelbrechungsmessungen an Xanthan

Bereits die Zugabe kleinster Mengen von Polymeren zu einfachen Flüssigkeiten ändert die Dynamik der kapillaren Instabilität dramatisch. Anstelle einer Singularität nach endlicher Zeit für den minimalen Durchmesser der kapillaren Brücke [31] wird ein annähernd zylindrisches Filament ausgebildet, dessen Einschnüren auf einer um Größenordnungen höheren Zeitskala abläuft [42, 10, 4, 100]. Trotz der technologischen Relevanz des Prozesses der Tropfenbildung komplexer Flüssigkeiten, welche vom Druck von DNS-Chips in der Mikroreaktionstechnik bis zur Lebensmitteltechnik reicht, ist nur wenig über die zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen bekannt. Abgesehen von der Vielschichtigkeit des Problems und dem Fehlen einer universellen Zustandsgleichung zur Beschreibung komplexer Flüssigkeiten, gibt es wenig mikroskopische Untersuchungen zur molekularen Konformation in derartigen Strömungen. Die durchgeführten Experimente unter Bestimmung der Doppelbrechung sollen einen Beitrag zum Verständnis des Zusammenhanges von Strömung und molekularer Konformation liefern. Nach einer Vorstellung der physikalischen Grundlagen, werden die experimentellen Aufbauten erläutert.

### 4.2 Grundlagen

#### 4.2.1 Theoretische Grundlagen der Methode

Die Bestimmung der Orientierungsordnung unter Nutzung der optischen Anisotropie ist detailliert dargestellt in [103] und [63]. Im Gegensatz zu Rotor-synchronisierbaren Experimenten an Festkörpern mittels NMR [56] ist der Doppelbrechung nur ein Moment der Orientierungsverteilungsfunktion der Molekülsegmente zugänglich. Dabei weist das Ensemble der Polymere transverse Isotropie bezüglich eines Direktors mit  $\vartheta = 0$  auf. Damit ist also die Anzahl  $w(\vartheta, \phi) \sin \theta d\vartheta d\phi$  der Direktoren in ein Raumwinkelsegment unabhängig von  $\phi$  und  $w(\vartheta, \phi) = w'(\vartheta)/2\pi$ . Natürlich gilt dabei

$$1 = \int_0^\pi w'(\vartheta) \sin(\vartheta) d(\vartheta). \quad (4.1)$$

Auf diesem Intervall bilden die Legendre-Polynome  $P_l(\cos \vartheta)$  einen vollständigen Satz orthogonaler Funktionen mit

$$\int_0^\pi P_l P_k \sin(\vartheta) d\vartheta = \frac{2}{2l+1} \delta_{lk}. \quad (4.2)$$

Also ist jedes  $w'(\vartheta)$  darstellbar als

$$w'(\vartheta) = \sum_0^\infty \frac{2l+1}{2} S_l P_l(\cos \vartheta) \quad (4.3)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten

$$S_l = \int_0^\pi P_l(\cos \vartheta) w'(\vartheta) \sin(\vartheta) d(\vartheta) = \langle P_l \rangle. \quad (4.4)$$

Da Anordnungen eines Moleküls bezüglich des Direktors nur bis auf eine Drehung um  $\pi$  unterscheidbar sind, ist  $w'(\vartheta) = w'(\pi - \vartheta)$ . Damit ist neben  $S_0 = 1$  stets  $\langle \cos \vartheta \rangle = 0$  also auch der erste Entwicklungskoeffizient gleich Null. Der wesentlichste Beitrag ist folglich gegeben im zweiten Entwicklungskoeffizienten

$$S_2 = \left\langle \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{2} \right\rangle. \quad (4.5)$$

Im Folgenden soll nun die Proportionalität zwischen  $S_2$  und der Doppelbrechung erläutert werden. Dazu werden zunächst zwei Koordinatensysteme benötigt. Die z-Achse zeige in Richtung des Direktors, die z'-Achse in Richtung des Molekülsegmentes. Damit ist der Polarisierbarkeitstensor  $\underline{\underline{\beta'}}$  diagonal mit den Hauptwerten  $(\beta_\perp, \beta_\perp, \beta_\perp + \Delta\beta)$ . Es existiert eine Rotation  $\underline{\underline{\Omega}}$  mit  $\underline{\underline{\beta}} = \underline{\underline{\Omega}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\beta'}} \cdot \underline{\underline{\Omega}}$ . Hierin werden die Labor- und Direktor-festen Hauptwerte in Abhängigkeit der Winkel  $\theta_{i',j}$  ermittelt. Es ist

$$\begin{aligned} \beta_{xx} &= \sum_l \Omega_{xl}^{-1} \beta'_{ll} \Omega_{lx} \\ &= \beta_\perp \cos^2 \theta_{x',x} + \beta_\perp \cos^2 \theta_{y',x} + (\beta_\perp + \Delta\beta) \cos^2 \theta_{z',x} \\ &= \beta_\perp + \Delta\beta \cos^2 \theta_{z',x}. \end{aligned}$$

Analog ergeben sich

$$\beta_{yy} = \beta_\perp + \Delta\beta \cos^2 \theta_{z',y}$$

und

$$\beta_{zz} = \beta_\perp + \Delta\beta \cos^2 \theta_{z',z}.$$

Eine Mittelung über die Orientierungsverteilung der Moleküle ergibt

$$\langle \beta_{xx} \rangle = \langle \beta_{yy} \rangle = \beta_\perp + \Delta\beta \cos^2 \theta_{z',x} \quad (4.6)$$

und

$$\langle \beta_{zz} \rangle = \langle \beta_{yy} \rangle = \beta_\perp + \Delta\beta \cos^2 \theta_{z',z}. \quad (4.7)$$

da bezüglich einer kartesischen Basis  $\cos^2 \theta_{z',x} + \cos^2 \theta_{z',y} + \cos^2 \theta_{z',z} = 1$  und damit auch  $2 \langle \cos^2 \theta_{z',x} \rangle = 1 - \langle \cos^2 \theta_{z',z} \rangle$  gilt, folgt

$$\langle \beta_{zz} \rangle - \langle \beta_{xx} \rangle = \Delta\beta \cdot \frac{3 \langle \cos^2 \theta_{z',z} \rangle - 1}{2} = \Delta\beta \cdot S_2. \quad (4.8)$$

Die Beziehung zwischen der Polarisierbarkeit und der Dielektrizität und damit letztlich der Doppelbrechung stellt die Clausius-Mosotti Beziehung her. Sie liefert mit  $\rho$  als Anzahldichte der Moleküle sowie  $\bar{\epsilon} = (2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel})/3$  zunächst

$$\epsilon_{\parallel} - 1 = \frac{\epsilon_{\parallel} + 2}{3\epsilon_0} \rho \langle \beta_{zz} \rangle \approx \frac{\bar{\epsilon} + 2}{3\epsilon_0} \rho \langle \beta_{zz} \rangle$$

und

$$\epsilon_{\perp} - 1 \approx \frac{\bar{\epsilon} + 2}{3\epsilon_0} \rho \langle \beta_{xx} \rangle.$$

Die Anisotropie der Dielektrizität ist folglich

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon &= \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \\ &= \frac{\bar{\epsilon} + 2}{3\epsilon_0} \rho \Delta\beta S_2. \end{aligned}$$

Mit der Abschätzung  $\Delta\epsilon = \Delta(n^2) \approx 2\bar{n}\Delta n$  folgt letztlich

$$\Delta n \approx \frac{\bar{n}^2 + 2}{\bar{n}6\epsilon_0} \rho \Delta\beta S_2 = \Delta n_{max} \cdot S_2. \quad (4.9)$$

## 4.2.2 Experimentelle Umsetzung der Methode

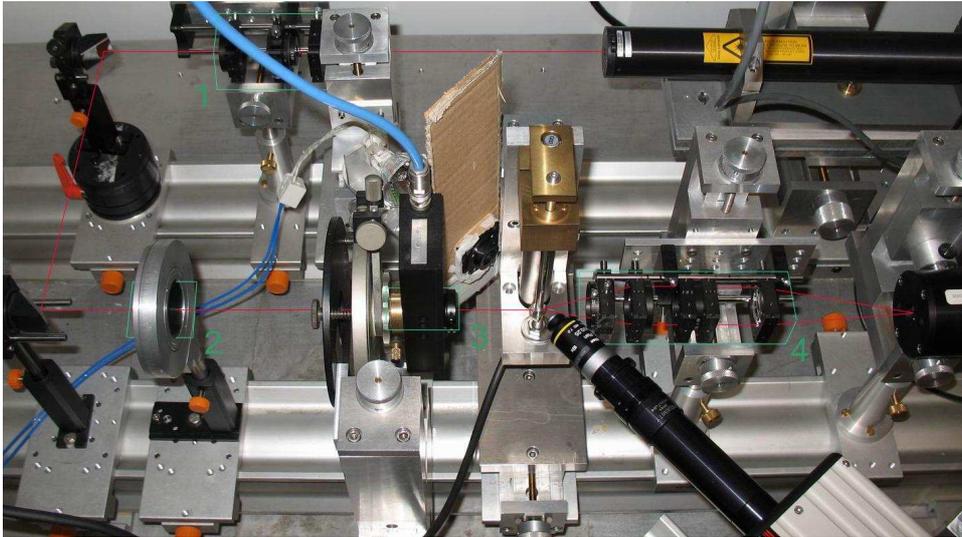


Abbildung 4.1: Setup der Doppelbrechungsmessung nach dem Schema aus Abb. 4.2.

Spektroskopie unter Verwendung polarisierten Lichtes liefert an einem Photodioden-Detektor allgemein ein Signal der Form

$$I(t) = I_0[1 + I_1 \sin \delta(t) + I_2 \cos \delta(t)], \quad (4.10)$$

wobei Gleichwert und die komplexwertige Amplitude des Signals erfasst werden. Die zeitabhängige Retardierung durch einen Photoelastischen Modulator ist im Allgemeinen von der Wellenlänge abhängig. Die Amplitude der Modulation  $\delta_{PEM}(t) = A \sin(\omega t)$  wird für die verwendete Wellenlänge derart gewählt, dass  $J_0(A) = 0$ . Man justiert also auf einen Wert nahe bei  $A \approx 0.765\pi \approx 137.8^\circ$ , wo dies der Fall ist. Anlass hierfür ist das Messprinzip

für die Retardierung  $\delta(t)$ . Durch Reihenentwicklungen bezüglich der Modulationsfrequenz  $\omega$  in Besselfunktionen der Ordnung  $n$  für  $\sin(\delta t) = \sum_{i=0}^{\infty} 2J_{2i+1} \sin((2i+1)\omega t)$  und der für  $\cos(\delta t) = \sum_{i=0}^{\infty} 2J_{2i} \cos((2i)\omega t)$ , erkennt man durch Einsetzen in Gl.4.10, dass die wesentlichen Beiträge zur Intensität und damit auch die entsprechenden Fourier Komponenten der Spannung am Photodiodendetektor, abgesehen vom Gleichwert, von  $\omega$  und  $2\omega$  abhängen. Der Vergleich dieser Entwicklung mit Ausdrücken, die sich für eine Beschreibung des Transfers von Licht durch eine Anordnung von Polarisierungszustands-Generator (*PSG*) aus Polarisator und Photoelastischem Modulator (PEM), einer Probe linearer Doppelbrechung und einem Polarisationszustands-Analysator (*PSA*) ergeben, führt auf Ausdrücke für Amplitude und Phase der Retardierung der Probe in Abhängigkeit von den Fourierkomponenten der Spannung an der Photodiode [40]. Stellt man in einer Anordnung gekreuzter Polarisatoren den Photoelastischen Modulator so ein, dass bei verschwindender Doppelbrechung auch  $U_{\omega}$  verschwindet, ergibt sich die Retardierung einer ebenfalls zwischen Polarisator und Analysator eingebrachten Probe aus den beiden an den Lock-In Verstärkern gemessenen Spannungen der ersten beiden Fourier Komponenten zu

$$\delta \approx (0.831661 U_{\omega} / U_{2\omega}). \quad (4.11)$$

Die Doppelbrechung  $b$  ist dann für eine linear doppelbrechende und homogen orientierte Probe der Dicke  $h(t)$  und eine Wellenlänge des zur Messung der Retardierung dienenden Lasers  $\lambda$  etwa

$$b_{sample} \approx \delta \lambda / (2\pi h(t)). \quad (4.12)$$

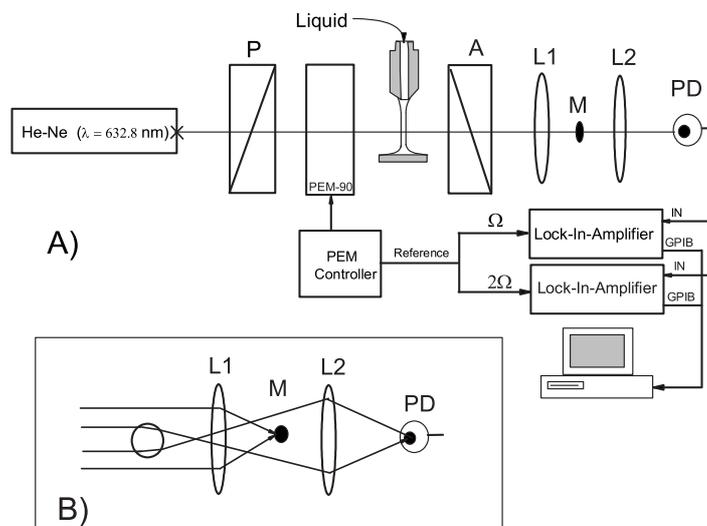


Abbildung 4.2: Schema der Doppelbrechungsmessung in der Anordnung Polarisator, Photoelastischer Modulator (PEM), Analysator. Detaillierte Beschreibung im Text.

Frühere experimentelle Untersuchungen zum Tropfenabriss komplexer Flüssigkeiten waren zu meist auf die Analyse makroskopischer Größen beschränkt, wie die Bestimmung der Form der einschnürenden kapillaren Brücke. Mittels dieser können Vergleiche zu Vorhersagen zum kapillaren Abriss aufgrund von phänomenologischen Polymer-Modellen wie beispielsweise dem Oldryd-B Modell oder kinetischen Theorien wie FENE-P [65] getroffen werden. Für eine wirkliche Evaluierung mikroskopischer Modelle ist es wünschenswerter, auch die Dynamik der Moleküle auf molekularer Ebene oder bestimmende molekulare Eigenschaften direkter zu messen. Die Messung der Doppelbrechung ist ein typische Methode derartiger Untersuchungen

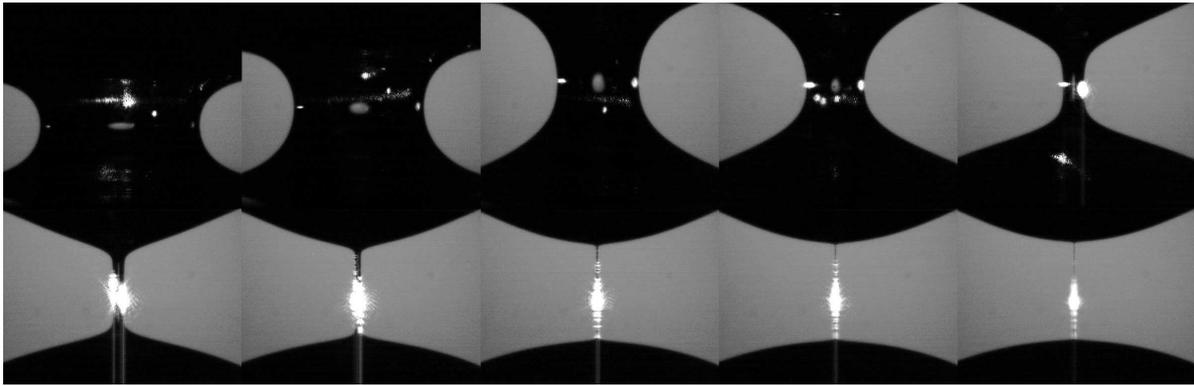


Abbildung 4.3: Aufnahmen beim kapillaren Abriss einer 0.2wt% Xanthane Lösung ( $\eta_{\text{soln}} = 60 \text{ mPa s}$ ) aufgenommen alle 0.1s. Zur Beurteilung des Strahlverlaufs wurde der sonst verwendete Filter entfernt.

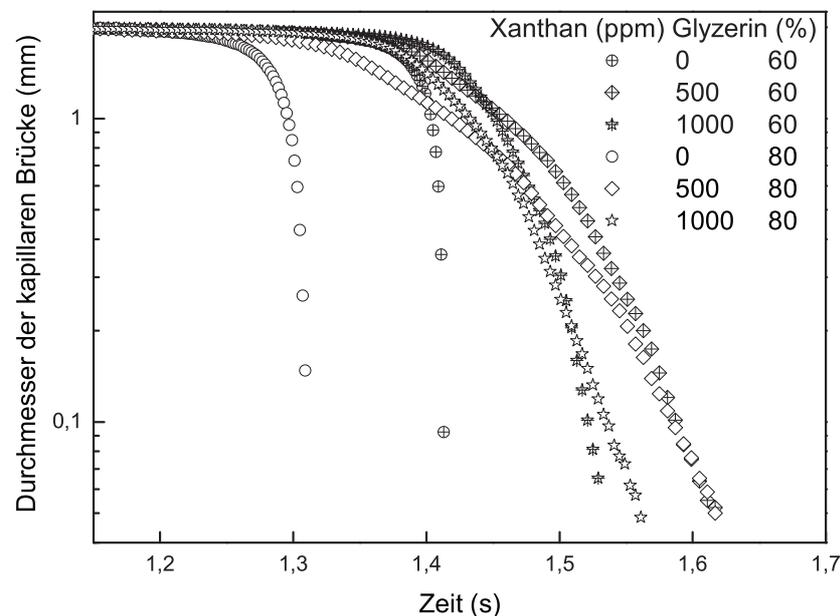


Abbildung 4.4: Tropfenabriss verschiedener Konzentrationen von Xanthan in Wasser/Glyzerin aus einer 2mm Düse.

[40]. Wir nutzen einen Hochgeschwindigkeits-Messplatz, der Messungen im Millisekundenbereich ermöglicht, um gleichzeitig sowohl die mikroskopische Konformation der Moleküle wie auch den makroskopischen Fluss im Verlaufe der kapillaren Instabilität simultan zu verfolgen.

### 4.3 Besprechung durchgeführter Experimente

Das in den Doppelbrechungsmessungen verwendete Polymer, Xanthan (Sigma-Aldrich), wurde aufgrund seiner hohen optischen Anisotropie ausgewählt. Das Molekül ist relativ steif und die Bildung eines elastischen Filaments ist in allein wässrigen Lösungen kaum zu beobachten [4]. Besser hingegen eignen sich Experimente unter Verwendung viskoserer Lösungsmittel [100]. Wir versuchten ebenfalls, die Doppelbrechung für die kapillare Instabilität von Lösungen flexiblerer Polymere zu messen wie PEO (polyethylenoxide) oder PAA (polyacrylamide-co-acrylic acid). Jedoch waren bei den verwendeten Intensitäten die Signale zu gering, um eine

quantitative Analyse zu ermöglichen. Das Molekulargewicht des von uns verwendeten Polymers wird vom Hersteller grob mit " $m = 2 \times 10^6$  amu oder mehr" angegeben. Wässrige Lösungen von Xanthan weisen eine ausgeprägte Scherverdünnung auf. Es ist biologisch verdaulich und wird aus beiden Gründen verbreitet in der Lebensmittel-, der pharmazeutischen, der Öl und der kosmetischen Industrie verwendet. Die typischerweise in einer Lösung von Xanthan vorliegende Sekundärstruktur ist eine steife Helix mit einer Persistenzlänge von  $\ell_p \sim 120\text{nm}$ . Diese Konformation erfährt einen Übergang zu einem ungeordneten Knäuel bei einer Temperatur von etwas mehr als  $50^\circ\text{C}$  [58, 54].

Unsere Proben enthielten Gewichtskonzentrationen  $c_p$  im halb-verdünnten bis konzentrierten Bereich  $0.025\text{wt}\% < c_p < 0.2\text{wt}\%$ . Als Lösungsmittel diente zumeist 80/20wt% Glycerin-Wasser mit einer Viskosität von  $\eta_{\text{solv}} = 60\text{mPa}\cdot\text{s}$ . Wir nutzten darüber hinaus verschiedene Glycerin/Wasser Gewichtsverhältnisse mit entsprechenden Scherviskositäten bis hinab zu  $\eta_{\text{solv}} = 2\text{mPa}\cdot\text{s}$ , um durch Anpassung der dehnungsrheologischen Daten eine genauere Charakterisierung des Molekulargewichtes zu ermöglichen. Die Konzentrationen der Polymere wurden passend gewählt, um einerseits eine genügend große Retardierung zu realisieren, andererseits jedoch wesentlich unterhalb von Konzentrationen, für die im Gleichgewicht eine spontane lyotropische Ordnung erwartet wird ( $c_p > 0.5\text{wt}\%$ ) [58]. Es wurden ferner rheologische Standardmessungen in Kegel-Platte Geometrien durchgeführt (Haake Mars, Thermo Electron, Germany), um das scherverdünnende Verhalten unserer Proben zu charakterisieren (Abb. 3.3). In den Experimenten war dabei entweder die Scherrate oder die Scherspannung vorgegeben. Verwendung fanden Kegel-Platte Geometrien von beispielsweise  $0.5^\circ$  Konuswinkel und einem Durchmesser von  $60\text{mm}$ . In Abhängigkeit von auftretenden experimentellen Schwankungen ist jeweils ein Mittel aus 6 bis 10 Messungen gezeigt. Die auftretende ausgeprägte Scherverdünnung ist zu erwarten, da sich die relativ steifen Moleküle in der Strömung ausrichten und im stationären Zustand zu einer, der Konzentration proportionalen jedoch nur unwesentlichen Erhöhung der Scherviskosität über den Wert des Lösungsmittels führen. Die Daten wurden mittels des Carreau Modelles angepasst [105] und die Resultate sind in vernünftiger Übereinstimmung mit Ref. [67], wenn man die bei uns erhöhten Lösungsmittel-Viskositäten in Betracht zieht. Die charakteristischen Relaxationszeiten aus den Approximationen reichen dabei von etwa  $10\text{s}$  für  $0.5\text{wt}\%$  und  $20\text{s}$  für  $0.1\text{wt}\%$  bis zu etwa  $50\text{s}$  für die  $0.2\text{wt}\%$  Lösung. Diese Zeitskalen sind Ausdruck und Maß der sogenannten Rotations-Diffusion als dem Prozess der Relaxation des Direktors des Feldes der Orientierung der molekularen Achsen. Sie sind zu vergleichen mit den Dehnungsraten unserer Experimente zur kapillaren Instabilität.

Für die spätere Diskussion der Dehnungsviskosität-Messungen sei speziell darauf hingewiesen, dass Proben mit  $0.1\text{wt}\%$  Polymer jedoch unterschiedlichen Lösungsmittelviskositäten sehr ähnliche Nullscherviskositäten zeigen und die Unterschiede erst bei größeren Scherraten offensichtlich zutage treten. Die Oberflächenspannungen  $\sigma$  unserer Proben wurden mittels der Methode hängender Tropfen bestimmt. Im Rahmen der experimentellen Auflösung von  $\pm 5\%$  waren keine signifikanten Differenzen zu tabellierten Werten für Glycerin-Wasser Mischungen festzustellen.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 4.2A skizziert. Die Polymerlösungen wurden mittels einer kommerziellen Spritzenpumpe quasistatisch durch eine Düse von beispielsweise  $d = 2\text{mm}$  Durchmesser gedrückt. In einem Abstand von etwa  $D = 7\text{cm}$  unterhalb der Düse ist eine Platte angebracht, um den Einfluss der Gravitation zu minimieren. Die Ausbildung des nachgezogenen zylindrischen Filaments wird, vom Zeitpunkt des Auftreffens des Tropfens auf der Bodenplatte unabhängig, kaum beeinflusst. Dennoch wird diese Bodenplatte verwendet, da der Aufschlag transversale elastische Anregungen auf dem Filament erzeugt, die es im zeitlich interessanten Bereich unter Umständen mehrfach aus dem Bereich der Tiefenschärfe heraus schlingern lassen. Gleichzeitig kann das Filament darüber hinaus durch eine hermetische Bau-

weise der Probenkammer temperiert und vor Luftbewegungen geschützt werden. Sämtliche besprochenen Doppelbrechungsmessungen wurden bei Raumtemperatur ( $25^{\circ}\text{C}$ ) ausgeführt. Die Retardierung  $\delta$  wurde mittels eines optischen Aufbaus gemessen, bestehend aus einem  $18\text{mW}$  HeNe Laser (JDS Uniphase), einem Polarisator P, einem Photoelastischen Modulator PEM (Hinds Instruments), der Probenflüssigkeit, einem Analysator A, einem Linsensystem L1 und L2 und einer Fotodiode PD, deren Signal von zwei Lock-In Verstärkern (Stanford Research) aufgezeichnet wird. Der Polarisator ist bezüglich seiner Hauptachse um einen Winkel von  $45^{\circ}$  relativ zum PEM gedreht, um die Aufnahme der Retardierung mithilfe der Lock-In Verstärker zu ermöglichen. Das Linsensystem (Abb. 4.2B) vor dem Detektor verhindert die Aufnahme von Lichtanteilen, die das Filament nicht durchquert haben (4.3), indem die der optischen Achse parallelen Strahlungsanteile mittels einer Maske M im detektorseitigen Brennpunkt von L1 absorbiert werden. Die Linse L2 bildet das durch das Filament getretene Licht auf die Fotodiode ab [104]. Um die Doppelbrechung  $\Delta n = \delta\lambda/(2\pi h(t))$  (mit  $\lambda = 633\text{nm}$  als der Wellenlänge des He-Ne LASERs) aus der Retardierung zu berechnen, muss die zeitlich zugehörige Dicke  $h(t)$  des Filaments bekannt sein. Der Prozess des Einschnürens des Filaments wurde dabei entsprechend der maximalen zeitlichen Auflösung der Lock-In Verstärker mit 500 Bildern pro Sekunde aufgezeichnet. Zur Verwendung kam dabei eine Hochgeschwindigkeits CCD-Kamera (encore mac PCI 1000S), angeordnet unter einem annähernd rechten Winkel zur optischen Achse mit einem Zoom Objektiv. Bilddatenerfassung und Retardierungsmessung wurden synchron getriggert. Aus Abb. 4.3 wird offensichtlich, dass es aus geometrischen Gründen nicht möglich ist, die Doppelbrechung zu messen, bevor der Tropfen das Blickfeld komplett passiert hat beziehungsweise die Flüssigkeitsbrücke eine im Bereich des Messlichtes annähernd zylindrische Gestalt angenommen hat, respektive die Phase des exponentiellen Einschnürens begonnen hat. Dies bestimmt also den zeitlichen Beginn der angegebenen Daten. Im zeitlichen Verlauf des Experimentes können angesichts des typischen Verlaufes des minimalen Durchmessers der Flüssigkeitsbrücke  $h(t)$  einer Polymer Lösung verschiedene Phasen unterschieden werden. Zunächst folgt dieser einem exponentiellen Gesetz, welches gut durch die Rayleigh Instabilität einer Newtonschen Flüssigkeit zu beschreiben ist [93, 110]. Dann erfolgt für newtonsche Flüssigkeiten meist ein Übergang zu selbstähnlichem Verhalten [30] bis schließlich der Einfluss der enthaltenen Moleküle den Fluss abrupt unterbricht. Es wird ein Filament gebildet, welches sich in der Folge relativ langsam und ebenfalls wieder exponentiell verjüngt [33]. Wenn letztlich die Polymere eine im Mittel stationäre Streckung erreichen, folgt der Einschnürvorgang linearen Gesetzen [6, 94].

Abb. 4.5 zeigt die aus den Videoaufnahmen extrahierte Filament Dicke  $h(t)$ , beginnend zum Zeitpunkt der Bildung des Filaments. Viskosere Lösungsmittel oder höhere Polymer Konzentrationen führen zu einer Verlangsamung der Dynamik um mehr als eine Größenordnung. Allerdings zeigen alle Experimente zunächst das gleiche exponentielle Einschnüerverhalten gefolgt von linearem Verhalten. Die Daten können so approximiert werden durch den Ausdruck

$$h(t) = h_0 \exp(-t/\tau) - bt + y_0. \quad (4.13)$$

Die Bildung des zylindrischen Filaments tritt aufgrund des hohen Widerstandes der Polymere gegenüber einer Dehnungsströmung auf und lässt sich quantifizieren in der Dehnungviskosität  $\eta_e$ . Der in Gleichung 4.13 angegebene Ausdruck eignet sich gleichsam zur Beschreibung verschiedener dehnungsrheologischer Messanordnungen [6]). Die damit verbundene physikalische Aussage ist, dass sich die Polymere im Fluss entknäulen und die Dynamik durch den damit verbundenen elastischen Effekt bestimmt wird. Bei Erreichen eines stationären Zustandes der Streckung erfolgt dann ein Übergang zu einer linearen Dynamik ähnlich der linearen Einschnürdynamik kurz vor dem Abriss Newtonscher Flüssigkeiten [93]. Aus  $h(t)$  lassen sich die zugehörigen Dehnraten  $\dot{\epsilon} = \partial_t h(t)/h(t)$  berechnen. Diese sind dann in Beziehung zu setzen zu

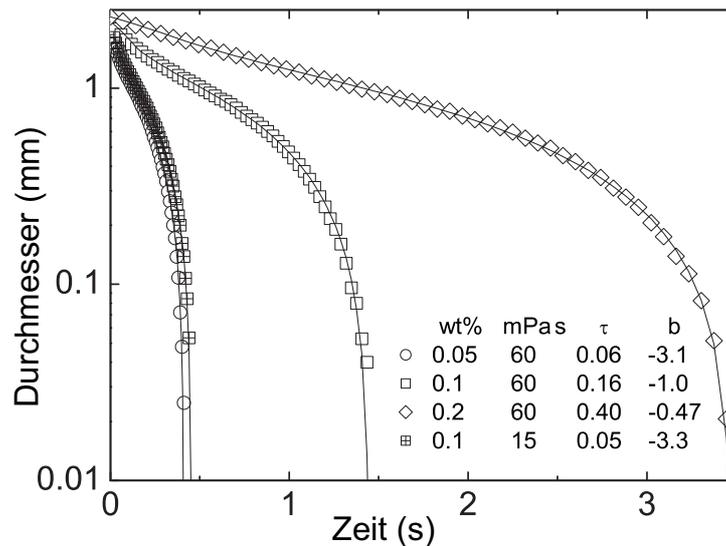


Abbildung 4.5: Filament Durchmesser  $h(t)$  für verschiedene Polymer Konzentrationen und Lösungsmittel Viskositäten. Die Parameter beziehen sich auf Gleichung 4.13. Nicht alle Datenpunkte sind gezeigt.

charakteristischen Relaxationszeiten. Die Zeitskala der mikroskopischen Rotationsdiffusion der Polymere wurde in rheologischen Standarduntersuchungen auf mindestens  $\lambda > 10s$  geschätzt. Damit ist in unseren hier präsentierten Experimenten die Weissenberg-Zahl  $Wi = \lambda \dot{\epsilon} > 100$  relativ groß. Dies bedeutet, dass die Polymere in der Strömung des kapillaren Abrisses kein den Skalen der Brownschen Bewegung vergleichbares Kraftfeld verspüren, sondern von der gewaltigen Strömung sehr einheitlich orientiert und gestreckt werden. Im gezeigten Fall ist die Weissenberg-Zahl also für den Bereich exponentiellen Einschnürens konstant, um dann mit dem Einsetzen des linearen Einschnürens zu divergieren.

Die  $h(t)$  Daten können darüber hinaus genutzt werden, um die scheinbare Dehnungviskosität aus der Spannungsbilanz von kapillarer, elastischer und der Oberflächenspannung zu berechnen [10, 4, 6]:

$$\eta_e(t) = \frac{2\sigma}{\dot{\epsilon}h(t)}. \quad (4.14)$$

Dieser Ausdruck ist dahingehend eine Vereinfachung, dass sowohl der Einfluss der Schwerkraft, als auch nichtlineare Elastizität vernachlässigt werden. Dennoch ist er gebräuchlich, um in kapillaren Abrissexperimenten die Dehnungviskosität zu bestimmen. Eine weitere übliche Größe, die die Dehnungs- und damit unter Kenntnis der Übertragungsfunktion auch die Spannungsvorgeschichte der Polymere repräsentiert, ist der so genannte Henky-strain. Er ist gegeben durch die zeitlich integrierte Dehnrateso die integrale Dehnung  $\zeta = \int \dot{\epsilon} dt$ . Eine Auftragung der experimentellen Daten im Sinne der Dehnungviskosität in Abb. 4.6 zeigt zunächst einen exponentiellen Anstieg gefolgt von einem stationären Wert für Dehnungen  $\zeta \geq 1.5$ . Das Auftreten eines derart geringen Plateauwertes für die scheinbare Dehnungviskosität im Vergleich zu früheren Arbeiten [4, 6, 111] ist eine Konsequenz der hohen Steifigkeit der Xanthan Moleküle und der Dehnungsvorgeschichte bis zur Ausbildung des Filaments. Diese findet ebenfalls Ausdruck in der erhöhten Dehnungviskosität bei  $\zeta = 0$ . Falls das Filament aus der thermodynamischen Gleichgewichtskonfiguration der Polymere heraus gebildet würde, wäre ein Anstieg der Dehnungviskosität vom sogenannten Trouton Verhältnis  $\eta_e/\eta_s = 3$  gegenüber dem Newtonschen Verhalten zu erwarten. Wenn  $\eta_e$  den Plateauwert erreicht, wird die Einschnürdynamik linear und die Dehnrateso divergiert, verdeutlichend, dass  $\eta_e$  von der Dehnrateso unabhängig wird. Dies sagen Modelle fester Stäbchen oder elastische Modelle oberhalb  $Wi \gg 1$  auch

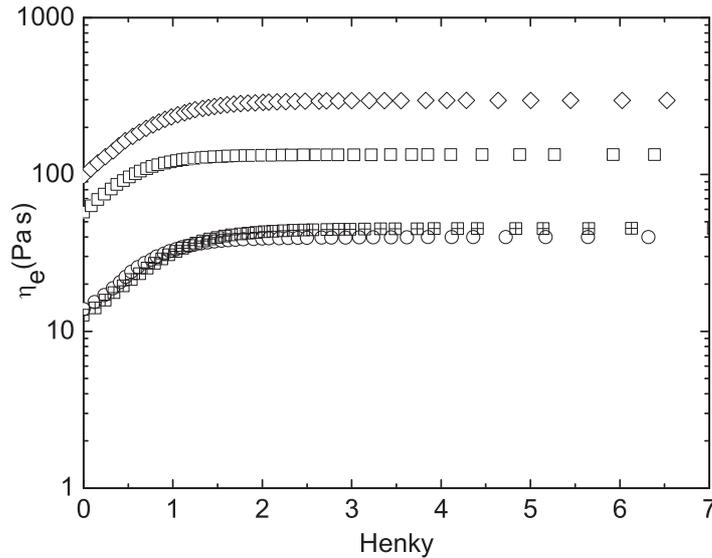


Abbildung 4.6: Die scheinbare Dehnungviskosität für den gleichen Datensatz wie in Abb. 4.5

voraus [14]. Die bestimmten scheinbaren Dehnungviskositäten sind in vernünftiger Übereinstimmung mit Daten aus Stagnationspunkt Strömungen mittels gegenüber liegender Düsen [39], dem Ziehen von Fasern [57] oder Werten, welche in Kontraktionsströmungen bestimmt wurden [75].

Für unsere Untersuchungen zur Doppelbrechung benötigten wir Abschätzungen des Molekulargewichtes unserer Proben und nutzten dabei Batchelors Formel [9] für die Dehnungviskosität konzentrierter starrer Stäbe, um unsere Daten zu approximieren. Fluoreszenz Mikroskopie Studien an DNS zeigen, dass die stationäre Streckung der Moleküle für Hencky-Dehnungen  $\zeta \geq 1.5$  auf eine hydrodynamische Länge  $\ell$  erfolgt, die mehr als 80% der Konturlänge entspricht [99]. Die relative Steifigkeit der Xanthan Moleküle sollte die gleichsame Behandlung als feste Stäbchen rechtfertigen. Um einen signifikanten Fit zur Bestimmung der Parameter Molekulargewicht  $m$  und Polymerlänge  $\ell$  zu ermöglichen, wurden sowohl die Konzentration der Polymere als auch die Lösungsmittelviskosität variiert. Wie zu erwarten ist, fanden wir stets eine Proportionalität zwischen der Dehnungviskosität und der Lösungsmittelviskosität (siehe Abb. 4.6). Die Anpassung mittels Batchelors Formel für konzentrierte Lösungen steifer Stäbchen erfolgte für die unabhängigen Variationen von Lösungsmittelviskosität und Polymerkonzentration gemäß folgendem Ausdruck [9] (Abb. 4.7)

$$\eta_e = 3\eta_{solv} + \frac{\frac{2}{3}\eta_{solv}\Phi(\ell/d)^2}{\ln(2\ell/d) - \ln(1 + 2\sqrt{\Phi/\pi}\ell/d) - 1.5} \quad (4.15)$$

$\Phi$  ist dabei der Volumenanteil. Für den Stäbchendurchmesser des Polymers übernahmen wir den Literaturwert von  $d = 2nm$ . Die Approximation ergibt  $\ell = 4.5\mu m$  und  $m = 2.5 Mamu$ . Das damit gegebene Verhältnis von Molekulargewicht und -länge ist in sehr guter Übereinstimmung mit beispielsweise den Resultaten aus Untersuchungen in der Kontraktionsströmung durch [75], weicht jedoch um einen Faktor zwei von aus der Lichtstreuung ermittelten Werten ab [39]. Die Anzahl an Kuhnsegmenten  $n_k = \frac{1}{2}\ell/\ell_p$  unserer Proben ist etwa 40, ein zehnmal kleinerer Wert als der von  $\lambda$ -DNS, für welche in früheren Studien kein stationärer Wert der Dehnungviskosität gefunden werden konnte [111].

Die Grundlagen zur rheometrischen Nutzung der Doppelbrechung, die wir für die Untersuchung der mikroskopischen Konformation von Makromolekülen nutzen, sind ausführlich dargestellt in [40]. In unserer einachsigen Strömung mit dem Fluss parallel zur Schwerkraft, können wir

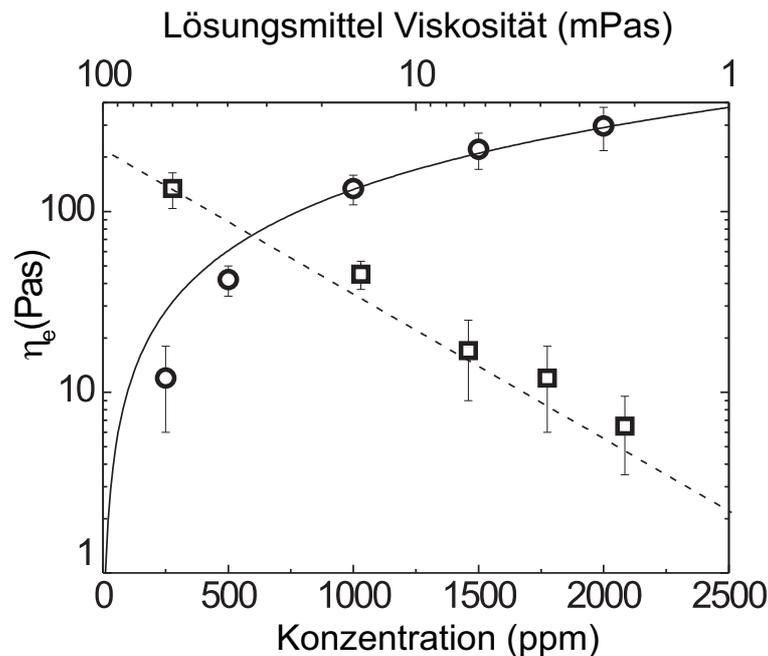


Abbildung 4.7: Die scheinbare Dehnungsviskosität für Xanthan in Abhängigkeit der Konzentration (Kreise) und der Lösungsmittelviskosität (Quadrate). Die durchgehende und die gestrichelte Linie zeigen Anpassungen gemäß Batchelors Formel für halbkonzentrierte starre Stäbchen.

transverse Isotropie für die Polarisierbarkeit und die Orientungsverteilung der Molekülsegmente annehmen. Damit wird das Doppelbrechungssignal  $\Delta N$  proportional zum Grad der Orientierung der Polymere sowie zu deren Konzentration

$$\Delta N = \frac{2\pi}{nm} \Delta\alpha_0 c_p \rho \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (4.16)$$

wobei  $n$  der mittlere Brechungsindex,  $\Delta\alpha_0$  die Anisotropie der Polarisierbarkeit pro Molekül einer komplett gestreckten Kette,  $\rho$  ( $g \cdot cm^3$ ) die Dichte des Lösungsmittels und  $\theta$  der Orientierungswinkel der Polymer Segmente bezüglich der Dehnungsrichtung sind. Unter Kenntnis des maximalen Doppelbrechungssignals  $\Delta N_{max}$  kann bei nahezu maximaler Dehnung und Ausrichtung der Moleküle die mittlere fraktionale Dehnung abgeschätzt werden zu  $x/\ell = \sqrt{(2\Delta N/\Delta N_{max} + 1)/3}$ , wobei auf der mikroskopischen Skala dabei natürlich noch immer eine Vielzahl unterschiedlicher Konformationen anzunehmen ist [99].

Die Vernachlässigung des Verbleibens unvollständig entfalteter Typen von Molekülkonfigurationen wie beispielsweise Hantel- oder Haarnadelform führt zu einer gewissen Überschätzung der fraktionalen Dehnung. Die Näherung verliert für eine Annäherung an den geknäulten Zustand ihre Berechtigung, wird jedoch mit wachsendem Grad der Orientierung genauer und ist für starke Streckung der Polymere eine gute Approximation.

Als Test der Zuverlässigkeit wurden zahlreiche Messungen bei den verschiedenen Konzentrationen durchgeführt und die bestimmte Doppelbrechung war dabei stets der Konzentration proportional (Abb. 4.8b). Der Vorteil der rheoptischen Methode der Doppelbrechungsmessung in der Strömung gegenüber der einfachen Dehnungsrheologie wird deutlich, wenn man die Daten der 0.05wt%igen Lösung mit  $\eta_{solvent} = 60 mPa \cdot s$  mit denen der Lösung mit 0.1wt% Polymer und einer Viskosität von  $\eta_{solvent} = 15 mPa \cdot s$  vergleicht. Beide Einschnürdynamiken zeigen einen praktisch identischen Fluss (Abb. 4.5). Jedoch ist die Doppelbrechung über die Möglichkeiten der Dehnungsrheologie hinaus in der Lage, den Konzentrationsunterschied zu erfassen. Dies zeigt, wie wichtig diese Messungen für die Beurteilung der mittleren Effekte der

Strömung auf die Moleküle im Sinne einer Prüfung von Vorhersagen kinetischer Modelle sind. Die Messungen der Doppelbrechung sind in unserem Aufbau allerdings auf Zeiten nach  $t_c$  begrenzt, wenn das Filament ausgebildet wird. Zuvor machen innere Reflexionen, eine veränderliche Höhe des Necks sowie die Krümmung der Oberfläche den Lichtweg zu undefiniert (Abb. 4.3). Der Startpunkt des Hencky strains ist davon nur wenig beeinflusst, dass der Großteil der Dehnung erst später akkumuliert wird. Dennoch zeigen unsere Daten, dass die Polymere zu Beginn der Messung bereits eine signifikante Dehnungsvorgeschichte haben. Unter der Annahme, dass die Polymere vollständig gestreckt sind, wenn für  $\zeta \geq 1.5$  keine elastischen Effekte mehr zu beobachten sind, lässt sich die maximale Doppelbrechung pro Polymerkonzentration bestimmen zu  $\Delta N_{max}/c_p = 8 \times 10^{-2} g^{-1} cm^3$ . Dieser Wert ist vergleichbar mit publizierten Werten vollständig gestreckter DNS  $\lambda$  DNS of  $\Delta N_{max}/c_p = 5.1 \times 10^{-2} g^{-1} cm^3$  [71], jedoch um eine Größenordnung kleiner als Werte für Xanthan, die im Scherfluss bestimmt wurden [113] oder Ergebnissen aus der Streckung und Doppelbrechungsmessung im elektrischen Feld [76].

Die experimentell bestimmte maximale Doppelbrechung der  $c_p \leq 0.1 wt\%$  Lösung ist nur um 30% größer als die zu  $\zeta = 0$ . Dies entspricht einer fraktionalen Dehnung von  $x/\ell = 0.9$  zu  $\zeta = 0$  und bedeutet, dass steife Polymer Moleküle wie Xanthan nahezu vollständig orientiert und gestreckt sind, wenn das Filament ausgebildet wird. Der weitere Entknäulungsprozess im Bereich  $0 < \zeta < 1.5$  geht einher mit einer elastischen, exponentiellen Filament Einschnürdynamik sowie einem monotonen Anstieg der Doppelbrechung.

Anstelle eines Fortbestehens des Plateauwertes ist jedoch gegen Ende der kapillaren Instabilität ein erneuter teilweise steiler Anstieg in der Doppelbrechung festzustellen (Abb. 4.8a). Dieser ist gut reproduzierbar und bereits bei Filamentdurchmessern festzustellen, die deutlich oberhalb der experimentell möglichen Auflösung liegen. Der Anstieg der Doppelbrechung geht einher mit einem Anstieg in der Dehnungsrate  $\dot{\epsilon}$  verbunden mit dem linearen Einschnüren des Filaments. Überraschenderweise wächst die Doppelbrechung gegen die Dehnung aufgetragen zwischen  $\zeta = 1.5$  und  $\zeta = 6$  mit konstantem Anstieg weiter an. Lediglich für Lösungen mit einer Polymerkonzentration von  $c_p \geq 0.15 wt\%$  war bereits für  $\zeta < 1.5$  ein steilerer Anstieg der Doppelbrechung zu beobachten, wahrscheinlich aufgrund des Verschlaufens der Polymere.

Da die Polymere im linearen Einschnürbereich eigentlich komplett entknäult sein sollten, müssen zusätzliche physikalische Effekte diskutiert werden. Die Polydispersität dürfte keinen entscheidenden Einfluss haben, da bei den gegebenen Weissenberg- Zahlen kleinere Moleküle sogar bei noch geringeren Dehnungen den stationären, orientierten Zustand erreichen sollten. Ein Überstreckungsübergang aufgrund der hohen Dehnrate sollte aufgrund den geänderten Richtungen der Bindungen im Molekül außer der Doppelbrechung auch die Dehnungsviskosität beeinflussen. Am wahrscheinlichsten scheint hier eine Erhöhung der Konzentration aufgrund von Ablauf oder Verdunstung des Lösungsmittels. Dieses Bild wird durch die Beobachtung gestützt, dass das Filament am Ende teilweise nicht einfach bricht, sondern noch für im Vergleich zur kapillaren Zeitskala sehr lange Zeit stabil bleibt. Es zeigen sich auch hier teilweise beads-on-a-string Phänomene [78] und die Vermutung liegt nahe, dass sich gegen Ende ein Polymerfaden mit einem Durchmesser ( $< 10 \mu m$ ) zwischen Düse und Bodenplatte ausbildet.

## 4.4 Ausblick zum Kapitel zu den Doppelbrechungsmessungen an Xanthan

Im Ergebnis dieser Untersuchungen ist festzustellen, dass steife Moleküle wie Xanthan in der Dehnungsströmung hochgradig orientiert und gestreckt werden, teilweise bereits vor dem Übergang vom potentiellen Einschnüren newtonscher Flüssigkeiten sehr geringer Viskosität

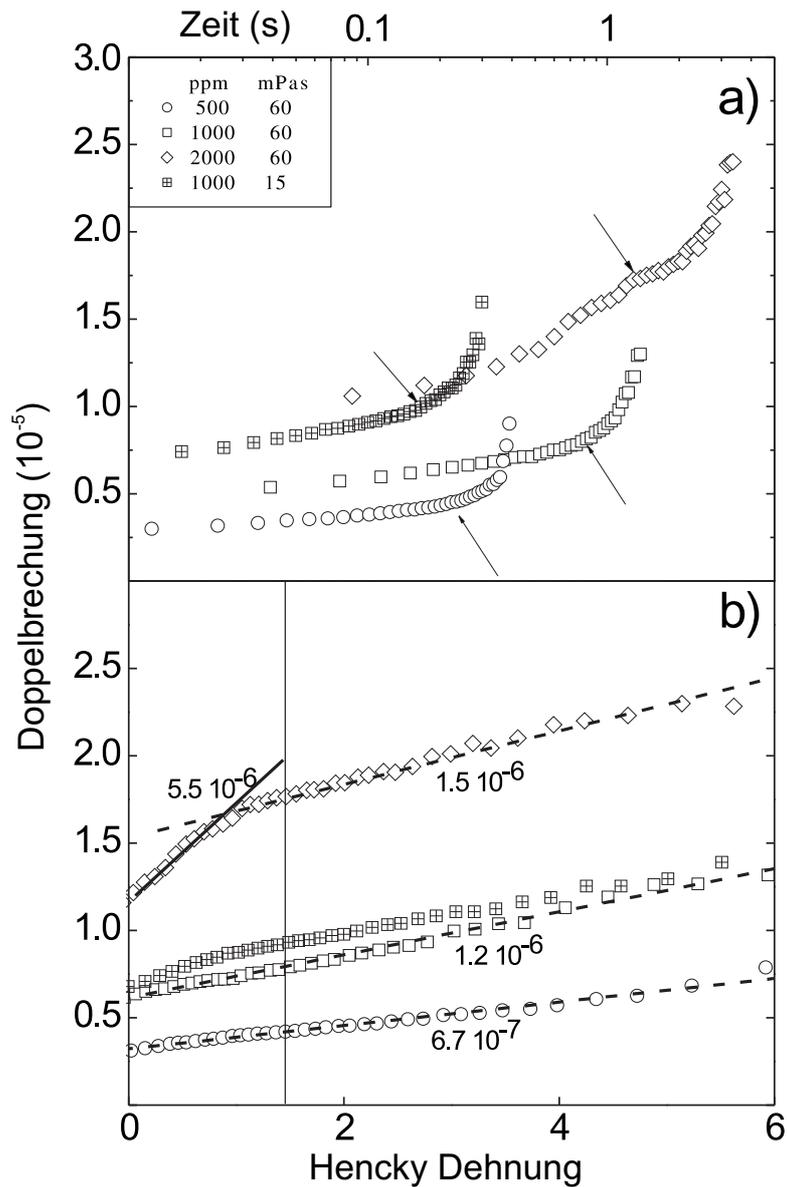


Abbildung 4.8: a) Die Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Zeit. Die Pfeile zeigen das jeweilige Erreichen eines Hencky strains von  $\zeta = 1.5$  b) Die Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Hencky strain. Die senkrechte Linie markiert die  $\zeta = 1.5$  Position, die gestrichelten Linien sind lineare Fits deren Anstieg angegeben ist. Die Symbole entsprechen denen in Abb. 3.3.

zum exponentiellen des elastischen Filaments. Eine weitere Erhöhung der Doppelbrechung nach Saturation der elastischen Effekte deutet am ehesten auf einen Konzentrationsanstieg der Polymere im Zuge der kapillaren Instabilität hin.

# Kapitel 5

## Instabilitäten kapillarer Brücken von PEO Lösungen

### 5.1 Vorschau auf die untersuchten Phänomene während der kapillaren Instabilität von PEO Lösungen

Das Verhalten eines einfach zusammenhängenden Volumens einer homogenen Flüssigkeit kann unter Kenntnis einer Ausgangssituation für Strömungsfeld und Kraftfeld bezüglich der einzelnen Volumen- und Oberflächenelemente numerisch berechnet werden. In den meisten physikalischen Systemen sind die bestimmenden Größen dabei Dichte, Viskosität, Trägheit und Grenzflächenspannung. Unter gewissen Umständen kann es zu zufällig einsetzenden, jedoch in ihrem Verlauf charakteristischen Änderungen des Zusammenhangs des Flüssigkeitsvolumens kommen. Während ein Flüssigkeitsvolumen getrieben von der gegenüber einem umgebenden Volumen meist herrschenden Grenzflächenspannung entsprechenden Vorzeichens in Abwesenheit weiterer Kräfte der Kugelform zustrebt, kommt es bei umgekehrtem Vorzeichen oder im Falle vorhandener äußerer Kräfte nach endlicher Zeit mit endlicher Wahrscheinlichkeit zu einer Änderung des Zusammenhangs. Einfache Beispiele dieser Vorgänge sind das Abreißen von Tropfen beim Ausströmen aus einer Düse oder das Zerfallen eines möglicherweise bewegten Flüssigkeitszylinders in nicht zusammenhängende Teile. In diesem Kapitel wird zunächst auf die experimentelle Präparation zur Beobachtung der genannten Vorgänge eingegangen. Nach einem Abriss der Phänomenologie der Fragmentierung eines präparierten Flüssigkeitsvolumens werden bestehende Konzepte zur Beschreibung der dabei auftretenden Vorgänge aufgeführt. Der Vergleich zu Ergebnissen vorliegender Experimente gibt Hinweise auf den Gültigkeitsbereich der einzelnen Vorstellungen. Im Hauptteil dieses Kapitels werden die einzelnen charakteristischen Phänomene des kapillaren Abrisses von PEO Lösungen im Detail besprochen. Dabei werden vorherrschende Strömungsverhältnisse ebenso besprochen wie Art und Einsatz diverser Instabilitäten und die Evolution resultierender Strukturen bis zum Finalen Abriss. In den wesentlichen Schritten schnürt eine kapillare Brücke einer Polymerlösung hohen Molekulargewichts dabei zunächst entsprechend den Erwartungen einer linearen Instabilität exponentiell ein. Dann folgt insbesondere für niederviskose Lösungsmittel ein beschleunigtes potentielles Einschnüren. Ab einer gewissen Dehnrates wird das Verhalten dann nicht mehr entscheidend vom Lösungsmittel sondern von der Elastizität der gelösten Substanz bestimmt. Nach einem Übergang zu einem nahezu exponentiell einschnürenden Flüssigkeitszylinder kommt es letztlich zu einer weiteren linearen Instabilität im Bereich der Saturierung der Dehnung der Polymere. Die dabei sukzessive gebildeten Generationen von immer kleineren Tropfen unterliegen bis zum final meist auftretenden spontanen Bruch der kapillaren Brücke einer charakteristischen

Evolution. Kurz vor diesem finalen Bruch besteht, wie durch die präsentierten Ergebnisse herausgearbeitet wurde, eine Struktur aufeinander folgender Phasen verfestigter Polymerfäden und etwa sphärischer flüssiger Bereiche. Zuletzt werden die experimentellen Befunde und die daraus gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst.

## 5.2 Experimenteller Aufbau

In der Mehrheit der gezeigten Experimente wurde die kapillare Brücke durch Einbringen eines Tropfens zwischen ein Plattenpaar präpariert (siehe Abb.3.7), welches in geeigneter Weise auseinander gezogen wird [5]. Als anschauliches Beispiel für dieses Experiment kann man einen Tropfen Speichel zwischen Zeigefinger und Daumen durch leichtes Spreizen der Finger zur kapillaren Instabilität bringen. Es wird zwischen den Platten zunächst ein Filament gebildet, welches sich unter dem Einfluss der Oberflächenspannung verjüngt. Dabei wird die Flüssigkeit aus dem Filament in die angrenzenden meist nahezu halbkugelförmigen Randbereiche gedrängt. Die Plattengeometrie wird in der Dehnungsrheologie kommerziell angewendet, um die Dehnungsviskosität von Polymer-Suspensionen oder Schmelzen zu charakterisieren. Eine Flüssigkeitsbrücke einer Polymerlösung entwickelt darüber hinaus die sogenannte "Perlen auf der Schnur" Struktur [10, 23], welche genauer eine Folge von Tropfen getrennt durch feinere kapillare Brücken darstellt. Da im Zuge des Einschnürens der kapillaren Brücke aufgrund der Oberflächenspannung die einzelnen Volumenelemente typischerweise um einige Größenordnungen gestreckt werden, spielen etwaige vorangehende Dehnungen keine wesentliche Rolle. Es gibt keine grundlegenden Unterschiede zwischen dem in einem Strahl Flüssigkeit und dem bei der Dehnung einer kapillaren Brücke entstehenden Filament. Je nach Verhältnis von Elastizität und Viskosität der Polymerlösung entsteht dabei insbesondere beim fallenden Tropfen mitunter zunächst ein Satellitentropfen auf dem Filament [110].

Die erste detaillierte experimentelle Beschreibung des "Blistering" findet sich in [78]. Es werden die späten Stadien der Instabilität beleuchtet, in Folge derer Tropfen in einer Hierarchie von Größen entstehen. Wir konzentrieren uns zunächst auf den Beginn der Instabilität. Hier existieren einige teilweise stark voneinander abweichende theoretische Beschreibungen [21, 65, 78, 23]. Eine theoretische und numerische Beschreibung sekundärer Instabilitäten wurde dabei zunächst in [21] angegeben. Für Oldroyd-B und FENE Modelle sagte man einen Übergangsradius zu exponentiell einschnürendem Verhalten von  $[Ca(1 - S)/We]^{1/2}r_0$  und eine Zeitkonstante  $3We(r_0^2/\eta)$  voraus. Dabei sind  $r_0$  der Anfangsradius,  $\eta$  die Viskosität,  $We$  die Weissenbergzahl,  $Ca$  die Kapillarzahl und  $S$  die Retardierungszahl. Es wird für die mit den Volumenelementen der Flüssigkeit transformierten Polymere während des Einschnürens also eine exponentiell anwachsende elastische Spannung beschrieben. Die unter den getroffenen Annahmen vorhergesagten iterativ gebildeten Filamente einer Rekursion der Radien  $r_n/r_0 = \sqrt{2}(r_{n-1}/r_0)^{3/2}$ , konnten jedoch experimentell weder quantitativ noch qualitativ gefunden werden. Die Bildung einer axial gleichförmigen Folge an Tropfen wurde in [78] beschrieben, ebenso wie das Propagieren sekundärer, von den Randbereichen ausgehender Instabilitäten. In unseren Experimenten zeigte sich jedoch stets ein leicht konischer Charakter des, Tropfen der ersten Generation verbindenden Flüssigkeitsfilaments. Dieses unterliegt dann ab einem gewissen Aspektverhältnis aus Länge und Durchmesser wiederum einer Rayleigh Plateau Instabilität. Die von [21] vorgeschlagene Rekursion konnte auch in [78] nicht vorgefunden werden. Unsere Experimente geben ein genaueres Bild von Ursachen und Mechanismen der hier besprochenen Translation der Tropfen entlang der verbindenden kapillaren Brücken, welche zur fortschreitenden Koaleszenz führt. Darüber hinaus wird in [78] eine andere Rekursion der entstehenden Tropfengrößen, genauer gesagt eine Variation der Potenz der Rekursion nach

[21] vorgeschlagen. Diese liefert jedoch, wie unsere Experimente zeigen, keine besseren Werte. Details hierzu sind im Abschnitt 5.6 besprochen. Die Arbeit [65] hingegen beschreibt Migration, Oszillation, Vereinigung von und Flüssigkeitstransfer zwischen Tropfen. Dabei wird neben der Initiierung durch eine Differenz im Laplacedruck auch die Rolle elastischer Kräfte betont. Diese sollen zur Zeit der Ausbildung und des Einschnürens des zylindrischen Teiles der Flüssigkeitsbrücke die kapillaren Kräfte um einen Faktor 4 übersteigen. Es werden außerdem Kombinationen der Viskositäten von Polymer und Lösungsmittel angegeben, bei der sich unterschiedliche Szenarien der Bildung der Perlen auf der Schnur Struktur ergeben. Vor allem hohe Deborah Zahlen - also große Produkte von materialspezifischen Relaxationszeiten mit strömungsspezifischen Deformationsraten [31] und hohe Polymerviskositäten gehen hier einher mit der Ausbildung von stabilen "Perlen auf der Schnur" Strukturen. Der Effekt des Verschwindens kleinerer Tropfen zur Vergrößerung grosser Tropfen ist hier ebenso beschrieben. Unsere Experimente legen jedoch einen etwas anderen Verlauf nahe, der im Abschnitt 5.7.3 im Detail besprochen wird. In der Arbeit [23] letztlich, wird auf dem Fundament einer Neo-Hook'schen Theorie eine asymptotische Beschreibung des Profils der Flüssigkeitsbrücke am Übergang von einem Tropfen zu einem verbindenden Filament beschrieben. Für grosse Deborah-Zahlen und Zeiten zu Beginn der kapillaren Instabilität lassen sich experimentelle Daten sehr gut mit den hier vorgeschlagenen Ausdrücken beschreiben. Allerdings ist das Modell nicht in der Lage, die experimentell auftretenden Winkel nahe oder größer als 90Grad zu beschreiben, die insbesondere in wenig viskosen Lösungsmitteln auftreten können.

Wir haben Experimente mit wässrigen Lösungen von PEO und Molekulargewichten im Bereich  $M_W = 1 - 8 \times 10^6 \text{amu}$  sowie Konzentrationen  $0.010 \leq c \leq 0.2$  Gewichtsprozent durchgeführt. Die Bildung eines nahezu zylindrischen Filaments und seine folgende Instabilität konnten weit unterhalb der Überlappungsgrenze der so genannten "overlap"-Konzentration [14] festgestellt werden. Es wurden dennoch hauptsächlich Experimente an konzentrierten Lösungen durchgeführt, da die gleichsam erhöhte Nullscherviskosität die ablaufenden Prozesse verlangsamt und damit leichter beobachtbar macht. Zum optimalen Vergleich mit der Literatur hat unser Referenzsystem  $M_W = 4 \times 10^6 \text{amu}$  und  $c = 0.2$  Gewichtsprozent, mit  $c_{ov} = 0.07$  als der overlap Konzentration. Die Proben wurden mittels eines Thermo Haake MARS Rheometers in Kegel-Platte Geometrien charakterisiert. Abbildung 5.2 zeigt den scherratenabhängigen Verlauf der stationären Scherviskosität im Detail. Die mit dem *ThermoRS600*, einer Geometrie von 60mm Durchmesser und einem Konuswinkel von 0.5Grad gewonnenen Daten zeigen die Arbeit im Grenzbereich der Spezifikationen dieses Rheometers. Die Nullscherviskosität wurde dabei auf etwa  $\eta_0 \approx 50 \text{mPas}$  abgeschätzt. Sie wurde bei den niedrigsten Scherraten bestimmt, bei denen sich Wasser und Polymerlösung zuerst signifikant unterscheiden, also in etwa  $\dot{\gamma} \sim 0.1$ . Oberhalb ergeben sich die Werte bei Pinning der Flüssigkeit an der Berandung unter Umständen eher aus den Eigenschaften des Rheometers als der Flüssigkeit. Die Viskosität verringert sich dann im Bereich von Scherraten  $0.1 \leq \dot{\gamma} \leq 2000$  im Zuge der Scherverdünnung auf Werte um  $\eta_\infty \approx 4 \text{mPas}$ . Dabei tritt bei kleinen Scherraten unter Umständen eine Hysterese auf. Diese kann durch Verlängerung der Wartezeiten auf ein Gleichgewicht für die Bestimmung der stationären Scherviskosität minimiert werden. Wasser wie auch besonders niederviskose Polymerlösungen können aufgrund des minimal erforderlichen Momentes und der für weniger viskose Flüssigkeiten eher eintretenden Instabilitäten der Probe in der Schergeometrie nur über einen eingeschränkten Bereich an Viskositäten gemessen werden [70]. Die Oberflächenspannung wurde mittels der Methode des hängenden Tropfens zu  $\sigma \sim 60.9 \text{mN/m}$  bestimmt. Dieser Wert stimmt gut mit bekannten Ergebnissen überein [79], variiert jedoch in den einzelnen Experimenten. In Abbildung 5.1 ist die getroffene Näherung gezeigt. Ein Tropfen einer 1kppm konzentrierten PEO Lösung von  $M_W = 4 \text{Mio}$  hängt an einer Düse des Durchmessers 3mm. Das gezeigte Bild entspricht in der aufgenommenen Sequenz dem

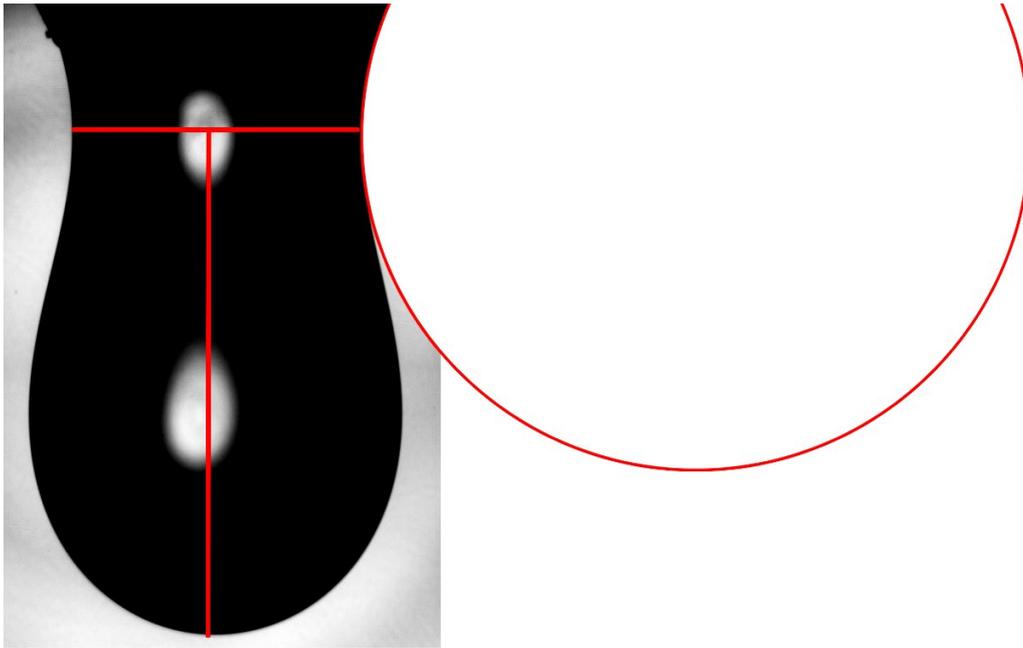


Abbildung 5.1: Bestimmung der Oberflächenspannung mittels der Methode des hängenden Tropfens. Die Details zur gezeigten Messung an einer  $1kppm$  PEO Lösung finden sich im Text.

Zeitpunkt, an dem der Tropfen zu fallen beginnt. An der engsten Einschnürung, die zuvor etwa stationär war, herrscht dabei ein Gleichgewicht aus dem hydrostatischen Druck  $\rho gh$ , der auch in dieser Richtung nur von der Höhe abhängt, und dem kapillaren Druck  $\sigma(r_1^{-1} + r_2^{-1})$ . Dabei bezeichnen  $r_1$  und  $r_2$  die beiden Hauptkrümmungsradien der Grenzfläche zur Luft an der engsten Stelle. Sie liegen aufgrund der axialen Symmetrie wie eingezeichnet. Damit ist die Oberflächenspannung etwa

$$\sigma = \frac{\rho g h r_1 r_2}{r_1 + r_2}. \quad (5.1)$$

Im gezeigten Beispiel ergeben sich für das verwendete  $2x$  Objektiv und den damit verbundenen Maßstab von  $0.0085mm/Pixel$  ein Durchmesser von  $2.88mm$  an der engsten Stelle sowie Krümmungsradien von  $1.44mm$  und  $3.332mm$ . Mit der Höhe des Tropfens von  $5.066mm$  zu Beginn der Instabilität ergibt sich im gezeigten Fall eine Oberflächenspannung von etwa  $50mN/m$ . Damit wird die experimentelle Schwankung deutlich.

Wir verwendeten eine Anordnung, ähnlich zu der in [78, 91] beschriebenen. Um eine größtmögliche Reproduzierbarkeit der Experimente zu erreichen, hielten wir uns an folgende Vorgehensweise: Platten mit einem Durchmesser von  $d = 2mm$  wurden im Abstand von  $l = 2.5mm$  einige Sekunden gehalten, damit etwaige vorangehend in das System eingetragene Spannung relaxieren konnte. Dann wurden die Platten innerhalb von  $40ms$  auf eine Entfernung von  $l = 3.5mm$  auseinander bewegt, wobei die Grenze, ab der eine kapillare Brücke des Lösungsmittels nach Rayleigh Benard instabil wird und bricht, nur leicht überschritten wird. Der Verjüngungsprozess wurde mit einer IDT X-Vision X3 digitalen Hochgeschwindigkeits-Videokamera mit Mikroskopobjektiven von  $2\times, 4\times, 10\times$  and  $20\times$  Vergrößerung der Firma Nikon aufgenommen. In den in stärkster Vergrößerung damit erhaltenen Abbildungen entsprechen einem Pixel etwa  $0.6\mu m$ . Die Tiefenschärfe beträgt dann gerade noch  $5\mu m$ . Eine Halogen Hintergrundbeleuchtung erlaubt Bildwiederholungen bis zu 6000 Frames pro Sekunde (fps) und Belichtungszeiten herab bis auf  $10\mu s$ .

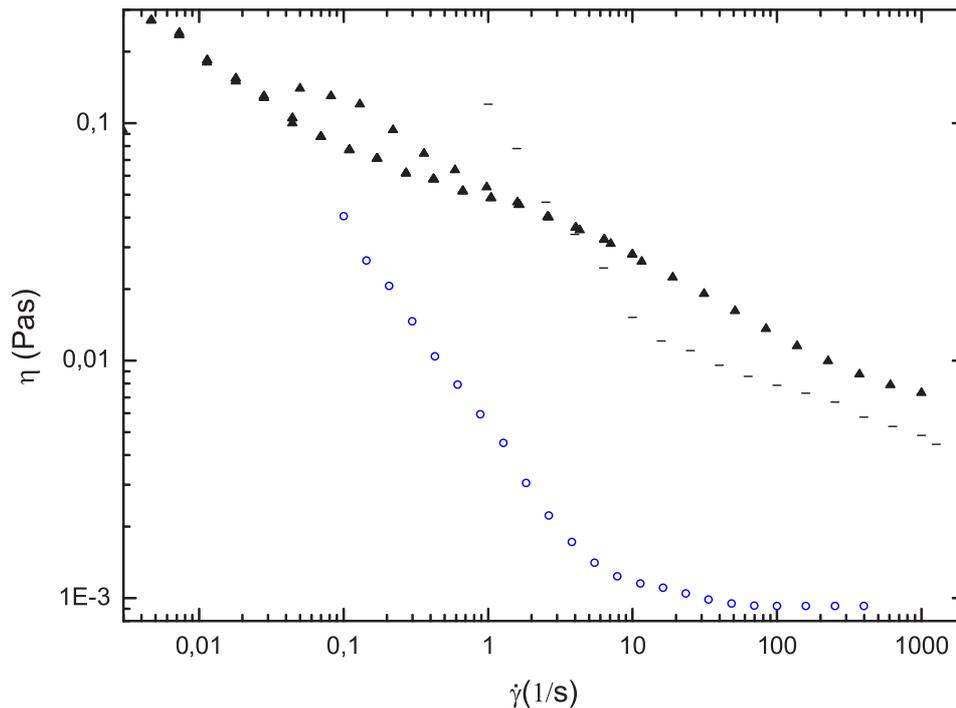


Abbildung 5.2: Rheologische Charakterisierung wässriger PEO Lösungen. Gezeigt sind Erstmessungen an frischen (schwarze Dreiecke), Messungen an vorgescherten, nicht ganz frischen Lösungen (schwarze Balken) und Wasser (blaue Kreise)

### 5.3 Phänomene beim Abriss von PEO Lösungen

Die Dynamik in den ersten Stadien der kapillaren Instabilität ist gut verstanden [91]. Ihr Beginn kann aufgrund der Vollständigkeit der harmonischen Funktionen stets als eine Reihe wachsender Moden der Rayleigh-Plateau Instabilität interpretiert werden. Die Theorie, dass eine zylindrische Säule einer Flüssigkeit oberhalb einer bestimmten Länge relativ zum Umfang instabil wird, wurde in Experimenten unter Mikrogravitation bestätigt [61]. Ist zu Beginn der Instabilität die Wachstumsgeschwindigkeit der Amplitude einer wachstumsfähigen Mode proportional zur bestehenden Amplitude, so liegt eine lineare Instabilität vor. Die Amplitude derselben wächst dabei exponentiell mit der Zeit an. Dieses Verhalten geht für mehr oder minder viskose einfache Flüssigkeiten in ein potentielles Einschnürverhalten verschiedener Potenzen über. Für Polymerlösungen genügend grosser Molekulargewichte und Konzentrationen zeigt dieses Verhalten dann einen weiteren, scharfen Übergang zu einem exponentiellen Verhalten (siehe Abb.5.4). Dieser Fakt wurde zum Anlass genommen, den Ursprung der Zeitachse darauf festzulegen. Die charakteristische Zeitkonstante, die man aus der exponentiellen Approximation erhält, ist dabei sehr empfindlich hinsichtlich Alterung und Deformationsvorgeschichte. Sie reduzierte sich beispielsweise für die  $c \sim 2kppm$  Lösung von  $M_W \sim 4Miog/cm^3$  PEO von  $70ms$  auf nur wenig mehr als  $20ms$  nach ein paar Tagen.

Im Folgenden soll besonderes Augenmerk auf die späten Stadien des Einschnürens der kapillaren Brücke gelegt werden. Je nach Elastizität und viskositätsbedingter Zeitkonstante können die Polymere teilweise ihre vollständige oder zumindest eine stationäre Orientierung und Streckung in der Dehnungsströmung bereits im Bereich der experimentell zugänglichen Orts- und Zeitauflösung erreichen [83]. Damit wird der das zylindrische Flüssigkeitsfilament stabilisierende Effekt unwirksam, und kleinere Tropfen beginnen auf ihm zu wachsen, siehe Abb. 5.5, Bilder 5 und 6. Dieser Prozess, den wir auch als "Blistering" bezeichnen, ge-

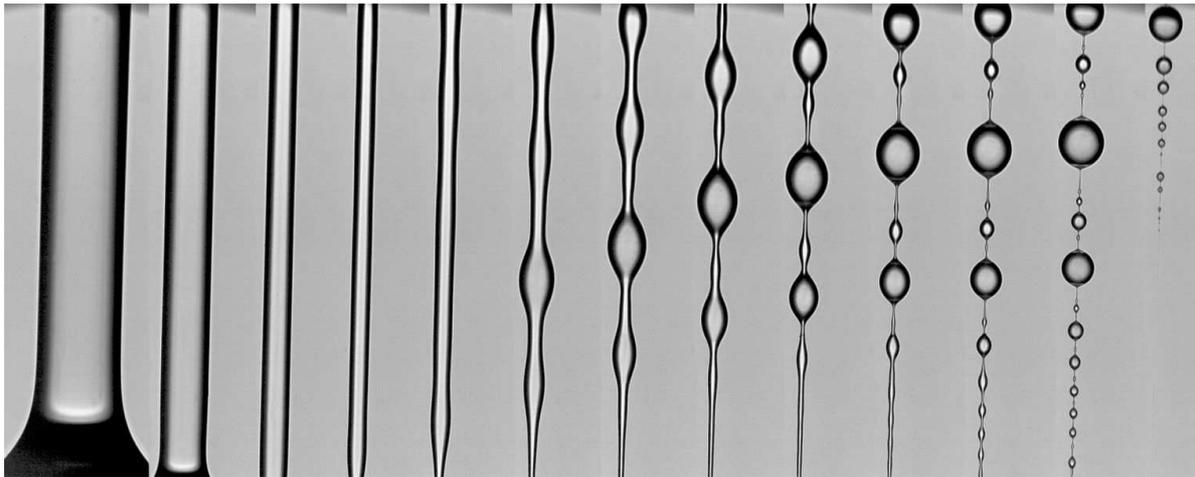


Abbildung 5.3: Aufnahmen beim kapillaren Abriss einer wässrigen 0.2wt% PEO Lösung, beginnend nach der Bildung eines zylindrischen Filaments. Die relativen Zeiten der Teilbilder sind 0, 125, 250, 360, 373, 390, 408, 425, 440, 455, 470, 505 und 635 ms.

schiebt für die präsentierten PEO Lösungen bei einem Radius von nur  $10\mu\text{m}$ . Damit wird die lichtmikroskopisch mögliche räumliche Auflösung ausgeschöpft.

Falls die Polymer Konzentration nicht zu gering ist (typischerweise mehr als  $1000\text{ppm}$ ), kann das Filament sehr langlebig werden, im Vergleich zur typischen Zeitskala eines gelösten Polymers im Gleichgewicht. Der Zusammenhang zwischen dem weiteren exponentiellen Einschnüren des Filaments und den mikroskopischen Relaxationen der Polymere ist in [23] beschrieben. Der Effekt der endlichen Dehnbarkeit der Polymere wurde in [65] numerisch untersucht. Im Ergebnis wird ein kapillarer Bruch nahe den Enden des Filaments am Übergang zu den Reservoirs auf den Platten entsprechend einer lokal selbstähnlichen Lösung vorhergesagt. Das von uns experimentell vorgefundene Szenario zeigt nur auf den ersten Blick Ähnlichkeit mit diesen Resultaten. Es sollen zur Verdeutlichung drei wesentliche Beobachtungen herausgestellt werden:

- (i) Zwischen 2 und 4 in Abb. 5.5, kontrahieren die trompetenförmigen Regionen, die Filament und Randbereiche verbinden periodisch. Der Fluss wird dabei extrem verlangsamt. Wir bezeichnen diesen Vorgang wegen der Assoziation auch als "Atmen".
- (ii) Die als "Blistering" bezeichnete Instabilität des Filaments, welche zur Tropfenbildung führt, ist eine lineare kapillare Instabilität [31]. Erreichen die Polymere ihre stationäre Streckung, sorgt Ihr Beitrag an elastischer Spannung zu wiederum Newtonschem Verhalten mit jedoch teilweise gegenüber dem geknäulten Zustand um einige Größenordnungen erhöhter Viskosität.
- (iii) Unter Nutzung der Elektronen Mikroskopie liefern wir Beweise, dass sich im Filament in den letzten Phasen des kapillaren Abrisses die Polymerkonzentration sehr stark erhöht. Das Filament wird dabei stabilisiert und bildet je nach den intermolekularen Wechselwirkungen hochgeordnete, sich verfestigende Polymerfäden. Der zwingenste Hinweis auf dieses Verhalten ist dabei wohl der endliche Kontaktwinkel, der sich zwischen Filament und den darauf befindlichen Tropfen einstellt.

Abb. 5.5 zeigt den typischen Verlauf des lokalen Minimums für den Durchmesser der kapillaren Brücke  $h_{min}(t)$  nach dem Übergang zum durch die Spannung der Polymere kontrollierten Verhalten in halblogarithmischem Auftrag. Nach vorangehendem exponentiellen Einschnüren erreicht beispielsweise bei 3 in Abb. 5.5 der minimale Durchmesser hier zunächst ein Plateau, gefolgt von einem weiteren schnellen Einschnüren. Der Grund für die wiederum erhöhte Geschwindigkeit des Einschnürens ist, dass die Polymere ihre maximale Dehnung beinahe erreicht haben, so dass ihr Beitrag zur Dehnungviskosität nicht weiter wachsen kann. Dies aber bedeu-

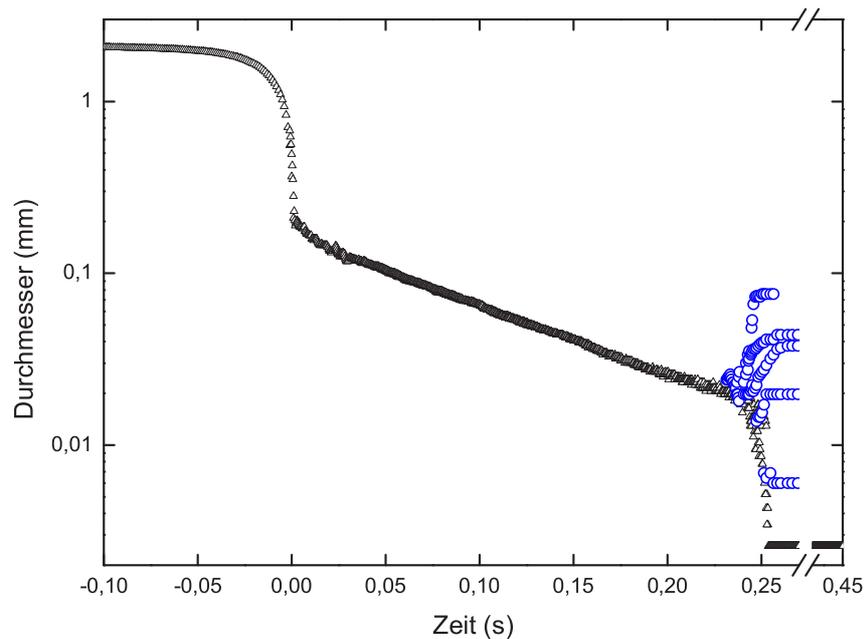


Abbildung 5.4: Evolution des minimalen Durchmessers der sich verjüngenden kapillaren Brücke von  $c = 2kppm$  PEO mit  $M_W = 4Mio$  in wässriger Lösung zwischen Platten eines Durchmessers von  $2mm$  (Dreiecke). Die Kreise zeigen die Durchmesser der verschiedenen Generationen von Tropfen, die auf dem schrumpfenden Filament wachsen. Die durchbrochene Zeitachse deutet die Langlebigkeit des Filaments während der letzten Stadien der Instabilität an.

tet, dass nun  $\dot{\epsilon}$  schnell wachsen muss, und impliziert eine schnelle Erhöhung des Gefälles von  $\log_{10} h(t)$ , wie in Abb. 5.5 klar zu erkennen ist. Hat  $\eta_E$  einmal den Wert des Plateaus erreicht, den wir bei  $h_{min} \approx 10\mu m$  im Bereich 4 der Abbildung auf  $\eta_{pl} \approx 400Pa s$  schätzen, verhält sich das Filament im Wesentlichen wieder wie eine newtonsche Flüssigkeit [65]. Damit ist das Eintreten einer kapillaren Instabilität [31] zu erwarten. Sie konnte experimentell bestätigt werden. Beachtlicherweise entspricht dieser Wert der Dehnungviskosität einem Zuwachs um 5 Größenordnungen gegenüber der Viskosität  $\eta_{water} = 10^{-3}Pa s$  des Lösungsmittels.

## 5.4 Untersuchung der Strömung bis zum Auftreten der ersten Tropfen auf dem viskoelastischen Faden

Aufgrund von verschiedenen Beobachtungen hinsichtlich der Bewegung zufällig vorhandener mikroskopischer Verunreinigungen in der Flüssigkeit bestand der Wunsch, die Gültigkeit der Annahme einer Dehnungsströmung zu überprüfen und den Geltungsbereich zu spezifizieren. Dies wurde zum einen für das Stadium der Plateaus des minimalen Durchmessers getan. Das periodische Beschleunigen und Verzögern von Tracern, welches in den Abbildungen Abb.5.7 und Abb. 5.8 gezeigt ist, gibt im Verlaufe der Instabilität einer kapillaren Brücke einer ausreichend konzentrierten Lösung genügend grosser und flexibler Polymere eine obere Schranke für die Gültigkeit der Annahme einer reinen Dehnungsströmung an. Doch eine nahezu quantitative, sehr viel genauere Überprüfung der Hypothese ist durch die Auswertung der Trajektorien der Tracer im Ortsraum oder bei genügend genauer Positions- und Zeitauflösung weiter vereinfachend der Trajektorie im Phasenraum möglich. Jeder genügend kleine Tracer sollte ausgehend von einer ruhenden umgebenden Flüssigkeit in einer einsetzenden Dehnungsströmung zunächst nur eine unwesentliche, kleine Beschleunigung in radialer Richtung erfahren, jedoch eine we-

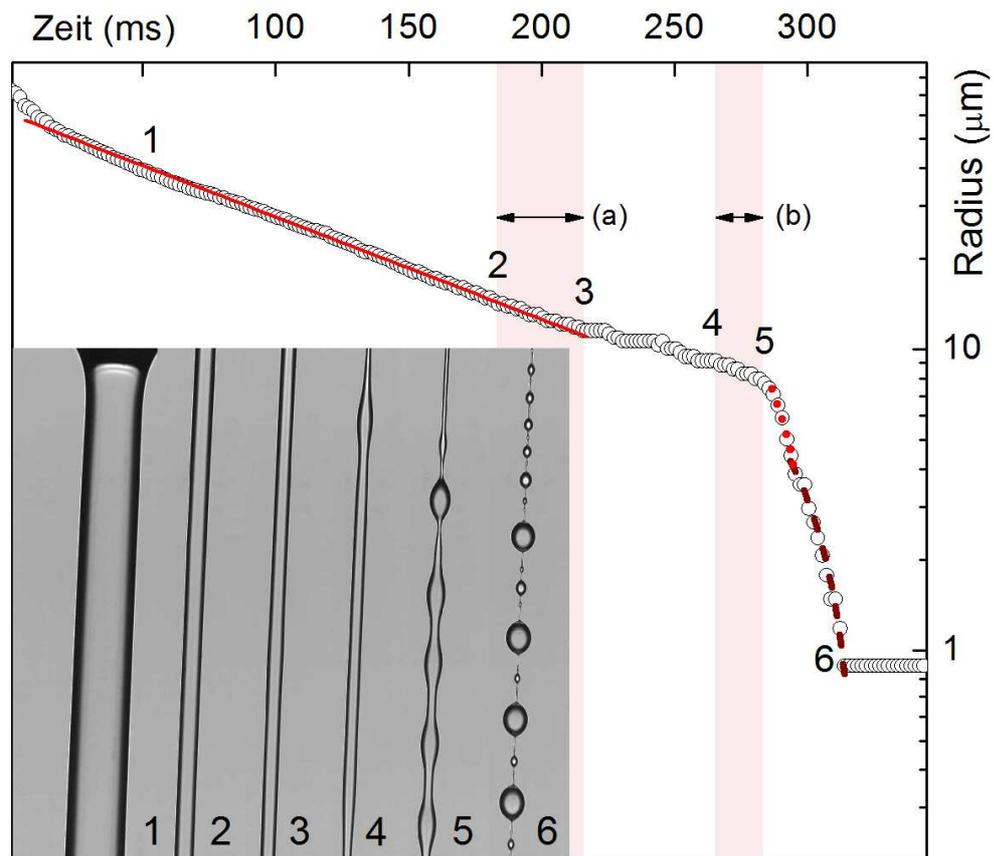


Abbildung 5.5: Phasen des Abrisses einer PEO Lösung. Der minimale Radius  $h_{min}$  als Funktion der Zeit. Zur linken entspricht der Verlauf annähernd  $h_{min}(t) = h_0 \exp(-t/\tau)$  mit  $\tau = 140 \pm 30 \text{ms}$ . Ein Plateau wird zwischen 3 und 4 erreicht - verbunden mit einer Instabilität der Randbereiche zu den Platten, gefolgt von sehr schnellem Einschnüren in linearen Regimes (gepunktete und gestrichelte rote Linien). Die Datenpunkte sind nicht bis zum eigentlichen Abriss gezeigt. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

sentliche in Richtung der Dehnung. Für die Gültigkeit eines exponentiellen Einschnürens der kapillaren Brücke sollte die Bewegung in Richtung der Dehnung ebenfalls von exponentieller Natur sein. Die Phasenraumdarstellung hingegen sollte ein lineares Verhalten zeigen. Eine Beschleunigung des Tracers bei der Entfernung vom neutralen Punkt der Strömung sowie die Abnahme des Durchmessers des Filaments lassen sich stets in einem gewissen Bereich durch einen exponentiellen Ausdruck einer charakteristischen Zeitkonstanten approximieren. Leicht übersieht man dabei jedoch den lange vor dem Erreichen der Plateaus erfolgenden Übergang zwischen verschiedenen Exponenten. Oftmals existiert eine Approximation, die unter Verwendung lediglich eines Exponenten die Trajektorie im Ortsraum erstaunlich gut wiedergibt. Allerdings ist bei genauerer Untersuchung beispielsweise in Abb.5.6 sowohl im Einschnüren der Flüssigkeitsbrücke (oben, waagerechte Striche, etwa bei  $0.125s$  als auch im Phasendiagramm (Knick zum Ende der linearen Approximation) ein korrespondierender Übergang zwischen zwei Exponenten zu beobachten. Dies soll hinsichtlich der verbreiteten Anwendung der Experimente zum kapillaren Abriss zur Dehnungsrheologie gering viskoser polymerer Flüssigkeiten als kritischer Hinweis hinsichtlich der Einordnung der Genauigkeit der angepassten Zeitskalen dienen.

Es ist bekannt [110], dass wie in den ersten vier Teilbildern von Abb.5.14 zu erkennen ist, die Tropfen in den kohärenten Sequenzen der linearen Instabilität nicht die zuerst auftretenden sind. Die Graphen der Abb.5.10 und Abb.5.11 zeigen die Evolution eines typischen einzelnen Tropfens, welcher zu einem scheinbar zufälligen Zeitpunkt beginnt, zu wachsen, deutlich bevor ein kohärentes Anwachsen einer linearen Mode einsetzen würde. Das Wachstum setzt im gezeigten Beispiel etwa bei einer Zeit von  $215ms$  ein. Seine Kontur wurde durch eine möglichst einfache Funktion approximiert, die eine nur sehr geringe Abweichung von der realen Kontur darstellt. Sie beruht jedoch nicht auf einem physikalischen Modell wie einer Kräftebilanz [23] sondern es wurde folgender Ausdruck verwendet:

$$d(x, t) = d_0(t) + \frac{amp(t)}{w(t)\sqrt{\pi/2}} e^{-2\left(\frac{x-x_c(t)}{w(t)}\right)^2}. \quad (5.2)$$

Die leeren (gefüllten) Quadrate zeigen die (reskalierte) Evolution der Amplitude des anwachsenden Tropfens. Die Linie zeigt eine exponentielle Approximation des Tropfenwachstums. Die Dreiecke zeigen die Position des Zentrums des Tropfens respektive das Symmetriezentrum der Approximationsfunktion. Die Kreise zeigen den Durchmesser der umgebenden zylindrischen Bereiche der Flüssigkeitsbrücke. Abgesehen von äußeren Störungen, die sich in sprunghaften Änderungen der Radien darstellen, wächst die Amplitude zunächst unabhängig von Position und Verjüngung des Filaments. Die mittels einer exponentiellen Approximation (Abb.5.11 gefundene Zeitskala von etwa  $14.8ms$  liegt in der Größenordnung der für die wenig später einsetzende lineare Instabilität gefundenen (siehe Abb. 5.13). Die Reskalierung erfolgte dabei durch Multiplikation mit einer Konstanten. Dies wird damit begründet, dass im Einsetzen einer jeden Instabilität ein exponentielles Wachstum vermutet wird und eine plötzliche Deformation und Verstreckung des Filaments als zeitlicher Sprung im Exponentiellen Zeitverhalten interpretiert werden kann. Dieser bedeutet dann lediglich die Skalierung um einen konstanten Faktor. Zum späteren Zeitpunkt der Evolution von Position, Filamentdurchmesser und Tropfengröße sind alle untereinander abhängig. Vergleicht man die Situation mit Abb.5.7, findet man bereits hier erste Indizien eines zum Erliegen kommenden Flusses. Die Flüssigkeit fließt in diesem Beispiel ab etwa einer Zeit von  $245ms$  nicht mehr nur in die 2 großen Randbereiche sondern jeweils von den umgebenden zylindrischen Bereichen in die einzelnen entstehenden Tropfen. Die zuerst auftretende Instabilität hat ihren Ursprung in den Randbereichen und erinnert an Phänomene, wie sie in [21] beschrieben sind. Der Übergangsbereich am Ende des Filaments wurde in [23] für den Fall detailliert beschrieben, dass die Polymere in der Dehnungsströmung

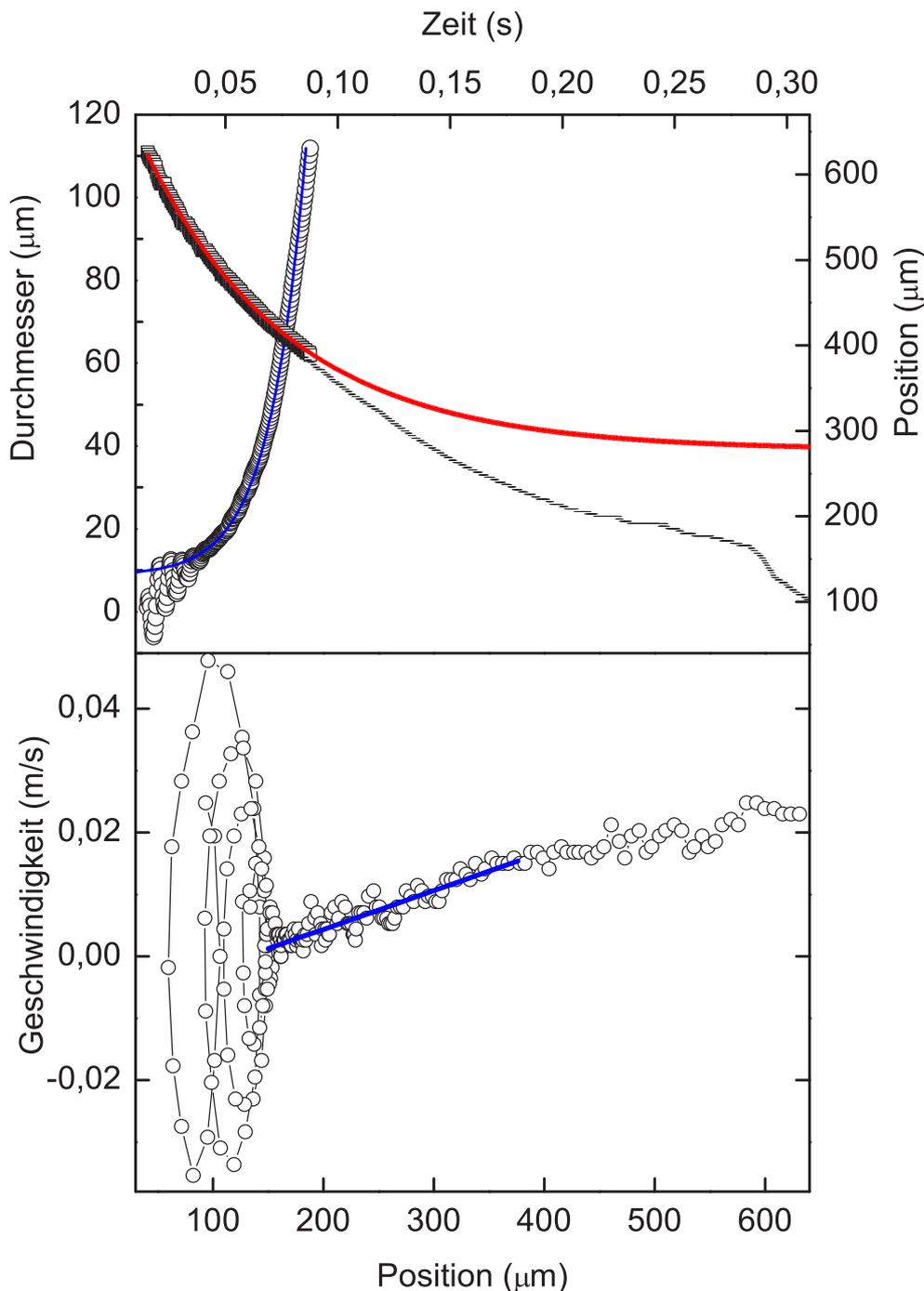


Abbildung 5.6: Oben links: Evolution von Filament Durchmesser an der Position des verfolgten Teilchens (Quadrate) sowie der engsten Stelle im Blickfeld (waagerechte Striche) und einer exponentiellen Approximation (rote Linie). Oben rechts: Trajektorie eines Tracers zu Beginn der kapillaren Instabilität und der damit verbundenen Ausbildung der Dehnungsströmung (leere Kreise) sowie Vorhersage aufgrund der Annahme eines exponentiellen Einschnürens des Filaments und der Gültigkeit einer Dehnungsströmung (blaue Linie).

Unten: Phasendiagramm der oben gezeigten Trajektorie (Kreise) und eines der Dehnungsströmung entsprechenden linearen Fits (blaue Linie). Als Phasendiagramm bezeichnet man dabei eine Auftragung der durch numerische Ableitung gewonnenen momentanen Geschwindigkeit gegen die Position des Tracers.

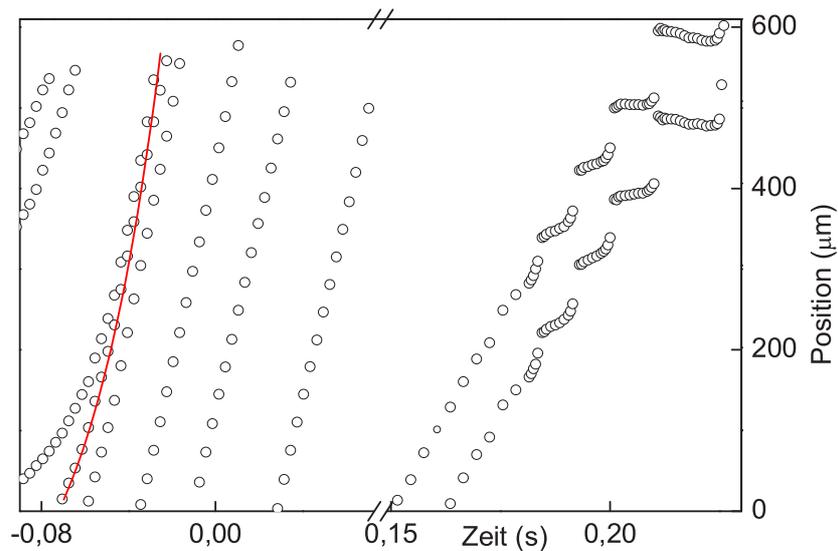


Abbildung 5.7: Trajektorien kleinster Einschlüsse beim passieren des Blickfeldes im kapillaren Abriss von PEO Lösungen  $M_w = 4Mio, c = 2kppm$ . Die ersten Trajektorien zeigen eine beschleunigte Bewegung von einem neutralen Punkt entsprechend einer Dehnungsströmung. Die durchgezogene Linie zeigt eine Kombination des exponentiellen Einschnürens mit der Annahme einer Dehnungsströmung. Nach einer Abfolge von Partikeln ohne erkennbare Beschleunigung wird der Fluss letztlich diskontinuierlich, verbunden mit einer von uns als Atmen bezeichneten Instabilität des Randbereichs des Filaments.

weit unterhalb ihrer Streckgrenze vorliegen. Bei vollständiger Dehnung kontrahiert die Übergangsregion, wie im Einsatz von Abb. 5.8 ersichtlich. Zur Bestimmung der Fließgeschwindigkeit werden kleinste Partikel oder Bläschen verfolgt, deren Größe durchaus unterhalb der Auflösungsbegrenzung liegen kann. In diesem Falle verfolgt man ihr Beugungsbild. Typische Trajektorien sind in Abb. 5.8 gezeigt. Dabei wird der Fluss aus dem Filament in die Randbereiche während der Kontraktion zeitweise beinahe vollständig unterbunden, wie an den Plateaus zu erkennen ist. Während des Erliegens des Flusses können jedoch die Polymere in den entsprechenden Bereichen des Filaments relaxieren. Gleichzeitig ist mitunter ein Anschwellen des Filaments unmittelbar neben dem kontrahierten Randbereich zu erkennen, da das sich insgesamt weiter verjüngende Filament Flüssigkeit in diesen Grenzbereich drückt. In gewissen Abständen baut sich dieser anwachsende Druck dann schlagartig ab, indem eine gewisse Menge Flüssigkeit in die Reservoirs abfließt. Dabei wird die Kontraktion des Randbereichs kurzzeitig aufgehoben und das Filament verjüngt sich ebenfalls sprunghaft um einen kleinen, entsprechenden Betrag. Diese Ereignisse drücken sich in Abb. 5.8 als Sprünge der Tracer Positionen aus.

Dieser Vorgang wiederholt sich auf einer Zeitskala, die durch eine charakteristische Zeitskala der Polymere vorgegeben ist. Diese kann aus dem Bereich des exponentiellen Einschnürens des Filaments abgeschätzt werden [11, 23] zu  $\lambda = \tau/3 \approx 50ms$ , was konsistent bezüglich der Breite der Plateaus ist. Die Sprunghöhe ergibt eine charakteristische Längenskala von  $150\mu m$ , die vergleichbar ist mit der Wellenlänge periodischer Deformationen der Oberfläche, wie im Folgenden gezeigt ist. Prinzipiell sollte jedes der Plateaus in Abb. 5.8 seinen Ausdruck in einem korrespondierenden Plateau in  $h_{min}$  finden. Jedoch sind die Plateaus aufgrund des zunächst relativ geringen Volumens lediglich für die letzten Sprünge zwischen 3 und 4 in Abb. 5.5 erkennbar.

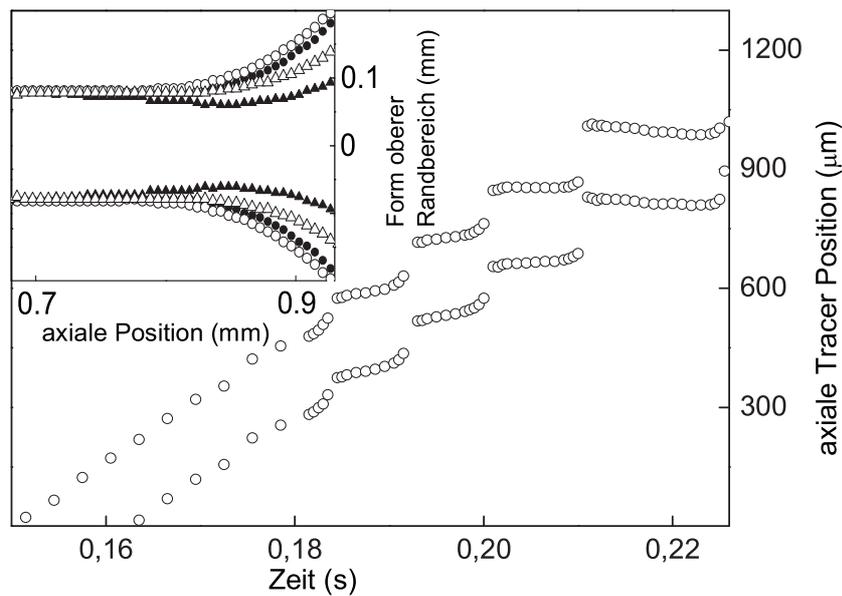


Abbildung 5.8: Trajektorien zweier Bläschen im Filament. Sie bewegen sich etwa synchron und zeigen damit den uniformen Fluss im Filament. Die Bläschen werden zunächst von der Dehnungsströmung im Rahmen des Einschnürens fortbewegt. Dann jedoch durchläuft ihre Position eine Folge von Plateaus, verbunden mit aufeinander folgenden Kontraktionen und Entspannungen - dem sogenannten "Atmen" an den Enden des Filaments. Dies ist im Einsatz der Grafik gezeigt.

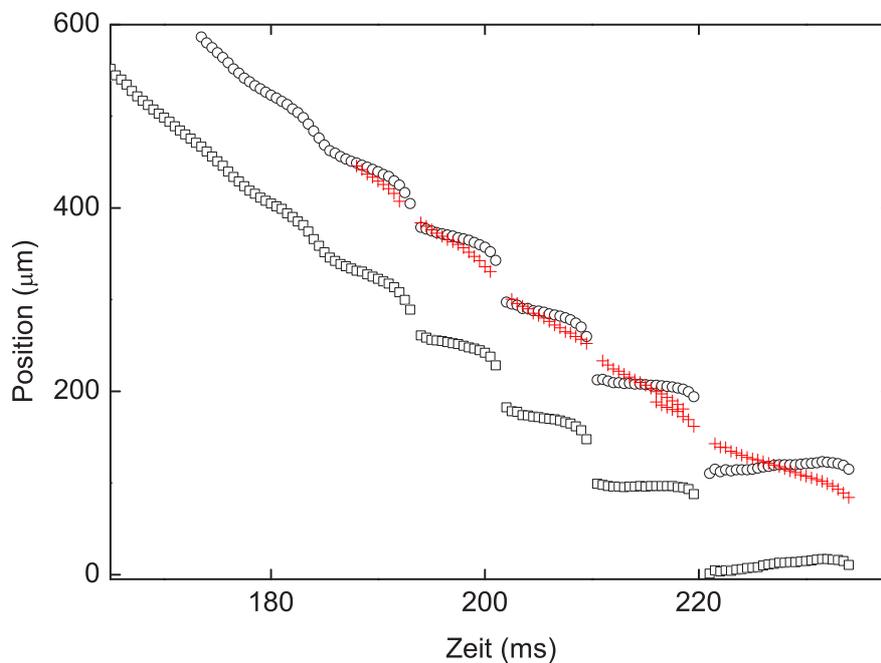


Abbildung 5.9: Trajektorien kleinster Einschlüsse nahe der Oberfläche wie gezeigt in Abb.5.7 (Quadrate, Kreise). Die Kreuze zeigen die Bewegung von Tracern im Bereich der zentralen Flusslinie. Diese weisen grundlegend andere Sprungweiten auf. In der vorliegenden Darstellung wurden diese reduziert dargestellt. Damit wird erkennbar, dass während im Inneren des Filaments der Fluss nahezu beibehalten wird, die Oberfläche zum Stillstand kommt, sich letztendlich sogar gegensätzlich dem Zentrum bewegt.

## 5.5 Einsetzen der linearen Instabilität zur Bildung der 1.Generationen von Tropfen

Zur Untersuchung der in der kapillaren Instabilität auftretenden, oft aus vielen charakteristischen Wiederholungseinheiten bestehenden "Perlen-auf-der-Schur" Struktur wurde nun die in Abb.5.14 zwischen  $270ms$  und  $303ms$  gezeigte erste Generation an Satelliten-Tropfen untersucht. Die Kontur der Flüssigkeitsbrücke wurde dazu durch einen Ausdruck für den Durchmesser  $d$  in Abhängigkeit seiner Position  $x$  approximiert, der im wesentlichen eine Superposition einer Harmonischen und eines linearen Terms darstellt. Damit wurde der anfänglich leicht konischen Gestalt des Filaments sowie der Vermutung des Vorliegens einer linearen Instabilität Rechnung getragen. Eine ausführliche Diskussion der erreichten Auflösung erfolgt in Abschnitt 7.

$$d(x, t) = d_0(t) + s(t)x + amp(t) \sin\left(2\pi \frac{x - x_0(t)}{\lambda(t)}\right). \quad (5.3)$$

Die Amplitude  $amp(t)$  und die Wellenlänge  $\lambda$  charakterisieren die am schnellsten wachsende Mode der Instabilität. Ein Beispiel dieser Approximation des Durchmessers  $d(x, t)$  (Einsatz) wie auch die exponentielle Approximation der Amplituden  $amp(t)$  (gestrichelte und durchgezogene Linien) sind gezeigt in Abb.5.13. Während die Struktur auf einer Zeitskala von etwa  $9ms$  anwächst und damit wesentlich schneller als das Einschnüren der kapillaren Brücke mit ( $130ms$ ) zeigt die Wellenlänge wenig Variation. Ausnahmen treten auf (Kreise), wenn schnelle Prozesse wie Koaleszenz von Tropfen außerhalb des Blickfeldes, hier bei etwa  $28ms$ , zu sprunghaften Änderungen der Spannung im Filament führen. Dabei kam es in diesem Fall offensichtlich zu einem Verstrecken eines Randbereiches neben einem größeren Tropfen und damit zu einer zwischenzeitlichen Kontraktion und Entspannung des Filaments im Blickfeld. Dies ist gut ersichtlich in Abb.5.14 und im unteren Teil von Abb.5.13. Ein interessanter Teilaspekt des Anwachsens der Tropfensequenz ist der Übergang von einem exponentiellen zu einem exakt linearen Wachstum mit Beginn der simultanen Kontraktion der Struktur.

Auf das letzte Plateau von Tracer Position wie auch  $h_{min}$  folgend setzt eine zumindest im Bereich einiger Wellenlängen nahezu uniforme lineare Instabilität ein. Dies ist in der Bildserie in Abb. 5.12 gut zu erkennen. Konizität des Filaments und Erschütterungen können den Bereich begrenzen. Zunächst sind keine Oszillationen erkennbar. Jedoch erlaubt selbst die Anpassung des binarisierten Bildes, was der Wahl der Niveaulinie zu einem geeigneten Schwellwert der Intensität entspricht, die Anpassung der Amplitude in der Größenordnung von  $A = 200nm$  wie in Abb. 5.13 zu sehen ist. Dies ist statistisch gerechtfertigt, da eine Anpassung der lokalen Dicke jeweils als Mittel über etliche Positionen angesehen werden kann. Dabei wird anstelle der Beugungsbegrenzung von  $2Pixeln$  eine Sub-Pixel oder auch Superauflösung erreicht. Diese ist detailliert im Abschnitt 7 besprochen. Ein Beispiel dieser Instabilität ist im Einsatz von Abb. 5.13 zu erkennen. Die letzten 4 Bilder von Abb. 5.12 zeigen den Beginn eines nichtlinearen Bereiches der Instabilität. Diesen charakterisieren und begleiten die sukzessive entstehenden Generationen sekundärer Tropfen auf dem Filament [78, 79]. Im oberen Teil der Abb.5.13 ist das Wachstum der harmonischen Oberflächendeformation dargestellt. Über mehr als eine Größenordnung ist das zeitliche Verhalten der Amplitude durch ein exponentielles Gesetz sehr genau beschrieben. Dies ist ein sicheres Indiz für das Vorliegen einer sich räumlich uniform ausbildenden linearen Instabilität.

Aus der Anpassung eines exponentiellen Anwachsens finden wir in beiden gezeigten Beispielen inverse Wachstumsraten von etwa  $1/\omega = 9.3 \pm 0.1ms$ . Eine Theorie zur Stabilität eines viskosen Flüssigkeitsfadens [31] sagt  $\omega = \gamma/(6R_0\eta_{eff})$  voraus, was eine Abschätzung der

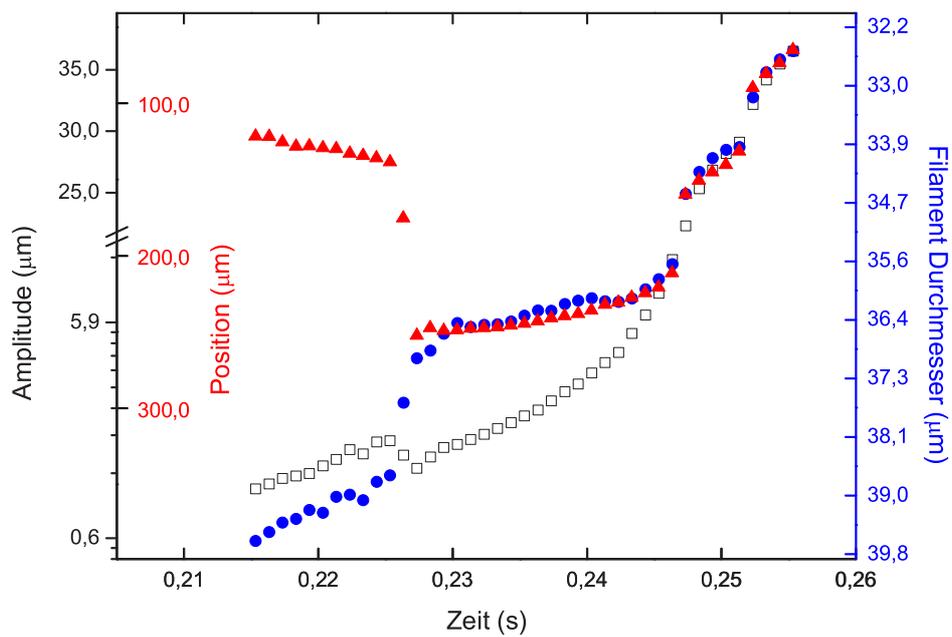


Abbildung 5.10: Beispiel für das Wachstum einzelner Tropfen (siehe Abb.5.14, Teilbilder 1-4) vor Einsetzen der linearen Instabilität (Abb.5.13). Die Position des Zentrums des wachsenden Tropfens (Dreiecke), seine Amplitude (Quadrate) und der Durchmesser der umgebenden zylindrischen Bereiche (Kreise) sind in ihrer zeitlichen Entwicklung gezeigt.

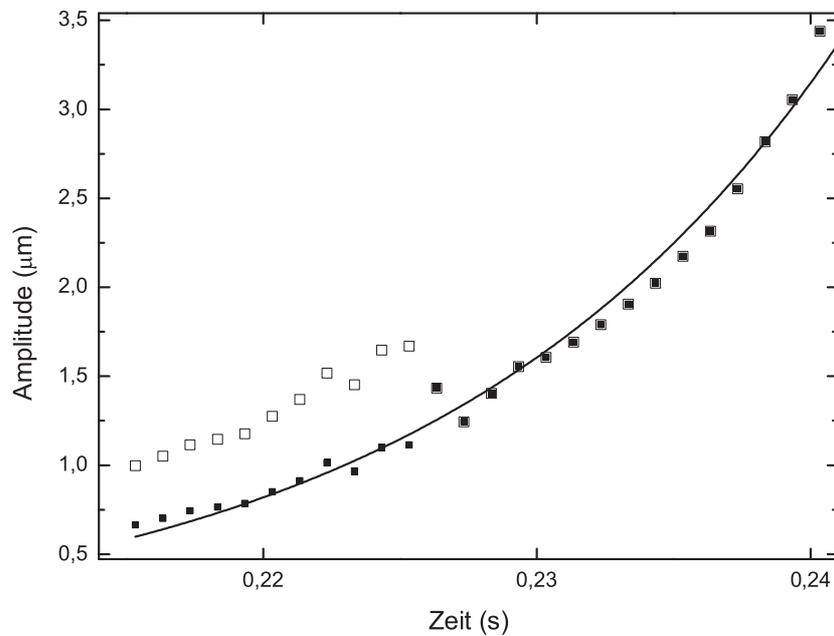


Abbildung 5.11: Amplitude des singulären anwachsenden Tropfens aus Abb.5.10 (leere Quadrate) sowie eine vor einem erfolgten Sprung reskalierte Darstellung (gefüllte Quadrate) mit exponentieller Approximation (Linie).

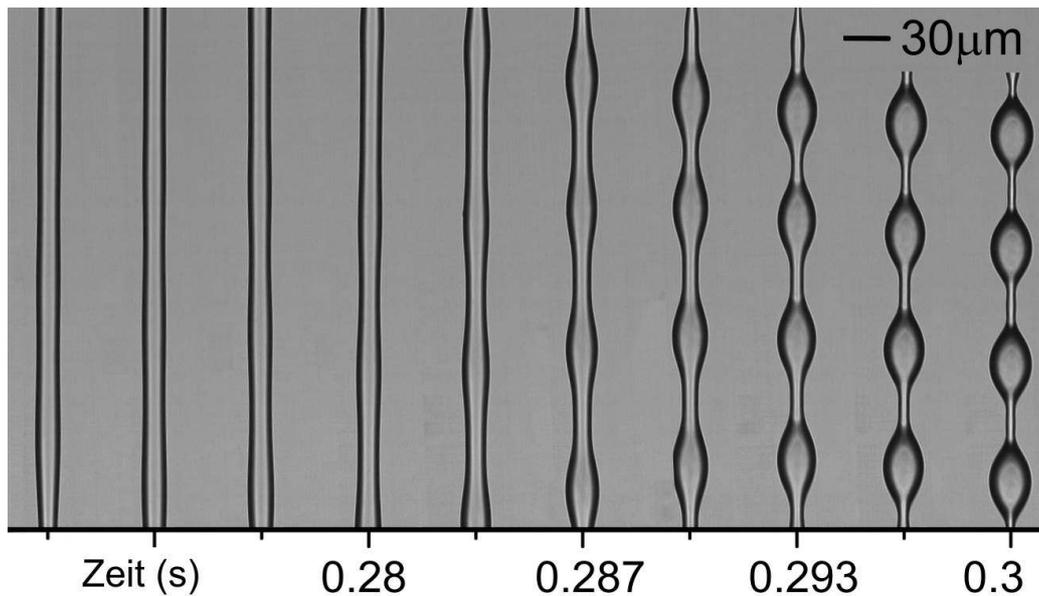


Abbildung 5.12: Wachstum einer harmonischen Oberflächendeformation als Zeichen einer linearen Instabilität auf dem viskoelastischen Filament. Sie führt zur Bildung einer Reihe von Tropfen. Die Bilder folgen einander etwa in Abständen von  $300^{-1}s$ . Das Zeitfenster zwischen 4 und 5 in Abb. 5.5 wird dabei von den Teilbildern bis to  $0.287s$  gebildet und repräsentiert den Bereich exponentiellen Wachstums.

Dehnungsviskosität auf  $\eta_{eff} = 9Pas \pm 2$  erlaubt. Dieser Wert ist um eine Größenordnung kleiner als die zuvor abgeschätzte Dehnungsviskosität  $\eta_{pl}$ . Gleichzeitig sind wir im Bereich zwischen 4 und 5 in Abb. 5.5 in der Lage,  $h_{min}$  durch ein lineares Gesetz der Form  $h_{min} = -0.44 \times 10^{-3}m/s\Delta t$  zu beschreiben, wie es nach der Beschreibung in [65] zu erwarten ist. Der Flüssigkeitsfaden verjüngt sich dabei von einem Durchmesser von etwa  $8\mu m$  auf  $4\mu m$  innerhalb von  $10ms$ . Im Vergleich zum Gesetz zur Beschreibung des kapillaren Bruchs einer viskosen Flüssigkeit  $h_{min} = 0.06\gamma/\eta_{eff}\Delta t$  [31], ergibt dies ebenfalls  $\eta_{eff} = 9Pas$  und damit eine Unterstützung der vorangegangenen Argumentation. Der plausibelste Grund für die starke Abweichung zwischen  $\eta_{eff}$  und  $\eta_{pl}$  ist wohl die zwischenzeitliche Relaxation der elastischen Spannung der Polymere im Bereich zwischen 3 und 4 in Abb. 5.5, wenn der Fluss nahezu zum Erliegen kommt. Weitere Gründe können die Unterschiede zwischen dem im Modell angenommenen Strömungsfeld der Dehnungsströmung und den vorliegenden Abweichungen (siehe beispielsweise Abb.5.9) sowie Inhomogenitäten bezüglich der Polymerkonzentration sein. Ein Knick im Verhalten von  $h_{min}(t)$  bei etwa  $h_{min} \sim 3.8\mu m$  hin zu einem weniger steilen Abfall um etwa  $-0.17 \times 10^{-3}m/s$  kann als erstes Indiz für das Einsetzen der Aufkonzentration des Polymeres und der Drainage des verbleibenden Filaments angesehen werden.

## 5.6 Charakterisierung der verschiedenen Generationen von Satellitentropfen

Letztendlich wird die Flüssigkeitsbrücke instabil und eine "Perlen-auf-der-Schnur" Struktur bildet sich aus. Beispiele sind in Abb.5.14 gezeigt, speziell in den Ausschnittvergrößerungen am rechten Rand. Um diese zu finden, wurden zunächst Parameter Bereiche ermittelt, in denen Generationen von Tropfen (Abb.5.14 Ausschnitte rechts) reproduzierbar zu beobachten sind, die den in [77, 78] besprochenen iterativen Charakter aufweisen. Dazu wurden ähnliche Lösungen von PEO (z.B.  $c = 2kppm, M_W = 4Mg/cm^3$ ) präpariert und mittels stationärer

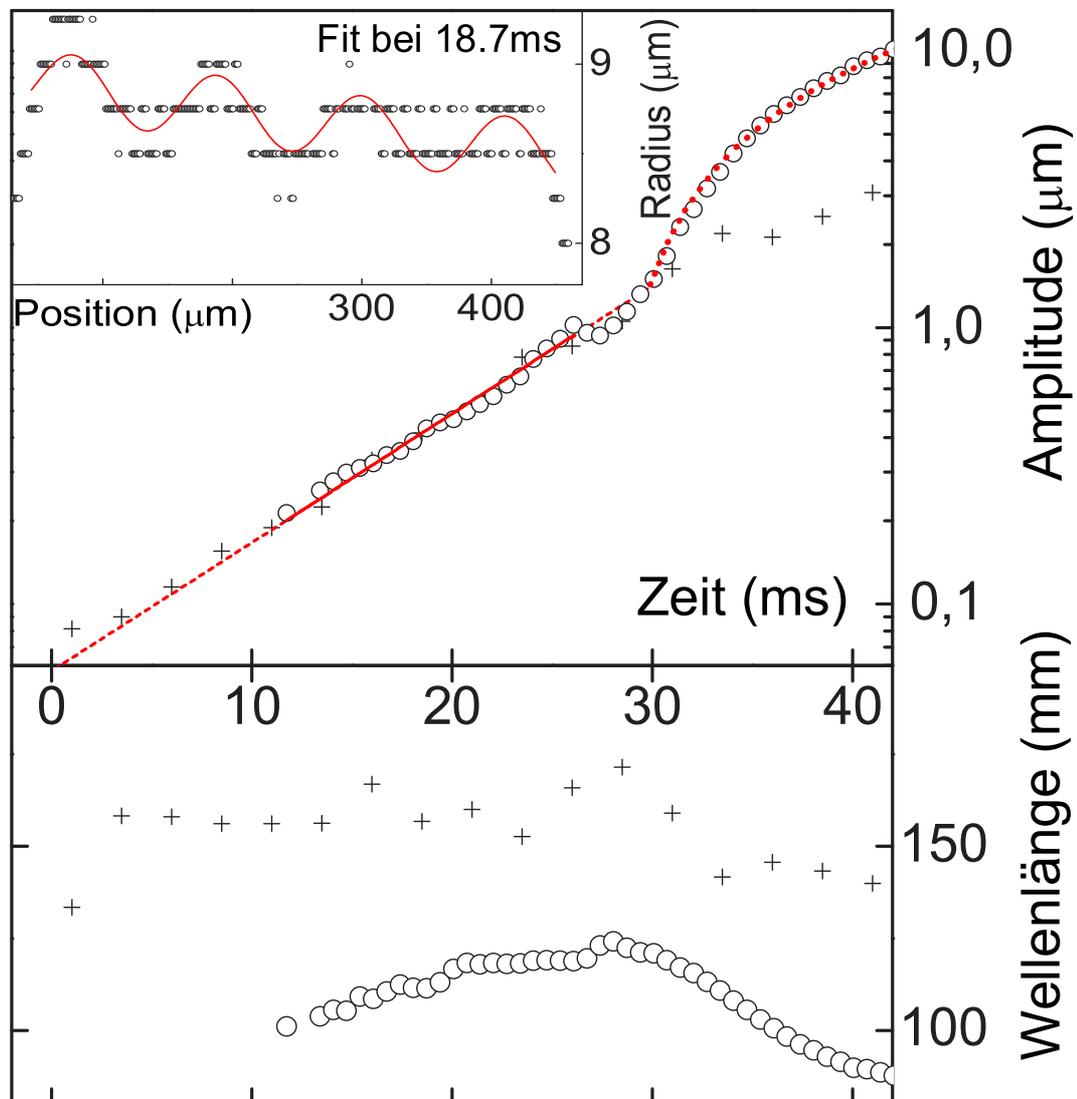


Abbildung 5.13: Wachstum der Amplitude einer sinusoidalen Oberflächendeformation auf einem Filament vom Radius  $R_0 = 10\mu\text{m}$  (oben), die zugehörige Wellenlänge (unten). Die Kreuze ( $360 - 408\text{ms}$  in Abb.5.3) und Kreise ( $270 - 303\text{ms}$  in Abb.5.14,5.12) bezeichnen Daten zweier Experimente. Für letzteres konnten Amplituden bis hinab auf  $0.1\mu\text{m}$  festgestellt werden. Die kompakte wie auch die gestrichelte Linie zeigen exponentielle Anpassungen. Dabei wurde die Zeitachse so verschoben, dass das hypothetische Einsetzen des exponentiellen Wachstums bei  $0\text{ms}$  liegt. Es wurden in beiden Fällen inverse Wachstumsraten von  $\omega = 9.3 \pm 0.1\text{ms}$  angepasst. Die gepunktete Linie zeigt den Übergang zu einem in der Folge linearen Anwachsen unter gleichzeitiger Kontraktion der Struktur ersichtlich in 5.12 und nachvollziehbar im Verlauf der Wellenlänge.

Einsatz: Die sinusoidale Oberflächendeformation zur Zeit  $t = 18.7\text{ms}$ . Die Punkte bezeichnen experimentelle Daten, die kompakte Linie repräsentiert eine Anpassung einer Summe aus einer Harmonischen und einem linearen Untergrund. Die vom System gewählte relative Wellenlänge ist dabei  $\lambda/R_0 = 12 \pm 0.9$ .

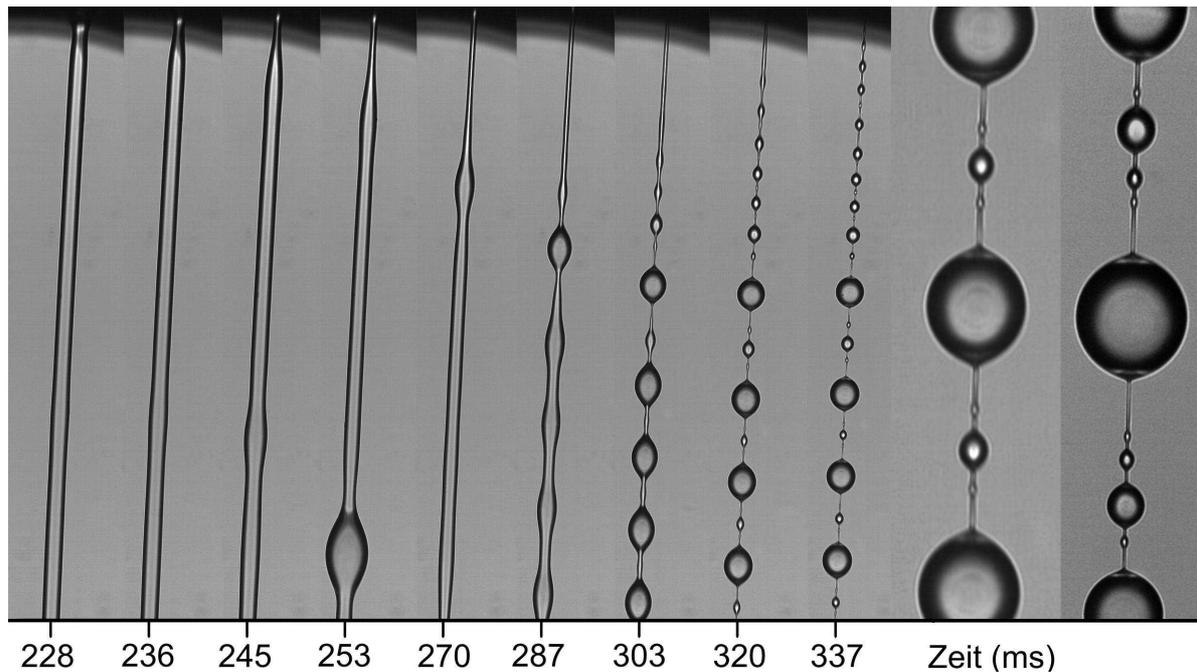


Abbildung 5.14: Die Bildung der "Perlen auf der Schnur" Struktur während des kapillaren Abrisses einer Lösung von  $c = 2kppm$  PEO mit  $M_W = 4Mio$  in Wasser zwischen Platten von  $2mm$  Durchmesser. Die ab der Ausbildung des Filaments vergangene Zeit ist angegeben. Die Ausschnitt Vergrößerungen auf der rechten Seite zeigen typische Wiederholungseinheiten.

Rheologie charakterisiert. Es ergab sich eine Scherviskosität von etwa  $\eta_s \approx 4mPas$  und eine Nullscherviskosität von etwa  $\eta_0 \approx 50mPas$ . Die experimentellen Voraussetzungen waren also denen in [78] vergleichbar. Die aus der Kontur des hängenden Tropfens bestimmte Oberflächenspannung beträgt etwa  $\sigma \sim 60.9mN/m$ [91]. Aufgrund der vorhandenen Objektiv- und Hochgeschwindigkeitskameras waren in unseren Experimenten für die gewählten Molekulargewichte und Lösungsmittelviskositäten sogar 5 bis 6 Generationen an Satelliten-Tropfen zu unterscheiden. Ihre Größenverteilung durchläuft eine charakteristische zeitliche Entwicklung zu einer Konzentration um in den meisten Fällen lediglich 2 Tropfengrößen [78]. Dieses Verhalten läßt sich in der Diskussion von Abb.5.22 begründen. Es wurde zur Untersuchung der unterschiedlichen Größenverhältnisse eine andere Herangehensweise gewählt als in [78]. Dort werden neben exponentiellem Einschnüren des Filaments und dem Wachstum von drei Generationen an Satelliten Tropfen 13 Größenverhältnisse aus sechs erhaltenen Strukturen von vier Generationen angegeben. Dabei werden, an den Größen erkennbar, offenbar alle bis auf ein Verhältnis zwischen Generation 3 und 4 nicht gezeigt, obgleich dafür mindestens 12 Werte vorgelegen haben sollten. Ein möglicher Grund ist der wachsende relative Fehler in der Bestimmung der Größe aufgrund der experimentell gegebenen optischen Auflösung für die immer kleiner werdenden Generationen von Tropfen. Ein weiterer Grund ist das komplexe Zusammenspiel der als Kopplung vieler leicht unterschiedlicher Federn interpretierbaren Segmente zwischen den einzelnen Tropfen. Hier wächst auch die relative Breite der Größenverteilung mit jeder Generation an und für die letzten sind weder Folge der zeitlichen Entstehung noch Zuordnung aufgrund der Größe immer eindeutig bestimmbar.

In unseren Experimenten fanden wir, dass lediglich die ersten drei Generationen an Satelliten-Tropfen chronologisch und in monoton fallenden Größen entstehen. Die Variation in Größe und Zeitpunkt des Entstehens der nächsten Generation wird dann meist größer als die Differenz der betreffenden Mittelwerte. Damit ist eine entsprechende Anzahl an Experimenten für eine angemessene Statistik nötig. Im allgemeinen sollten Position, Größe und Beginn des

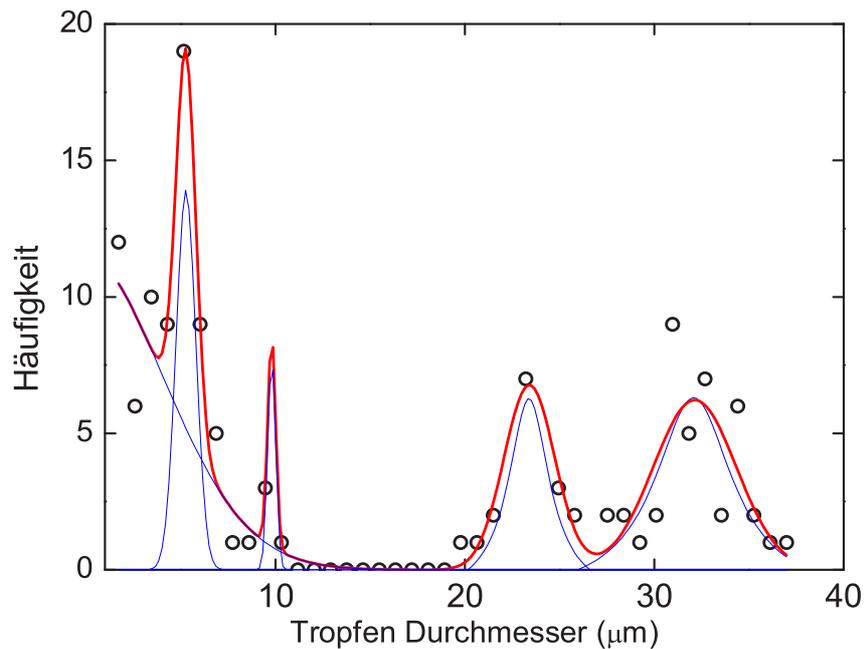


Abbildung 5.15: Histogramm der Größen von Satelliten-Tropfen zur Zeit der Ausprägung der "Perlen-auf-der-Schnur" Strukturen (siehe Abb. 5.14) in der kapillaren Instabilität von  $c = 1 \text{ kppm}$  PEO mit  $M_W = 4M_{io}$  in wässriger Lösung zwischen Platten von  $2 \text{ mm}$  Durchmesser. Mehr als 130 Tropfen verschiedener experimenteller Durchläufe wurden genutzt.

Wachstums für alle Generationen eindeutig bestimmt sein [77]. Die in Abb. 5.22 gezeigten Wiederholungseinheiten der Satelliten-Tropfen Strukturen sind nur ausgewählte Beispiele. Die Strukturen weisen experimentell Abhängigkeiten von Lösungsmittel und gelöster Verbindung auf, jedoch auch dem Anfangsdurchmesser beim Einsatz der kapillaren Instabilität. Dutzende, wenn nicht hunderte Telexperimente waren nötig, um die präsentierte Bildqualität zu erzielen. Damit wurde Raum und Notwendigkeit gelassen, eine vernünftige und objektive Auswahl bei der Auswertung zu treffen. Um so unvoreingenommen wie möglich zu bleiben, wurden für die Erstellung des Histogramms der Satelliten-Tropfen Größen in Abb.5.15 mehr als 130 Tropfen verschiedener Telexperimente ausgewählt. Dabei wurden allerdings jeweils entweder alle oder keiner der Tropfen im Blickfeld berücksichtigt. Für ein Tropfenexperiment and  $M_W = 4M_{io}$  PEO Lösung aus einer Düse von  $3 \text{ mm}$  Durchmesser konnten für vernünftige Datenmengen keine bevorzugten Tropfengrößen gefunden werden. Bei Verwendung einer Düse von  $2 \text{ mm}$  Durchmesser hingegen ließ sich die gefundene Verteilung gut durch eine Überlagerung von Gauß-Verteilungen approximieren. Es wurden präferierte Durchmesser von etwa  $32.1, 23.4, 9.8$  und  $5.3 \mu\text{m}$  für die ersten vier Generationen von Satelliten-Tropfen gefunden. Dieser Befund soll nun in den Kontext existierender Beschreibungen der Radienverhältnisse nach  $D_N = D_{N-1}^m / D_*^{m-1}$  [78] und  $D_N = \sqrt{2} D_{N-1}^{3/2} / D_*^{1/2}$  [21] eingeordnet werden. Dabei stellen  $D_*$  individuell gewählte charakteristische Skalen für den Durchmesser dar. Es ist klar, dass die Variation einer Potenz  $m$  und eines Faktors in einem Ausdruck genutzt werden können, um die Größenverhältnisse dreier Generationen an Satelliten-Tropfen exakt zu reproduzieren. Betrachtet man die Potenz  $m$  als charakteristisch, und die Größen der ersten vier Generationen als gut definiert erhalten wir ebenfalls  $D_* = 44 \mu\text{m}$  [78] im Falle des Histogramms. Allerdings sind die Vorhersagen für die nächsten zwei Generationen mit  $12.5$  und  $3.6 \mu\text{m}$  nicht einmal annähernd experimentell vorzufinden. Nicht einmal in diesem Fall scheint das erste Modell dem zweiten vorzuziehen, indem es eine Sequenz von  $32.1, 21.5, 11.7$  und  $4.7 \mu\text{m}$  für die Durchmesser der Tropfen erwarten ließe. Als aufschlussreicher erweist sich der Test der

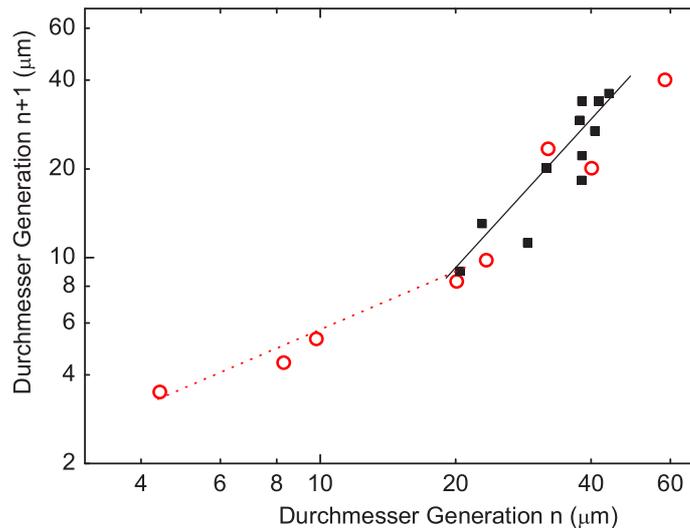


Abbildung 5.16: Charakteristische Größen der Tropfengenerationen der kapillaren Instabilität einer  $M_w = 4M_{io}$ ,  $c = 2kppm$  PEO Lösung. Gezeigt sind die ungefähre Lage der experimentellen Daten von [78] (schwarze Quadrate) im Vergleich zu eigenen Messungen (rote Kreise). Die Trendlinien dienen der Veranschaulichung von Tendenzen.

Tropfengrößen im rechten Teil von Abb.5.22. Hier können sechs Generationen von Tropfen in symmetriebedingt stimmigen Größen identifiziert werden. Ihre Durchmesser können mit einer Unsicherheit von weniger als  $1\mu m$  abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 7). Der Vergleich der experimentellen Werte von  $58.4, 40.1, 20.1, 8.3, 4.4$  und  $3.5\mu m$  mit den Vorhersagen ergibt  $58.4, 44.1, 25.2, 8.2, 0.9, 0.01\mu m$  entsprechend [78] sowie  $58.4, 38.8, 20.9, 8.3, 2.1, 0.26\mu m$  im Falle von [21]. Beide Approximationen reproduzieren die erste und vierte Generation exakt durch geeignete Wahl von  $D_*$ . Es zeigt sich für [78] eine deutliche Überschätzung der ersten Tropfengrößen, während beide Modelle für die Vorhersage der weiteren Generationen an Satelliten-Tropfen offenbar ihre Gültigkeit verlieren. Im direkten Vergleich der Messdaten zeigt sich dabei, dass zumindest für Tropfengrößen oberhalb  $10\mu m$  die Größenverhältnisse auch in unseren Experimenten etwa einem vergleichbaren Trend folgen (schwarze Linie). Dies ist in Abb.5.16 verdeutlicht. Allerdings dürfte keine sonderlich einfache Parametrisierung der Rekursion vorliegen, da der Trend doppellogarithmisch höchstens abschnittsweise wie vorgeschlagen linear zu approximieren ist. In jedem Fall sind die vorliegenden Modelle auf den von uns untersuchten Skalen nicht mehr durchgehend anwendbar.

## 5.7 Polymer Nanofäden - das letzte Stadium des kapillaren Abrisses

Die sukzessive Bildung der unterschiedlichen Tropfengenerationen wurde bereits ausführlich besprochen [78, 79]. Weitere Untersuchungen erschienen jedoch nötig zu den letzten Phasen des kapillaren Abrisses, in denen keine weitere Tropfenbildung mehr beobachtet werden kann. Für relativ hohe Konzentrationen an Polymer, etwa mehr als  $1000ppm$  für Molekulargewichte über  $4M_{io}$ , war zuweilen kein herkömmlicher Bruch der kapillaren Brücke mehr zu beobachten. Stattdessen wurde eine Struktur wie in Abb.5.20a) gezeigt gebildet. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die meisten Tropfen bezüglich der Achse des Filaments nicht zentriert sind. Ein Vergleich mit Experimenten zu Flüssigkeitsfilmen auf geraden oder leicht konischen Fasern zeigt [19], dass ein endlicher Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Filament bestehen muss, um einen

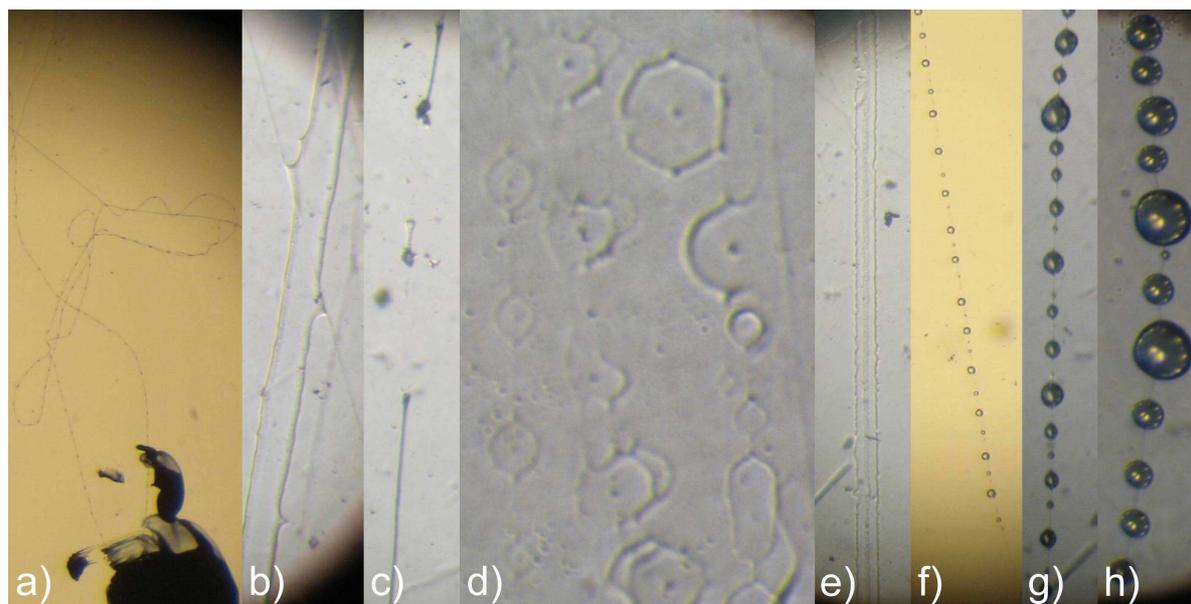


Abbildung 5.17: Lichtmikroskopie an "Perlen an der Schnur" Strukturen aus der kapillaren Instabilität von  $2kppm$  PEO  $M_W4Mio$  Lösungen in Wasser (Teilbilder a bis e beziehungsweise in einem Gemisch von Glycerin und Wasser Teilbilder f bis h). Detaillierte Beschreibung im Text.

derartigen Symmetriebruch zu bewirken. Anders gesagt muss das Filament eine (feste) Phase gebildet haben, die sich deutlich von der umgebenden Tropfen unterscheidet. Darüber hinaus veranlasste uns ein Vergleich experimenteller Daten mit Abbildungen aus [69, 68] zu den ersten Licht- und folgenden Elektronen-Mikroskopien. Die Elektronen Mikroskopie wurde dabei als eine nicht der Auflösungsbegrenzung optischer Mikroskopie unterliegende Methode gewählt (auch Scanning Electron Microscopy SEM).

### 5.7.1 Voruntersuchungen mittels Lichtmikroskopie

In Machbarkeitsstudien hierfür wurden herkömmliche Objektträger schnell durch den Bereich der kapillaren Brücke bewegt, bevor nach einem etwaigen Bruch die akkumulierte elastische Spannung zu einer Kontraktion in einen einzigen verbleibenden Tropfen führen konnte. Nach dem Auftreten einiger Indizien für die Entstehung fester Polymerfäden beim kapillaren Abriss von Polymerlösungen wurden die "Perlen auf der Schnur" Strukturen auf Objektträger aufgebracht und unter dem Lichtmikroskop untersucht Abb.5.17. Dazu wurden jeweils feine Kanülen in die Lösung getaucht und herausgezogen. Die Instabilität der dabei entstehenden kapillaren Brücke muss dabei abgewartet und das Zeitfenster bis zur Umordnung der Tropfen-Größen von oftmals wenigen hundertstel Sekunden getroffen werden. Deshalb wurden meist bis zu einigen Hundert Proben auf einen Träger aufgebracht und dann unter dem Mikroskop begutachtet. Die Verdunstung im Falle von Wasser als Lösungsmittel geschieht dabei so schnell, dass lediglich das Polymer zurückbleibt und unter dem Mikroskop zu beobachten ist. Bild a zeigt eine Markierung mit einem Folienschreiber, der die Aufnahmen mittels einer Canon A720 Digitalkamera mit automatischem Fokus erlaubte. Außerdem sind hier Knoten an den Positionen der Tropfen auf dem Filament zu erkennen. Solche verbleibenden Strukturen sind in der Natur wie auch beim Elektrosplennen deutlich konzentrierter Systeme [37] bekannt. Im Falle von Glycerin Wasser Mischungen verbleibt der Glycerinanteil, womit die Strukturen auch später noch denen der in situ Video Mikroskopie ähneln. Natürlich unterliegen die lichtmikroskopischen Aufnahmen den gleichen Auflösungsbeschränkungen wie die Videomikroskopie. Allerdings brechen die freien kapillaren Brücken im Bereich niedriger Konzentrationen immer

früher oder später. Und die Strukturen werden in die begrenzenden Tropfen zurückgezogen. Außerdem kann zur Zeit der kapillaren Instabilität das Filament, welches immer ein wenig verkippt ist, schwingt oder langsamen horizontalen Translationen unterworfen ist, nicht nachfokussiert werden. Die Teilbilder e, b und c in Abb.5.17 zeigen die Aufkonzentration von Polymeren im Zentrum des Filaments und die Ausbildung feiner Polymerfäden für Polymerkonzentrationen deutlich oberhalb der Überlappungskonzentration  $c^*$ . Diese Fasern stehen unter starker elastischer Spannung, wie an den geknäulten gerissenen Enden im Bild c deutlich wird. Die Teilbilder f bis h zeigen sukzessive Vergrößerungen der "Perlen auf der Schnur" Strukturen. Teilbild d macht deutlich, dass nicht ein Filament sondern lediglich eine Überlagerung mit seinem Beugungsbild sichtbar ist. Es kann zwar bereits auf das Vorhandensein eines stabilen durchgehenden Filaments geschlossen werden. Jedoch bleiben eine Beurteilung seiner Konsistenz und eine quantitative Bestimmung seines Durchmessers methodisch bedingt unmöglich. Es wurde immerhin gezeigt, dass die Präparation der Strukturen für die Rasterelektronenmikroskopie möglich und vielversprechend war.

### 5.7.2 Nachweis durch Elektronen-Mikroskopie

Die ersten SEM Aufnahmen von "Perlen auf der Schnur" Strukturen und den damit verbundenen PEO Fäden sind in Abb. 5.20 gezeigt. Teilbild b) in Abb. 5.20 zeigt hierbei zwei Tropfen, die durch einen dünnen Polymerfaden verbunden sind. Die stärkere Vergrößerung der Teilbilder c) und d)) erlaubt, den Durchmesser der verbleibenden Faser auf  $75 - 150\text{nm}$  abzuschätzen. Unter den Annahmen einer homogenen Polymerlösung und der Dichte von festem PEO für die Faser entspricht die Menge an Polymer in einer solchen Faser der in einem Flüssigkeitsfilament der Lösung eines Durchmessers von  $3\mu\text{m}$ . Damit ist eine untere Grenze für den Beginn einer Aufkonzentration gegeben, wenngleich diese mit großer Wahrscheinlichkeit allmählich und etwas früher einsetzen dürfte. Die Verschlaufungen der Polymere sorgen wahrscheinlich ab einem gewissen Zeitpunkt für eine Drainage des Lösungsmittels aus einem stark gestreckten Netzwerk, welches dann die Faser bildet. Weitere Hinweise auf einen solchen Konzentrationsprozess fanden sich bereits in Messungen der Doppelbrechung von Polymerlösungen in der Dehnungsströmung [95] wie in Abschnitt 4.4 ausgeführt wurde.

Der Beitrag der Verdunstung des Lösungsmittels zur Erhöhung der Konzentration und der Ausbildung fester Fasern kann vernachlässigt werden. Dies haben Messungen von Verdunstungsraten sowohl für Tropfen wie auch für kapillare Brücken ergeben. Auch zeigen erste Kapillarbruch Experimente in flüssiger Umgebung gleichartige Strukturen. Für die Messungen zur Verdunstung wie in Abb.5.18 gezeigt, wurden Zeitraffer-Aufnahmen mit der Videokamera aufgenommen und in Maple numerisch ausgewertet. Dabei wurden aus der Kontur eines Tropfens oder einer kapillaren Brücke nach den Regeln der Berechnung von Oberfläche und Volumen von Rotationskörpern unter Anwendung der Trapezregel selbige berechnet. Sie sind ebenso wie die Volumendifferenzen pro momentaner Fläche in Abbildung5.19 angegeben. Die Verdunstungsrate könnte dabei eigentlich wegen des sinkenden Filament- oder Tropfendurchmessers wie der Laplace-Druck invers proportional ansteigen. Dieser Effekt kann jedoch, bis zuletzt die zum Abriss führende Instabilität einsetzt, nicht beobachtet werden. Im Gegenteil ist eine leichte Verminderung zu beobachten. Dies sollte auf den durch Aufkonzentration der Polymere an der Oberfläche herabgesetzten partiellen Dampfdruck zurückzuführen sein. Ob die Krümmung der Oberfläche in den letzten Stadien der kapillaren Instabilität eine entscheidende Rolle spielt, kann jedoch nicht abschließend beurteilt werden, da hier zumindest für das Lösungsmittel Zeitskalen der Lebensdauer von Tropfen der vom Filament erreichten Größenordnung das Auflösungsvermögen unserer Kamera erreichen oder übersteigen. So finden sich Lebenszeiten von Wasser in ungesättigter Atmosphäre von etwa  $10^{-3}\text{s} - 3 \cdot 10^{-5}\text{s}$  für Ska-

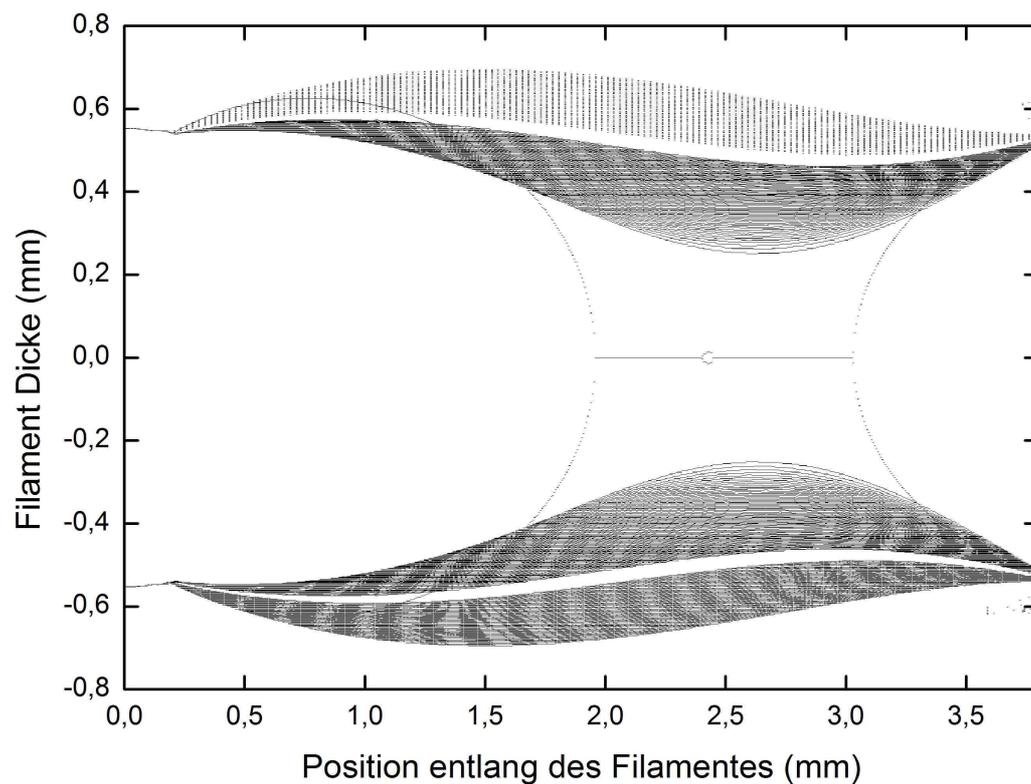


Abbildung 5.18: Verdunstung einer kapillaren Brücke einer PEO Lösung. Gezeigt ist die zeitliche Entwicklung der Kontur in Schritten von Sekunden. Der weiße freie Bereich entstand durch die notwendige Speicherzeit bei vollem Speicher der Videokamera. Die kapillare Brücke ist liegend abgebildet, links befindet sich der obere Teil. Die Bildserie wurde so ausgewählt, dass das letzte Teilbild zufällig ein spätes Stadium des Abrisses unter Ausbildung des nahezu zylindrischen Filaments mit Sekundärtropfen zeigt.

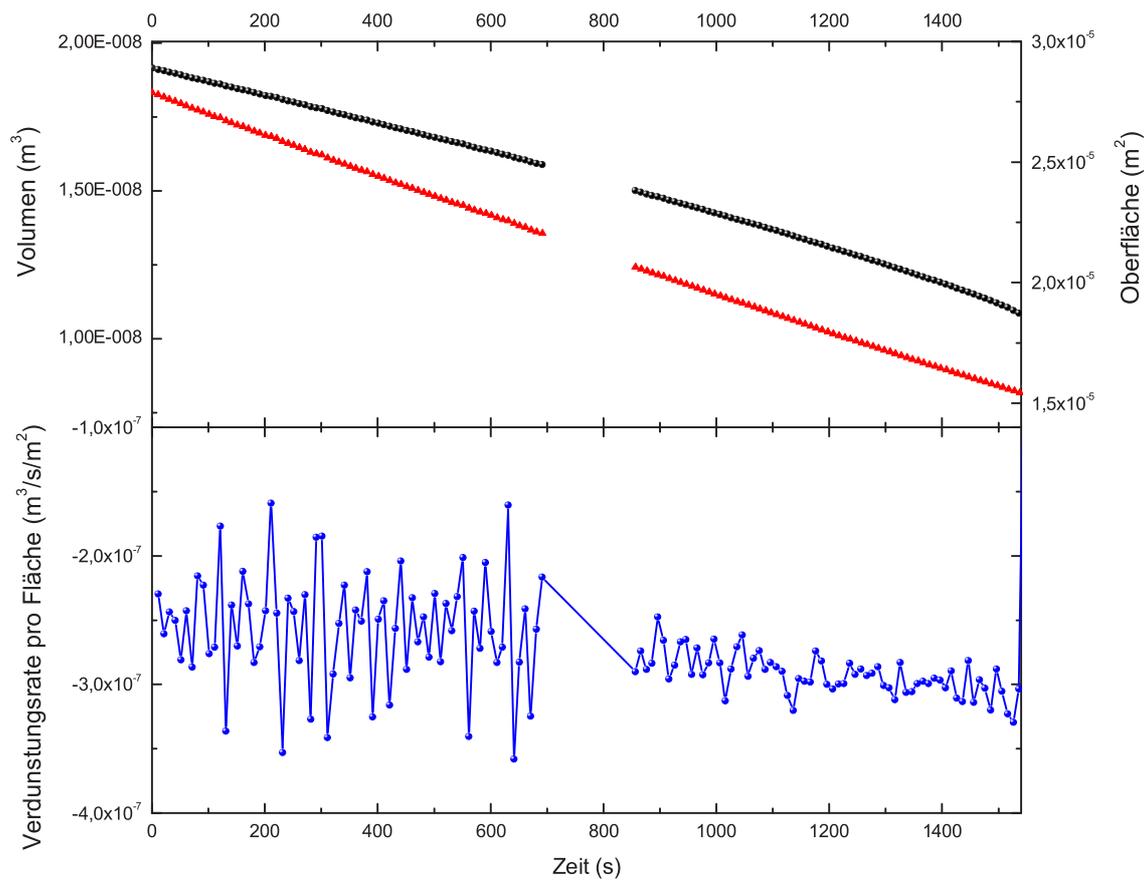


Abbildung 5.19: oben: Zeitliche Entwicklung von Volumen und Oberfläche der kapillaren Brücke aus Abbildung 5.18. Entsprechend sind die Graphen für den Zeitraum der Speicherung der ersten Films unterbrochen. unten: Zeitabhängigkeit der Verdunstungsrate pro Fläche.

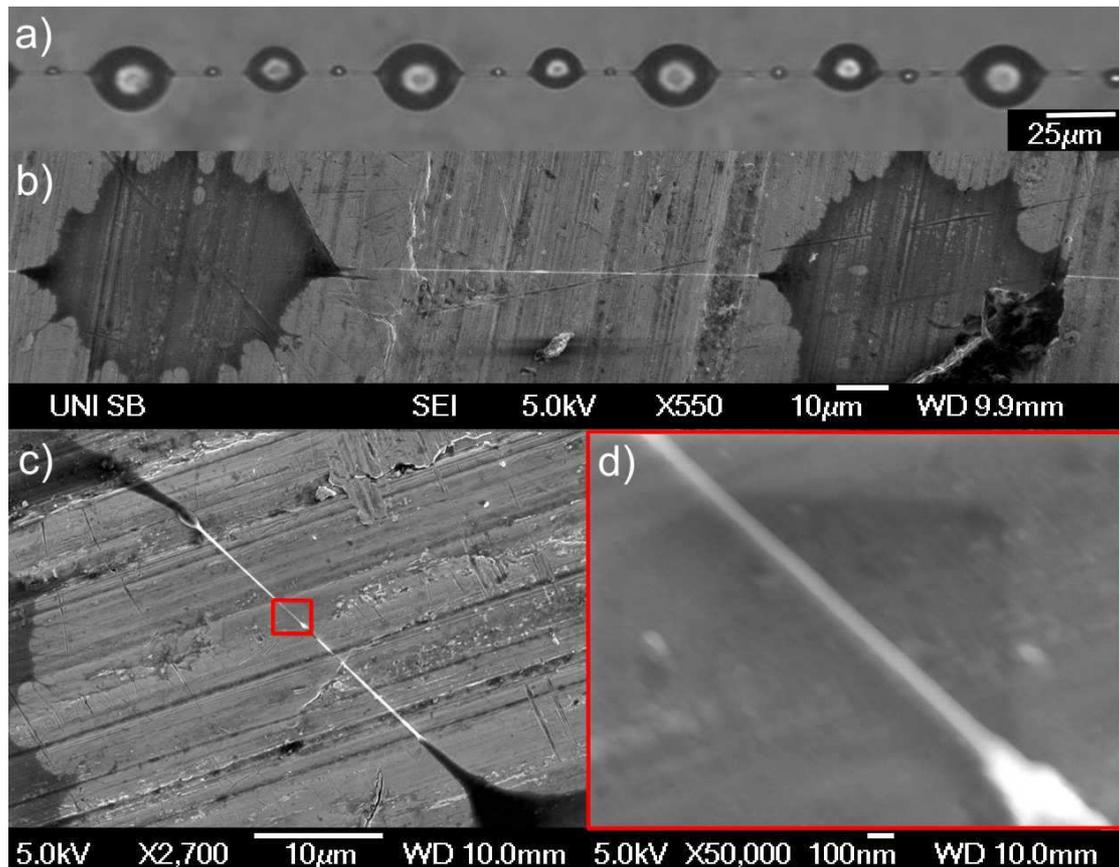


Abbildung 5.20: a) Eine typische Aufnahme einer "Perlen-auf-einer-Schnur" Struktur. Sie zeigt eine stark asymmetrische Anordnung, die für Sekunden stabil bleiben kann. b) Elektronen Mikroskopie Aufnahme einer "Perlen-auf-einer-Schnur" Struktur, die auf ein Substrat aufgebracht und getrocknet wurde. c),d) Ein weiteres Beispiel einer solchen Struktur. Die rote Box zeigt einen vergrößerten Ausschnitt. Der Durchmesser der Faser kann weniger als  $70\text{nm}$  betragen.

len von  $1\mu\text{m} - 0.1\mu\text{m}$ [52]. In jedem Fall ist die starke Verringerung der Schwankungen in der Verdunstungsrate mit der Zeit und damit dem Schrumpfen des Filaments offensichtlich. Diese ist möglicherweise auf veränderliche Konvektion und damit Temperaturverteilung innerhalb der Flüssigkeit zurückzuführen, denn die Aufnahmen entstanden nicht in der temperierten Kammer.

Die Elektronen Mikroskopien wurden aufgrund der Notwendigkeit der Evakuierung der Probenkammer ausschließlich von komplett getrockneten Strukturen aufgenommen. Damit sind die alternierenden kontinuierlichen Phasenübergänge nur zu erahnen. Natürlich liegt auch die Vermutung nahe, dass die rapide Verdunstung im Zuge des Kelvin Effektes eine Rolle spielt, da die verbliebenen Strukturen gegen Ende knapp unterhalb des für die nötige Krümmung sorgenden Durchmessers für das Lösungsmittel liegen, wenngleich nicht für eine Lösung. Um die Relevanz dieses Effektes zu testen, wurden Experimente zur kapillaren Instabilität in der flüssigen Umgebung eines sehr niederviskosen Silikonöles durchgeführt. Die Ausführung des Experimentes ist dabei ungleich aufwendiger. Zunächst wurde der Einfluß der Beigabe eines Komplex-Farbstoffes zu den Polymerlösungen in der kapillaren Instabilität untersucht. Dabei erwies sich der Farbstoff als in seinem Einfluss auf die Dynamik neutral. Leichtes Schütteln wusch die in das Silikonöl diffundierende Farbe immer wieder aus. Da die Strukturen hierbei wegen der geringeren Grenzflächenspannung aus größeren Tropfen bestehen und wegen des begrenzten Arbeitsabstandes, wurden kleine Glaszylinder silanisiert um ein Benetzen bei Kontakt

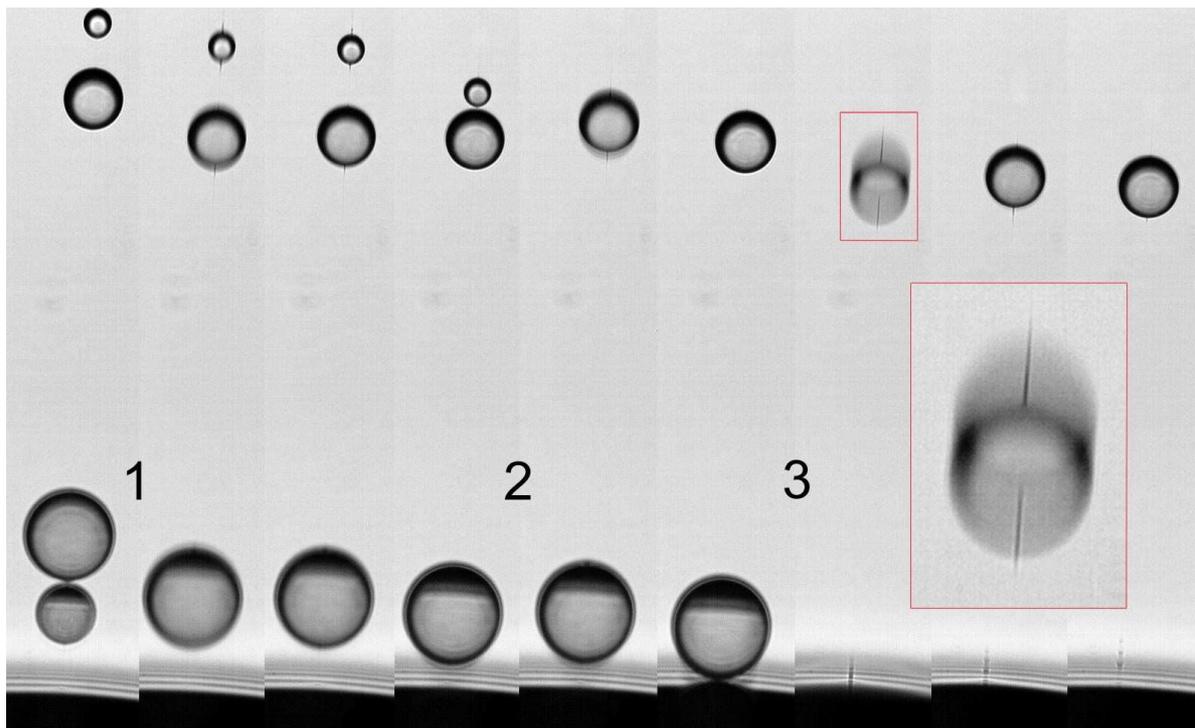


Abbildung 5.21: Die Koaleszenzen von Tropfen während der späten Stadien des kapillaren Abrisses enthüllen die Existenz einer festen Polymerfaser. Die schnelle Kontraktion führt zu inertialer Bewegung, Benetzung und darauf folgende Auftrocknung von Flüssigkeit auf dem Faden. Die Nummerierung zeigt drei Ereignisse von Koaleszenz zu den Zeiten  $325ms$  (1),  $333ms$  (2) und  $338ms$  (3) nach Ausbildung des zylindrischen Teils des Filaments. Unten rechts ist ein Ausschnitt vergrößert.

und die damit verbundene Zerstörung der Struktur zu unterbinden. Es entstanden aufgrund der Tiefenschärfe und eingeschränkten Annäherbarkeit des Objektivs an das Filament sowie dem gekrümmten Glas im Lichtweg keine quantitativ verwertbaren Aufnahmen. Dennoch konnten die entstehenden "Perlen-an-der-Schnur" Strukturen mit dem bloßen Auge gut beobachtet werden, da sie ebenfalls auf leicht erhöhten Zeitskalen entstehen.

### 5.7.3 Indirekte Nachweismethoden in-situ

Neben den SEM Aufnahmen, die die Entstehung der Polymerfäden letztlich bewiesen, seien zwei indirekte Beobachtungen erwähnt, die bereits zur Entstehungszeit der Perlen an der Schnurstruktur zugänglich sind und damit zusätzliche Information über die Dynamik der Entstehung geben. Die erste Beobachtung ist in Abb.5.21 dargestellt. Die schon von Oliveira [78] gefundenen Umordnungen der Tropfengrößen in den späteren Stadien der kapillaren Instabilität auf dem Filament konnten in ihrer Natur genauer beobachtet werden. Das Filament selbst ist in diesem Stadium zu dünn, um lichtmikroskopisch aufgelöst zu werden. Jedoch zeigen die Korrelationen der ruckartigen Bewegungen benachbarter Tropfen die Verbindung zwischen ihnen. Außerdem lassen Bewegungen der Tropfen voneinander weg oder aufeinander zu unabhängig von der Richtung der Schwerkraft, also einem bloßen Herabgleiten am unsichtbaren Faden das Wechselspiel der letztlich unterschiedlich dicken und unterschiedlich stark gespannten Segmente der kapillaren Brücke zwischen den einzelnen Tropfen erkennen. Insbesondere im Moment der Koaleszenz zweier benachbarter Tropfen, der deutlich unter  $1ms$  liegt, ergibt sich aus dem enormen Energiegewinn unter erneuter Herstellung der Kugelgestalt für den entstandenen Tropfen offenbar eine so enorme Zugspannung, dass die umgebenden Tropfensequenzen

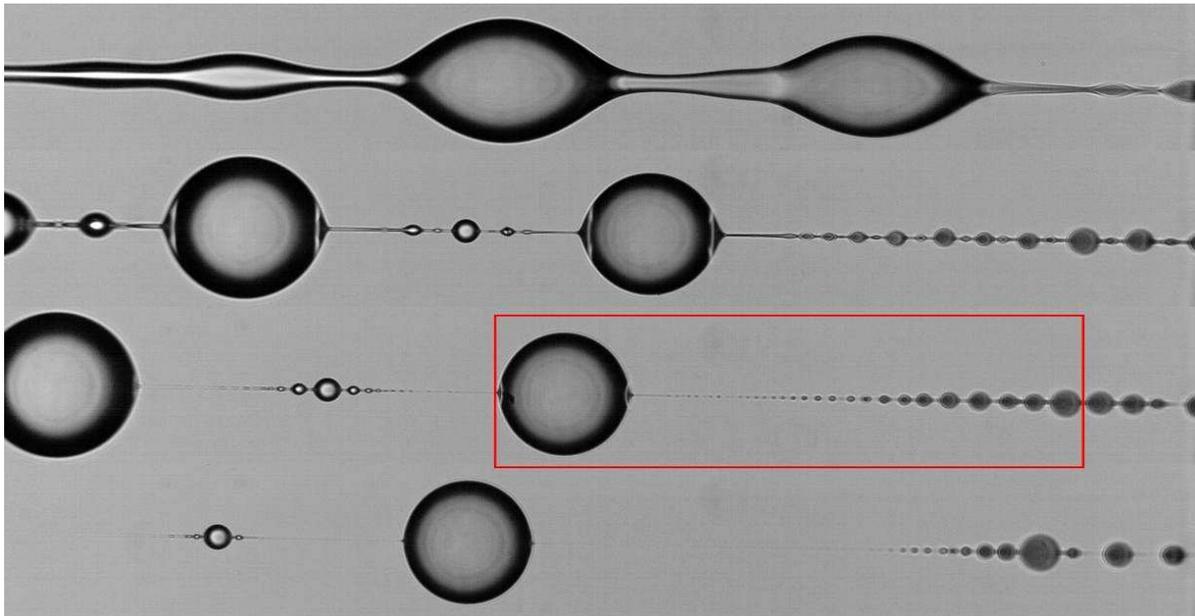


Abbildung 5.22: Bildserie des kapillaren Bruchs von  $c = 1 \text{ kppm}$  PEO mit  $M_W = 4 \text{ Mio}$  in wässriger Lösung zwischen Platten von  $2 \text{ mm}$  Durchmesser. Die Teilbilder haben Abstände von  $30 \text{ ms}$ , beginnend etwa  $250 \text{ ms}$  nach der Bildung des zylindrischen Fadens. Ein leicht konischer Teil des Filaments, der aus dem sehr großen, angrenzenden Tropfen gezogen wird, wurde genutzt (Rahmen), um die finale Größe der kleinsten Tropfen und des verbleibenden Filaments abzuschätzen.

um genau die leicht abzuschätzende Radiendifferenz verrückt werden. Diese beträgt bis zu  $37\%$  der Summe der Radien der beteiligten Tropfen. Die umgebenden Tropfen sind dabei so träge, dass sie hinter der Bewegung des gespannten Polymerfadens zurückbleiben. Dieser wird förmlich durch sie hindurchgerissen und dabei von Ihnen benetzt. Diese Benetzung und die folgende Auftrocknung ist je nach Fadendicke an dieser Stelle direkt oder in der Überlagerung mit einer entsprechenden Veränderung des Beugungsbildes ersichtlich. Abb. 5.21 zeigt das aufeinander folgende Auftreten dreier derartiger Ereignisse in nur einem Experiment. Die Zahlen geben die bei etwa  $325 \text{ ms}$  (1),  $333 \text{ ms}$  (2) und  $338 \text{ ms}$  (3) nach Bildung des zylindrischen Filaments auftretenden Koaleszenzen im Blickfeld an. Unten rechts ist, durch den Rahmen gekennzeichnet, ein Ausschnitt vergrößert. In der Folge kommt es zu Oszillationen, bis sich die Spannungen in dem System gespannter Federn der einzelnen Segmente der kapillaren Brücke wieder ausgeglichen haben. Die in 5.21 präsentierte Beobachtung ist ein klares Indiz für die in diesem Stadium der kapillaren Instabilität völlig unterschiedlichen Phasen von Tropfen und den diese verbindenden elastischen Filamenten.

Nachdem bereits Koaleszenz und folgende Oszillationen als treibende Kräfte der bekannten Umordnungen der Tropfen in den späten Stadien der kapillaren Instabilität gezeigt wurden, lässt eine weitere Beobachtung Schlüsse zu Ihrem Einsetzen zu. Es ist bekannt [78], dass die Perlen an der Schnurstruktur einer Evolution hin zu wenigen verbleibenden Tropfengrößen in gegenüber der Startsequenz sehr großen Abständen der Tropfen untereinander unterliegt. Abb.5.22 zeigt nun einen Schlüsselprozess im Beginn dieser Entwicklung. Gleichzeitig ermöglicht die getroffene Beobachtung eine quantitative Abschätzung der kleinsten im Zuge der kapillaren Instabilität entstehenden Strukturen. Aus der gezeigten Bildserie können sowohl die Radien der Tropfen wie auch der Querschnitt des verbindenden verfestigten Filaments abgeschätzt werden. Die fortschreitende Dehnung der Volumenelemente in der kapillaren Brücke erhöht stetig die in diesen enthaltene elastische Spannung. Diese besteht im Wesentlichen in elastischer Spannung der gestreckten Polymere, die den gleichsam mit schrumpfendem Quer-

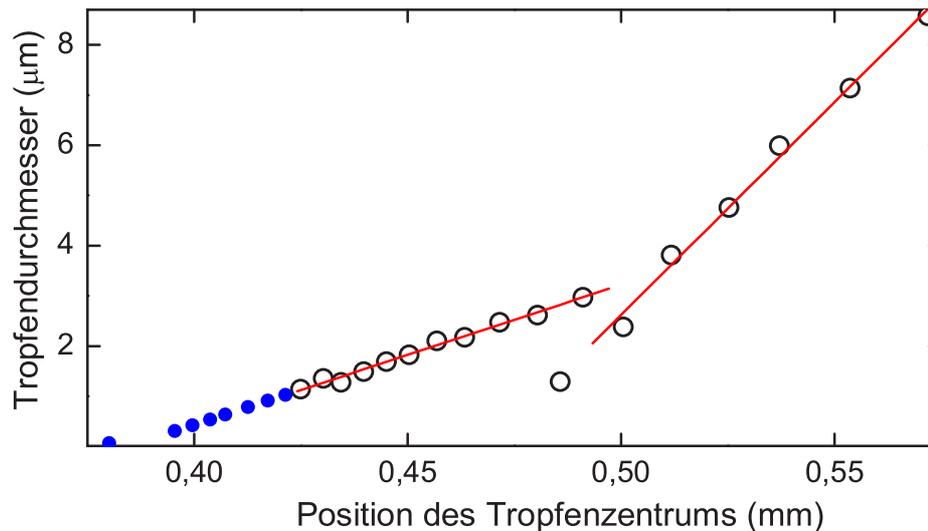


Abbildung 5.23: Durchmesser der Tropfen auf dem Flüssigkeitsfilament, wie erkenntlich im Rahmen von Abb. 5.22. Leere Kreise zeigen Durchmesser oberhalb des Beugungslimits, gefüllte Kreise die Abschätzung unterhalb. Die Linien zeigen die dabei verwendeten Approximationen. Durchmesser der Tropfen und Zentren der Beugungsbilder wurden dabei zur Erhöhung der Genauigkeit zweidimensional angepasst.

schnitt wachsenden Laplace Druck ausgleichen. Ab einem gewissen Zeitpunkt wird die derart akkumulierte Spannung jedoch groß genug, um die Randregionen zu den größten vorhandenen Tropfen zu beeinflussen. Zu diesem Zeitpunkt ist vermutlich die Phase der verbindenden Segmente nicht länger mit dem Konzept einer Flüssigkeit zu beschreiben und keine weitere Erhöhung des Laplace drucks erklärbar. Damit wird es offensichtlich für das gespannte Filament möglich, eine Faser aus dem Randbereich des Tropfens zu ziehen. Dieser Prozess ist vergleichbar mit dem Faser Spinnen aus konzentrierten Lösungen [101, 7]. Da dies scheinbar immer an den Grenzen zu den größten vorhandenen Tropfen zuerst geschieht, also den Tropfen der ersten Generation, ziehen sich in der Folge sämtliche Strukturen zwischen diesen früher oder später in eine zweite typische Größe von Tropfen zusammen. In Experimenten bei niedrigeren Polymer Konzentrationen wird die Dynamik schneller und die Strukturen gleichsam unregelmäßiger. Darüber hinaus wird die Konizität der entstehenden Segmente der kapillaren Brücke betonter. Während der Instabilität bilden diese nun insbesondere wegen der Konizität Kaskaden immer kleinerer Tropfen. Damit lag die Idee nahe, deren Größe unterhalb der Beugungsbegrenzung abzuschätzen. Es gibt keinen Zweifel, dass sich der Konus der Flüssigkeit glatt in den Bereich fortsetzt, in dem in der Videomikroskopie wellenlängenbedingt das Schattenbild in ein Beugungsbild übergeht. Aufgrund der Tatsache, dass die Beugungsbilder von Kugel und Zylinder der jeweiligen Symmetrie folgen, bleibt jedoch in jedem Fall die Position als Mittelpunkt von Abbild oder Beugungsbild sehr genau bestimmt. Eine gefundene Abhängigkeit der Tropfengröße im aufgelösten Bereich bedeutet folglich eine Vorhersagbarkeit der Größe jenseits derselben. Um der Spannung auf dem Filament Rechnung zu tragen und eine gute Approximation zu erhalten, wurden zunächst die Tropfengrößen oberhalb der Auflösungsgrenze durch Ellipsen genähert. Zur Angabe eines Durchmessers wurde dann einfach ein Kreis gleicher Fläche herangezogen. Die erreichte Qualität dieser denkbar simplen Vereinfachung zeigt sich in Abb.5.23. Der Übergang von dem einen zu dem anderen linearen Verhalten hat dabei seinen Grund sehr wahrscheinlich in einem großen Sprung in der Spannung aufgrund der Koaleszenz von Tropfen außerhalb des Blickfeldes. Die erhöhte Spannung baut sich in einer viel schnelleren Ver Streckung des konischen Filamentbereiches ab. Dies bewirkt einen deutlich

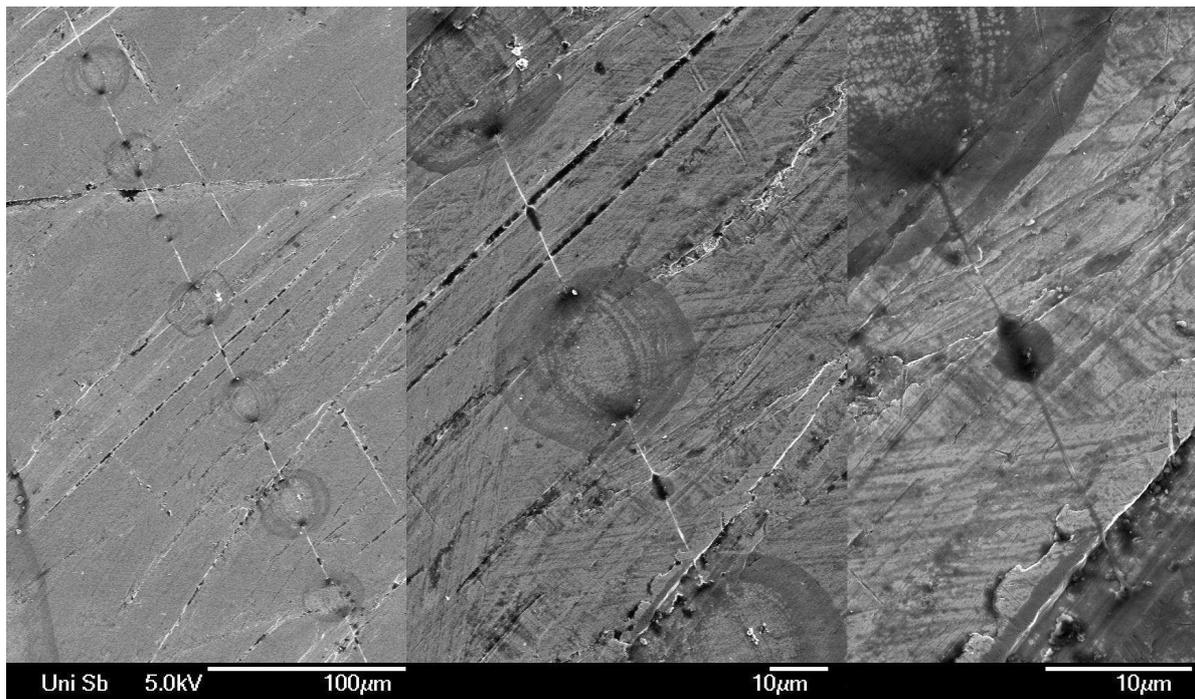


Abbildung 5.24: Blistering Struktur einer Lösung von  $2kppm$  PEO mit  $M_W = 4Mio$  in Xylol. Die Teilbilder sind aufeinander folgende Ausschnittvergrößerungen von elektronenmikroskopischen Aufnahmen einer auf einem Messingträger aufgefängenen Struktur.

geringeren Öffnungswinkel und damit eine weniger steile Abhängigkeit des Durchmessers von der Position. Der einzelne gefüllte Kreis zur Linken zeigt die Position des Randbereichs zum angrenzenden Tropfen an. Der Abfall in der Abhängigkeit des Tropfendurchmessers von der Tropfenposition, der aufgrund der Annahme einer verfestigten Polymerfaser zu erwarten ist, weicht offensichtlich nur wenig von einem einfachen linearen Verhalten ab. Die somit ermittelten Tropfenradien reichen hinab bis auf  $300nm$ . Aus der Tatsache der Unterscheidbarkeit der Beugungsbilder von Kugel und Zylinder an der jeweiligen Position kann darüberhinaus geschlossen werden, dass die verbindende Faser an dieser Stelle noch deutlich dünner sein dürfte. Dies entspricht in guter Übereinstimmung den für die Durchmesser der Fasern in den Elektronen Mikroskopen bestimmten Werten.

## 5.8 Übertragbarkeit auf verschiedene Polymerlösungen

Aufgrund der speziellen Struktur der PEO Moleküle in wässriger Lösung stellte sich die Frage nach der Möglichkeit zur Verallgemeinerung der beschriebenen Effekte. Um zunächst den Einfluss der Verdunstung bewerten zu können, wurden Polymere in Lösungsmitteln präpariert, die unter Normalbedingungen einen zu vernachlässigenden Dampfdruck besitzen wie Beimengungen von Glyzerin oder Diethylphtalat oder aber Lösungsmitteln, die im Gegenteil einen besonders hohen Dampfdruck aufweisen. Verwendete Kombinationen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Es ließen sich im Bereich um die Überlappungskonzentration für alle Polymere in genügend hohen Molekulargewichten die dargestellten Effekte in ähnlicher Form beobachten. Die Lösungsmittel geringeren Dampfdrucks waren dabei besonders gut geeignet, um die Strukturen unter dem Lichtmikroskop fokussieren zu können. Allerdings verblieb dabei auch genügend Zeit, um Elektronenmikroskopien unmöglich zu machen, da die Strukturen stets wieder benetzt, gequollen und relaxiert werden konnten. Die in der Folge präsentierten Elektronenmikroskopien

Abkürzung	Polymer	CAS Nr.	Lösungsmittel/ $c_p$ (ppm)	$\eta_0$ (mPas)	$p_{v,25DegC}$ (kPa)
PEO_1k_w	Poly(Ethylene Oxid)	25322-68-3	Wasser/1000	1	3.17
PEO_2k_w	Poly(Ethylene Oxid)	25322-68-3	Wasser/2000	1	3.17
PEO_2k_x	Poly(Ethylene Oxid)	25322-68-3	Xylol/2000	0.61	1.11
PAAA_2k_ws	Poly(Acrylamid-co-Acrylsäure)	9003-06-9	Wasser,10%Zucker/2000	1.17	2.85
PS_2k_DEP	Polystyrol	9003-53-6	Diethylphthalat/2000	8.75	0.00022
PS_2k_DMF	Polystyrol	9003-53-6	Dimethylformamid/2000	0.796	0.493

Tabelle 5.1: Identifikation (Lösungsmittel, Konzentration, Nullscherviskosität und Dampfdruck) der besprochenen Polymerlösungen.

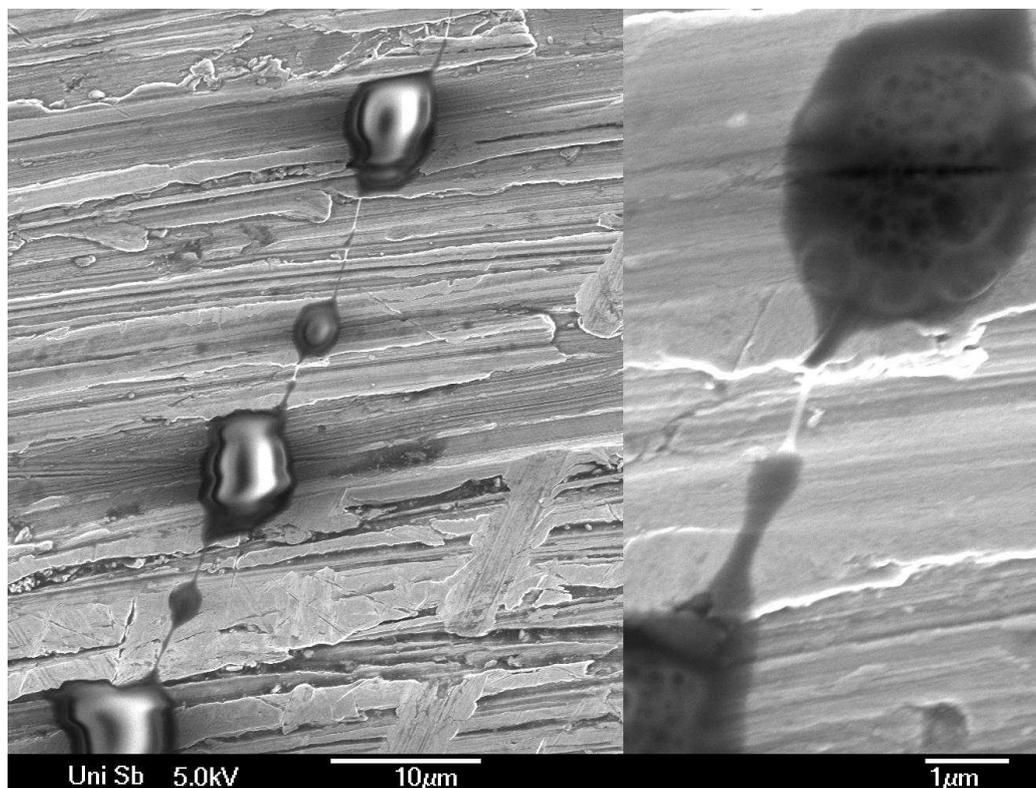


Abbildung 5.25: Blistering Struktur aus einer Lösung von Poly(Acrylamid-co-Acrylsäure) in Wasser unter Beigabe von 10% Zucker. Rechts Ausschnittvergrößerung der gleichen Struktur.

stammen also alle aus Experimenten mit zum Teil experimentell schwierig zu handhabenden Lösungsmitteln, die da flüchtig auch durchaus Teile der Probenzelle auflösen konnten. Zunächst sollten die Perlen an der Schnur Strukturen für PEO in einem anderen Lösungsmittel wiedergefunden werden. Die Ergebnisse sind hier in Abb.5.24 gezeigt. Aufgrund der geringen Viskosität und des hohen Dampfdrucks entstehen hier sehr wohlgeordnete und glatte Stücken Polymerfäden, zwischen denen sehr schön die Auftrocknung der dazwischen befindlichen Tropfen nachvollzogen werden kann.

Die Experimente an Lösungen von Poly(Acrylamid-co-Acrylsäure) mögen einen Streitfall darstellen, da hier mit 10wt% wesentlich mehr Zucker als Polymer zugesetzt wurde, jedoch deutlich weniger als in üblichen Softdrinks. Der Zucker mag also die gefundenen Strukturen bedecken. Dennoch sollen die Messungen hier in Abb.5.25 gezeigt werden, da gerade die Analogie der Struktur im Vergleich nahe legt, das der Zucker nicht der entscheidende Faktor bei Ihrer Bildung ist. Ebenfalls besonders eindrucksvoll sind die Aufnahmen von Perlen Strukturen in Lösungen von Polystyrol in Dimethylformamid. Für Polystyrol waren für die handhabbaren Lösungsmittel vergleichbare Effekte nur in sehr hohen Konzentrationen vorzufinden. Dennoch lässt sich hier sehr schön der auch bei PEO zu beobachtende abwechselnde Übergang von einer glatten Faser zu weniger geordnetem Polymer Material im Bereich der Tropfen beobachten.

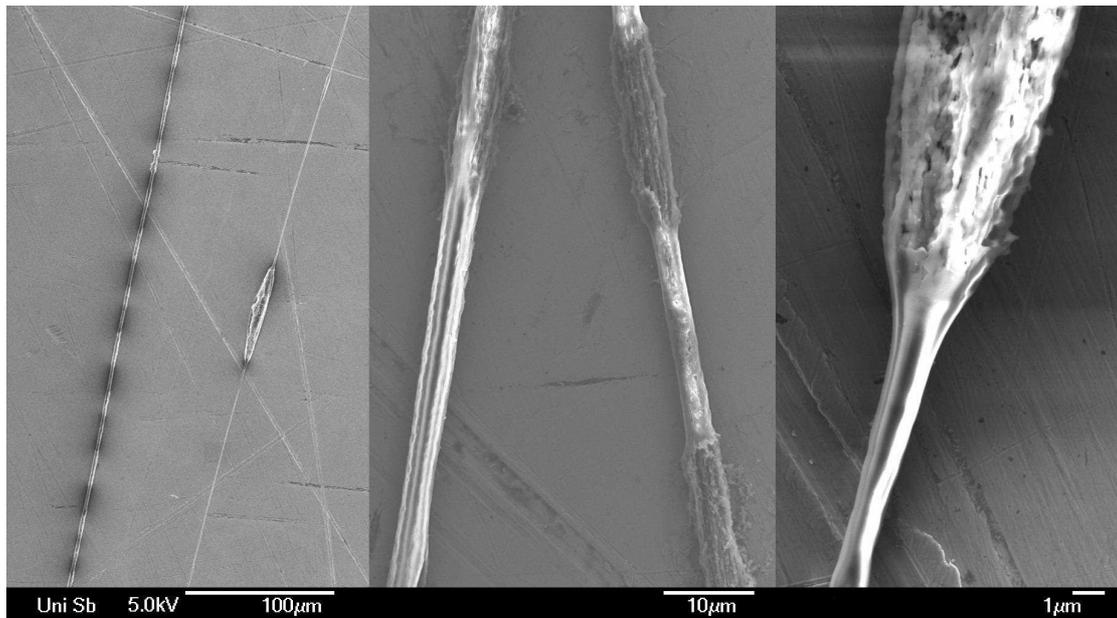


Abbildung 5.26: Blistering Strukturen einer Lösung von Polystyrol in Dimethylformamid. Die Teilbilder sind unterschiedlich starke Ausschnittvergrößerungen von elektronenmikroskopischen Aufnahmen verschiedener, auf einem Messingträger aufgefangener Strukturen.

Zu guter Letzt bleibt festzuhalten, dass die vorliegende Arbeit wortwörtlich 'mit Geduld und Spucke' zustande gekommen ist. Menschlicher Speichel ist dabei ein sehr inhomogenes System mit etlichen von der Tageszeit und anderen Faktoren abhängigen Bestandteilen. Nichtsdestotrotz sind, wie Abb.5.27 zeigt, ganz offensichtlich Proteine in ausreichender Zahl und Größe vorhanden, um auch hier die beschriebenen Phänomene zu beobachten.

## 5.9 Zusammenfassung der experimentellen Befunde zum kapillaren Abriss

Rückblickend können aus den durchgeführten Experimenten und Analysen als wesentlichste folgende Aussagen zusammengefasst werden:

Tropfen- und Brücken Experiment können für Polymerlösungen in einem weiten Konzentrationsbereich äquivalent ausgeführt werden.

Die kapillare Instabilität einer Flüssigkeitsbrücke beginnt auch für komplexe Flüssigkeiten mit einer linearen Instabilität, gefolgt von durch das Lösungsmittel dominiertes Verhalten.

Die folgende Phase exponentiellen Einschnürens lässt sich jedoch nur in begrenztem Umfang zur Dehnungsrheometrie von Polymerlösungen nutzen, da die Strömungsverhältnisse zum Teil sehr stark von den Eigenschaften einer Dehnungsströmung abweichen.

In den letzten Stadien einer weiteren linearen Instabilität zur Bildung von 'Perlen an der Schnur' Strukturen können in der Dehnungsströmung, weit unterhalb der in technischen Prozessen oder dem Elektrosplennen üblichen Konzentrationen, die Polymere eine mehr oder weniger geordnete Faser mit Durchmesser im *nm*-Bereich formen.

Die gefundenen Phänomene sind robust und in diversen Systemen von Polymer und Lösungsmittel vorzufinden.

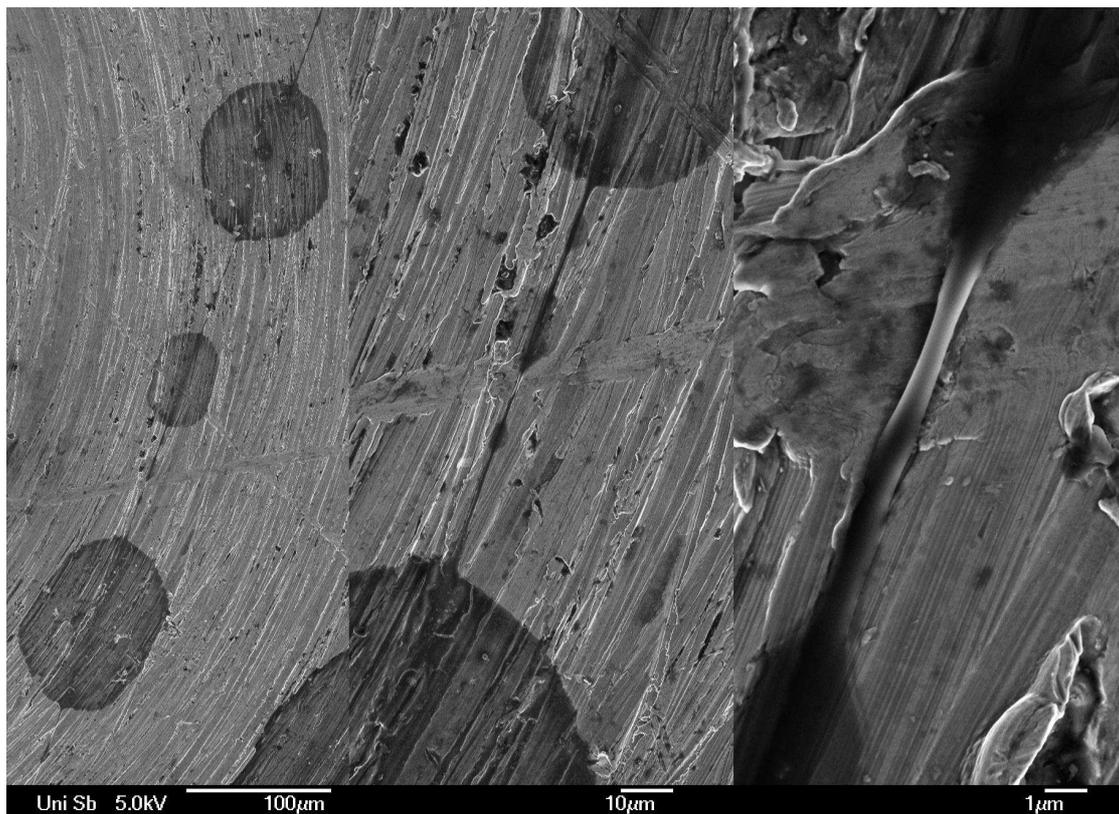


Abbildung 5.27: Blistering Struktur aus der kapillaren Instabilität menschlichen Speichels. Die Teilbilder sind aufeinander folgende Ausschnittvergrößerungen von elektronenmikroskopischen Aufnahmen einer auf einem Messingträger aufgefangenen Struktur.

# Kapitel 6

## SANS Untersuchungen im stationären Dehnungsfluss

### 6.1 Überblick zu den Untersuchungen durch Neutronen Spin-Echo Spektroskopie

Mittels Neutronen-Kleinwinkel-Streuung (SANS - small angle neutron scattering) und der Anwendung der Neutronen Spin-Echo Spektroskopie wurden stationäre Strömungen von Lösungen von PEO in schwerem Wasser untersucht. Dazu wurden die Polymerlösungen stationär durch vorwiegend planare Kontraktionen gepumpt. Der analysierte Bereich der verschiedenen verwendeten Kontraktionen war dabei jeweils der Bereich der größten Dehnung im und kurz vor dem zentralen Bereich der Kontraktion. Zunächst werden Effekte der molekularen Degradierung aufgrund der experimentellen Auslegung als Kreislauf besprochen. Dann werden die Grundlagen der Neutronen Spin-Echo Spektroskopie erläutert. Im Anschluss wird der experimentelle Aufbau vorgestellt. Die präsentierten Ergebnisse der durchgeführten Experimente werden im Anschluss im Hinblick auf ein Zusammenspiel aus Strömung und molekularer Dynamik hin interpretiert.

#### 6.1.1 Untersuchungen zur molekularen Degradierung

Polymerlösungen sind meist Nichtgleichgewichtssysteme. Sie lösen sich oft sehr langsam und können mitunter selbst bei einem vorliegenden enthalpischen Gewinn über den entropischen Aufwand durch zu überwindende Verschlaufungen in sich selbst so stark kinetisch gehemmt sein, dass sich eine Lösung im Gleichgewicht nie einstellt. Gleichzeitig setzen bereits mit dem in Lösung gehen durch Verunreinigungen und Mikroorganismen Agglomerations- oder Zersetzungsprozesse ein. Die Deformationsgeschichte sorgt im Laufe der Zeit zudem bei Überschreitung gewisser Dehn- oder Scherraten für die Fragmentation der Polymere [24, 83]. Damit ändern sich die mikroskopischen Eigenschaften und damit auch die kapillaren Zeitskalen von Polymerlösungen quasi kontinuierlich. Grundlage reproduzierbarer Messungen ist die Präparation unter gegenüber der Messzeit stationären Bedingungen. Um diese zu finden, wurden von mehreren Ansätzen der in Neutronenstreuung zu verwendenden Proben Fraktionen abgezogen und längere Zeit wiederholt im kapillaren Abriss charakterisiert.

Abb.6.1 zeigt dabei die Abnahme der kapillaren Zeitskala aus dem kapillaren Abriss mit wachsendem Alter der Lösung. Nach einer etwa 24stündigen Phase der Präparation im Rührer wurden verschiedene Fraktionen jeweils in Intervallen gepumpt oder in Ruhe belassen. Dabei zeigten sich auch in nicht zeitlich unmittelbar benachbarten experimentellen Abschnitten des

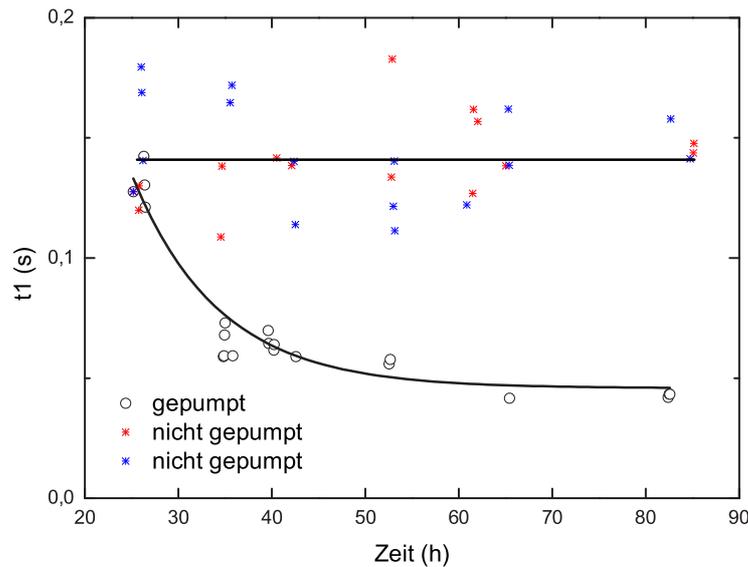


Abbildung 6.1: Untersuchungen zu Alterung und Fragmentation der Polymere. Abnahme der kapillaren Zeitskala mit der Zeit. Leere Symbole Pumpdauer, gefüllte Symbole nicht gepumpt.

Pumpens oder der Ruhe jeweils vergleichbare Verringerungen der kapillaren Zeitskala. Er-sichtlich wird, dass die ruhenden nur sporadisch gerührten Fraktionen zu Beginn noch nicht homogen und im Gleichgewicht sind. Die Degradierung tritt beim Pumpen dabei sehr schnell ein und führt zu einer Verringerung der Zeitkonstante des Einschnürvorganges im Brückenex-periment um beinahe einen Faktor 3. In der Folge bleibt sie jedoch unter wesentlich geringeren Schwankungen einzelner Fraktionen über hinsichtlich der notwendigen Akkumulationszeit im NSE-Experiment hinreichend große Dauer nahezu konstant. Die scheinbare Dehnungsvisko-sität im kapillaren Abriss halbiert sich dabei in den ersten zwölf Stunden des Pumpens auf etwa  $5 Pa \cdot s$ . Die schnelle Degradierung ist nach experimentellen Ergebnissen an Polymeren vergleichbarer Molekulargewichte zu erwarten [24]. Die Proben wurden also für die Streu-experimente vor dem Einbringen in den Strahlengang bereits  $12h$  gepumpt um dann für ein Zeitfenster von etwa  $48h$  annähernd stationäre Bedingungen zu gewährleisten.

### 6.1.2 Grundlagen der Neutronen-Spin-Echo Spektroskopie (NSE)

Grundlage der Methode ist im Wesentlichen die Tatsache, dass es sich bei Neutronen um Mikroteilchen mit einem quantenmechanischen Drehimpuls Spin  $1/2$  sowie einem mikrosko-pischen magnetischen Moment handelt. Damit lässt sich die Magnetisierung als Summe der mikroskopischen magnetischen Momente durch Magnetfelder manipulieren und es gelten auch für Neutronen die Bloch-Gleichungen:

$$\frac{d \langle \mathbf{S} \rangle}{dt} = \gamma_N [\langle \mathbf{S} \rangle \times \mathbf{B}].$$

Hierbei ist  $\gamma_N = 1.832 \times 10^8 s^{-1} T^{-1}$  das gyromagnetische Verhältnis für Neutronen welches die Zeemanaufspaltung der Energieeigenwerte  $\Delta E = \hbar \gamma B_0 = \hbar \omega_0$  in Abhängigkeit vom Magnet-feld angibt. Damit kommen Neutronen wie beispielsweise die Kerne  $^1H$  oder  $^{13}C$  aufgrund ihres Kernspins für resonante Spektroskopie, insbesondere Spin-Echo Spektroskopie in Frage. Während jedoch die Kernspins in der Kernspinresonanz (NMR) durch zeitliche Manipulation der Felder am jeweiligen Ort untersucht werden, gibt man in der NSE die Felder geometrisch stationär vor und realisiert durch ihre zeitliche Folge auf gegebener Trajektorie energetisch selektierte Neutronen. Die zeitliche Entwicklung der Phase einer Magnetisierung lässt sich

darstellen als  $\phi = \gamma_N \frac{\int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l}}{v}$ . Man misst nun mit Hilfe von Superspiegeln für unterschiedlichste selektierte Geschwindigkeiten die Polarisation bezüglich einer Richtung

$$P = \langle \cos \phi \rangle = \int \cos \frac{\gamma \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l}}{v} f(v) dv = \int \cos \left( \lambda \frac{m\gamma}{h} \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} \right) F(\lambda) d\lambda.$$

Unter Variation der Ströme in den Präzessions Solenoiden wird mit der Polarisation also die Fourier Transformierte der Wellenlängenverteilung gemessen. Das Spin-Echo kann dabei zumindest für quasielastische Streuung über die spiegelbildliche räumliche Verteilung von Strömen und der damit verbundenen Kompensation der entsprechenden Drehungen der Magnetisierung erreicht werden. Eine geringe Variation der Ströme im zweiten Präzessions Solenoid erreicht dabei über die geringe Winkeländerung  $\Delta\phi = t\Delta\omega$  der Polarisation die Spektroskopie eines zugehörigen geringen Energieübertrags. Die Proportionalitätskonstante, die sogenannte Spin-Echo Zeit ist darstellbar als  $t = \gamma \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} \frac{h}{mv^3}$ . Die streuwinkelabhängig und energieaufgelöst gemessene Polarisation ist folglich in Abhängigkeit von der Charakteristik der Probe  $S(\mathbf{k}, \omega)$

$$P(\mathbf{k}, t) = P_S \frac{\int S(\mathbf{k}, \omega) \cos(t(\omega - \omega_0)) d\omega}{\int S(\mathbf{k}, \omega) d\omega}.$$

Die NSE bestimmt die Streufunktion also im Zeitbereich und liefert das fouriertransformierte Komplement zu Flugzeitspektren. Das Vorhandensein eines charakteristischen Prozesses von Lorenz'scher Spektralverteilung  $S(\mathbf{k}, \omega) \propto \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2}$  äußert sich in einem exponentiellen Abfall der Polarisation um eine zugehörige Zeitskala:

$$P(\mathbf{k}, t) = \frac{\int (\Gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2)^{-1} \cos(t(\omega - \omega_0)) d\omega}{\int (\Gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2)^{-1} d\omega} \quad (6.1)$$

$$= e^{-\Gamma t} = e^{-t/\tau} [38]. \quad (6.2)$$

### 6.1.3 Einfluss der Strömung auf die molekulare Dynamik

Aufgrund seiner hohen Flexibilität sind die Einflüsse der Dehnungsströmung auf Poly-Ethylen-Oxid besonders stark [83, 111]. Untersuchungen haben gezeigt [47, 48], dass dies nicht nur für Lösungen in Wasser sondern auch für Lösungen in schwerem Wasser gilt. Ein Beispiel dafür sind auch die Untersuchungen zum Einfluss der Strömung auf den Gyrationradius mittels Neutronen Kleinwinkelstreuung [83]. Neben der Visualisierung der Strömung wurden in [12] auch Bezüge zur molekularen Dynamik in strömenden Flüssigkeiten hergestellt.

Die Dynamik von Fluktuationen konzentrierter PEO-Lösungen wurde nun von uns in planaren Kontraktionsströmungen mittels der zuvor beschriebenen Neutronen Spin-Echo Spektroskopie untersucht. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Maikel Rheinstädter, damals am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble tätig, mehrere der experimentellen Weiterentwicklung dienende Strahlzeiten am Spektrometer IN11C genutzt. In der Ausführung mit einem 2d-Detektor ist es in Abb.6.3 b) gezeigt. Mittels der Kleinwinkelstreuung von Neutronen ist gegenüber dynamischer Lichtstreuung oder Röntgenkleinwinkelstreuung die Dynamik auf kleineren Längenskalen spektroskopierbar.

Der schematische experimentelle Aufbau zur Bereitstellung der stationären Dehnungsströmung im Strahlgang der Neutronen ist in Abb.6.2 dargestellt. Eine selbst ansaugende und von Rückschlag freie Schlauchpumpe wird genutzt, um einen kontinuierlichen, definierten Strom an Flüssigkeit durch die Kontraktion zu gewährleisten. Dies wird durch einen leichten Überdruck im auch der Relaxation dienenden Reservoir (gekennzeichnet durch  $\Delta p$ ) geregelt und mittels einer sehr präzisen Waage kontrolliert. Der orange gekennzeichnete Bereich der Kontraktion

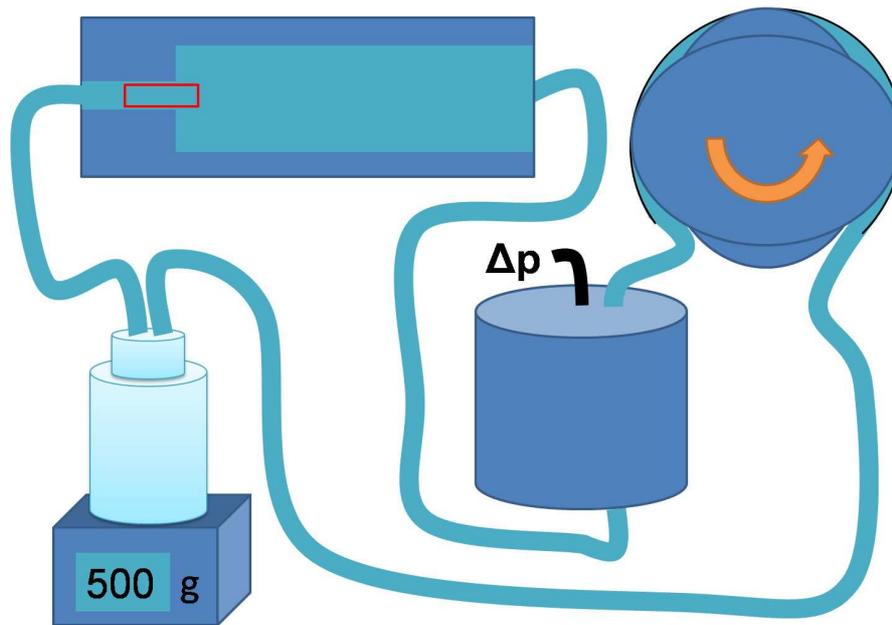


Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau der Flusszelle für die SANS Experimente.

ist der von den Neutronen durchstrahlt. Er wurde durch eine Verblendung der Flusszelle mit Cadmium Blechen erreicht und ist in Abb.6.3 a) zu erkennen.

Die im Strahlengang positionierte Flusszelle ist in Abb.6.3 c) und d) links unten gezeigt. Das in Abb.6.2 schematisch dargestellte Setup ist in seiner realen Ausführung im Überblick in Abb.6.3 e) aufgebaut. Es wurde mittels geeigneter geregelter Druckdifferenz (5), später der Förderleistung einer Schlauchpumpe (3) eine Fließgeschwindigkeit eingestellt, welche in der Kontraktion (1) Dehnraten bewirkt, die die Polymere möglichst effektiv dehnen. Zu hohe Dehnraten führen dabei aufgrund der dann geringeren Verweilzeiten nicht unbedingt zu größeren Dehnungen. (2) und (4) kennzeichnen die im Schema angesprochenen Reservoir- und Rücklaufbehälter.

Während für Voruntersuchungen und zur Ermöglichung von Videomikroskopie und Particle Imaging Velocimetry (PIV) auch gläserne Kontraktionsströmungen konzipiert wurden, bestanden die Ausführungen zur NSE Spektroskopie wie in Abb.6.3 rechts erkenntlich aus Aluminium und Teflon. Es wurden dabei stets planare 4 : 1 Geometrien verwendet, um einen Vergleich mit der Literatur zu erlauben [12, 43]. Dabei war der Bereich hinter der Kontraktion stets etwa 10cm lang und 1cm breit, der Bereich davor war mit 30cm sehr lang ausgeführt, um eine Relaxation der Polymere nach dem Einströmen durch die Expansion am Eingang zur Flusszelle zu ermöglichen. Die Dicke des Kanals wurde über mehrere Prototypen variiert und dabei von zunächst 1mm auf letztlich 5mm erhöht. Damit sollte das durchstrahlte Volumenverhältnis des Aluminium zur Probenflüssigkeit optimiert werden und damit das Signal verstärkt werden. Darüber hinaus verbesserte es die Gültigkeit der Näherung als Kontraktionsströmung. Die Verringerung in der Spektralen Auflösung durch die zunehmende Ausdehnung des Probenvolumens lag dabei stets deutlich unter der aufgrund anderer experimenteller Faktoren. Zunächst wurde zur geregelten Förderung der Flüssigkeit trockene Druckluft verwendet. Druckmesser und Regler sind vorn links in der Abbildung des Aufbaus zu erkennen. Der Druckbehälter aus Stahl rechts neben der Flusszelle diente als Reservoir. Die Druckdifferenz wurde dabei stets so eingestellt, dass mit der Waage in der Mitte die gewünschte Flussrate verifiziert werden konnte. Die nötige Menge an  $D_2O$  sowie der zu minimierende Eintrag von  $H_2O$  führten zur Modifikation und Ergänzung um die rechts abgebildete Schlauchpumpe. Diese erlaubte eine Rückförderung der Lösung in den unter Druck stehenden Behälter. Es zeigte sich, dass bei

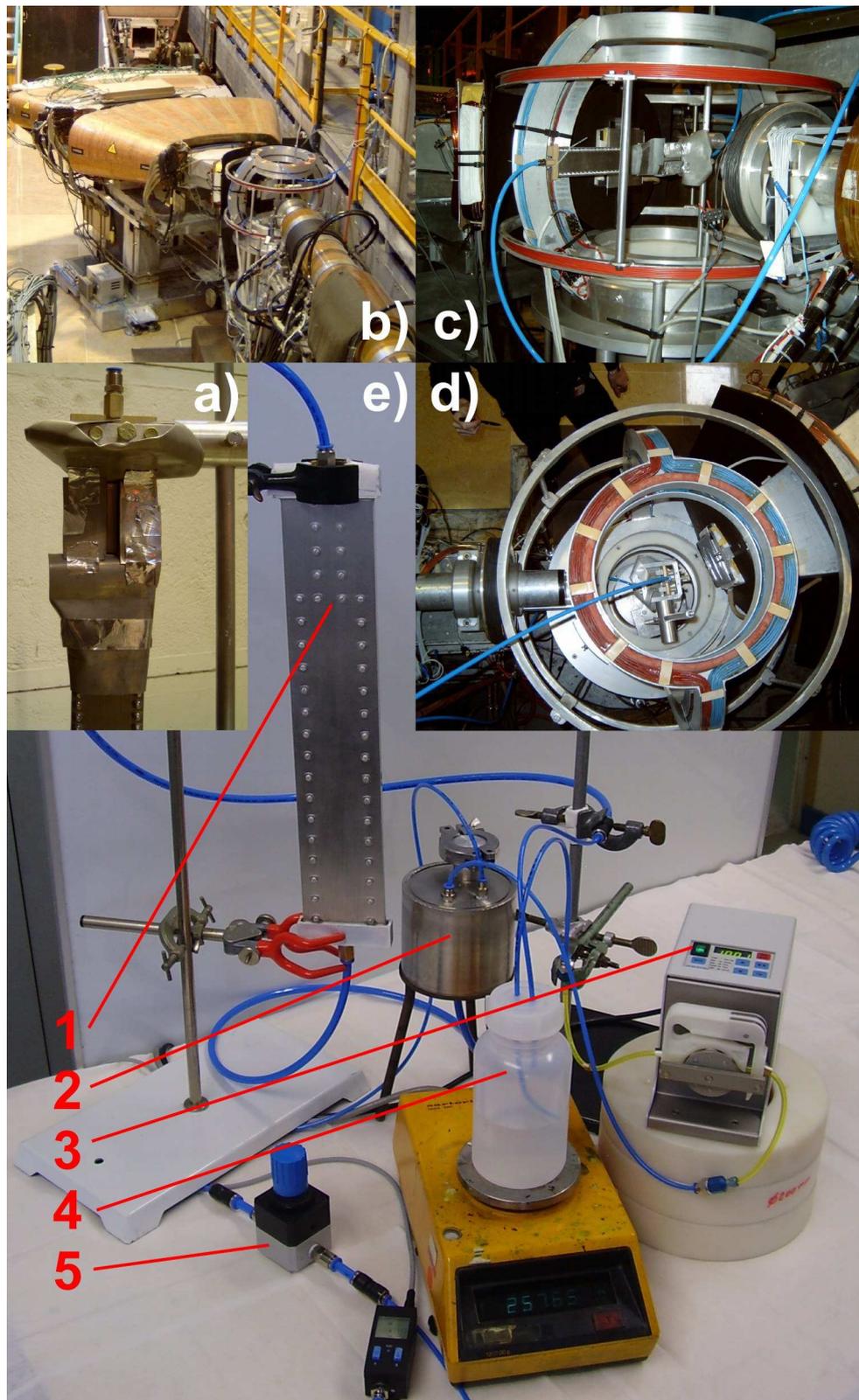


Abbildung 6.3: b) NSE Spektrometer IN11 am ILL-Grenoble; c),d) eingebaute Flusszelle waagrecht und senkrecht; a) mit Cadmium Blechen verblendete Flusszelle; e) experimentelles Setup mit geschlossenem Kreislauf. Detaillierte Beschreibung im Text.

geringem Überdruck die Flussrate an der Pumpe den stationären Zustand bestimmte. Damit konnte der Fluss geschlossen und kontinuierlich betrieben werden. Es wurden Flussraten von  $60\text{ml}/\text{min}$  und  $100\text{ml}/\text{min}$  gewählt, denen in der Strömung durch die vorliegende Kon-

traktion Dehnraten von  $\dot{\epsilon} \approx 4 \cdot s^{-1}$  beziehungsweise  $\dot{\epsilon} \approx 6.7 \cdot s^{-1}$  entsprechen. Simulationen bestätigen hierfür die Erwartung des gewünschten Strömungsverhaltens in der gewählten Geometrie im Gültigkeitsbereich verschiedener konstitutiver Modelle [64]. Da die Verweilzeit im Bereich entsprechend hoher Dehnraten gross ist gegen die Polymer-Relaxationszeit, genügen diese, wie bekannte Experimente zeigen [90, 92], um Polymere signifikant zu strecken - ohne jedoch in den Bereich elastischer Instabilitäten zu geraten.

Die Verwendung des Spin-Echo Spektrometers IN11C erlaubt eine sehr hohe energetische Auflösung und arbeitet mit der Messung der Intensität der Strahlung als Maß für die Polarisierung und damit die intermediäre Streufunktion  $S(q_{\perp, \parallel}, t)$  im Zeitbereich. Die planare Kontraktion wurde dazu jeweils etwa winkelhalbierend für den mittleren Ablenkwinkel im Strahlengang installiert (Abb.6.3 links unten). Als parallel wird im Folgenden die waagerechte Lage der Flußzelle im Experiment und damit die Lage der Fließrichtung parallel zum Impulsübertrag bezeichnet. Analog ist die aufrechte Anordnung der Zelle als senkrecht bezeichnet, da hier der Impulsübertrag und die Fließrichtung senkrecht aufeinander stehen. Der zu untersuchende Bereich der Kontraktion wurde entsprechend Ergebnissen in [112] im Bereich  $-4$  bis  $1$  entlang der zentralen Achse der  $4 : 1$  Kontraktion gewählt. Damit ist entsprechend der Kollimation der Neutronen auf einem Querschnitt von  $\approx 5\text{cm}$ , wie mit Polaroid Schattenbildern verifiziert wurde, im Wesentlichen in beiden Anordnungen durch Verblendung mit dünnen Kadmium Blechen (siehe Abb.6.3 unten links) die gleiche Fläche von den Neutronen erfasst.

Betrieben bei einer mittleren Wellenlänge der Neutronen von  $5.5\text{\AA}$  wurde durch die Positionierung des Array-Detektors ein eindimensionaler q-Vektor Bereich ( $0.2\text{\AA}^{-1}..0.8\text{\AA}^{-1}$ ) erfasst, welcher eine gleichzeitige Untersuchung von Längenskalen im Bereich von  $8\text{\AA}$  bis  $30\text{\AA}$  erlaubt. Die quasielastischen Energieüberträge entsprechen dabei Zeitskalen zwischen  $4\text{ps}$  und  $1\text{ns}$ . Die Akkumulationszeit betrug meist etwa  $24\text{h}$ , bei einer nicht experimentell kontrollierten Temperatur von circa  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Wesentlichster Grund für die Wahl dieser Bedingungen ist die Ausbildung einer speziellen Hydrathülle für PEO, deren Wechselwirkungen die vergleichbarer polarer Lösungsmittel weit übersteigt. Auch wenn PEO sich auch unter Beigabe von Salz in Lösungen polyelektrolytisch verhält [46, 47], sorgt die Hydrathülle für neutrale Polymerketten, die jedoch gegenüber dem Zustand in einem Theta-Lösungsmittel signifikant gestreckt vorliegen [48]. Der von uns gewählte Bereich der Streuvektoren umfasst die ungefähren Dimensionen der berichteten Kettenkorrelationslängen und Ausdehnungen der Hydrathülle.

Zur Untersuchung der Dynamik von PEO wurden wässrige Lösungen mit  $M_W = 4M_{io}$  in Konzentrationen bis zuletzt  $c = 0.3\text{wt}\%$  präpariert. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Wasser ( $D_2O$ ) verwendet. Damit können kohärente Streubeiträge der protonierten Polymersegmente in höherem Kontrast aufgenommen werden. Die Vergleichbarkeit im makroskopischen Fließverhalten wurde für die Dehnungsströmung im kapillaren Abriss, für Scherströmungen im Rotationsviskosimeter (MARS, Thermo Scientific, Karlsruhe) überprüft.

Die Überlappungskonzentration der Polymere lässt sich zu  $c^* \approx 0.07\text{wt}\%$  abschätzen. Sie wurde also nur wenig überschritten. Höhere Konzentrationen als die gewählten  $c = 0.3\text{wt}\%$  zeigten Gel artiges Verhalten oder rasches Ausflocken des Polymers. Dies ist aus experimentellen Ergebnissen zu Gyration und Entanglement von PEO in verschiedenen Lösungsmitteln zu erwarten [3, 35]. Zudem kann wegen der wachsenden Scherverdünnung die PEO Lösung durch Rühren nicht mehr ausreichend homogenisiert werden. Das charakteristische Verhältnis von  $c_\infty \approx 5.5$  gibt die ungefähre Mindestanzahl an Monomeren an, die in einem Segment eines frei rotierenden Kettenmodells eine statistische Beschreibung des Polymers erlaubt. Diese variiert in Abhängigkeit der Wahl der Lösungsmittel und der Konzentration [15].

Die minimale Länge der Stäbe für die das Modell noch zutrifft, ist dabei die eines sogenannten "Kuhn"-Segmentes. Sie umfasst nur etwa  $3.2$  Monomere, was etwa  $7\text{\AA}$  entspricht. Die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Polymeren werden in der Regel als ausschließlich

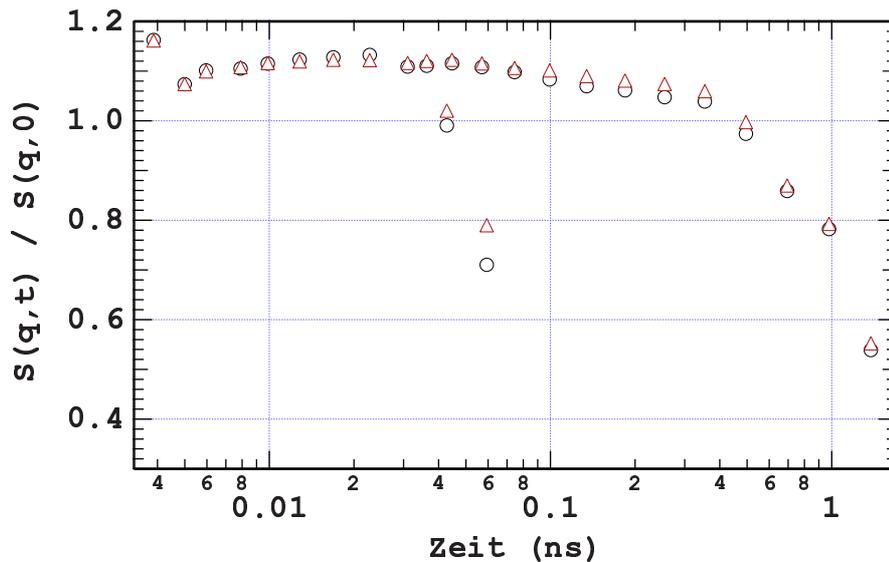


Abbildung 6.4: Spin-Echo-Zeit abhängige Intensitätsverteilung mit Carbon Glas als Referenzprobe und der leeren Zelle in horizontaler (Dreiecke) und vertikaler Orientierung (Kreise) der Flusszelle. Die maximale Intensität bei Carbon Glas allein ist 1.

zwischen den Kugeln angenommen. Diese vollführen Brownsche Bewegungen, modellierbar als Rotationen der Segmente bezüglich der Kugeln. Zu erwarten wäre eine starke Anisotropie der lokalen Relaxationsprozesse im Zuge der zunehmenden Streckung der Polymerkette entlang der Strömungsrichtung.

Die Voruntersuchungen, sowie Daten vergleichbarer Experimente [48, 49] führten zur Wahl eines  $q$ -Vektor Bereiches entsprechend einiger Monomereinheiten, bzw. der Kuhnschen Segmentlänge. Durch Rotation der Flusszelle, wie gezeigt in Abb.6.3 links unten, um  $90^\circ$  senkrecht zum Neutronenstrahl oder besser innerhalb der näherungsweise Symmetrie-Ebene der Streugeometrie kann die Richtung des Impulsübertrages dabei entweder in Dehnungsrichtung der Flüssigkeitselemente oder senkrecht dazu bestimmt werden. Bei den entsprechend den jeweiligen Zellendicken gewählten Flussraten werden Dehnraten  $\dot{\epsilon}$  im Bereich von  $\dot{\epsilon} \sim 1s^{-1}$  erreicht. Diese, wie auch die Verweilzeit im Bereich derselben sollten angesichts der längsten Polymer Relaxationszeit genügen, um die Polymere während des Passierens der Kontraktion signifikant zu strecken [83].

Mittels Carbon Glas als elastischem Streuer wurden, nach der Optimierung der Spin-Echo Bedingungen für die verschiedenen Energien, Messungen in den beiden gewählten Orientierungen der Flusszelle durchgeführt. Diese stellen einerseits die Empfindlichkeit über den Energiebereich dar, andererseits prüfen sie die Eignung der Flusszelle (Abb.6.4). Im Vergleich des linken und rechten Teils der Abbildung Abb.6.4 wird die Verwendung zweier Arrays verschiedenartiger Detektoren ersichtlich. Diese haben eine jeweils ähnliche Charakteristik, sind jedoch für unterschiedliche Bereiche von Impulsüberträgen optimiert und überlappen in einem gewissen Bereich. In Bezug auf die hier gezeigte Eichmessung liefern sie jedoch beide wertvolle Daten. Es wurde ferner sichergestellt (siehe Abb.6.5, dass die leere Zelle allein ein glattes monotones Verhalten aufweist und keine erkennbare Dynamik. Somit kann jegliche im folgenden beobachtete Dynamik dem Zusammenspiel von gelöster Substanz und Lösungsmittel zugeschrieben werden. Der erkennbare Unterschied in der Intensität zwischen den beiden Orientierungen liegt in der Anbringung der Verblendung des zu durchstrahlenden Kanals begründet. Aufgrund der relativ großen Dicke der in dem hier gezeigten Experiment verwendeten Zelle ist die in Richtung des Stromes der einfallenden Neutronen sichtbare Fläche bei senkrechter Ausrichtung

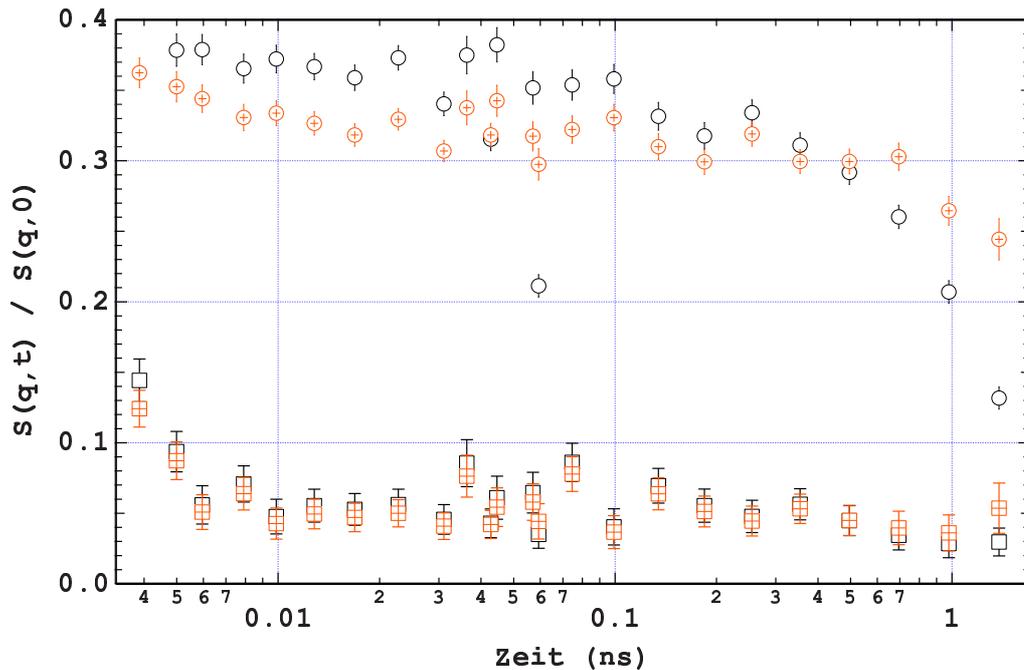


Abbildung 6.5: Energieabhängige Intensitätsverteilung bei Streuung an der leeren Flusszelle in horizontaler (Kreise) und vertikaler (Quadrate) Orientierung der Flusszelle. Neben den Rohdaten (leer) sind auf die Auflösungsprobe bezogene Daten (gekreuzt) gezeigt.

der Probenzelle stark verkleinert. Diese ist stets etwa winkelhalbierend bezüglich der Richtungen des einfallenden Neutronenstromes und der Richtung zur Mitte des Detektors angebracht. Der entscheidende mittlere Teil der Kontraktionsströmung bleibt dabei stets sichtbar, jedoch werden die Randbereiche durch die Verkippung in vertikaler Orientierung deutlich stärker abgeschattet.

Es wurden im Folgenden die Autokorrelationsfunktionen der Proben parallel und senkrecht zum Fluss gemessen (Abb. 6.6). Erstere bleibt in allen Messungen gegenüber der ruhenden Flüssigkeit nahezu unverändert und ist deshalb nicht gezeigt. Gezeigt sind die Verhalten für reines  $D_2O$  ohne Fluss (gekreuzte Quadrate),  $3kppm$  konzentrierte Lösungen ohne Fluss (offene Quadrate), bei  $60ml/min$  Durchsatz (offene Kreise) und  $100ml/min$  Durchsatz (offene Dreiecke) sowie eine Messung für  $1\%$  konzentrierte Lösung bei  $60ml/min$  Durchsatz (gefüllte Kreise). Für die gezeigten Messungen bei zur Fließrichtung senkrechtem Impulsübertrag wird unter Normalisierung auf die Messung bei ruhender Flüssigkeit damit ersichtlich, dass die Einflüsse von Konzentration und Dehnung in der Strömung additiv sind. So findet in beiden Richtungen des Impulsübertrages eine Verschiebung unter Änderung der Konzentration statt. Darüber hinaus ist eine weitere Verschiebung aufgrund der Dehnungsströmung für Streuvektoren senkrecht zur Fließrichtung zu erkennen und hier gezeigt. Auf das jeweilige Minimum um etwa  $3ns$  skaliert, zeigt sich einheitlich ein Verhalten, dass als Übergang von der Dominanz kohärenter Streuung im Bereich kleiner Zeiten zu einer Dominanz inkohärenter Streuung bei Größeren Zeitskalen gedeutet werden kann. Letztere ist ein typisches Indiz für das Vorhandensein von Protonen und in der Summe der Beiträge zur Streuintensität aufgrund der Involvierung eines Spin-Umklapp-Prozesses ein negativer Beitrag. Die in den Krümmungen um das Minimum anpassbaren Zeitskalen liegen mit  $\tau_{kohärent} \approx 24ps$  und  $\tau_{inkohärent} \approx 72ps$  im Bereich bekannter Werte für Wasser [29]. Der inkohärente Streubeitrag aufgrund der Dynamik der Polymere ist trotz der Verwendung möglichst reinen  $D_2O$  also lediglich eine Variation auf dem Signal des Lösungsmittels.

In der auch als Diffraktion bezeichneten, für jeden Detektor über die Spin-Echo-Zeiten inte-

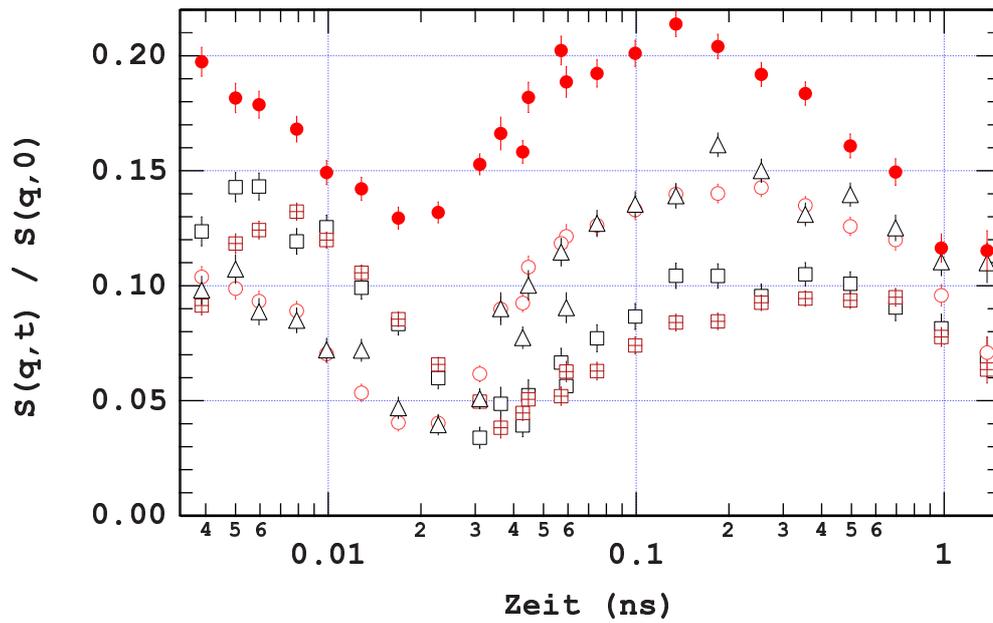


Abbildung 6.6: Fourier Repräsentationen der Intensitätsverteilung normalisiert auf Carbon Glas. Vergleich von Messungen reinen schweren Wassers mit PEO Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen und Fließgeschwindigkeiten. Detaillierte Beschreibung im Text

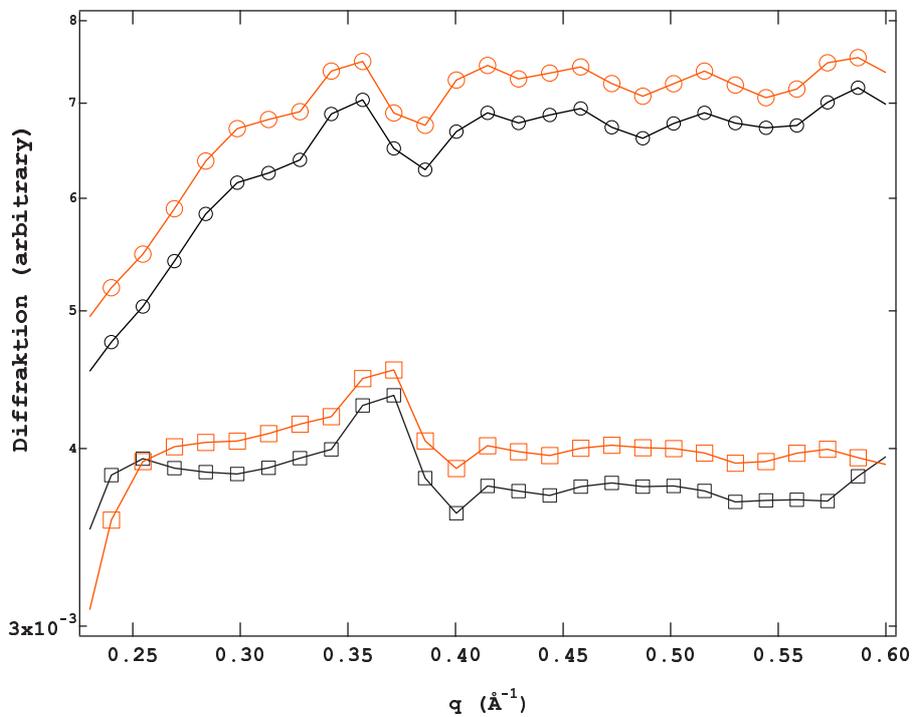


Abbildung 6.7: Diffraktion der PEO Lösung in Ruhe (schwarz) und bei einer Flussrate von  $60 \text{ ml/min}$  (rot) für Impulsüberträge parallel (Kreise) und senkrecht (Quadrate) zur Strömung.

grierten Messung der Polarisierung in Abhängigkeit vom Impulsübertrag (siehe Abb. 6.7) ist um  $0.36\text{\AA}^{-1}$  ein Maximum der Intensität zu beobachten. Dieses steht vermutlich in Zusammenhang zur Korrelationslänge der Polymerkette des PEO [49]. Der Grund für den Unterschied in der Intensität zwischen beiden Orientierungen kann in verschiedenen effektiven Streuvolumen aufgrund der Geometrie der Flusszelle vermutet werden. Eine Untersuchung von  $2kppm$  PEO Lösung in  $D_2O$  [48] legt nahe, dass wenig abhängig von der Salzkonzentration oder Beimengungen wenig polarer Lösungsmittel und damit insbesondere auch unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen die Diffraktion nur leicht abfallend um  $0.2\text{\AA}^{-1}$  sein sollte. Die vier senkrechten Messungen bei uns zeigen im Vergleich, dass der Bereich unterhalb  $0.2\text{\AA}^{-1}$  kritisch beurteilt werden muss. Oberhalb liegen die Werte nahezu waagrecht und unterscheiden sich zwischen  $q$  orthogonal und parallel etwa nur um den geometrisch zugänglichen Bereich. Dies ist insbesondere in Abwesenheit von Strömung zu erwarten. Der Peak, welcher in beiden Orientierungen des Impulsübertrages relativ zur Strömung auftritt, kann im Hinblick auf die Konzentration der Lösung als Dynamische intermolekulare Wechselwirkung angenommen werden. Nur in diesem Bereich ist eine signifikante Abweichung der Dynamik von der des Lösungsmittels festzustellen. Die intermolekulare Natur dieses Beitrags zur Diffraktion ist insbesondere in Betracht zu ziehen, da aufgrund der geringen Löslichkeit von PEO abgesehen von der Ausbildung einer spezifischen Hydrathülle [49] oberhalb von  $c^*$  auch in unserem Falle von Clusterbildung auszugehen ist. Allerdings sollte diese bei der vorliegenden Temperatur im Vergleich eigentlich wenig Einfluss auf die Diffraktion in dem von uns betrachteten Streuvektorbereich haben. Vielmehr reicht der Polymerketten-Lösungsmittel bestimmte Lorentz-Anteil bis in den betrachteten Impulsübertragsbereich und sollte in Verbindung mit [12] wiederum die Qualität der Daten der Diffraktion bei kleinen Fourier-Zeiten zu Überdenken geben. Zwar ist in der Extrapolation zu vermuten, dass die Krümmung im von uns untersuchten Impulsübertragsbereich zur Anpassung nicht ausreicht. Andererseits liegt der bei uns zu beobachtende Peak in der Diffraktion mit den etwa  $17\text{\AA}^{-1}$  tatsächlich im Bereich der in [12] angepassten Korrelationslänge der Polymerketten von  $19\text{\AA}$ . PEO ist aufgrund seiner Hydrathülle in Wasser also sehr persistent.

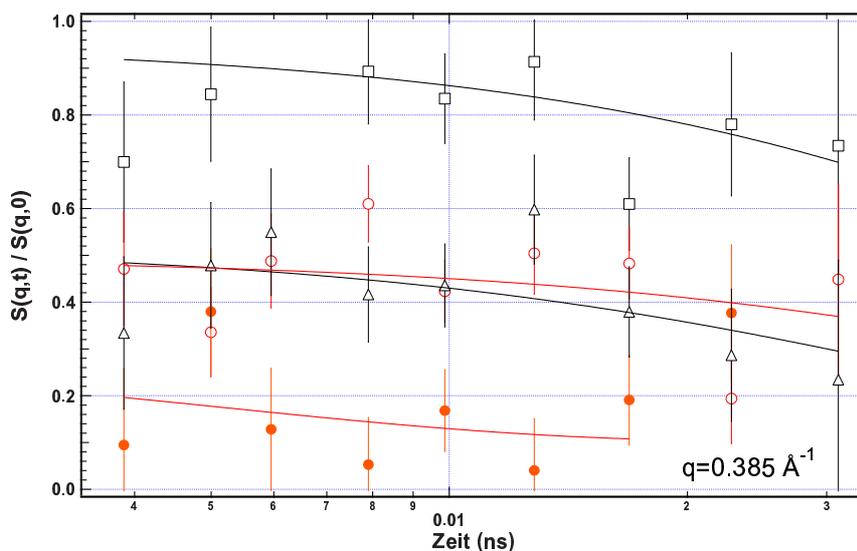


Abbildung 6.8: Intermediäre Streufunktion  $S(q,t)/S(q,0)$  verschiedener Strömungen (Quadrat keine, Kreis  $60\text{ml}/\text{min}$ , Dreieck  $100\text{ml}/\text{min}$ ) und Konzentrationen (leer  $3kppm$ , gefüllt  $0.1\%$ ) für eine Detektorgruppierung um  $q = 0.385\text{\AA}^{-1}$ . Die Linien zeigen exponentielle Anpassungen.

Zuletzt wurde die Modulation der kohärenten Streuung aufgrund der Streckung der Polymere

in der Strömung untersucht. Dazu wurden die Signale der einzelnen Detektoren und damit zugehöriger untersuchter Längenskalen iterativ neu gruppiert. Das später noch leicht optimierte Ergebnis [89] der Gruppierung der Detektoren mit Hinblick auf den experimentell signifikantesten Impulsübertrag bei  $q_k \approx 0.36 \text{ \AA}^{-1}$  ist in Abb.6.8 dargestellt. Prinzipiell handelt es sich um die, lediglich nicht über den gesamten  $q$  Bereich gemittelten, Daten aus dem linken Bereich von Abb.6.6. Durch Normierung auf das Signal von reinem  $D_2O$  ohne Strömung konnte im Vergleich einerseits jeglicher messbarer Einfluss der Strömung auf die Dynamik des Lösungsmittels ausgeschlossen werden. Andererseits konnten unter der Annahme, dass die inkohärenten Streuanteile in diesem Bereich als von 1 abfallende einfache Exponential-Ausdrücke anzusehen seien, Zeitskalen angepasst werden. Das diese nur zur Veranschaulichung qualitativer Aussagen dienen können, wird in den in Abb.6.8 angegebenen, exponentiellen Anpassungen deutlich. Denn teilweise liegen die Daten an sich zwar vom Mittelwert in unterschiedlicher Höhe, jedoch ist bereits die Monotonie aufgrund der beginnenden Überlagerung mit den inkohärenten Anteilen nicht immer die einer abfallenden Stufe. Als stabile Aussage im Hinblick auf die Neu-gruppierung der Detektoren kann man dennoch die Verschiebung der Relaxation zu kürzeren Zeiten für steigende Flussraten festhalten. Dieser Effekt zeigt sich wesentlich deutlicher in den Messungen mit zur Strömung orthogonalem Impulsübertrag.

Die Experimente suggerieren also, dass die Mobilität auf der Skala weniger Monomere, in etwa der Größenordnung der Kuhn'schen Segmentlänge in der Dehnungsströmung eine starke Anisotropie aufweist. Sie wird dabei vor allem senkrecht zur Fließrichtung verstärkt. Eine Abnahme der Relaxationszeit  $\tau_{\perp}$  in dieser Richtung mit wachsender Dehnrates  $\dot{\epsilon}$  entsprechend einem analytischen Modell [53] konnte hierbei experimentell gefunden werden. Die korrespondierende Verlangsamung der Dynamik in der Gegenrichtung  $\tau_{\parallel}$  konnte hingegen nicht gefunden werden. Messungen der Diffraktion zeigen außerdem eine strukturelle Korrelation entlang der Ketten auf einer Skala von etwa  $17 \text{ \AA}$ . Diese entspricht in etwa der doppelten in der Literatur vorzufindenden Kuhn'schen Segmentlänge des Systems. Da eine weitere Vergrößerung des Probenvolumens aufgrund der Geometrie eine Verschlechterung der Auflösung nach sich zöge, sind angesichts der für die angestrebten Konzentrationen erreichten Qualität der Daten die vorliegenden Experimente als Machbarkeits-Studie zu betrachten. Sie hat gezeigt, wie im Bereich zwischen typischer Neutronen-Kleinwinkelstreuung und Weitwinkelstreuung eine unabhängige Methode gegenüber makroskopischen Untersuchungen wie der Rheologie gefunden werden kann, die Dynamik des Zusammenspiels aus Lösungsmittel und Polymer auch mikroskopisch zu erforschen. Um von ersten qualitativen zu bestimmteren, quantitativen Aussagen zu gelangen, bleibt auf den Einsatz deutlich intensiverer Neutronenquellen zu hoffen.

## 6.2 Ergebnisse der Untersuchungen durch Neutronen Spin-Echo Spektroskopie und Ausblick

Festzuhaltende Ergebnisse der durchgeführten Neutronen Spin-Echo Experimente sind also die Bestätigung einer für die Dynamik des Polymers relevanten Längenskala im Bereich der aus der Literatur bekannten Kettenkorrelationslänge für PEO, wie auch der qualitative Nachweis des vermuteten Effektes der Dehnungsströmung auf die Dynamik der Kettensegmente der Polymere.

# Kapitel 7

## Lichtmikroskopie ab $80\text{nm}$ - die Superauflösung

### 7.1 Inhalt des Kapitels zur Superauflösung

Nach kurzer Einführung in die Grundlagen der Auflösungsbegrenzung in der abbildenden Optik und einiger aktueller Trends zu ihrer Umgehung werden die in der Arbeit verwendeten Techniken zur Gewinnung von Informationen jenseits dieser Limitierung erläutert. Dabei wird begonnen mit einer impliziten Mittelung durch einen Fit und der in der Annahme einer Approximationsfunktion liegenden Zusatzinformation. Später wird anhand einer expliziten Mittelung die Anisotropie der Auflösungsbegrenzung verdeutlicht. Die übereinstimmenden Aussagen der expliziten Mittelung mit einem berechneten und mit experimentellen Daten verglichenen Fresnelansatz bestätigen und unterstützen die jeweils getroffenen Hypothesen und ermöglichen für in einer Richtung wenig gekrümmte Begrenzungsflächen die optische Bestimmung ihrer Topologie weit unterhalb der verwendeten Wellenlänge.

### 7.2 Grundlagen der Auflösungsbegrenzung

Die Begrenzung der Auflösung eines Mikroskops ist im günstigsten Fall, d.h. bei perfekt abbildenden optische Elementen und Beschränkung auf eine sehr schmalbandige, nahezu punktförmige und unendlich weit entfernte Lichtquelle immer durch die begrenzte Apertur der abbildenden Optik gegeben. Wird nicht die gesamte Strahlung der Lichtquelle eines Halbraumes abgebildet, realisiert die Optik anstelle einer reinen Fourier Transformation eine Faltung mit einer Blendenfunktion. Dies ist für jede endlich ausgedehnte Linse der Fall. Die Blendenfunktion kann für die meisten Linsen dabei näherungsweise als Kreisblende des Linsendurchmessers  $R$  angenommen werden. Damit ist jedes Abbild einer Punktquelle der Wellenlänge  $\lambda$  um den geometrisch zu erwartenden Ort verbreitert entsprechend  $I = I_0(2J_1(r)/r)^2$  mit  $r = 2\pi R \sin \theta / \lambda$ . Nach Rayleigh wurde als noch trennbar die leicht vereinfachende Situation bestimmt, dass das Zentrum einer Airy-Scheibe gerade in das erste Minimum einer weiteren falle[50]. Tatsächlich ergibt sich dabei zwischen den Extrema zweier gleich starker Lichtquellen eine Absenkung der Intensität auf minimal  $0.85I_0$  [27]. Entsprechend der Lage der ersten Nullstelle der Besselfunktion  $J_1$  bei  $1.22\pi$  lässt sich also ein Winkelabstand

$$\theta \approx \sin \theta = 1.22\lambda/2R \quad (7.1)$$

noch auflösen. Objektseitig bedeutet dies einen Mindestabstand von  $\delta x = 1.22\lambda/(n_2 \sin \alpha)$  für die Wellenlänge im Medium bezüglich der Vakuumwellenlänge der Lichtquelle zur Brechzahl

$n$  von  $n\lambda = \lambda_0$ . Die Nutzung kleinerer Wellenlängen sowie die Maximierung der sogenannten numerischen Apertur  $n \sin \alpha$  stellen folglich die unmittelbaren Grenzen der Beeinflussbarkeit der Auflösung dar. Für die qualitativ besten, in dieser Arbeit verwendeten Objektive bedeutet dies beispielsweise für 550nm Wellenlänge, bei der der Sensor der Digitalkamera am empfindlichsten ist, eine Trennbarkeit von etwa  $1.1\mu\text{m}$ . Diese nutzt, für das als Beispiel verwendete Nikon Hell Feld Plan Fluor Objektiv zehnfacher Vergrößerung, mit einer numerischen Apertur von 0.3 und einem Arbeitsabstand von 16mm, bei einer Abbildung von ebenfalls  $1.2\mu\text{m}$  pro Pixel den Sensor der Kamera also gerade optimal aus.

In den letzten zwei Jahrzehnten entstanden viele Arbeiten, die den Anspruch erheben, dieses Limit algorithmisch durch Analyse der Daten unter Verwendung weiterer Informationen oder auch physikalisch zu durchbrechen. Die ungebrochene Aktualität des Themas zeigt sich nicht zuletzt in dem aktiven BMBF geförderten Forscherverbund "Superresolution". In der Anfangszeit [55] wurden vor allem Algorithmen entwickelt, die in der Lage waren, aus Sequenzen von verrauschten Bildern geringer Auflösung das Original so gut wie möglich zu rekonstruieren. Bewegungskompensation für Satellitenaufnahmen wie auch Auswertung von Überwachungskameras waren hierbei unmittelbare Anwendungen [1]. In den nächsten Schritten wurde sogenannte "Strukturierte Beleuchtung" ortsfester Objekte mittels beispielsweise drehenden Gittern und die Nutzung der Fluoreszenz zur Rekonstruktion von Objektinformationen jenseits der Beugungsbegrenzung genutzt [44]. Diese Technologie wurde letztlich als Grundlage des bestehenden BMBF Forscherverbundes unter Nutzung einer Beleuchtung aus mehreren Richtungen zu einer dreidimensionalen Methode ausgebaut und hat beispielsweise Eigenschaften fixierter Mitochondrien auf einer Skala von 40nm aus lichtmikroskopischen Aufnahmen rekonstruiert. Dazu wird die Technologie der Verarmung stimulierter Emission fluoreszierender Markierungen an Zellen (STET) verwendet [51]. Eine ebenfalls relativ neue Technologie ist die Nutzung der Information über ein beleuchtetes Objekt in evaneszenten Wellen, die über die Wechselwirkung zur Anregung von Oberflächen Plasmonen auf speziell entworfenen Vermittler Materialien dann auch mittels eines gewöhnlichen Lichtmikroskops im Fernfeld beobachtet werden können.

Im Verlaufe der vorangehenden Kapitel wurden auch für die vorliegenden lichtmikroskopischen Aufnahmen mit einiger Selbstverständlichkeit Skalen jenseits der beugungsbedingten Auflösungsbegrenzung, die für die Lichtmikroskopie nach wie vor grundlegend ist, getroffen. Es ist jedoch die spezielle Vorkenntnis und damit erfolgende Annahme über die vorliegende Struktur, die entsprechende Informationen experimentell zugänglich macht. Im Folgenden soll die Bestimmung der minimal feststellbaren Amplitude der linearen Instabilität in ihrer experimentellen Bestimmung im Vergleich zu theoretischen Überlegungen erläutert werden.

### 7.3 Verwendete Methoden der Superauflösung

Die grundlegende Vorgehensweise der Auswertung der Bilddaten wurde in Abschnitt 3.3 besprochen. In der Approximation des Filaments schwankt die Amplitude der überlagerten Sinus Funktion der gewählten Wellenlänge zunächst um einen durch die Verkippung bedingten Wert, bevor sie im Rahmen der Instabilität signifikant anwächst. Diese Verkippung ergibt sich experimentell auf vielfältige Art und Weise. Weniger problematisch im Tropfenexperiment, sorgt jede Abweichung der Ausrichtung der senkrechten Achse der Kamera gegenüber der Richtung der Schwerkraft und damit der mutmaßlichen Symmetrieachse des Flüssigkeitsfilaments für eine nicht achsenparallele Abbildung. Darüber hinaus legt ein fallender Tropfen bis zum Abriss Wege im Bereich von Metern zurück. Bis auf wenige konsequente Experimente wird er also zumeist noch während des Einschnürens des Filaments aufgefangen. Dabei kommt es beim

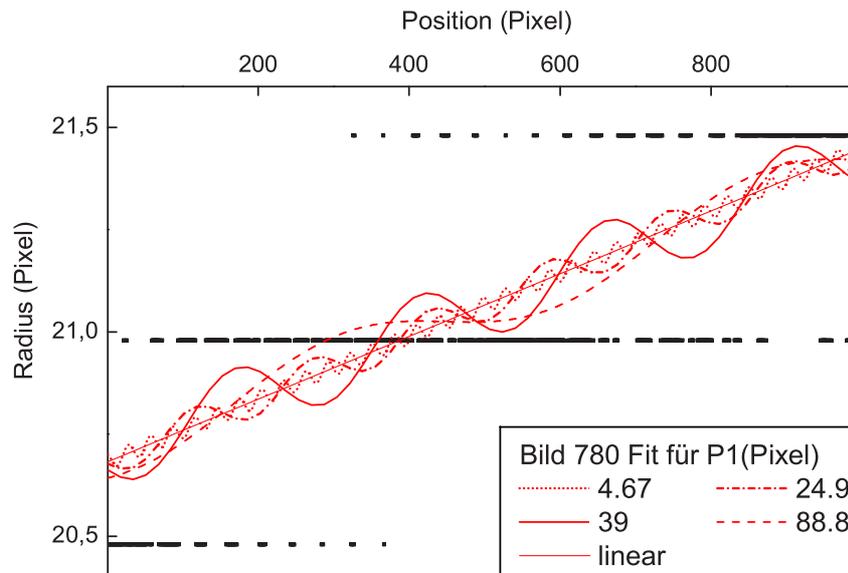


Abbildung 7.1: Binarisierung der Kontur des Flüssigkeitsfilamentes (schwarze Quadrate). Harmonische Anpassungen im Bereich des ersten Teilbildes von Abb.5.12. Die Wellenlänge ist dabei  $2\pi P_1$ . Die Anpassung ist noch nicht signifikant und die erhaltene Amplitude damit eine untere Schranke für die Annahme des absoluten Fehlers der Messung aufgrund des Resultates der Binarisierung.

Aufschlag auf der Reservoir Oberfläche zu Querbewegungen, bevor sich die Flüssigkeitsvolumina vereinigen. Diese verursachen schnelle Bewegungen auf dem Filament, die das zeitliche Auflösungsvermögen der verwendeten Kameras übersteigen und wurden durch Auffangen mit einer möglichst feinen, auf der Achse zu positionierenden Nadelspitze minimiert. Im CABER liegt eine Schwäche in der Führung des Linearmotors und der Anbauten. Teilweise bewegt sich durch das konstruktionsbedingt vorhandene Spiel eine der Platten nicht entlang einer Geraden. Neben einem Abweichen der Plattenbewegung von der Richtung der Schwerkraft führen hier vor allem auch asymmetrisch hängende oder liegende Tropfen zu Verkippungen, die durch Pinning schon an kleinsten Unreinheiten oder Unebenheiten auf den Platten zustande kommen. Die Anpassung der Daten entsprechend Gleichung 5.3 erfolgte über die Minimierung der Varianz bezüglich der Wahl der Parameter. Dabei wurden nach geeigneter Wahl der Startwerte, wenn nicht anders angegeben, alle verwendeten Parameter variiert. Der Übergang zum Anwachsen der linearen Instabilität erfolgt in etwa bei einer Amplitude von 0.1448 Pixeln also  $\sim 80nm$ . In Abb.7.1 sind die Amplituden diverser konvergierender, zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht signifikanter harmonischer Approximationen gezeigt. Sie lassen eine Abschätzung des durch die Diskretisierung gegebenen Fehlers zu. Gleichzeitig wird für den gegebenen Aufbau eine untere Schranke für die in Abb.5.13 (Kreuze) mögliche Auflösung angegeben.

Die Tatsache, dass ein einer Geraden überlagerter Sinus grundsätzlich für viele Wellenlängen eine Reduzierung der Varianz gegenüber einer Anpassung durch eine Gerade allein ermöglicht, liegt zum einen in der Diskretisierung in Pixeln, zum anderen in der Verkippung des Flüssigkeitsfilamentes begründet. Bei der Diskretisierung einer Geraden würde man intuitiv eine Wellenlänge in der Weite der sich ergebenden Stufen erwarten. In jedem Fall würde sich der gemessene Radius in Abhängigkeit der Position als Punktmenge darstellen, deren Dichte jeweils auf einem Niveau stetig zu- oder abnimmt, während sie auf dem nächsthöheren stetig ab- oder zunimmt. Solange das Rauschen kleiner als ein Pixel ist, sollte dabei kein Rückschritt zu einem vorherigen Niveau mehr erfolgen, wenn das jeweils nachfolgende erreicht wird. Dieses Kriterium ist unter anderen entscheidend bei der Beurteilung der Form der Oberfläche. In

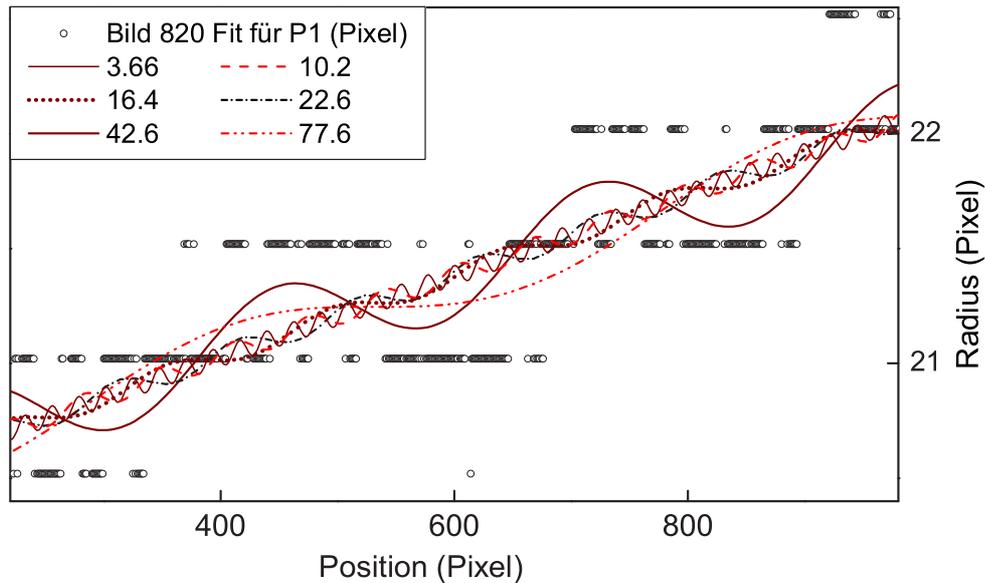


Abbildung 7.2: Harmonische Anpassungen im Bereich des zweiten Teilbildes von Abb. 5.12. Die Wellenlänge ist dabei  $2\pi P_1$ . Die Amplitude des nun signifikanten Sinus (durchgezogene Linie) für  $P_1 = 42.6 \text{ Pixel}$  liegt bereits etwa einen Faktor 2 über dem zu erwartenden Offset nach Abb.7.1. Die Amplituden der harmonischen Approximationen aller weiteren Wellenlängen blieben in etwa gleich.

Abb.7.1 ist mit Frame 780 ein Zeitpunkt dargestellt, zu dem das Filament also offensichtlich noch sehr gut durch einen Zylinder beschrieben werden kann. Hier wurden für das verwendete Model (Gleichung 5.3) verschiedenste Wellenlängen angepasst. Dabei existieren zu kürzeren Wellenlängen beinahe beliebige lokale Extrema für die Summe der quadratischen Abweichung der Daten von der Approximation. Es zeigt sich beispielsweise die Präferenz einer durch die experimentelle Verkippung bedingten, der späteren Instabilität zufällig nahe gelegenen Wellenlänge. Für andere Wellenlängen sind die Amplituden hingegen sehr klein.

Ab einem gewissen Zeitpunkt wird dann im zeitlichen Verlauf bei einer präferierten Wellenlänge die Amplitude signifikant größer als der auf unter 0.1 Pixel abzuschätzende Offset aus Abb.7.1. Dabei sind vernünftigerweise die Amplituden zu allen anderen als der anwachsenden Wellenlänge auch zum späteren Zeitpunkt in der zuvor gefundenen Größenordnung verblieben. Beginnend mit einer einfachen konischen Form würde natürlich jede karthesische Diskretisierung typischerweise, wie in Abb.7.1 (Quadrate) gezeigt, erscheinen. Lokale Minima harmonischer Approximationen finden sich dabei bereits weit unterhalb der Skala der Diskretisierung für nahezu beliebige Wellenlängen  $\lambda$  entsprechend Gleichung 5.3, wie ebenfalls in der Abb.7.1 in einigen Beispielen gezeigt ist. Allerdings liegen die dabei gefundenen Amplituden alle in etwa der gleichen Größenordnung. Lediglich auf der durch Diskretisierung und Neigung des Zylinders gegenüber deren kartesischem Koordinatensystem gegebenen Skala (gestrichelte und durchgezogene Linie) finden sich leicht erhöhte Amplituden. Diese müssen sorgsam beurteilt werden, um zu entscheiden, ob die Beschreibung der Kontur durch eine Harmonische willkürlich oder signifikant ist. Um den Zeitpunkt des Einsetzens der linearen Instabilität zu identifizieren, wurden in Abb.7.3 Daten und Approximationen in ihrer Evolution untersucht.

Zu Beginn variiert die Amplitude eines jeweiligen harmonischen Fits (schwarze gefüllte Kreise) der experimentellen Daten (schwarze Quadrate) also um einen konstanten Wert (blaue Kreise), bevor sie dann signifikant anwächst. Zuletzt (rote Kreise) passt das Modell sehr genau zur Diskretisierung der Abbildung des Filaments. Dieses zeigt dabei eine klare Abweichung von der einer glatten Kante zuzuordnenden einfachen Treppenform. Ein Vergleich der Abbildungen

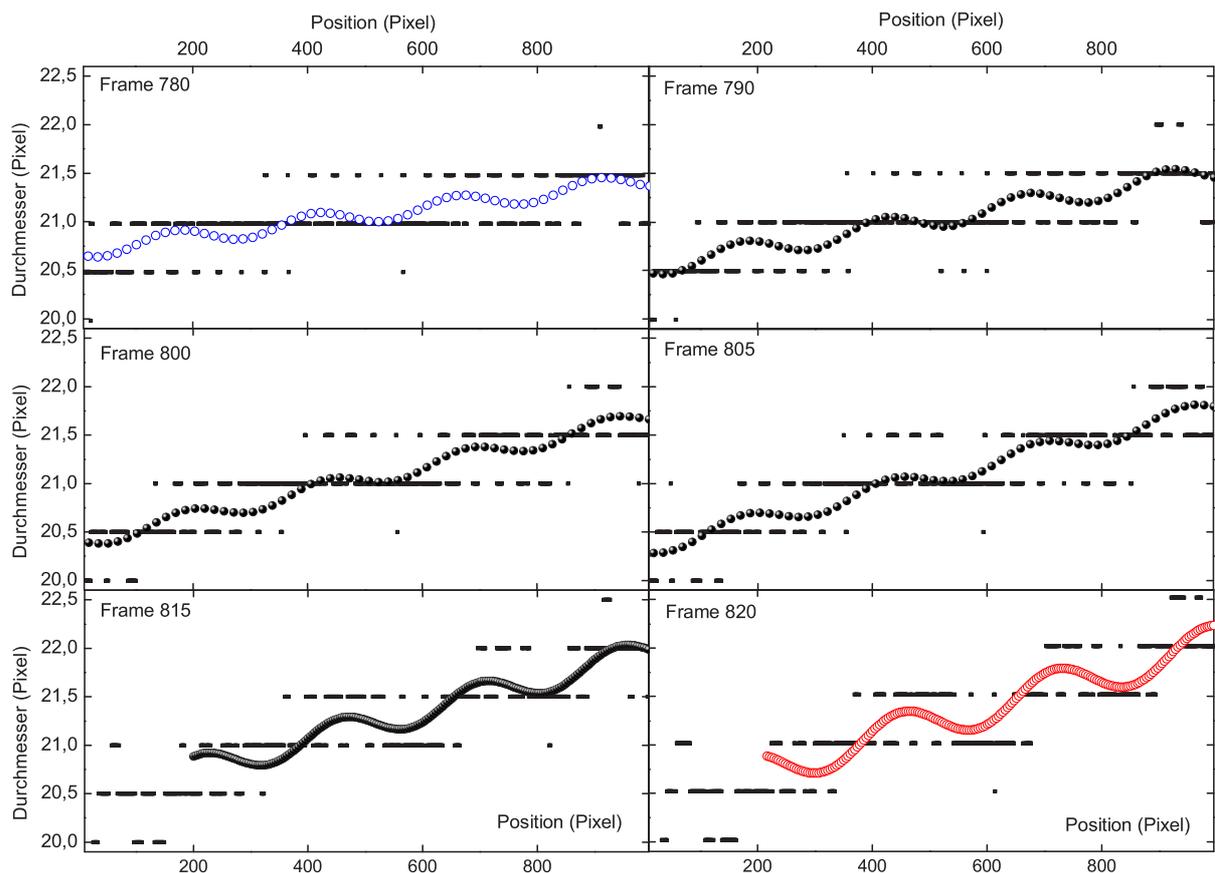


Abbildung 7.3: Kontur der kapillaren Brücke einer PEO Lösung in mehreren Momentaufnahmen zwischen Abb.7.1 und Abb.7.2. Abschätzung der Kontur aus den binarisierten Daten (schwarze Quadrate). Evolution der harmonischen Anpassung zu Beginn der Instabilität. Gezeigt sind harmonische Anpassungen zur größten jeweils vorgefundenen Amplitude (Kreise) in der Zeit von Abb.7.1 (blaue Kreise) bis Abb.7.2 (rote Kreise). Die Wellenlängen unterliegen dabei, wie hier und in Abb.5.13 ersichtlich, zeitlichen Änderungen. Weitere Erläuterungen finden sich im Text.

Abb.7.1 und Abb.7.2 zeigt, dass die Amplituden aller nicht signifikanten Wellenlängen dabei nahezu gleich bleiben. Abb.7.2 zeigt dabei genau den Zeitpunkt, dem wir das Einsetzen der linearen Instabilität zurechnen. Die Amplitude von  $\sim 0.145$  Pixel entsprechend  $\sim 80nm$  der dominierenden Mode liegt dabei gerade auf der Höhe des Untergrundes, welcher aus Abb.7.1 auf weniger als 0.1 Pixel abgeschätzt werden kann. Dabei dienen zwei wesentliche Merkmale der Identifikation. Zum einen beginnt ein monotonen Anwachsen der Amplitude. Darüber hinaus geschieht zu diesem Zeitpunkt ein Sprung in der zunächst durch die Diskretisierung bedingten dominierenden Wellenlänge auf einen neuen Wert, der sich fortan nur noch sehr langsam und stetig ändert Abb.5.13. Von der Möglichkeit, das zeitliche Wachstum diverser Moden bestimmter Wellenlängen zu verfolgen, wurde abgesehen, da insbesondere in der Anfangsphase die Wellenlänge der bevorzugten Mode vom zeitlich veränderlichen Durchmesser des Filaments abhängen sollte, und eine Variation derselben auch experimentell zu beobachten ist (siehe Abb.5.13).

## 7.4 Superauflösung durch Berücksichtigung der Fresnelbeugung im Nahfeld und statistischer Argumente

Diese relativ aufwändige Diskussion der erreichten Auflösung konnte durch weitere Überlegungen unabhängig und wesentlich intuitiver gestützt werden. Eine Überlegung stellt dabei eine Analogie zur Analyse einer Bildserie dar, eine weitere nutzt explizit Effekte der Beugung. Es wurde bereits im Rahmen der experimentellen Grundlagen festgehalten, dass die Wahl einer eher geringen Beleuchtung, die für den Hintergrund ein eher schlechtes Signal zu Rausch Verhältnis bedeutet, bei der Auswertung offenbar die sinnvollsten Ergebnisse erzielt. Dies kann zum Beispiel aus der Tatsache gedeutet werden, dass die Dicke der Flüssigkeitsbrücke je nach Beleuchtung und Binarisierungswert über- oder unterschätzt werden kann. Dabei ist die sinnvollste Konfiguration sicher die, die für Einschnüren nach Exponential- oder Potenzgesetzen am ehesten die zu erwartende Potenz beziehungsweise den schärfsten Übergang zwischen den Regimen liefert.

Ist nun ein Filament optimal beleuchtet, so spielt die beugungsbedingte Fehleinschätzung der Dicke weit oberhalb der Wellenlänge des Lichtes relativ nur eine untergeordnete Rolle. In den letzten Stadien des Abrisses wird sie jedoch wesentlich. Bei genauerer Betrachtung ist in vielen Abbildungen dieser Arbeit eine Aufhellung an der Kante zwischen Flächen verschiedener Helligkeit zu beobachten. Diese basiert nicht auf einer optischen Täuschung sondern der Beugung an einer Kante. Die Situation für das einfachste denkbare Analogon ist in Abb.7.4 dargestellt. Dabei wird für jede Wellenlänge, hinter einem vollständig absorbierenden, unendlich ausgedehnten und gegen die Wellenlänge hinreichend breiten, flachen Filament in radialer Richtung das gezeigte Intensitätsprofil vorgefunden [27],[73]. Die "Schäfter + Kirchhoff GmbH" vertrieb zur Zeit des Entstehens der Arbeit ein kommerzielles Dicken Messsystem auf Basis der Laser Diffraktion an einer Kante. Aus einer Abb.7.6 entsprechenden Intensitätsverteilung wird dabei die Dicke von genügend zylindrischen Proben genauer als  $1\mu m$  bestimmt. Aber auch ohne die Benutzung eines Lasers bleibt natürlich für jede beliebige Linearkombination spektraler Anteile die Intensität am Ort der Kante  $1/4$  der mittleren Intensität  $I_0$  des einfallenden Wellenfeldes. In Abb.7.6 ist die experimentell vorzufindende Intensitätsverteilung am Beispiel eines Ausschnittes des ersten Teilbildes von Abb.5.12 gezeigt. Die im Verlauf ihrer Intensität dargestellte Bildzeile ist hervorgehoben. Die Intensität fällt hier weniger steil und nicht auf Null ab, da das Filament der Flüssigkeit weitgehend transparent ist. Aufgrund der Überlagerung mit transmittiertem Licht kann also davon ausgegangen werden, dass der wahre Ort der Brandung nicht bei  $I_0/4$  sondern etwas darüber vorzufinden ist. Außerdem klingen die Oszillationen

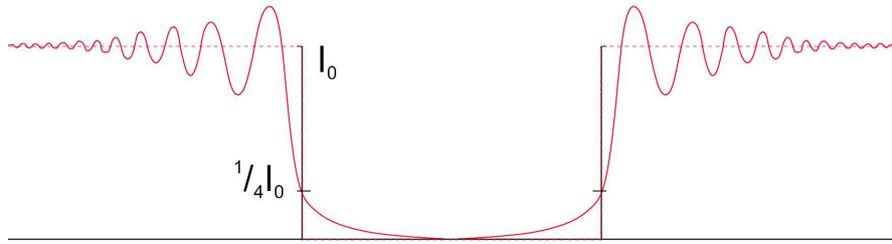


Abbildung 7.4: Prinzipielle Intensitätsverteilung hinter einem vollständig absorbierenden Filament im Rahmen der Fresnel Beugung

der Intensität viel schneller ab, als in Abb.7.4. Dies liegt in erster Linie an der polychromatischen Beleuchtung. In Abb.7.6 sind neben den Messdaten (dünn, schwarz) Ergebnisse einer Simulation (dick schwarz) gezeigt, die einer spektralen Verteilung eines schwarzen Körpers der Temperatur des Halogenstrahlers entsprechen. Eine weitere Gewichtung mit der spektralen Empfindlichkeit des Kamera Sensors dürfte die Situation minimal quantitativ jedoch nicht mehr qualitativ beeinflussen und wurde daher vernachlässigt. Für die Simulationen wurde ein Beugungsbild hinter einem Stab der Maße des in Abb.7.6 rechts gezeigten Filaments berechnet. Dazu wurden vereinfachend zwei Fresnel Beugungsbilder gerader, unendlich ausgedehnter Kanten im Abstand des Durchmessers des Filaments addiert. Die Strahlung der Lichtquelle wurde zur Nachbildung der experimentellen Gegebenheiten in 100 Stützstellen über den sichtbaren Bereich diskretisiert. Die Beugungsbilder wurden auf einer Breite von  $60\mu\text{m}$  mit 1200 Punkten berechnet und anschließend um mehrere Fehlfokussierungen gemittelt. Begonnen wurde also mit der differentiellen Strahlungsdichte eines schwarzen Strahlers mit  $h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ ,  $k_B = 1.38006581 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$  und  $c = 2.997925 \cdot 10^8 \text{m/s}$  für eine für den Halogen Spot angenommene Temperatur von etwa  $3000\text{K}$ :

$$S(\nu) = 2h\nu^3 c^{-2} \left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}. \quad (7.2)$$

Diese wurde im Intervall von  $380\text{nm}$  bis  $780\text{nm}$  diskretisiert mit der Norm:

$$\text{Norm}S(\text{NoPoints}) = \sum_{i=0}^{\text{NoPoints}} S\left(\frac{c}{380 \cdot 10^{-9} + i \cdot \left(\frac{400 \cdot 10^{-9}}{\text{NoPoints}}\right)}\right). \quad (7.3)$$

Nun wurde für eine Wellenlänge  $\lambda = 500\text{nm}$  und eine Kante im Abstand  $p$  von einer punktförmigen Lichtquelle die Intensitätsverteilung im Abstand  $q$  für einen Abstand  $y$  in der Bildebene von der optischen Achse im Rahmen der Fresnel Beugung berechnet. Diese ist mit der Hilfsfunktion

$$\nu 2F(\lambda, p, q, y) = \frac{-\sqrt{2py}}{\sqrt{\lambda q(p+q)}} \quad (7.4)$$

von der Form:

$$\text{In}F(\lambda, p, q, y) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - C(\nu 2F(\lambda, p, q, y)) \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - S(\nu 2F(\lambda, p, q, y)) \right)^2. \quad (7.5)$$

Hierbei wurden die Fresnelintegrale

$$C(x) = \int_0^x \cos\left(\frac{\pi t^2}{2}\right) dt \quad (7.6)$$

$$S(x) = \int_0^x \sin\left(\frac{\pi t^2}{2}\right) dt \quad (7.7)$$

verwendet. Die Intensitätsverteilung hinter dem Filament des Durchmessers  $d$  wurde dann genähert als

$$In2K(\lambda, p, q, d, y) = InF(\lambda, p, q, y - d/2) + InF(\lambda, p, q, -y - d/2). \quad (7.8)$$

Zuletzt wurde eine entsprechend  $S(\nu)$  gewichtete Summe und mit  $NormS(NoPoints)$  normierte Intensitätsverteilung im typischen Bereich der Tiefenunschärfe berechnet. Diese ist von der Form:

$$GewSdS = \frac{\sum_{i=0}^{NoPoints-1} In2K\left(\left(3.8 + \frac{4i}{NoPoints}\right)/10^4 \cdot \frac{S\left(\frac{c}{380 \cdot 10^{-9} + i \cdot \left(\frac{400 \cdot 10^{-9}}{NoPoints}\right)}\right)}{NormS}, p, q, d, y\right)}{NoPoints} \quad (7.9)$$

Diese Form sorgt dafür, dass für eine beliebige Anzahl von äquidistanten Wellenlängen auf dem Intervall des sichtbaren Lichtes die Gesamtintensität in einem Abstand vom projizierten Ort der Kante in der Bildebene zur besseren Vergleichbarkeit jeweils 1 ist. Die hier betrachteten Beugungseffekte rühren dabei nicht von der Beugung an der Linse des Mikroskop Objektivs her, sondern im Wesentlichen nur von der fokussierten Berandung der Flüssigkeitsbrücke. Das experimentell gefundene Beugungsbild ist im Nahfeld aufgenommen und entspricht somit kaum dem in grosser Entfernung vom beugenden Objekt zu vermutenden. Dies ist in Abb.7.5 veranschaulicht.

Verantwortlich hierfür ist die Abbildung durch das Mikroskop Objektiv. Auf den Sensor wird, wie in Abb.3.7 angeführt, nur etwa ein Tiefenbereich von  $5\mu m$  scharf abgebildet. Damit wird nur jeweils ein Teilbereich der Beugungsbilder unterschiedlicher Tiefe aus Abb.7.5 gemittelt und weiter auf den Sensor der Kamera abgebildet. Eine Mittelung über einige Beugungsbilder im Entfernungsbereich der Tiefenschärfe des verwendeten Objektivs ist ebenfalls in Abb.7.6 im Vergleich mit experimentellen Daten gezeigt. Dabei wurden  $p = 400mm$  und  $q = 5\mu m$  angenommen. Die resultierende Intensitätsverteilung entspricht zumindest qualitativ schon weitgehend dem Experiment. Es bleiben jedoch zu viele mögliche Parameter zur Anpassung, als dass weitergehende Aussagen möglich wären. Weitere unberücksichtigte Einflüsse sind die aufgrund der Nähe und Ausdehnung der Lichtquelle unterschiedlichen Entfernungen verschiedener Objektteile von der Lichtquelle sowie die Divergenz der entsprechenden Strahlenbündel. In jedem Fall steht bei der Auswertung eine steile Flanke zur Verfügung, in der bei einem gewissen Wert der Intensität der wahre Ort der Berandung sein sollte.

Der Ansatz zur entscheidenden Verbesserung der Bildauswertung war nun die Wahl eines vernünftigen Wertes der Intensität und die anschließende Interpolation zur Bestimmung des Ortes, an dem diese Intensität am wahrscheinlichsten angenommen wird. Da unter dieser Annahme ohnehin nur ein etwa konstanter Fehler gemacht wird, wurde als Niveau der maximalen Steilheit etwa die Intensität des Hintergrundes gewählt. Abb.7.6 zeigt neben den Daten der 650. Bildzeile des ersten Teilbildes von Abb.5.12 und der polychromatischen Simulation der Abbildung des Beugungsbildes auch eine Mittelung über einige Bildzeilen (dünn rot) in Richtung des Filaments. Dies spiegelt neben der Information aus den Beugungseffekten gleichzeitig den letzten Ansatz zur Bestimmung der Konturinformation wieder. Die Kontur kann bei nur geringer Krümmung des Filaments, also eben nur kleinen Änderungen von Bildzeile zu Bildzeile offenbar stark geglättet werden.

Abb.7.7 zeigt die gefundenen Konturen zum zweiten Teilbild von Abb.5.12. Dieses spiegelt die Situation zu Beginn der linearen Instabilität in Abb.5.13 wieder. Im unteren Bereich sind die Daten der Binarisierung (rote Quadrate) gezeigt, im oberen finden sich die Daten aus der Interpolation unter Nutzung der Beugung (blaue Kreise). Es zeigt sich ein zunächst verblüffender Effekt mit tiefgreifenden Konsequenzen. Beide Datensätze zeigen, nur im Falle der Beugungsdaten unmittelbar sichtbar, in gleitender Mittelung über wenige Bildzeilen jedoch

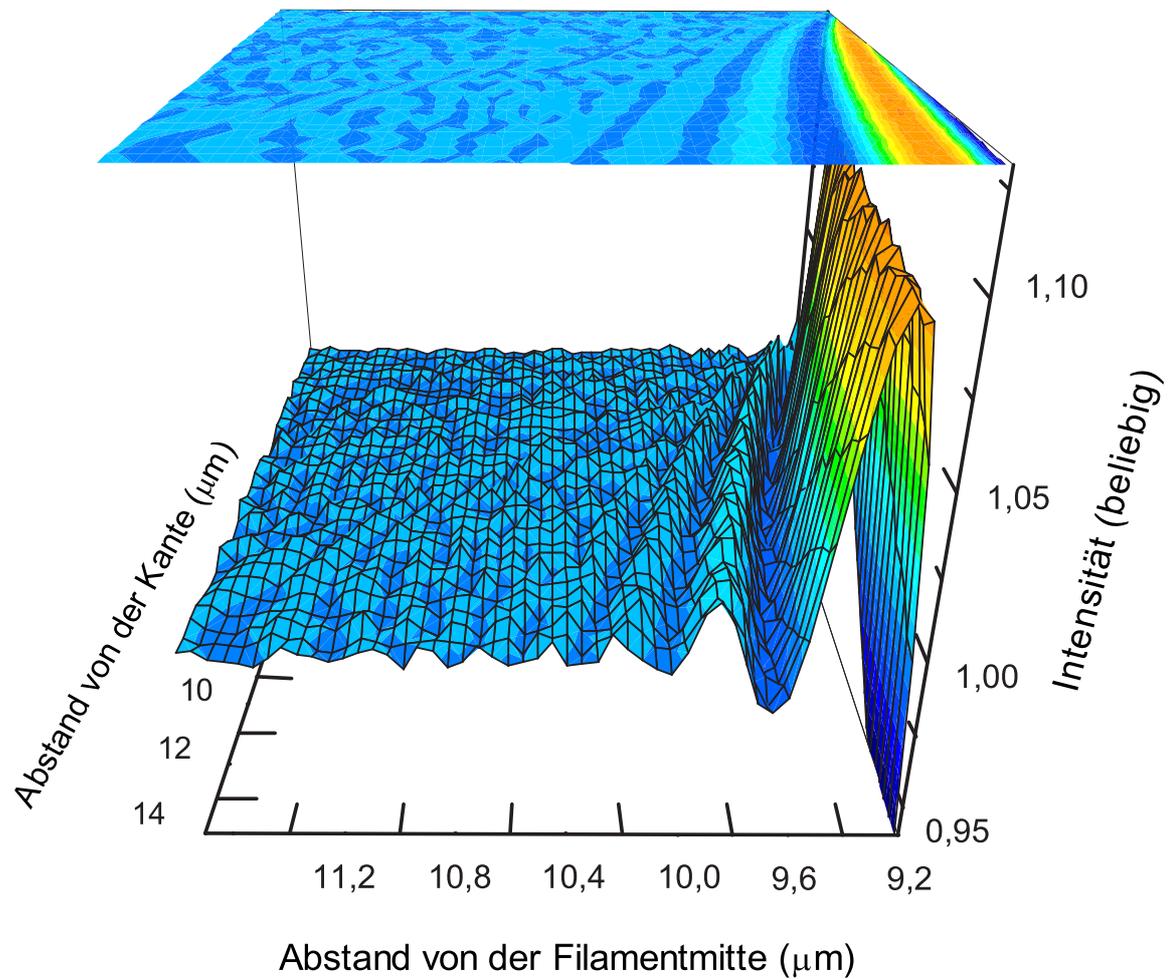


Abbildung 7.5: Intensität hinter einer Kante eines vollkommen undurchlässigen Mediums im Rahmen der Fresnel Beugung polychromatischen Lichtes in wachsendem Abstand von der Kante. Dargestellt ist die aus der Beugung sichtbaren Lichtes eines schwarzen Strahlers resultierende Intensitätsverteilung orthogonal zur unendlich ausgedehnten Berandung nach Gleichung 7.9.

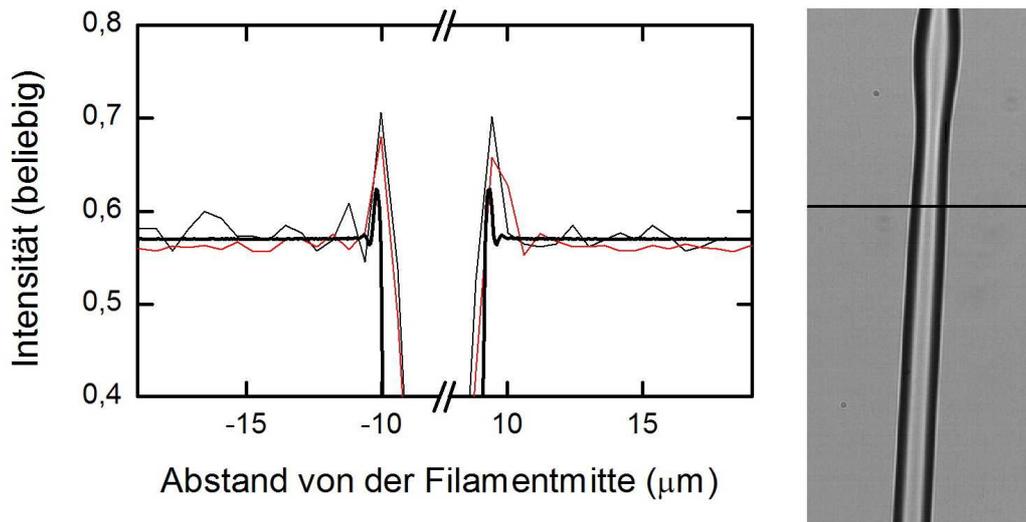


Abbildung 7.6: Gemessene (grau) und simulierte (schwarz) Intensitätsverteilung hinter einem transparenten Filament einer PEO Lösung. Die ungefähre Lage der ausgewerteten Bildzeile ist rechts angedeutet. Die rote durchgezogene Linie links ist eine Mittelung über 5 Bildzeilen um die gesuchte und bewirkt eine Glättung der Schwankungen aufgrund des Rauschen des Sensors in den freien Bildbereichen.

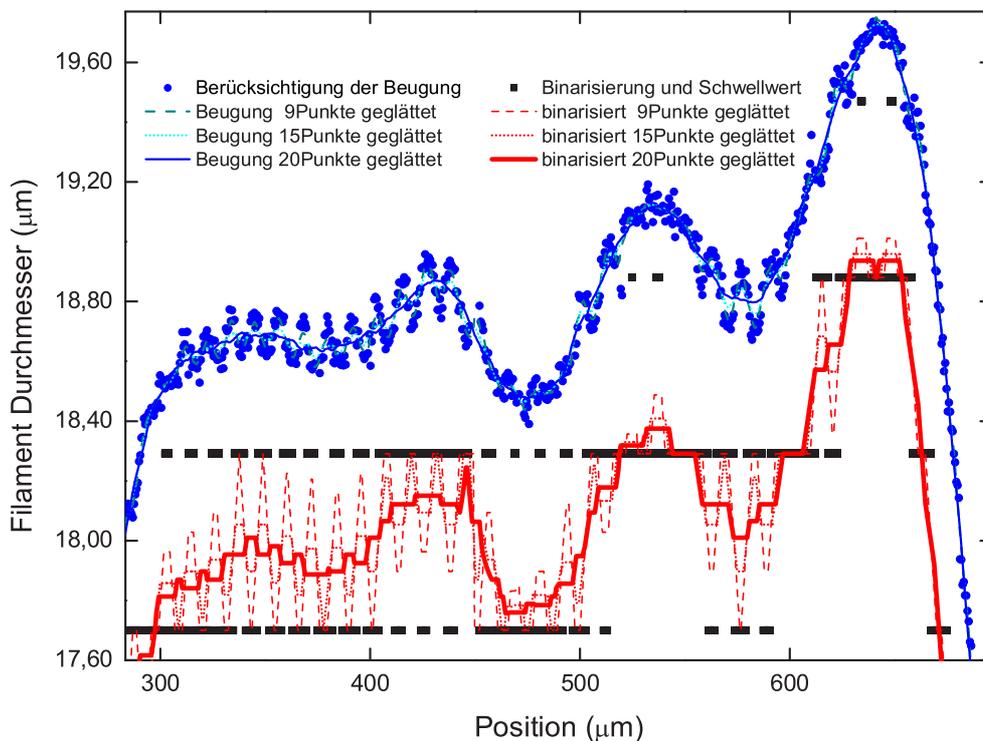


Abbildung 7.7: Durchmesser des Filaments des zweiten Teilbildes aus Abb. 5.12. Vergleich der Daten der Radienmessungen mittels Binarisierung (schwarze Quadrate) und Interpolation des beugungsbedingten Verlaufes der Intensität entlang des Querschnitts des Filaments (blaue Kreise). Zusätzlich gezeigt sind in beiden Fällen gleitende Mittelungen verschiedener Schrittweiten.

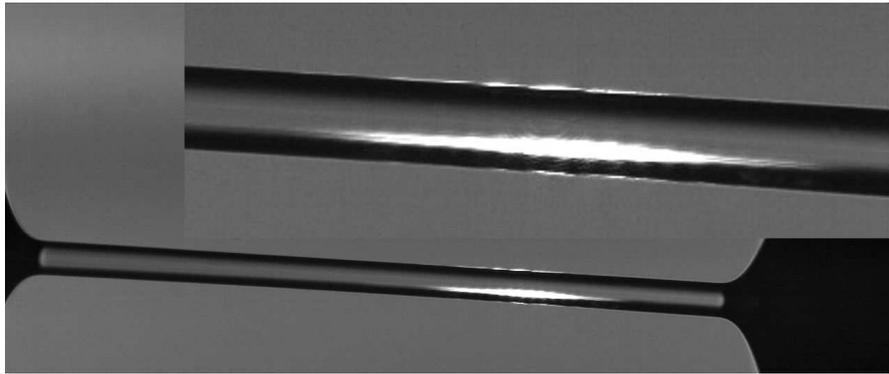


Abbildung 7.8: Modulation der Intensität in Filamentrichtung sowie Ausschnittvergrößerung derselben beim kapillaren Abriss. Die Modulationen zeigen sich dabei nicht nur im transmittierten Lichtfleck, sondern auch in den Grauwerten der oberen und unteren Berandung der Flüssigkeitsbrücke.

in beiden Fällen, deutlich periodische Schwankungen der Abschätzung der Dicke des Filaments. Allerdings bei geringem Rauschen, für beinahe jeden Schwellwert eigentlich nur ausgeprägte Stufen die entsprechend der Diskretisierung in Pixeln zu erwarten sind. Hier stellen benachbarte Zeilen des Bildes erst aufgrund des Rauschens und der vorhandenen Modulation der Intensität unabhängige Experimente dar, die analog einer Bildserie mehr Information enthalten als ein Einzelbild. Dieses bringt die Intensität von jeder Stelle aus in statistischen Anteilen über den Schwellwert. Die Modulationen sind dabei kein Artefakt sondern experimentell wirklich vorhanden, wie in Abb.7.8 exemplarisch gezeigt ist.

Zum einen könnte man annehmen, sie kommen ähnlich einem Plattenpaar durch Vielfachreflexionen des eingestrahnten Lichtes zustande. Jedoch ist die Lichtquelle so ausgedehnt, dass diese Modulationen sich alle ausmitteln sollten. Auf der Zeitskala der Aufnahme eines Bildes fest gegeben ist jedoch die Berandung durch die Tropfen auf den Platten. Wenn man an das Beugungsbild einer rechteckigen Blende denkt und beachtet, dass das vorliegende Beugungsbild vernünftigerweise qualitativ verwandt sein dürfte, so sind die Modulationen der Intensität entlang des Filaments plausibel. Offenbar ist die Auswertung des Beugungsbildes eine sehr viel präzisere Möglichkeit, den Durchmesser und damit die Kontur eines Körpers mikroskopisch zu vermessen. Allerdings liefert bei kleiner Krümmung und unter diesen speziellen Voraussetzungen die Mittelung der Daten eine hervorragende Bestätigung dieser Hypothese. Bis auf einen konstanten Fehler, der ja für die Binarisierung kaum und auch für die Interpolation der Beugung nur unter beträchtlichem Aufwand abzuschätzen ist, stimmen die Konturen perfekt überein. Dabei ist die Binarisierung und anschließende Mittelung die wesentlich schnellere Methode. Allerdings erlaubt die Nutzung des Beugungsbildes unter den gegebenen Umständen eine Angabe der Kontur deutlich unter  $100\text{nm}$ .

## 7.5 Ergebnisse der Untersuchungen zur Superauflösung und Ausblick

Die Übereinstimmung der Ergebnisse der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Methoden ist ein klares Indiz dafür, dass die Superauflösung tatsächlich und darüber hinaus auf verschiedenen Wegen erreicht werden kann. Es kann damit der Beginn der Ausbildung der vorgefundenen linearen Instabilität untersucht werden. Dazu sind in Abb.7.9 die gleitend gemittelten Daten noch einmal verschoben gezeigt. Zwar sind bei gleichem Grad an Mittelung und damit Aufgabe von Information in Richtung des Filaments die Daten für die Auswertung

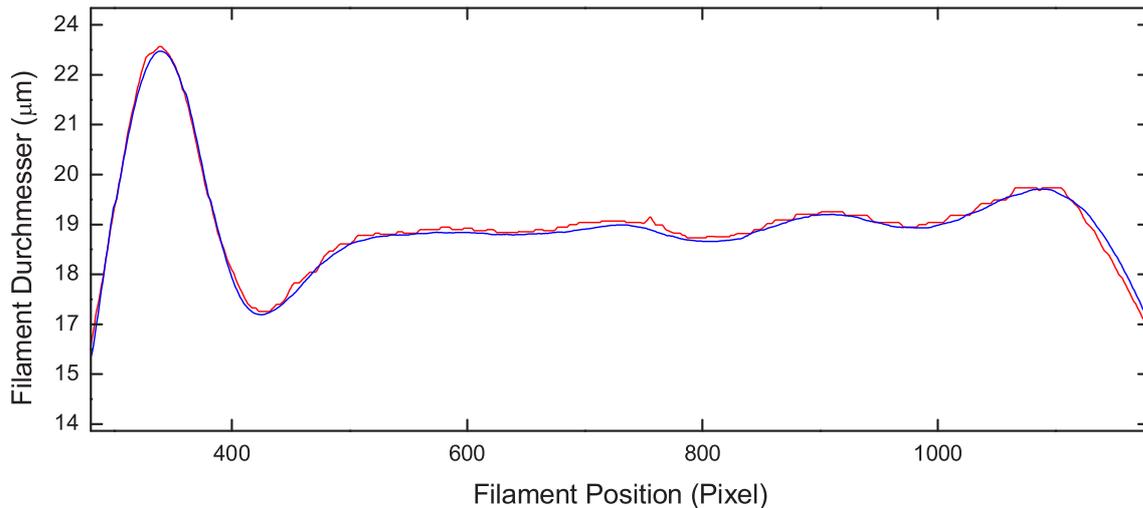


Abbildung 7.9: Vergleich der axial gleitend gemittelten und verschobenen Daten aus der Binarisierung (rot) mit Ergebnissen der Berücksichtigung der Beugung und Interpolation (blau) der Beugung wesentlich glatter, jedoch ist die Übereinstimmung bemerkenswert. Aufgrund der unterschiedlichen Skalen der Achsen wirkt das Profil dabei einer harmonischen Berandung weniger entsprechend, als es ist. Zudem gehen der Ausbildung der gleichmäßigen Tropfenfolge sicher Ordnungsprozesse zufälliger lokaler Störungen voran. Diese zu beschreiben, bedürfte wohl, trotz der Ausbildung der Tropfen an allen Berandungen auf ähnlichen Zeitskalen, der Betrachtung vieler gekoppelter Strömungen aus jeweils einer Einschnürung in die benachbarten Tropfen. Das Modell einer harmonischen Anpassung der Kontur ist zunächst eine Vereinfachung, derer sich die tatsächliche Gestalt des Flüssigkeitsfilamentes erst später annähert. Der Vergleich der berechneten mit den experimentell erhaltenen Werten der Intensität in Abb.7.6 zeigt noch deutliche Abweichungen, die sicher unter Berücksichtigung der Ausdehnung der verwendeten Lichtquelle, der spektralen Empfindlichkeit des Sensors der Kamera sowie der Messung der Temperatur der verwendeten Lichtquelle weiter erklärt und vermindert werden könnten.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

Motivation dieser Arbeit war die Untersuchung der Fluidodynamik bestimmter Polymerlösungen als fluiddynamische Modellsysteme, die sehr spezielle Phänomene insbesondere in der Dehnungsströmung zeigen. Die Charakterisierung dieser Phänomene sollte dabei Prüfstein bestehender Modelle wie auch Ansatzpunkt neuer Erklärungsversuche sein. Dabei wurden verschiedene experimentelle Techniken genutzt, um die Struktur und die Dynamik von Polymeren in unterschiedlichen Lösungsmitteln in zumeist Dehnungsströmungen zu untersuchen. Im wesentlichen waren dies axialsymmetrische Strömungsexperimente zum kapillaren Abriss von Tropfen an Düsen unter dem Einfluss der Schwerkraft wie auch die kapillare Instabilität von Flüssigkeitsbrücken zwischen kreisrunden, parallelen beweglichen Platten. Aber auch andere Strömungen, die Flusslinien hoher Dehnanteile besitzen, wie Kontraktionen wurden genutzt. Im ersten Teil der Arbeit wurde der Zusammenhang der mikroskopischen Struktur und Dynamik kettenförmiger Polymermoleküle und makroskopischen Eigenschaften entsprechender Polymerlösungen in ausgewählten Experimenten der Fluidodynamik nachgezeichnet. Zunächst werden dazu die Grundexperimente zum kapillaren Abriss erläutert. Dabei wird aufgrund der Laborerfahrung detailliert auf die in vielen Iterationen entstandenen Komponenten der Aufbauten eingegangen, wie auch auf wesentliche Einzelheiten zur Durchführung wie Probenpräparation, Bildaufnahme und Bildauswertung. Da die Grundexperimente abgesehen von der Kontraktionsströmung eine Instabilität beinhalten, wird neben der Beschreibbarkeit von Zustand und Evolution des Flüssigkeitskörpers durch die Navier-Stokes Gleichungen auch das Konzept einer linearen Instabilität und die Gewinnung einer entsprechenden Dispersionsrelation am denkbar einfachsten Fall eines nichtviskosen Flüssigkeitszylinders durchdiskutiert. Ausgehend von einer mikroskopischen statistischen Gleichgewichtsstruktur der Einzelmoleküle wird dann deren in den hier besprochenen Zusammenhängen entscheidende Wirksamkeit als entropische Feder eingeführt. Damit kann, wie in Vergleich von Theorie und Experiment demonstriert wird, beispielsweise die stark erhöhte Dehnungviskosität von Polymerlösungen erklärt werden. Das Verhalten der Polymere als entropische Federn kann unter geeigneten experimentellen Bedingungen den dominierenden Beitrag zum Spannungstensor eines Flüssigkeitselements, insbesondere in der Dehnungsströmung liefern. Die unter zusätzlichen Überlegungen aus der zeitlichen Evolution der Kontur der Flüssigkeitsbrücke bestimmte scheinbare Dehnungviskosität kann dabei die rheometrisch bestimmte Scherviskosität leicht um etliche Größenordnungen übertreffen. Ergänzend zu etablierten Theorien und Experimenten unter Bestimmung rein makroskopischer Größen wurden experimentelle Methoden demonstriert, die einen direkteren Nachweis der Wechselwirkung von Strömungsfeld und mikroskopischem Zustand der Moleküle erlauben. Dies waren zum einen Messungen der Doppelbrechung an Lösungen von Xanthan in Wasser und Glycerin-Wasser Mischungen in der Dehnungsströmung einer instabilen kapillaren Brücke. Hier konnte der Zusammenhang zwischen der geometrisch nach-

vollziehbaren Deformation der Volumenelemente der Flüssigkeit und der Ausrichtung eines molekularen Direktors aufgrund von Orientierung und Streckung der Polymere bestätigt werden. Zum anderen wurde an Lösungen von Poly(Ethylen-Oxid) über die vorgenannten Experimente hinaus die Methode der Neutronen Spin-Echo Spektroskopie angewendet, um auch die Beeinflussung der molekularen Dynamik durch das Strömungsfeld experimentell unter möglichst direkter Messung einer mikroskopischen Eigenschaft nachzuvollziehen.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung unterschiedlicher Arten von Instabilitäten während der verschiedenen Stadien der kapillaren Einschnürung. Die kapillare Brücke zwischen Düse und Tropfen oder den Platten wird dabei zunächst stets linear instabil. Nach einer den Erwartungen für das niedrigviskose Lösungsmittel folgenden Phase potentiellen Einschnürens kommt es zu einem in Zeitpunkt und Durchmesser sehr scharfen Übergang zu einem weiteren, für die Dehnungsströmung viskoelastischer Flüssigkeiten typischen, exponentiellen Verhalten. Die Strömung zu Beginn dieses exponentiellen Einschnürens wurde näher untersucht. Dabei wurden die Grenzen der Gültigkeit einer Betrachtung als reine Dehnungsströmung relativiert und verdeutlicht. Insbesondere bei kurzen kapillaren Brücken gibt es gerade an der Oberfläche starke Abweichungen vom zu erwartenden Fließverhalten in Form stockender Bewegungen. Die Bildung der "Perlen auf der Schnur" Struktur am Ende dieses Zeitabschnittes wurde als ebenfalls lineare Instabilität und Konsequenz der endlichen Dehnbarkeit der Polymere herausgestellt. Ebenfalls konnte die Evolution der Struktur bis zum letztendlichen Abriss genauer charakterisiert werden. Die dabei auftretenden Bewegungen der Tropfen sowie die Änderung ihrer Größenverteilung konnten dabei durch neue Beobachtungen plausibilisiert werden. Direkt und indirekt wurden zudem Phasenumwandlungen unter Bildung fester Polymerfasern in Systemen verschiedener Kombinationen von Polymer und Lösungsmittel nachgewiesen. Dabei lagen die Konzentrationen zum Teil beträchtlich unter denen technischer Prozesse oder dem Elektrospinnen. Der direkte Nachweis erfolgte dabei durch Licht- und Elektronenmikroskopien an "Perlen auf der Schnur" Strukturen, die auf geeigneten Objektträgern aufgefangen wurden. Der indirekte Nachweis nutzte das Prinzip der Selbstähnlichkeit der Strukturen in Verbindung mit grundlegenden Eigenschaften der Beugung sichtbaren Lichtes. Zuletzt wurden die in Teilen der Videomikroskopien genutzten Techniken zum Erreichen der präsentierten Superauflösung erörtert. Diese konnte ebenfalls direkt, aus Prinzipien der Beugung wie auch indirekt aus statistischen Überlegungen gewonnen werden.

Im Ausblick bleibt die Spannung auf Antworten zu angeregten und offen gebliebene Fragen. Die Verfolgung von Teilchentrajektorien (Particle Imaging Velocimetry) kann unter Umständen ein sehr viel detaillierteres Bild der realen Strömungsverhältnisse in den Grenzen der Anwendbarkeit bestehender Modelle und Beschreibungen der kapillaren Instabilität von Polymerlösungen ermöglichen. Eine genauere Bestimmung des Durchmessers unter weiterer Verbesserung von Beleuchtung, zeitlicher und räumlicher Auflösung kann unter Umständen sowohl in der Differenzierung der exponentiellen Verhalten im Bereich des elastischen Einschnürens Aufschlüsse geben, wie auch in der genaueren Bestimmung der Phasen linearen Einschnürens gegen Ende. Auch die mikroskopischen Methoden wie Doppelbrechung und Neutronenstreuung können weiterentwickelt und unter Nutzung intensiverer Quellen quantitativere Aussagen zur mikroskopischen Konformation, molekularer Dynamik im Wechselspiel zum Strömungsfeld zulassen. Eine Herausforderung bleibt die Reduktion der Konzentrationen auf Mindestwerte deutlich unterhalb der Überlappungskonzentration, um die Voraussetzungen für das Auftreten der einzelnen Phänomene genauer zu spezifizieren. Außerdem ist natürlich zu hoffen, dass mit wachsendem Verständnis von kapillarer Instabilität und Fragmentierung das Design und die Kontrolle technischer Prozesse letztlich zu besseren oder neuen Produkten und einer wachsenden Lebensqualität in unserem Alltag beitragen kann.

## Abstract

In the course of this work different experiments have been performed to examine different solutions of large flexible molecules undergoing predominantly elongational flow. Mostly capillary breakup experiments and contraction flow have been used. Chronologically first relations between microscopic structure and dynamic behavior of polymers on one hand and macroscopic behavior of polymer solutions on the other hand have been pointed out using birefringence measurements for solutions of Xanthane as well as using neutron spin-echo spectroscopy for solutions of poly(ethylene oxide). Acting as entropic springs, polymers may dominate the stress tensor and thus determine especially elongational flow. Supplementing existing theory, two experimental methods have been applied, allowing for a direct proof of the microscopic effects of elongational flow on the molecules.

The main part of this work examines several kinds of instabilities occurring during different stages of capillary breakup. The flow in the beginning has been characterized in more detail. The formation of the "beads on a string" structure as a consequence of the finite extensibility as well as its evolution and structural change up to the final breakup has been highlighted. Direct and indirect proof has been given for the presence of phase transitions and solidification of polymer fibers during elongational flow at concentrations considerably lower than technologically common e.g. in electro-spinning. Finally the superresolution presented in the results has been thoroughly discussed and justified.

## Kurzfassung

Im Zuge der Arbeit wurden vorwiegend Dehnungsströmungen von Lösungen großer flexibler Moleküle mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht. Genutzt wurden kapillare Instabilitäten und Kontraktionsströmungen. Zusammenhänge von mikroskopischer Struktur und dynamischem Verhalten der Moleküle mit makroskopischen Eigenschaften von Polymerlösungen werden in Doppelbrechungsmessungen an Lösungen von Xanthan und Neutronen Spin-Echo Experimenten an Poly(Ethylenoxid) herausgestellt. Als entropische Federn können Polymere die Spannung und damit das Fließverhalten insbesondere in der Dehnungsströmung dominieren. In Ergänzung bestehender Theorien werden also zwei experimentelle Methoden demonstriert, die mikroskopische Auswirkungen von Dehnungsströmungen nachweisen.

Der Hauptteil der Arbeit behandelt verschiedene Arten von Instabilitäten in sukzessiven Stadien des kapillaren Abrisses. Der anfängliche Fluss wird näher charakterisiert. Die Bildung der "Perlen auf der Schnur" Struktur als Konsequenz endlicher Dehnbarkeit der Polymere, wie auch deren Veränderung in ihrer Evolution bis zum eigentlichen Abriss werden analysiert. Direkt und indirekt werden Phasenübergänge und die Bildung verfestigter Polymerfasern in der Dehnungsströmung auch für Konzentrationen deutlich unterhalb technisch üblicher nachgewiesen. Letztlich wird die in den Ergebnissen erreichte Superauflösung erörtert und gerechtfertigt.

# Literaturverzeichnis

- [1] *Virtual bellows: Constructing high quality stills from video*. MIT, 1994. 96
- [2] D. J. Acheson. *Elementary fluid dynamics*. Oxford applied mathematics and computing science series. Oxford University Press, New York, 1990. 18
- [3] S. M. Aharoni. On entanglements of flexible and rodlike polymers. *Macromolecules*, 16(11):1722–1728, 1983. Rr984 Times Cited:192 Cited References Count:47. 89
- [4] Y. Amarouchene, D. Bonn, J. Meunier, and H. Kellay. Inhibition of the finite-time singularity during droplet fission of a polymeric fluid. *Physical Review Letters*, 86(16):3558–3561, 2001. 422GH Times Cited:31 Cited References Count:31. 17, 41, 45, 48
- [5] S. L. Anna and G. H. McKinley. Elasto-capillary thinning and breakup of model elastic liquids. *Journal of Rheology*, 45(1):115–138, 2001. 389VM Times Cited:40 Cited References Count:51. 28, 54
- [6] S. L. Anna, G. H. McKinley, D. A. Nguyen, T. Sridhar, S. J. Muller, J. Huang, and D. F. James. An interlaboratory comparison of measurements from filament-stretching rheometers using common test fluids. *Journal of Rheology*, 45(1):83–114, 2001. 389VM Times Cited:31 Cited References Count:65. 47, 48
- [7] P. J Barham. Strong polymer fibers. *Physics in Technology*, 17(4):167–173, 1986. D4935 Times Cited:3 Cited References Count:0. 79
- [8] Osman A. Basaran. Small-scale free surface flows with breakup: Drop formation and emerging applications. *AIChE Journal*, 2002. 37
- [9] G.K. Batchelor. Stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion. *Journal of Fluid Mechanics*, 46(Apr27):813, 1971. J1575 Times Cited:299 Cited References Count:17. 49
- [10] A. V. Bazilevskii, S. I. Voronkov, V. M. Entov, and A. N. Rozhkov. On orientational effects at breakup of jets and threads of dilute polymer-solutions. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 257(2):336–339, 1981. Lk662 Times Cited:12 Cited References Count:5. 16, 17, 41, 48, 54
- [11] V.M. Bazilevskii, A.V.and Entov and A.N. Rozhkov. *Sov. Phys. Dokl.*, 26:333, 1981. Times Cited: Cited References Count: 63
- [12] J. Bent, L. R. Hutchings, R. W. Richards, T. Gough, R. Spares, P. D. Coates, I. Grillo, O. G. Harlen, D. J. Read, R. S. Graham, A. E. Likhtman, D. J. Groves, T. M. Nicholson, and T. C. B. McLeish. Neutron-mapping polymer flow: Scattering, flow visualization, and molecular theory. *Science*, 301(5640):1691–1695, 2003. Times Cited:26 Cited References Count:27. 86, 87, 93
- [13] V. Bertola, B. Meulenbroek, C. Wagner, C. Storm, A. Morozov, W.van Saarloos, and D. Bonn. Melt fracture in polymer extrusion. *Physical Review Letters*, 90:114502, 2003. 5
- [14] R.B. Bird, R.C. Armstrong, and O. Hassager. *Dynamics of polymeric liquids, Vol. 1: Fluid Mechanics, Vol. 2: Kinetic Theory*. Wiley, New York, 1996. 17, 21, 49, 55
- [15] J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke, editors. *Polymer handbook*. Wiley, New York, 4 edition, 1999. 89
- [16] M.P. Brenner, J.R. Lister, and H.A. Stone. Pinching threads, singularities and the number 0.0304. *Phys. Fluids*, 8:2827–2836, 1996. 7
- [17] E. Buckingham. On physically similar systems; illustrations of the use of dimensional equations. *Phys. Rev.*, 4(4):345–376, Oct 1914. 15

- [18] J.W.M. Bush. Lecture notes, surface tension module. *Fluid Dynamics Course 1.63J/2.21J, Department of Mathematics, MIT*, 2004. 18
- [19] B. J. Carroll. Equilibrium conformations of liquid-drops on thin cylinders under forces of capillarity - a theory for the roll-up process. *Langmuir*, 2(2):248–250, 1986. A6928 Times Cited:40 Cited References Count:4. 71
- [20] C. P. Carroll and Y. L. Joo. Electrospinning of viscoelastic Boger fluids: Modeling and experiments. *Physics of Fluids*, 18(5):053102–+, May 2006. 5
- [21] H. C. Chang and E. A. Demekhin. Mechanism for drop formation on a coated vertical fibre. *Journal of Fluid Mechanics*, 380:233–255, 1999. 177YF Times Cited:12 Cited References Count:20. 54, 55, 61, 70, 71
- [22] Alvin U. Chen, Patrick K. Notz, and Osman A. Basaran. Computational and experimental analysis of pinch-off and scaling. *Phys. Rev. Lett.*, 88(17):174501, Apr 2002. 37
- [23] C. Clasen, J. Eggers, M. A. Fontelos, J. Li, and G. H. McKinley. The beads-on-string structure of viscoelastic threads. *Journal of Fluid Mechanics*, 556:283–308, 2006. 057HM Times Cited:2 Cited References Count:45. 9, 17, 54, 55, 58, 61, 63
- [24] J. D. Clay and K. W. Koelling. Molecular degradation of concentrated polystyrene solutions in a fast transient extensional flow. *Polymer Engineering and Science*, 37(5):789–800, 1997. Xa660 Times Cited:5 Cited References Count:24. 84, 85
- [25] Richard F. Day, E. John Hinch, and John R. Lister. Self-similar capillary pinchoff of an inviscid fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 80(4):704–707, Jan 1998. 15
- [26] J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, and N.C. Beck Tan. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42:261–271, 2001. 5
- [27] W. Demtröder, editor. *Experimentalphysik 2 Elektrizität und Optik*. Springer, Berlin, 2 edition, 1999. 95, 100
- [28] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, USA, November 1986. 19
- [29] J.C. Dore and J. Teixeira, editors. *Hydrogen-Bonded Liquids*. Kluwer, Dordrecht, 1 edition, 1991. 91
- [30] J. Eggers. Universal pinching of 3d axisymmetrical free-surface flow. *Physical Review Letters*, 71(21):3458–3460, 1993. Mh745 Times Cited:141 Cited References Count:14. 7, 15, 16, 47
- [31] J. Eggers. Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Reviews of Modern Physics*, 69(3):865–929, 1997. XI665 Times Cited:301 Cited References Count:265. 6, 7, 8, 41, 55, 58, 59, 65, 67
- [32] J. Eggers and E. Villermaux. Physics of liquid jets. *Reports on Progress in Physics*, 71(3):036601–+, March 2008. 6, 8
- [33] V. M. Entov and A. L. Yarin. The dynamics of thin liquid jets in air. *Journal of Fluid Mechanics*, 140(Mar):91–111, 1984. Sn691 Times Cited:36 Cited References Count:43. 16, 47
- [34] V.M. Entov and E.J. Hinch. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 72:31, 1997. Times Cited: Cited References Count:. 24
- [35] L. J. Fetters, D. J. Lohse, and W. W. Graessley. Chain dimensions and entanglement spacings in dense macromolecular systems. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 37(10):1023–1033, 1999. 187VY Times Cited:101 Cited References Count:56. 89
- [36] H. Fong, I. Chun, and D.H. Reneker. Über den zerfall eines flüssigkeitsstrahles. *Forschg. im Ing.-Wesen*, 2(4):139–149, 1931. 7
- [37] H. Fong, I. Chun, and D.H. Reneker. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40(16):4585–4592, 1999. 72
- [38] P. Fouquet. How does spin-echo work. *Lecture Series held at Institut Max von Laue - Paul Langevin*, 2005. 86
- [39] G. G. Fuller, C. A. Cathey, B. Hubbard, and B. E. Zebrowski. Extensional viscosity measurements for low-viscosity fluids. *Journal of Rheology*, 31(3):235–249, 1987. 49

- [40] G.G. Fuller. *Optical rheometry of complex fluids*. Oxford University Press, 1995. 44, 45, 49
- [41] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, and P. Srivastava. All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques. *Science*, 265:1684–1686, September 1994. 19
- [42] M. Goldin, Yerushal.J, and R. Pfeffer, R.and Shinnar. Breakup of a laminar capillary jet of a viscoelastic fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 38:689, 1969. E5535 Times Cited:126 Cited References Count:30. 41
- [43] R. S. Graham, J. Bent, L. R. Hutchings, R. W. Richards, D. J. Groves, J. Embery, T. M. Nicholson, T. C. B. McLeish, A. E. Likhtman, O. G. Harlen, D. J. Read, T. Gough, R. Spares, P. D. Coates, and I. Grillo. Measuring and predicting the dynamics of linear monodisperse entangled polymers in rapid flow through an abrupt contraction. a small angle neutron scattering study. *Macromolecules*, 39(7):2700–2709, 2006. 029OZ Times Cited:0 Cited References Count:41. 87
- [44] Mats G. Gustafsson. Nonlinear structured-illumination microscopy: Wide-field fluorescence imaging with theoretically unlimited resolution. *PNAS*, 102(37):13081–13086, September 2005. 96
- [45] Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, and Luc Petit. *Hydrodynamik*. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1997. 28
- [46] I. F. Hakem and J. Lal. Polyelectrolyte-like behaviour of poly(ethylene-oxide) solutions with added monovalent salt. *Europhysics Letters*, 64(2):204–210, 2003. 729PB Times Cited:5 Cited References Count:16. 89
- [47] I. F. Hakem, J. Lal, and M. R. Bockstaller. Binding of monovalent ions to peo in solution: Relevant parameters and structural transitions. *Macromolecules*, 37(22):8431–8440, 2004. 866RC Times Cited:2 Cited References Count:28. 86, 89
- [48] I. F. Hakem, J. Lal, and M. R. Bockstaller. Mixed solvent effect on lithium-coordination to poly(ethylene oxide). *J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44:3642–3650, 2006. Times Cited: Cited References Count: 86, 89, 90, 93
- [49] B. Hammouda, D. L. Ho, and S. Kline. Insight into clustering in poly(ethylene oxide) solutions. *Macromolecules*, 37(18):6932–6937, 2004. Times Cited:14 Cited References Count:19. 90, 93
- [50] E. Hecht, editor. *Optics*. Addison Wesley, San Francisco, 4 edition, 2001. 13, 95
- [51] B. Hein, K.I. Willig, and S.W. Hell. Stimulated emission depletion (sted) nanoscopy of a fluorescent protein-labeled organelle inside a living cell. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008. 96
- [52] M Hinds. *Aerosol Technology*. John Wiley and Sons, New York, 1999. 76
- [53] T. Hofmann, R.G. Winkler, and P. Reineker. Dynamics of a polymer chain in an elongational flow. *Phys. Rev. E*, 61:2840 – 2847, 2000. 94
- [54] G. Holzwarth and E. B. Prestridge. Multistranded helix in xanthan polysaccharide. *Science*, 197(4305):757–759, 1977. Dr019 Times Cited:97 Cited References Count:18. 46
- [55] M. Irani and S. Peleg. Improving resolution by image registration. *CVGIP: Graph. Models Image Process.*, 53:231–239, 1991. 96
- [56] H.W. Spiess K. Schmidt-Rohr. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academmic Press, 1994. 41
- [57] M. C. Khagram. Elongational flow of dilute polymer-solutions. *Plastics Engineering*, 39(3):42–42, 1983. Qj527 Times Cited:0 Cited References Count:0. 49
- [58] G. H. Koenderink, S. Sacanna, D. G. A. L. Aarts, and A. P. Philipse. Rotational and translational diffusion of fluorocarbon tracer spheres in semidilute xanthan solutions. *Physical Review E*, 69(2):–, 2004. Part 1 803UG Times Cited:7 Cited References Count:98. 46
- [59] T.A. Kowalewski. On the separation of droplets from a liquid jet. *Fluid Dynamics Research*, 17(3):121–145, 1996. 7
- [60] Hendrik Kuhlmann. *Strömungsmechanik*. Pearson, 2007. 28
- [61] Dieter W. Langbein. *Capillary Surfaces, Shape - Stability - Dynamics, in Particular Under Weightlessness*. Springer, Tracts in Modern Physics, January 2002. 57

- [62] R. G. and Magda J. J. Larson. *Macromolecules*, 22:3004, 2004. Times Cited: Cited References Count: 21, 28
- [63] R.G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford Science, 1999. 41
- [64] J. Lee, S. Yoon, Y. Kwon, and S. Kim. Practical comparison of differential viscoelastic constitutive equations in finite element analysis of planar 4 : 1 contraction flow. *Rheologica Acta*, 44(2):188–197, 2004. Times Cited:0 Cited References Count:19. 89
- [65] J. Li and M. A. Fontelos. Drop dynamics on the beads-on-string structure for viscoelastic jets: A numerical study. *Physics of Fluids*, 15(4):922–937, 2003. 655JL Times Cited:14 Cited References Count:19. 44, 54, 55, 58, 59, 67
- [66] Anke Lindner, Jan Vermant, and Daniel Bonn. How to obtain the elongational viscosity of dilute polymer solutions? *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 319:125–133, March 2003. 25
- [67] F. V. Lopez, L. Pauchard, M. Rosen, and M. Rabaud. Non-newtonian effects on ribbing instability threshold. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 103(2-3):123–139, 2002. 544QE Times Cited:4 Cited References Count:40. 46
- [68] E. Lorenceau and D. Quere. Drops on a conical wire. *Journal of Fluid Mechanics*, 510:29–45, 2004. 840PJ Times Cited:3 Cited References Count:32. 72
- [69] T. Lorenceau, C. Clanet, and D. Quere. Capturing drops with a thin fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(1):192–197, 2004. 865MX Times Cited:0 Cited References Count:13. 72
- [70] M.J. MacDonald and J. Muller. Shear rheology of polymer solutions near the critical condition for elastic instability. *Rheologica Acta*, 36(2):97–109, 1997. 55
- [71] G. Maret and G. Weill. Magnetic birefringence study of the electrostatic and intrinsic persistence length of dna. *Biopolymers*, 22(12):2727–2744, 1983. Rv604 Times Cited:81 Cited References Count:38. 51
- [72] G. H. McKinley and A. Tripathi. How to extract the newtonian viscosity from capillary breakup measurements in a filament rheometer. *Journal of Rheology*, 44(3):653–670, 2000. 312WB Times Cited:30 Cited References Count:44. 16
- [73] D. Meschede. *Optics, Light and Lasers: The Practical Approach to Modern Aspects of Photonics and Laser Physics*. Optics, Light and Lasers: The Practical Approach to Modern Aspects of Photonics and Laser Physics, by Dieter Meschede, pp. 419. ISBN 3-527-40364-7. Wiley-VCH, January 2004., January 2004. 100
- [74] B. Meulenbroek, V. Bertola, C. Wagner, D. Bonn, and W.van Saarloos. Intrinsic route to melt fracture in polymer extrusion: A weakly nonlinear subcritical instability of viscoelastic poiseuille flow. *Physical Review Letters*, 90:024052, 2003. 5
- [75] A. Mongruel and M. Cloitre. Axisymmetric orifice flow for measuring the elongational viscosity of semi-rigid polymer solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 110(1):27–43, 2003. 652YU Times Cited:0 Cited References Count:18. 49
- [76] V. J. Morris, K. Lanson, and C. Turner. Transient electric birefringence studies of xanthan solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 4(6):362–366, 1982. PI595 Times Cited:6 Cited References Count:32. 51
- [77] J.M.Ottino M.Tjahjadi, H.A.Stone. *Journal of Fluid Mechanics*, 243:297–317, 1992. Times Cited: Cited References Count: 67, 70
- [78] M. S. N. Oliveira and G. H. McKinley. Iterated stretching and multiple beads-on-a-string phenomena in dilute solutions of highly extensible flexible polymers. *Physics of Fluids*, 17(7):–, 2005. 947HJ Times Cited:6 Cited References Count:24. 5, 51, 54, 56, 65, 67, 69, 70, 71, 77, 78
- [79] M. S. N. Oliveira, R. Yeh, and G. H. McKinley. Iterated stretching, extensional rheology and formation of beads-on-a-string structures in polymer solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 137(1-3):137–148, 2006. 088YB Times Cited:0 Cited References Count:52. 55, 65, 71
- [80] D. T. Papageorgiou. Analytical description of the breakup of liquid jets. *Journal of Fluid Mechanics*, 301:109–132, 1995. Td928 Times Cited:30 Cited References Count:27. 16
- [81] D. T. Papageorgiou. On the breakup of viscous-liquid threads. *Physics of Fluids*, 7(7):1529–1544, 1995. Rj659 Times Cited:101 Cited References Count:26. 16

- [82] D.H. Peregrine, G. Shoker, and A. Symon. . *J. Fluid Mechanics*, 1990. 7, 16
- [83] T. T. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu. Single polymer dynamics in an elongational flow. *Science*, 276(5321):2016–2021, 1997. Xg748 Times Cited:252 Cited References Count:51. 12, 28, 57, 84, 86, 90
- [84] Nhan Phan-Tien. *Understanding Viscoelasticity*. Springer, 2002. 30
- [85] J. Plateau. . *Acad. Sci. Bruxelles Mém.*, 23(3), 1849. 6, 17
- [86] Y. Pomeau and E. Villermaux. Two Hundred Years of Capillarity Research. *Physics Today*, 59(3):030000–+, 2006. 6
- [87] J.W.S. Rayleigh. *Proc. London Math. Soc.*, 10:4, 1879. Times Cited: Cited References Count:. 17
- [88] J.W.S. Rayleigh. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 29:94, 1879. Times Cited: Cited References Count:. 17
- [89] M. C. Rheinstädter, R. Sattler, W. Häußler, and C. Wagner. Dynamics of polymers in elongational flow investigated by inelastic neutron scattering. *Physical Review Letters*, submitted: <http://arxiv.org/abs/0809.3041>, 2008. 5, 94
- [90] L. E. Rodd, T. P. Scott, D. V. Boger, J. J. Cooper-White, and G. H. McKinley. The inertio-elastic planar entry flow of low-viscosity elastic fluids in micro-fabricated geometries. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 129(1):1–22, 2005. 973EI Times Cited:5 Cited References Count:58. 89
- [91] L. E. Rodd, T. P. Scott, J. J. Cooper-White, and G. H. McKinley. Capillary break-up rheometry of low-viscosity elastic fluids. *Applied Rheology*, 15(1):12–27, 2005. 981VR Times Cited:8 Cited References Count:46. 56, 57, 69
- [92] L.E. Rodd, J.J. Cooper-White, D.V. Boger, and G.H. McKinley. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 143:170, 2007. 89
- [93] A. Rothert, R. Richter, and I. Rehberg. Transition from symmetric to asymmetric scaling function before drop pinch-off. *Physical Review Letters*, 87(8):084501, 2001. 465MJ Times Cited:9 Cited References Count:11. 9, 16, 47
- [94] A. Rothert, R. Richter, and I. Rehberg. Formation of a drop: viscosity dependence of three flow regimes. *New Journal of Physics*, 5:–, 2003. 690BH Times Cited:3 Cited References Count:18. 16, 47
- [95] R. Sattler, A. Kityk, and C. Wagner. Molecular configurations in the droplet detachment process of a complex liquid. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 75(5):051805, 2007. 5, 73
- [96] R. Sattler, C. Wagner, and J. Eggers. Blistering pattern and formation of nanofibers in capillary thinning of polymer solutions. *Physical Review Letters*, 100(16):164502, 2008. 5
- [97] F. Savart. . *Annal. Chim.*, 53(337), 1833. 6
- [98] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, and G. C. Rutledge. Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Applied Physics Letters*, 78:1149–+, February 2001. 5
- [99] D. E. Smith and S. Chu. Response of flexible polymers to a sudden elongational flow. *Science*, 281(5381):1335–1340, 1998. 115LQ Times Cited:128 Cited References Count:64. 49, 50
- [100] L. B. Smolka and A. Belmonte. Charge screening effects on filament dynamics in xanthan gum solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 137(1-3):103–109, 2006. 088YB Times Cited:0 Cited References Count:37. 41, 45
- [101] J. Smook and A.J. Pennings. Elastic flow instabilities and shish-kebab formation during gel-spinning of ultrahigh molecular-weight polyethylene. *Journal of Materials Science*, 19(1):31–43, 1984. Times Cited: Cited References Count:. 79
- [102] M. Stelter, G. Brenn, A. L. Yarin, R. P. Singh, and F. Durst. Investigation of the elongational behavior of polymer solutions by means of an elongational rheometer. *Journal of Rheology*, 46(2):507–527, 2002. Times Cited:8 Cited References Count:29. 28
- [103] G. Strobl. *Physik kondensierter Materie*. Springer, 2002. 41
- [104] W. H. Talbott and J. D. Goddard. Streaming birefringence in extensional flow of polymer solutions. *Rheologica Acta*, 18(4):505–517, 1979. 47

- [105] R.I. Tanner. *Engineering Rheology*. Oxford Science, 1985. 46
- [106] S. T. Thoroddsen, T. G. Etoh, and K. Takehara. High-Speed Imaging of Drops and Bubbles. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 40:257–285, January 2008. 9
- [107] E. Villermaux. Fragmentation. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 39:419–446, January 2007. 6, 7
- [108] F. Vollrath. Spider silk: Thousands of nano-filaments and dollops of sticky glue. *Current Biology*, 16(21):R925–R927, 2006. 104QB Times Cited:0 Cited References Count:20. 5
- [109] F. Vollrath, W. J. Fairbrother, R. J. P. Williams, E. K. Tillinghast, D. T. Bernstein, K. S. Gallagher, and M. A. Townley. Compounds in the droplets of the orb spiders viscid spiral. *Nature*, 345(6275):526–528, 1990. Dh143 Times Cited:53 Cited References Count:36. 5
- [110] C. Wagner, Y. Amarouchene, D. Bonn, and J. Eggers. Droplet detachment and satellite bead formation in viscoelastic fluids. *Physical Review Letters*, 95(16):–, 2005. 973YL Times Cited:2 Cited References Count:22. 17, 47, 54, 61
- [111] C. Wagner, Y. Amarouchene, P. Doyle, and D. Bonn. Turbulent-drag reduction of polyelectrolyte solutions: Relation with the elongational viscosity. *Europhysics Letters*, 64(6):823–829, 2003. 752MU Times Cited:8 Cited References Count:23. 28, 48, 49, 86
- [112] S. C. Xue, N. Phan-Thien, and R. I. Tanner. Three dimensional numerical simulations of viscoelastic flows through planar contractions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 74(1-3):195–245, 1998. Zc981 Times Cited:43 Cited References Count:80. 89
- [113] N. P. Yevlampieva, G. M. Pavlov, and E. I. Rjuntsev. Flow birefringence of xanthan and other polysaccharide solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 26(4):295–301, 1999. 255LP Times Cited:4 Cited References Count:22. 51

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Verfestigte Fasern in der Natur. . . . .	4
2.1	Tropfenabriss im Vergleich von Wasser und PEO Lösung . . . . .	15
2.2	Einschnüren von Polymerlösung und Lösungsmittel . . . . .	17
2.3	Polymer als Gauss Kette und End-zu-End Vektor . . . . .	20
2.4	makroskopische Modelle des Fließverhaltens . . . . .	21
2.5	Einschnüren des Filaments und Anwachsen der scheinbaren Dehnungviskosität . . . . .	25
3.1	Anteile der lokalen Deformation in einem Fluid . . . . .	28
3.2	Das Thermo MARS <sup>®</sup> Rheometer mit Kegel Platte Geometrie . . . . .	29
3.3	Stationäre Viskosität von Xanthan in Glycerin/Wasser . . . . .	31
3.4	grundlegender Schematischer Aufbau des Tropfenexperimentes . . . . .	32
3.5	Das experimentelle Setup des Tropfenexperimentes . . . . .	33
3.6	Problematik der Düse im Tropfenexperiment . . . . .	34
3.7	Das experimentelle Setup zum kapillaren Abriss . . . . .	35
3.8	Vergleich von Tropfen Experiment und CaBER . . . . .	36
3.9	Auswertung der Bilddaten aus Tropfen- und Brückenexperiment. . . . .	39
3.10	Vergleich von Zoom- und Mikroskop Objektiven . . . . .	40
4.1	Setup der Doppelbrechungsmessung . . . . .	43
4.2	Schema der Doppelbrechungsmessung . . . . .	44
4.3	Doppelbrechungsmessung beim kapillaren Abriss . . . . .	45
4.4	Tropfenabriss von Xanthanlösungen . . . . .	45
4.5	Tropfenabriss von Xanthanlösungen mit Fit . . . . .	48
4.6	Scheinbare Dehnungviskosität von Xanthan Lösungen . . . . .	49
4.7	Scheinbare Dehnungviskosität für Xanthan (Konzentration, Lösungsmittelviskosität) . . . . .	50
4.8	Scheinbare Dehnungviskosität für Xanthan (Zeit, Hencky-Dehnung) . . . . .	52
5.1	Bestimmung der Oberflächenspannung . . . . .	56
5.2	Rheologische Charakterisierung wässriger PEO Lösungen . . . . .	57
5.3	Phasen des kapillaren Abrisses . . . . .	58
5.4	Phasen der kapillaren Instabilität . . . . .	59
5.5	Phasen des Abrisses einer PEO Lösung . . . . .	60
5.6	Gültigkeitsbereich der Dehnungsströmung im kapillaren Abriss von PEO Lösungen . . . . .	62
5.7	diskontinuierlicher Fluss vor dem Entstehen der ersten Satellitentropfen . . . . .	63
5.8	Randinstabilität und entsprechender Fluss einer PEO Lösung . . . . .	64
5.9	Diskontinuität und Scherfluß gegen Ende des exponentiellen Einschnürens einer PEO Flüssigkeitsbrücke . . . . .	64
5.10	Wachstum einzelner Tropfen vor Einsetzen der linearen Instabilität . . . . .	66
5.11	Approximation der Amplitude eines singulären ersten Tropfens . . . . .	66
5.12	Instabilität eines Fadens einer PEO Lösung. . . . .	67
5.13	Anpassung der ersten Tropfengeneration durch eine Rayleigh Mode . . . . .	68
5.14	Bildreihe zeitlicher Verlauf 4 Tropfen . . . . .	69
5.15	Histogramm der Größen von Satelliten-Tropfen . . . . .	70
5.16	Charakteristische Größen der Tropfengenerationen . . . . .	71
5.17	Lichtmikroskopie an Strukturen von PEO Lösungen. . . . .	72
5.18	Verdunstung einer kapillaren Brücke . . . . .	74
5.19	Verdunstungsrate einer kapillaren Brücke . . . . .	75

5.20	Elektronen Mikroskopie Aufnahmen zur Bildung des Polymerfadens . . . . .	76
5.21	Nanofäden zeigen sich indirekt durch Benetzung . . . . .	77
5.22	Bildserie zur Tropfengrößen Extrapolation . . . . .	78
5.23	Extrapolation der Tropfengrößen . . . . .	79
5.24	Blistering PEO Xylol . . . . .	80
5.25	Blistering PAAA in Zucker und Wasser . . . . .	81
5.26	Blistering PS DMF . . . . .	82
5.27	Blistering menschlichen Speichels . . . . .	83
6.1	Alterung und Fragmentation der Polymere . . . . .	85
6.2	Schematischer Aufbau der Flusszelle für die SANS Experimente . . . . .	87
6.3	NSE Spektrometer und experimentelles Setup . . . . .	88
6.4	Neutronenstreuung - Auflösungsmessung mit Carbon Glas . . . . .	90
6.5	Streuung an der leeren Flusszelle . . . . .	91
6.6	NSE Streuintensität in Abhängigkeit von Konzentration und Strömung . . . . .	92
6.7	Diffraktion der PEO Lösung . . . . .	92
6.8	Intermediäre Streufunktionen verschiedener Strömungen und Konzentrationen . . . . .	93
7.1	Diskretisierungsbedingter Fehler der harmonischen Anpassung . . . . .	97
7.2	Signifikanz der harmonischen Anpassung . . . . .	98
7.3	Evolution der harmonischen Anpassung zu Beginn der Instabilität. . . . .	99
7.4	Prinzipielle Intensitätsverteilung hinter einem Filament . . . . .	101
7.5	Beugung polychromatischen Lichtes an einer Kante . . . . .	103
7.6	Gemessene und simulierte Intensitätsverteilung hinter einem Filament . . . . .	104
7.7	Datenvergleich der Radienmessungen mittels Binarisierung und unter Nutzung der Beugung . . . . .	104
7.8	Intensitätsmodulationen in Filamentrichtung. . . . .	105
7.9	Vergleich der axial gleitend gemittelten und verschobenen Daten . . . . .	106

# Abkürzungsverzeichnis

$\alpha, \delta, \theta, \phi$	Winkel [rad]	$\sigma, \gamma$	Oberflächenspannung [N/m]
$\beta, \underline{\underline{\beta}}, \Delta\alpha_0$	Polarisierbarkeit(-stensor), Anisotropie der [Asm <sup>2</sup> /V]	$\tau$	charakteristische Zeitskala, Relaxationszeit [s]
$\dot{\epsilon}$	Dehnungsrate [1/s]	$\underline{\underline{\Omega}}$	Rotationstensor []
$\dot{\gamma}$	Scherrate [s <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$	relative Permittivität []
$\epsilon$	kleine Variation, Deformation e.g. [m]	$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante [As/(Vm)]
$\eta$	Viskosität [Pa · s]	$\zeta$	Dehnung []
$\eta_0$	Nullscherviskosität [Pa · s]	$b_K$	Kuhnsche Segmentlänge [m]
$\gamma_{(N)}$	gyromagnetisches Verhältnis (für Neutronen)[s <sup>-1</sup> · T <sup>-1</sup> ]	$c^*$	Überlappungskonzentration e.g. [ppm]
$\lambda$	Wellenlänge, Zeitskala [m, s]	$c_p$	Polymerkonzentration []
<b>B</b>	magnetische Felddichte [T]	$Ca$	Kapillarzahl []
<b>D</b>	Deformationsratentensor [1/s]	$D_{(N)}$	Durchmesser (n-te Trofengeneration) [(μ)m]
<b>n</b>	Normaleneinheitsvektor	$G$	Modul [Pa]
$\nabla$	Differentialoperator Nabla	$g$	Fallbeschleunigung [m/s <sup>2</sup> ]
$\nu$	kinematische Viskosität [m <sup>2</sup> /s]	$h$	Durchmesser [m]
$\Omega$	Zustandssumme []	$h_{min}$	geringster Durchmesser [m]
$\omega$	Wachstumsrate [s <sup>-1</sup> ]	$i$	Imaginäre Zahl[i]
$\vec{R}, R$	Endzuendvektor, Endzuendabstand [m]	$k$	Wellenzahl [m <sup>-1</sup> ]
$\Psi$	Wahrscheinlichkeitsdichte []	$k_b$	Boltzmann Konstante 1,38065 · 10 <sup>-23</sup> [J/K]
$\rho$	(Zahl-)Dichte [(m <sup>-3</sup> )kg · m <sup>-3</sup> ]	$M_W$	gewichtsgemitteltes Molekulargewicht [g/mol]
$\sigma$	Spannung(-stensor) [Pa]	$n$	Doppelbrechung []
		$p$	Druck [Pa]
		$P_i$	Legendre-Polynome []
		$S$	Entropie, Retardierungszahl [J/K, 1]
		$S_i$	Entwicklungskoeffizienten []
		$T$	Temperatur [K]
		$t$	Zeit [s]
		$U$	Spannung [V]
		$u$	Geschwindigkeit [m/s]
		$We$	Weissenbergzahl []

# Danksagung

Zuletzt in mein Leben getreten und dennoch unendlich wichtig für die Fertigstellung dieser Arbeit gilt Dir mein Dank *liebe Vroni*.

Meinen Eltern und meiner Familie danke ich für Ihre Unterstützung in allen Lebenslagen.

Meinen Freunden danke ich für die wunderbare Zeit in Saarbrücken und das Hinzukommen eines Ortes der seither ein Stück Heimat für mich bedeutet. Ihr habt mir einen Grundkurs in der Kunst des Schwenkens mit auf den Weg gegeben. Ohne Euch gäbe es diese Arbeit nicht. Ich hoffe, wir sehen uns bald zum Käsefondue.

Professor Christian Wagner möchte ich für die Möglichkeit danken, dieses Thema in seiner Arbeitsgruppe zu bearbeiten. Ich habe bei Ihm immer guten Rat, moralische und wissenschaftliche Unterstützung gefunden. Er hat mir viel wissenschaftlichen Freiraum gelassen, mich dabei jedoch stets aufmerksam in Richtung wissenschaftlicher Relevanz zurückgeleitet. Er ermöglichte gewinnbringende Kooperationen mit dem ILL in Grenoble wie auch der School of Mathematics an der Universität von Bristol. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank für Unterstützung und eine sehr angenehme Zusammenarbeit auch den Professoren Maikel Rheinstädter und Jens Eggers.

Ich möchte meinen Kollegen an der Universität des Saarlandes danken, die für ein Arbeitsklima gesorgt haben, wie ich es so bald nicht wieder finden werde.

Insbesondere möchte ich mich bei Professor Wagner und den Mitgliedern der Kommission dafür bedanken, dass ich die Arbeit in einem sehr großzügigen Rahmen nach meinem Wechsel zu meinem jetzigen Arbeitgeber fertig stellen durfte, was mir das Wahrnehmen dieser Anstellung erst ermöglicht hat.

Gleichzeitig danke ich ebenso meinem jetzigen Arbeitgeber, der mir durch Fairness und ein gutes Arbeitsklima die Fertigstellung ebenso erst ermöglicht hat, was leider nicht selbstverständlich ist.

Diese Arbeit fand Unterstützung im Rahmen des DFG-Projektes WA 1336, durch einen Fund der Royal Society und in einer Kooperation mit Thermo Haake.

Last but not least, gilt ein besonderer Dank, neben den kooperierenden Arbeitsgruppen, der Werkstatt unter Leitung von Michael Schmitt. Die Qualität und Verfügbarkeit der experimentellen Ergebnisse war zu jeder Zeit gekoppelt an die Kreativität und Genauigkeit, in der mir auch jeder Sonderwunsch für die Aufbauten schnell und unkompliziert zur Verfügung gestellt wurde.

# Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Volketswil, den 12. Juli 2010

Rainer Sattler