



Modellierung und Simulation des Verhaltens von durchströmten schaltbaren Membranen

Dipl.-Ing. Adrian Ehrenhofer

Geboren am 06. Dezember 1988 in Darmstadt

Von der Fakultät Maschinenwesen der
Technischen Universität Dresden angenommene

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grads

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

Vorsitzender der Kommission:
Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Niels Modler
Prof. Dr.-Ing. Thomas Wallmersperger
Prof. Dr.-Ing. Gerald Gerlach

Eingereicht am
Verteidigt am

08.06.2018
14.12.2018

Zusammenfassung/Abstract

Zusammenfassung Die schaltbare Filtration mithilfe von Hydrogel-Verbundmembranen zeigt großes Potential zur Lösung einer der grundlegenden Aufgaben in der Humanmedizin: der unkomplizierten und schnellen Analyse von Blutproben zur Erkennung von Unregelmäßigkeiten, wie zum Beispiel zirkulierenden Tumorzellen.

In der vorliegenden Arbeit wird ein solches System diskutiert und mithilfe von Methoden des Maschinenwesens – Modellierung und Simulation – untersucht. Das betrachtete System besteht aus einer aktiven Hydrogelschicht, welche auf einer passiven Polymerschicht aufgebracht ist und damit eine schaltbare Verbundmembran bildet.

Die Arbeit folgt zwei Hauptpfaden: Im festkörpermechanischen Teil werden die mechanischen Aspekte von Verbundmembranen dargestellt, während im fluidmechanischen Teil die Permittivität und Selektivität von Membranen näher beleuchtet werden.

Im Folgenden werden Modelle zur Schaltbarkeit ausgehend von aus der Literatur bekannten Ansätzen entwickelt. Diese werden dann im Rahmen von Simulationen – sowohl im kommerziellen Finite-Elemente-Programm Abaqus, als auch in selbst geschriebenen Matlab-Codes – umgesetzt.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass ein schaltbares System zur Analyse von Zellgrößenprofilen realisierbar und durch Modellierung und Simulation in einem Maß beschreibbar ist, sodass der experimentellen Realisierung nichts mehr im Wege steht.

Abstract Switchable filtration with hydrogel composite membranes shows great potential to solve one of the basic challenges in life sciences: the fast and easy analysis of blood samples to detect abnormal cells like e.g. circulating tumor cells. In the present work, a system providing these features is discussed using tools provided by engineering: modeling and simulation.

The system consists of an active hydrogel composite membrane in combination with a passive polymeric membrane that provides mechanical stability. This forms a switchable composite membrane.

The work follows two main paths: In the solid mechanics path, the composition of membranes and their mechanical aspects are discussed. The fluid mechanics path focuses on permittivity and selectivity for particle flows.

Originating from the basic concepts of membrane permeation in literature, models for switchability are developed and simulations – both in the commercial finite-element tool Abaqus and in Matlab scripts – are performed.

The present work proves that the concept of cell-size detection with switchable membranes is suitable for the task. Through the performed simulations, the corresponding processes can be described and designed so that the microfluidic analysis system can be experimentally realized.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	ix
1 Einführung und Grundlagen	1
1.1 Kontinuumsbasierte Festkörpermechanik	8
1.1.1 Kinematik	12
1.1.2 Bilanzen und Gleichgewicht	13
1.1.3 Materialverhalten	15
1.1.4 Aktive Materialien und Mehrfeldbeschreibung . .	17
1.1.5 Mehrskalmodellierung	20
1.1.6 Dimensionalität und Übergang 3D → 2D → 1D . .	24
1.2 Fluidmechanik und Interaktion mit Strukturen	26
1.2.1 Stationäre laminare Schichtenströmungen	29
1.2.2 Stromfadentheorie	30
1.2.3 Mehrphasenströmungen	32
1.3 Hydrogele als Beispiel für aktive Werkstoffe	33
1.3.1 Aufbau von Hydrogelen	35
1.3.2 Quellmechanismen	38
1.3.3 Normalisiertes Quellverhalten	41
1.3.4 Mechanisches Verhalten von Hydrogelen	43
1.4 Aktive Verbundsysteme	44
1.5 Simulationsmethoden und Lösungsverfahren	46
2 Aufbau, Herstellung und Funktion von Membranen	51
2.1 Membranarten	54
2.1.1 Biologische Membranen	55
2.1.2 Polymere (künstliche) Membranen	57
2.2 Verbundmembranen	59
2.3 Einschätzung der Membranperformance-Parameter . . .	61
2.4 Aufbau und Herstellung des polymeren Membranensystems	62

3	Mechanismen der Membranpermeation, Selektivität und deren Steuerung	65
3.1	Transportierte Medien	67
3.1.1	Trägermedium/-fluid	69
3.1.2	Teilchen im Trägermedium/-fluid	69
3.1.3	Blut als kolloidales System	71
3.1.4	Partikelgrößenverteilungen	74
3.2	Transportarten	76
3.2.1	Konvektion, Diffusion und Migration	76
3.3	Arten der Selektivität	79
3.3.1	Größenausschluss	80
3.3.2	Elektrostatistischer Ausschluss	83
3.3.3	Magnetischer Ausschluss	84
3.4	Filtration und Membranprozesse	85
3.5	Arten der Beeinflussung der Selektivität	88
3.5.1	Natürliche Schaltbarkeit	89
3.5.2	Künstlich schaltbarer Größenausschluss	90
3.5.3	Künstlich schaltbarer elektrostatischer Ausschluss	91
3.5.4	Künstlich schaltbarer magnetischer Ausschluss	91
3.6	Membranprozesse der schaltbaren Permeabilität	92
3.6.1	Einfache Filtration	93
3.6.2	Mehrstufige Filtration	95
3.6.3	Zeitabhängige Filtration	97
4	Modelle der Permeation und Schaltbarkeit	101
4.1	Modelle der Permeation	106
4.1.1	Struktur- und Verhaltensmodelle	107
4.1.2	Parametermodelle	111
4.1.3	Kontinuumsmodelle	116
4.1.4	Mikro- und Nanofluidikmodelle	120
4.1.5	<i>Multi-Scale</i> und Skalenübergang für das schaltbare Membransystem	124

4.2	Modelle der Schaltbarkeit	124
4.2.1	Porenmechanikmodell für die Schalbarkeit	126
4.2.2	Mikrofluidische Modelle für die Porendurchströmung	133
4.2.3	Fluidisches Netzwerkmodell für viele Poren	139
4.2.4	Kontinuumsmodell der schaltbaren Filtration	143
5	Simulation des schaltbaren Hydrogel-PET-Verbundsystems	147
5.1	Simulationen mit dem Porenmechanikmodell	150
5.1.1	Initiale Versuche mit der Kreuzpore	150
5.1.2	Vergleich mit anderen Porengeometrien	157
5.2	Simulationen mit dem Porendurchströmungsmodell	165
5.2.1	Lokale Ergebnisse der Durchströmungssimulation	166
5.2.2	Globale Ergebnisse der Durchströmungssimulation	170
5.3	Einfluss der Membranmechanik	174
5.3.1	Bestimmung des minimalen Porenabstandes (Ab- klüngenlänge)	175
5.3.2	Poren-Mesostruktur	181
5.3.3	Homogenisierung	184
5.4	Synthese der Simulationsergebnisse	186
5.4.1	Netzwerkmodell zur Prozessoptimierung	188
5.4.2	Durchbiegungsberechnung	193
6	Zusammenfassung und Ausblick	199
	Literaturverzeichnis	205
A	Modellierungshintergrund	221
A.1	Kinematik finiter Deformationen für Hydrogele	221
A.2	Bilanzen der Festkörpermechanik	226
A.3	Hyperelastisches Materialverhalten	229
A.4	NAVIER-STOKES-Gleichungen in der Mikrofluidik	232
A.5	Klassische Laminattheorie für aktive Systeme	234

B	Experimenteller Hintergrund	237
B.1	Materialien und Herstellung des Membransystems . . .	237
B.2	Aufnahme und Auswertung der Mikroskopiebilder	239
C	Simulationstechnischer Hintergrund	243
C.1	Implementierung des Temperatur-Expansions-Modells .	243
C.1.1	Thermische Expansion in Abaqus	243
C.1.2	Kalibrierung und Verifizierung des Temperatur-Expansions-Modells	245
C.1.3	Kalibrierung und Verifizierung des nichtlinearen Modells an Experimentaldaten	246
C.1.4	Fehlerrechnung	248
C.2	Rotationsscheibenproblem der Kreispore	249
C.3	Variation des Schlankheitsfaktors bei verschiedenen Porengeometrien	252
C.4	Die kreisförmige Pore im Verbundsystem	257
C.5	Temperaturveränderlicher Elastizitätsmodul	259
C.6	Vorberechnungen des Grundzustandes	261

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung	Definition
\hat{A}	$\text{m}/(\text{Pa s})$	Parameter im diffusiven Parametermodell	Seite 112
A	m^2	(Querschnitts-)fläche	Seite 9
$a_{(\alpha)}$	mol/m^2	Aktivität	Seite 112
\hat{B}	m/s	Parameter im diffusiven Parametermodell	Seite 112
B	–	Diskreter Blockadeparameter	Seite 137
b	m	Breite	Seite 252
\hat{C}	$\text{m}^2/(\text{Pa s})$	Parameter im konvektiven Parametermodell	Seite 114
B_{kl}	–	linker CAUCHY-GREEN Deformationstensor	Seite 224
c	mol/m^3	Konzentration	Seite 19
C_{KL}	–	rechter CAUCHY-GREEN Deformationstensor	Seite 223
d^{Membran}	m	Membrandicke	Seite 112
\hat{D}	$\text{mol}/(\text{Pa}^2 \text{ s m})$	Parameter im konvektiven Parametermodell	Seite 114
\bar{d}_l	m	Partikelklasse/Teilchengröße	Seite 74
D_α	m^2/s	Diffusionskoeffizient/ Diffusivität	Seite 118
d_h	m	hydraulischer Durchmesser	Seite 158
d_{Pore}	m	Porendurchmesser	Seite 133

Symbol	Einheit	Beschreibung	Definition
da, dA	m^2	Differentielles Flächenelement	Seite 14
dv, dV	m^3	Differentielles Volumenelement	Seite 13
E	Pa	Elastizitätsmodul	Seite 43
e	C	Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Seite 68
\mathcal{F}	A s/mol	FARADAY-Konstante $\mathcal{F} = 96\,485,33 \text{ A s/mol}$	Seite 118
F	N	Kraft	Seite 9
F^{Stimulus}	–	Stimulusverhältnis	Seite 131
f_l	$\text{N}/(\text{m}^3 \text{ kg})$	Volumenkraft	Seite 15
F_{kK}	–	Deformationsgradient	Seite 13
g	m/s^2	Erdbeschleunigung	Seite 32
$h, \Delta h$	m	Höhe, Höhenunterschied	Seite 31
J_α	$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$	Fluss einer Spezies α	Seite 112
J_w	m/s	Wasserfluss im diffusiven Parametermodell	Seite 112
J_k^c	$\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$	Fluss	Seite 19
J_k^T	$\text{kg m}^2/\text{s}^3$	Wärmestrom	Seite 19
K_n	–	Knudsen-Zahl	Seite 77
K	N/m^3	Druckgradient	Seite 29
k_B	J/K	Boltzmann-Konstante $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Seite 68
\hat{L}_p	$\text{m}/(\text{Pa s})$	Wasserkonduktivitäts- parameter	Seite 115
l, l_0	m	Länge, Ausgangslänge	Seite 9

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung	Definition
l_{Pore}	m	Porenlänge	Seite 114
M	kg/mol	Molare Masse	Seite 36
m	kg	Masse	Seite 226
N	–	Anzahl	Seite 94
n_i, N_i	–	Flächennormale	Seite 14
Δp	Pa	Druckdifferenz	Seite 94
\hat{P}_s	m/s	Solvat- Permeabilitätsparameter	Seite 115
PID	–	Porenintegrationsdichte	Seite 175
p	Pa	Druck	Seite 27
p_V	Pa	Druckverlust	Seite 32
Re		Reynolds-Zahl	Seite 27
R	$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}$	universelle Gaskonstante $R = 8,314 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}$	Seite 112
R		Residuum	Seite 47
r	m	Radiale Koordinate	Seite 25
$R_{\text{fluidisch}}$	Pa s/m ³	Fluidischer Widerstand	Seite 110
S		Stimulus	Seite 131
T	K	absolute Temperatur	Seite 19
t	s	Zeit	Seite 24
T_{KL}	Pa	2. PIOLA-KIRCHHOFF Spannungstensor	Seite 228
ΔU	m ² /s ²	spezifischer Potentialunterschied	Seite 31
U	N m	Potential/Kraftfeld der Molekulardynamik	Seite 122

Symbol	Einheit	Beschreibung	Definition
u_k	m	Verschiebung	Seite 19
\dot{V}	m ³ /s	Volumenfluss	Seite 138
\bar{v}_α	m ³ /mol	molares Volumen	Seite 112
V	m ³	Volumen	Seite 42
v_i	m/s	Geschwindigkeit	Seite 27
$w_{(j)}$		Wichtungsfunktion	Seite 48
x	m	Koordinate	Seite 24
y	m	Koordinate	Seite 24
z	m	Koordinate	Seite 24
z_α	–	Valenz/Ladungszahl	Seite 68

Griechische Buchstaben

α	–	Spezies	Seite 111
$\bar{\alpha}$	–	Kontraktionsziffer	Seite 135
$\alpha^{S,I}$	1/K	Linearer Stimulus- Expansionskoeffizient	Seite 128
$\alpha^{T,I}$	1/K	Linearer isotroper thermischer Expansionskoeffizient	Seite 232
$\alpha_{kl}^{T,I}$	1/K	Linearer thermischer Expansionskoeffizient	Seite 231
$\beta^{T,nl}$	1/K	Nichtlinearer isotroper thermischer Expansionskoeffizient	Seite 230

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung	Definition
$\beta^{S,nl}$	–	Nichtlinearer Stimulus-Expansionskoeffizient	Seite 131
$\beta_{kl}^{T,nl}$	1/K	Nichtlinearer thermischer Expansionskoeffizient	Seite 230
δ_{ij}	–	Kronecker-Delta	Seite 27
\mathcal{D}		Differentialoperator	Seite 47
η	Pa s	dynamische Viskosität/ Scherzähigkeit $\eta = \nu^f \rho$	Seite 27
η'	Pa s	Volumenviskosität	Seite 233
ε_0	As/(V m)	Vakuumpermittivität	Seite 68
ε_r	–	Relative Permittivität	Seite 68
ε_{klm}	–	Permutationstensor	Seite 227
ε_{kl}	–	Technische Verzerrung	Seite 13
ε_{kl}^H	–	HENCKY-Verzerrungsmaß	Seite 13
Γ		Gebietsrand	Seite 166
γ_α	–	Aktivitätskoeffizient	Seite 112
λ	–	Schlankheitsfaktor	Seite 158
λ_D	m	Debye-Länge	Seite 68
$\bar{\lambda}$	–	DARCY-Reibungskoeffizient	Seite 136
μ_α	J/mol	chemisches Potential	Seite 111
ν	–	Querkontraktionszahl	Seite 43
ν^f	m ² /s	kinematische Viskosität $\nu^f = \eta/\rho$	Seite 27
Ω		Gesamtgebiet	Seite 48
Π	Pa	Osmotischer Druck	Seite 114
Ψ	V	Elektrisches Potential	Seite 117

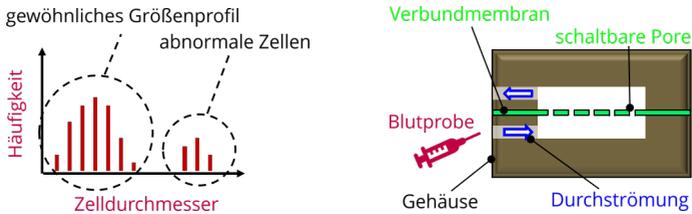
Symbol	Einheit	Beschreibung	Definition
ψ_v, Ψ_v		Volumendichte der Quellen	Seite 14
$\underline{\Phi}$	–	Bilanzierbare physikalische Größe	Seite 13
$\underline{\varphi}, \underline{\varphi}_0$	–	Dichteverteilung	Seite 13
φ	–	Umfangskoordinate	Seite 25
ρ	kg/m ³	Dichte	Seite 27
ρ_e	A s/m ³	Raumladungsdichte	Seite 117
$\hat{\sigma}$	–	Reflexionsparameter	Seite 115
σ_V	Pa	VON MISES- Vergleichsspannung	Seite 177
σ_{kl}	m	CAUCHYScher Spannungstensor	Seite 228
σ_{kl}	Pa	Spannungstensor	Seite 15
ϕ	Pa	Energiedichtefunktion	Seite 229
ϑ	°C	Temperatur	Seite 35
ζ	V	Zeta-Potential	Seite 84

1 Einführung und Grundlagen

Eine der größten ingenieurtechnischen Herausforderungen in der Biomedizin sowie damit verwandten Wissenschaften stellt die Erkennung und Separation von speziellen Zellen und Krankheitserregern dar [138]. Beispielsweise ist bei Krebspatienten mit metastasierenden Tumoren die schnelle Erkennung von zirkulierenden Tumorzellen in der Blutbahn von existenzieller Bedeutung [113]. Die dafür eingesetzten Verfahren müssen die Untersuchung von komplexen Flüssigkeiten wie Blut ermöglichen und gleichzeitig zuverlässig und kostengünstig einsetzbar sein. Dies stellt besondere Anforderungen an die verwendeten Materialien und Messprozesse.

Mit neuen Verfahren zur Erkennung und Separation von Zellen erschließen sich neue Gebiete der Medizin: So zum Beispiel die Theranostik – der kombinierte Ansatz von Therapie und Diagnostik – sowie die personalisierte Medizin, bei der Erkenntnisse aus der persönlichen Genetik zur Verbesserung der Therapieansätze verwendet werden. Die automatisierte Zellseparation mit einem mikrofluidischen System, welches mit geringsten Blutmengen arbeitet, kann hierfür einen wichtigen Baustein liefern [113].

Insbesondere in den Biowissenschaften wecken neue Methoden sofort hohe Erwartungen bei Patienten, aber auch Investoren, wie der aktuelle Fall des Medizin-Unternehmens Theranos aufzeigt [90, 118]. Gewissenhafte und öffentlich einsehbare wissenschaftliche Untersuchungen müssen durchgeführt werden, um die Tauglichkeit der Methoden einzuschätzen und diese transparent zu kommunizieren. Erst dann sollte an eine kommerzielle Verwertung gedacht werden.



(a) Zellgrößenprofil einer Blutprobe als Ziel der Messung

(b) Schaltbares Membransystem in mikrofluidischem Messaufbau

Abbildung 1.1: Zellgrößenprofil (Häufigkeit über Durchmesser), welches mithilfe des beschriebenen Systems gemessen werden soll. Neben der gewöhnlichen (gesunden) Zellgrößenverteilung können mit diesem Ansatz abnormale Zellen erkannt werden. Auch eine Änderung des Größenprofils selbst kann ein Anzeichen für verschiedene Krankheiten sein.

Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll ein technisches Verfahren zur Zellseparation in nativen Blutproben entwickelt werden. Dieses soll die einfache Messung eines Zellgrößenprofils für diagnostische Zwecke ermöglichen. Der Vergleich zwischen dem für einen Patienten gemessenen Größenprofil im gewöhnlichen (gesunden) und veränderten (kranken) Zustand soll verwendet werden, um Rückschlüsse auf den Gesundheitszustand – so zum Beispiel auf die Anwesenheit von zirkulierenden Tumorzellen – zu erhalten, siehe Abbildung 1.1a.

Ansatz

Als Ansatz zur Lösung dieser Aufgabe wird das Prinzip der Filtration durch Membranen mit schaltbarer Partikeldurchlässigkeit vorgeschlagen, siehe Abbildung 1.1b. Die Schaltbarkeit wird dabei durch eine aktive Verbundmembran realisiert.

Die Arbeit gliedert sich in sechs Kapitel, ergänzt von Anhängen mit zusätzlichen Informationen und mathematischen Herleitungen. Dabei können gemäß Abbildung 1.2 zwei aufeinander aufbauende Pfade identifiziert werden: Auf der Seite der Festkörpermechanik wird das Verhalten des Membransystems in Hinblick auf die Schaltbarkeit – das Öffnen und Schließen von Membranporen – und die Verformung unter Druckeinfluss näher betrachtet. Der fluidmechanische Teil befasst sich mit den transportierten Medien (zum Beispiel Blut), wie diese über Selektivitätsmechanismen separiert und in Form von Membranprozessen schaltbar gemacht werden können.

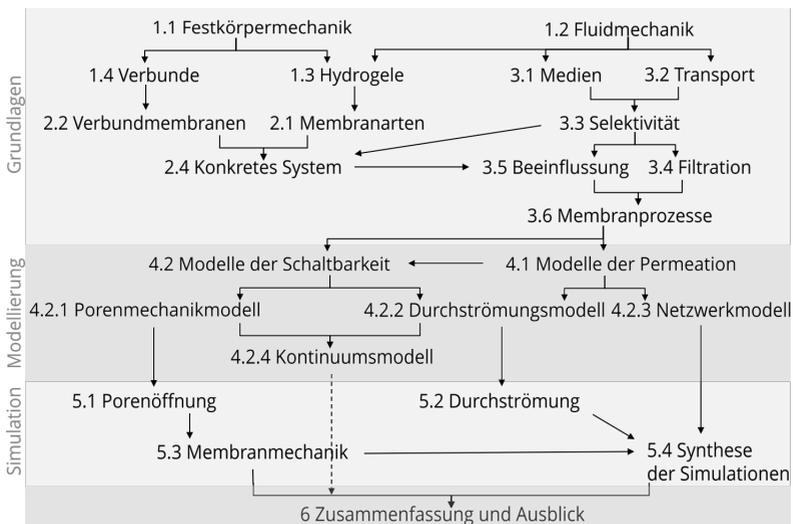


Abbildung 1.2: Übersicht der Kapitel sowie deren Verknüpfungen.

Im Grundlagen-Kapitel 1 werden zunächst die kontinuumsmechanischen Grundlagen zur Beschreibung der betrachteten Festkörpermechanischen und fluidischen Phänomene dargelegt. Diese führen zur Beschreibung von Hydrogelen, die in einem aktiven Verbundsystem die Schaltbarkeit ermöglichen.

Das nachfolgende Kapitel 2 beschäftigt sich näher mit dem Untersuchungsgegenstand: mit Membranen und deren Aufbau. Es führt letztendlich zur Beschreibung des konkreten schaltbaren Membransystems.

Kapitel 3 widmet sich den Mechanismen, die der Partikel- und Fluidpermeation durch Membranen zugrunde liegen. An dieser Stelle wird ebenfalls auf die Möglichkeiten der Manipulation von Permeabilität eingegangen und schlussendlich Membranprozesse zur Messung eines Partikelgrößenprofils vorgestellt.

Nachdem die vorliegenden Strukturen und Mechanismen erklärt sein werden, wird in Kapitel 4 die Modellierung derselben näher betrachtet.

Die verschiedenen Modelle auf jeweils unterschiedlicher Modellierungsebene bilden die Grundlage der Simulationen (Kapitel 5) am spezifischen Membransystem, welches die oben gestellte Aufgabe der schaltbaren Zellfilterung erfüllt.

Die aus den Herleitungen und Simulationen gewonnenen Erkenntnisse werden in Kapitel 6 zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf die Realisierung des Membransystems sowie auf weitere noch zu lösende Forschungsfragestellungen in diesem Kontext gegeben.

Stand der Technik In kommerzieller Anwendung existieren diverse Verfahren zur Separation von Zellen. Das Fluoreszenz-aktivierte Zellsortieren (FACS) basiert darauf, Zellen chemisch mit Fluoreszenzlabeln zu markieren und sie anschließend anhand dieser und zusätzlicher morphologischer Merkmale automatisiert zu sortieren [21]. Das Verfahren ist in der Lage, bis zu 50 000 Zellen pro Sekunde zu prozessieren, die vorherige Markierung der Zellen ist jedoch unabdinglich. Bei der Markierung mit magnetischen Labeln (MACS) lassen sich ähnliche Durchsätze realisieren [109].

Methoden mit
Markierung

Insbesondere im Kontext der Erkennung von Krebszellen werden aktuell auch Methoden der mechanischen Detektion von Zellen erforscht. Diese basieren zum Beispiel auf der mikroskopischen Betrachtung der Deformation von Zellen bei Änderung der Strömungsumgebung [68, 69] oder durch Einsatz einer optischen Falle zur Zelldeformation in fluidischer Umgebung [122]. Die Durchsätze in derartigen Systemen sind bei etwa 100 Zellen pro Sekunde deutlich geringer, dafür sind diese Methoden jedoch labelfrei.

mechanische
Detektion

Für Messungen mithilfe der oben genannten Ansätze wird zu meist ein gut ausgestattetes biochemisches Labor benötigt. Dies führt dazu, dass entsprechende Untersuchungen teuer sind und nur zentralisiert durchgeführt werden können. Es existieren somit erhebliche Zugangsbeschränkungen zu diesen Analysemethoden, gerade für Patienten fernab hoch technisierter Ballungszentren.

Anforderungen an
klassische Verfahren

Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte System setzt an genau dieser Stelle an. Ein mikrofluidischer Aufbau ermöglicht die kostengünstige und dezentrale Untersuchung von Zellproben auf Metastasen. Der Einsatz von maßgefertigten Poren in einer polymeren Membran ermöglicht die massive Parallelisierung und schlussendlich die Untersuchung von nativen Blutproben. Starre Membranen mit unveränderlicher Porenform und -größe haben jedoch den Nachteil, dass entsprechend für jede zu messende Zellgröße eine zugehörige Membran benötigt wird.

schaltbare
Permeabilität

Aktive Poren mit schaltbarer Permeabilität – also wahlweise für Partikel einer Größe durchlässig oder undurchlässig – können dies leisten. Die darin enthaltenen Poren können mit aktiven Materialien realisiert werden. Ideal geeignet erscheinen Materialien aus der Klasse der Hydrogele, welche in wässriger Umgebung bei eingebrachtem Stimulus reversibel und reproduzierbar ihr Volumen und damit die Öffnung der Poren ändern können.

Vorarbeiten in der Forschungsgruppe von Prof. Dr.-Ing. Andreas Richter am Institut für Halbleiter und Mikrosystemtechnik der TU Dresden ergaben, dass Hydrogel-beschichtete Verbundmembranen mit eingebrachten Poren durch klassische mikrotechnische Fertigungsverfahren realisierbar sind. Das aktive Verhalten des Hydrogels führt dabei zur Änderung der Porengrößen, es wird somit nur noch eine Membran benötigt um das gesamte Zellgrößenprofil abzutasten. Währenddessen sorgt eine passive polymere Stützmembran für die mechanische Stabilität in der Strömung. Gemeinsame Arbeiten zur Beschreibung dieses Systems wurden veröffentlicht [51].

Der Beitrag der vorliegenden Arbeit zur Entwicklung des schaltbaren Membransystems, welches am IHM durch Dipl.-Ing. Georgi Paschew als Demonstrator experimentell realisiert wurde, liegt in der weiterführenden Auslegung des Zellseparationsystems. Dazu werden, ausgehend von vorhandenen experimentellen Daten, die Methoden des Maschinenbaus – Modellierung und Simulation – angewandt, um die Realisierbarkeit des Systems einzuschätzen. Durch Betrachtung der Materialien und Strukturen (Hydrogele und Membranen) sowie der relevanten Mechanismen (Selektivität und Schaltbarkeit) werden die theoretischen Hintergründe abgesichert. Es folgt eine genaue Untersuchung dieses Systems sowie die Entwicklung von Messverfahren für Größenprofile von starren Partikeln, welche in zukünftigen Arbeiten zum Einsatz in der Zellseparation weiterentwickelt werden können. Die Arbeit entstand in interdisziplinärer Zusammenarbeit mit Ingenieuren der Mikrosystemtechnik und Naturwissenschaftlern der Polymerchemie im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK1865 *Hydrogel-basierte Mikrosysteme*.

Beitrag der
vorliegenden Arbeit

Inhaltsübersicht Kapitel 1 Das Grundlagen-Kapitel soll einen Überblick über die mathematischen Hintergründe bieten und die Rückreferenzierung aus den folgenden Kapiteln ermöglichen. Im vorliegenden Kapitel wird zunächst auf die zugrundeliegende kontinuumsbasierte Festkörpermechanik eingegangen (Abschnitt 1.1). Die parallel dazu notwendigen fluidmechanischen Grundlagen sind in Abschnitt 1.2 aufgeführt. Darauf aufbauend sollen Hydrogele – deren Verhalten nur im Zusammenspiel von Festkörper- und Fluidmechanik verstanden werden kann – in Abschnitt 1.3 näher beschrieben werden, da diese für das avi-

sierte schaltbare System von höchster Relevanz sind. Diese aktiven Materialien werden im Zellseparationssystem als Verbundsystem eingesetzt, weshalb in Abschnitt 1.4 aktive Verbundsysteme näher beschrieben werden sollen. Die Modelle zur Überführung der physikalischen Phänomene in mathematische Problemstellungen führen zumeist auf Differentialgleichungssysteme. Die Simulationen zur Lösung der mathematischen Probleme, die in den folgenden Kapiteln eingesetzt werden, sind in Abschnitt 1.5 beschrieben.

1.1 Kontinuumsbasierte Festkörpermechanik

Die Kontinuumstheorie ist ein weitestgehend erschlossenes Gebiet der Physik kondensierter Materie und bildet eine der grundlegenden Theorien zur mathematischen Beschreibung im Ingenieurwesen. Diverse Autoren beschäftigen sich mit dieser Problematik. Die vorliegenden Ausführungen sind von Autoren der Dresdner Schule und der dort vorherrschenden Notation geprägt, so zum Beispiel GÖLDNER [65], BALKE [13] und ULBRICHT [156]. Wichtige Quellen sind außerdem ALTENBACH [6] und HAUPT [73].

Ausgangspunkt für die Modellierung auf Basis der Kontinuumstheorie ist das strukturlose, mathematisch durch Feldgleichungen beschreibbare Kontinuum. Die Herleitung der Eigenschaften geschieht dabei makroskopisch; die diskrete Struktur der Materie (Atome, Moleküle) bleibt somit unbeachtet. Es wird vielmehr davon ausgegangen, dass es möglich ist, diese durch statistische Mittelung und Homogenisierung auf höherer Ebene darzustellen [6]; die Gesamtheit der diskreten Bestandteile ergibt somit ein Kontinuumsverhalten.

Kontinuum

Homogenisierung

Ein typisches Experiment zur Ableitung von kontinuumsmechanischen Eigenschaften einer materiellen Probe ist der Zugversuch [83], siehe Abbildung 1.3. Dabei wird eine speziell präparierte Zugversuchprobe der Länge l_0 und der Querschnittsfläche A eingespannt und sukzessive quasi-statisch auf die Länge l gedehnt. Die dabei auftretende Kraft F wird gemessen¹. Es ergibt sich das mechanische Verhalten der Probe, aus dem sich mit dem nötigen mathematischen Hintergrund das kontinuumsmechanische Verhalten beliebiger Bauteile ableiten lässt, ohne die tiefer liegenden Ebenen zu berühren.

Zugversuch

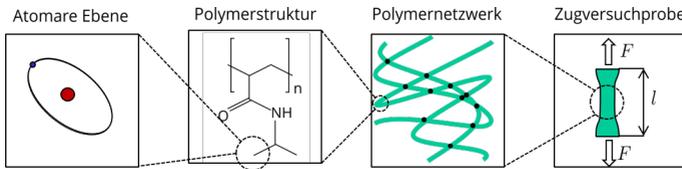


Abbildung 1.3: Zugversuch einer polymeren Probe als Orientierung zur Ableitung des Gesamtmaterialverhaltens. Auf jeweils physikalisch tieferer Ebene können das Polymernetzwerk, dessen Struktur, einzelne atomare Bestandteile und deren entsprechende Anteile betrachtet werden.

Die mathematische Beschreibung eines Kontinuums, welches mit Materie gefüllt sein kann, beruht auf der Kinematik (Abschnitt 1.1.1), den Gleichgewichtsbedingungen (Abschnitt 1.1.2) und dem Materialverhalten (Abschnitt 1.1.3).

mathematische Beschreibung

¹Der Zugversuch kann auch kraftgesteuert, also unter Vorgabe einer Kraft und Messung des zugehörigen Verschiebungswegs, durchgeführt werden.

Mehrfeldprobleme

Eine Unterteilung in Bilanzen, Kinematik und Materialverhalten lässt sich bei Mehrfeldproblemen – wenn weitere physikalische Einflussgrößen wie die Temperatur eine Rolle beim Verhalten der Zugversuchsprobe spielen – oft nur schwer vornehmen. Daher soll in Abschnitt 1.1.4 gezielt auf die Kopplung zwischen Feldern eingegangen werden. An dieser Stelle soll auch auf Analogien zwischen Feldproblemen sowie auf das Prinzip der mathematischen Ähnlichkeit eingegangen werden. Der Begriff der Modellierungsskala (Abschnitt 1.1.5) und die Dimensionalität der Betrachtung werden an dieser Stelle (Abschnitt 1.1.6) ebenfalls näher erläutert. Zusammen mit den fluidischen Grundlagen in Abschnitt 1.2 bildet dies die Grundlage für die Beschreibung aktiver Materialien im nächsten Abschnitt 1.3.

Zunächst soll an dieser Stelle noch auf einige wichtige Begriffe eingegangen werden, die in der Beschreibung des schaltbaren Filtrationsaufbaus Verwendung finden.

Terminus der
Modellierung

Modellierung und Simulation Der Terminus der Modellierung ist in verschiedenen Fachdisziplinen des Ingenieurwesens unterschiedlich besetzt. In der (i) Festkörpermechanik – diese Definition soll auch in der vorliegenden Arbeit zugrunde gelegt werden – spricht man von Modellierung, wenn man zur Wiedergabe eines physikalischen Phänomens eine mathematische Beschreibung entwickelt. Diese kann auf unterschiedlichen Ebenen erfolgen, bestimmte physikalische Effekte können vernachlässigt oder vereinfacht eingebracht werden. Verschiedene Modelle gemäß dieses Modellierungsbegriffs, die zur Beschreibung

des schaltbaren Membransystems genutzt werden können, werden in Kapitel 4 behandelt.

Der Terminus Modellierung wird in der (ii) Fluidmechanik oft anders genutzt: Wird ein physikalischer Effekt einer niedrigeren Skala in einem abstrahierten Modell vereinfacht eingebracht, so spricht man in diesem Fall ebenfalls von *Modellierung*. Zur Vermeidung von Mehrdeutigkeiten soll im Folgenden für diesen Sachverhalt der Terminus Abstraktion verwendet werden, welcher in Abschnitt 1.1.5 näher dargestellt wird.

Abstraktion

Nach Aufstellen des Gleichungssatzes, welcher ein physikalisches Problem im Rahmen der Modellierungsannahmen beschreibt, muss dieses mathematische Problem gelöst werden. Im Allgemeinen ist dies aufgrund der inhärenten Kompliziertheit² nicht auf einfache analytische Art möglich. Daher werden Simulationsmethoden verwendet, die das mathematische Problem in seiner Kompliziertheit verringern. Dies führt meist dazu, dass sich stattdessen die Komplexität³ erhöht, sodass zur Lösung Rechentechne benötigt wird.

Simulationsmethoden

Kommerzielle Computer-Simulationswerkzeuge wie Abaqus oder Ansys – welche die Finite-Elemente-Methode (FEM) als Simulationsmethode nutzen – stellen meist unterschiedliche Modelle in Form von Elementformulierungen zur Verfügung. Dabei ist die Simulationsmethode bereits angewandt und der sich ergebende komplexe Gleichungssatz wird direkt gelöst.

Kommerzielle
Simulationssoftware

²Ein partielles Differentialgleichungssystem benötigt mathematisch aufwändige Lösungsmethoden.

³Ein lineares Gleichungssystem aus 10^3 Gleichungen mit ebensovielen Freiwerten ist mathematisch nicht kompliziert, jedoch sehr aufwändig zu lösen.

Modellentwicklung

Neben den fertig implementierten klassischen Ansätzen müssen neue Modellierungsannahmen zu Modellen ausgebaut, mithilfe von Simulationsmethoden umgesetzt und dann computer-gestützt gelöst werden. Dies kann zum Beispiel mithilfe von in Matlab integrierter Methoden oder in einer beliebigen Programmiersprache unter der Verwendung mathematischer Toolboxes realisiert werden. Dieser Weg ist für den Anwender ungleich aufwändiger, ermöglicht aber die volle Kontrolle der Simulation ohne dass auf die korrekte Umsetzung der Algorithmen durch kommerzielle Anbieter vertraut werden muss.

Simulationsmodell

Der Terminus des Simulationsmodells ist ebenfalls auf eine bestimmte Art besetzt. Dabei handelt es sich meist um ein Geometriemodell eines Bauteiles inklusive zugehöriger Simulationsparameter. Im Falle der Finite-Elemente-Methode ist dies dann ein vernetztes Bauteil mit Elementdefinitionen, siehe Abschnitt 1.5. Diese Nutzung dieses Terminus enthält somit neben dem Modellierungsansatzes die Simulationsmethode, Bauteilgeometrie und den konkreten Satz an Rand- und Übergangsbedingungen.

1.1.1 Kinematik

materieller Punkt

Die Kinematik handelt von der Beschreibung der Bewegung materieller Punkte im geometrischen Raum [6, 13, 65]. Materiell bedeutet in diesem Kontext, dass den Punkten neben ihren geometrisch/mathematischen Eigenschaften auch die Eigenschaften der Materie anhaften. Ein materieller Punkt mit der Eigenschaft *aus Hydrogel bestehend* nimmt bei seiner Bewegung an einen anderen Ort im Raum das Material *Hydrogel* mit. Die dargestellten Zusammenhänge sind rein geometrischer Natur, sie sind somit auch für Punkte aus anderen Materialien gültig.

Da die Herleitung der Kinematik somit nicht spezifisch für das betrachtete Problem der schaltbaren Verbundmembran und die darin verwendeten aktiven und passiven Materialien ist, wird diese in Anhang A.1 dargestellt. Relevante Größen, deren Herleitung in diesem Abschnitt dargestellt wird, sind die Verschiebung u_{kI} , der Deformationsgradient F_{kK} und die daraus abgeleiteten Verzerrungsmaße wie die räumliche HENCKY-Dehnung ε_{kl}^H und die technische Verzerrung ε_{kl} . Außerdem wird auf die LAGRANGESche und EULERSche Betrachtungsweise eingegangen. Von besonderer Relevanz für die vorliegende Arbeit ist der Referenzzustand, da dieser für die normalisierte Darstellung des Quellverhaltens wichtig ist, siehe Abschnitt 1.3.3.

relevante Größen

1.1.2 Bilanzen und Gleichgewicht

Die Bilanzgleichungen der Kontinuumstheorie sind phänomenologische Erfahrungssätze über Erhaltungsgrößen [6, 13]. Sie sind universeller Natur und damit ebenso wie die Kinematik nicht materialspezifisch.

Ausgangspunkt ist die Beschreibung des momentanen Zustandes der bilanzierbaren (tensorwertigen) physikalischen Größe $\underline{\Phi}$ durch die räumliche Dichteverteilung $\underline{\varphi}$ über das differentielle Volumen dv in EULERScher Beschreibung bzw. $\underline{\varphi}_0$ über dem differentiiellen Volumen dV in LAGRANGEScher Beschreibung

$$\underline{\Phi} = \int_v \underline{\varphi} dv \xleftarrow{\text{EULER}} \xrightarrow{\text{LAGRANGE}} \int_V \underline{\varphi}_0 dV. \quad (1.1)$$

Die Bilanzgleichung besagt nun, dass sich die materielle Zeitableitung dieser Größe – also die physikalische Änderungsgeschwindigkeit – aus der Wirkung der Umgebung auf den Körper ergibt.

$$\begin{aligned} \dot{\underline{\Phi}} &= \frac{D}{Dt} \int_v \varphi dv = \int_v \underline{\psi} dv + \int_a \underline{\psi} d\mathbf{a} \\ &\leftarrow \text{EULER} = \text{LAGRANGE} \rightarrow \int_V \underline{\Psi}_V dV + \int_A \underline{\Psi}_A d\mathbf{A}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Quellterm Dabei stellt das Volumenintegral über die Volumendichte $\underline{\psi}$ bzw. $\underline{\Psi}_V$ einen Quellterm dar. Dieser kann sowohl aufgrund von Produktion der Größe innerhalb des Körpers, als auch durch eine Zufuhr aufgrund von Fernwirkung entstehen. Der Quellterm ist zentral für das gekoppelte Verhalten zwischen verschiedenen Feldern, siehe Abschnitt 1.1.4.

Flussterm Das Flächenintegral der Oberflächendichte $\underline{\psi}$ bzw. $\underline{\Psi}_A$ über die (orientierte) differentielle Grenzfläche $d\mathbf{a}$ stellt einen Fluss über diese Grenzfläche dar. Die Orientierung der Grenzfläche spielt eine besondere Rolle in der fluidischen Kontinuitätsgleichung, sie wird über die Flächennormale $d\mathbf{a} = \underline{n} da$ bzw. $d\mathbf{A} = \mathbf{N} dA$ mit dem Normalenvektor $\mathbf{n} = n_k \mathbf{e}_{(k)}$ bzw. $\mathbf{N} = N_K \mathbf{e}_{(K)}$ beschrieben.

Die Gleichungen (1.2) gelten für ein abgeschlossenes Gebiet sowie für Teile desselben. Ist die bilanzierbare Größe $\underline{\Phi}$ hinreichend

glatt⁴, lassen sich somit aus der globalen Formulierung lokale Formulierungen ableiten. Ein Sonderfall der Bilanzgleichungen sind Erhaltungsgleichungen, die für physikalisch motivierte Erhaltungsgrößen formuliert werden können, siehe Anhang A.2.

lokale Formulierung

Für das vorliegende schaltbare Membransystem ist das Festkörpermechanische und fluidmechanische Verhalten von besonderer Bedeutung. Die Herleitung der zugehörigen Bilanzgleichungen ist in Anhang A.2 dargestellt. Aus der Massebilanz ergibt sich die Kontinuitätsgleichung, die für die Fluidmechanik (Abschnitt 1.2, Gleichung (1.5)) von zentraler Bedeutung ist. Aus der Impuls- und Drehimpulserhaltung abgeleitet ergeben sich lokale Gleichgewichte der Festkörpermechanik

$$\sigma_{kl,k} + f_l = 0, \quad \sigma_{kl} = \sigma_{lk}, \quad (1.3)$$

welche die Grundlage der Beschreibung von Festkörpern darstellen. Hierbei stellt $\underline{\sigma}$ mit den Koordinaten σ_{kl} den Spannungstensor und f_l die von außen wirkenden Volumenkräfte dar.

1.1.3 Materialverhalten

Das Materialverhalten beschreibt in der Kontinuumsmechanik den Einfluss des Materials – bzw. bei Verbunden einer Kombination von Materialien – welche innerhalb des betrachteten Kontinuums zugegen sind [73].

Konstitutive Gesetze sind mathematische Modelle zur Repräsentation des realen Materialverhaltens [72]. Dabei handelt es sich

konstitutive Gesetze

⁴Im mathematischen Sinne ausreichend oft stetig differenzierbar, damit auch bei abgeleiteten Größen Kontinuität vorherrscht.

immer um Näherungen, die sehr einfach und begrenzt aussagekräftig (zum Beispiel HOOKESches Gesetz der linearen Elastizität), bis hin zu sehr komplex und damit weitreichend gültig (visko-elasto-plastisches aktives Materialmodell) sein können. Konstitutive Annahmen, welche zur mathematischen Repräsentation nötig sind, können zum Beispiel Symmetrieannahmen oder Spannungs-Verzerrungs-Beziehungen sein. Die Hintergründe sind auch an dieser Stelle von universeller Natur, der Spezialfall der Hyperelastizität ist in Anhang A.3 dargestellt. Auch die thermodynamische Zulässigkeit von Materialmodellen wird dort erklärt.

Konstitutive
Annahmen

Das mechanische Verhalten kann gemäß HAUPT [73] in vier Klassen eingeteilt werden, wobei einerseits die Ratenabhängigkeit der mechanischen Antwort, andererseits die Anwesenheit einer Hysterese im Gleichgewichtsverhalten eine Rolle spielt, siehe Tabelle 1.1. In der Beschreibung des zeitlichen Materialverhaltens

Einteilung in
Materialklassen

	ohne Gleichgewichtshysterese	mit Gleichgewichtshysterese
ratenunabhängig	Elastizität	Plastizität
ratenabhängig	Visko-Elastizität	Visko-Plastizität

Tabelle 1.1: Einteilung der Materialmodelle nach HAUPT [73].

der schaltbaren Pore tritt visko-elastisches Verhalten auf, die Belastungsgeschwindigkeit ist also entscheidend für die mechanische Antwort des Systems. Gleichzeitig spielt die Änderungsgeschwindigkeit des aktivierenden Stimulus eine Rolle in der Antwort des Porensystems. Diese Aspekte werden in zukünftigen Arbeiten näher erläutert.

Von besonderer Relevanz in der vorliegenden Arbeit ist das akti-

ve Materialverhalten, welches nach der Einführungen der Mehrfeld- und fluidischen Grundlagen in Abschnitt 1.3 näher dargestellt wird.

1.1.4 Aktive Materialien und Mehrfeldbeschreibung

Die Mehrfeldtheorie beschäftigt sich mit dem parallelen Auftreten sowie der Interaktion verschiedener physikalischer Felder. Dabei wird jedes *Feld* im Sinne der Bilanzgleichungen unabhängig als räumliche Verteilung von bilanzierungsfähigen physikalischen Größen betrachtet. Beispiele für Felder und deren Wechselwirkungen sind in Abbildung 1.4 dargestellt.

Der physikalische Hintergrund für die Kopplung zwischen Feldern liegt in den fundamentalen Wechselwirkungen der Materie. Grundsätzlich lässt sich die Kopplung zwischen den Feldern auf zwei verschiedene Arten darstellen. Einerseits kann die Mehrfeldinteraktion direkt und unmittelbar aus der Natur der Felder folgen. Die Wechselwirkungen können dann als vakuumvermittelt bezeichnet werden. So müssen zum Beispiel das elektrische und magnetische Feld aufgrund ihrer materialfreien physikalischen Kopplung als gemeinsames Feld betrachtet werden. Kopplungen dieser Art sind direkt in den Bilanzgleichungen (1.2) in Form von Quelltermen zu erkennen. Diese Kopplungsterme können gemäß des ONSAGERSchen Reziprozitätstheorems [121] bestimmt werden. Dieses besagt, dass es für jede Interaktion zwischen zwei Feldern auch eine entsprechende Gegenwirkung geben muss, siehe Abbildung 1.4.

Vakuum-vermittelte
Wechselwirkungen

Auf der anderen Seite können Kopplungen zwischen Feldern auch

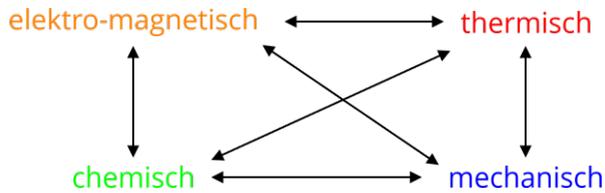


Abbildung 1.4: Überblick der bekannten Felder und deren physikalische bzw. material-vermittelte Wechselwirkungen.

Material-vermittelte
Wechselwirkungen

material-vermittelt sein. Aktive Materialien sind Beispiele für die Vermittlung zum mechanischen Feld, siehe Abbildung 1.5. Dabei ist auch möglich, dass aktive Materialien multi-sensitiv/-responsiv sind, also Verbindungen zwischen mehreren nicht-mechanischen Feldern und dem mechanischen Feld ermöglichen. Mathematisch zeigt sich die Kopplung in der Abhängigkeit der konstitutiven Gleichungen von Feldgrößen anderer Felder.

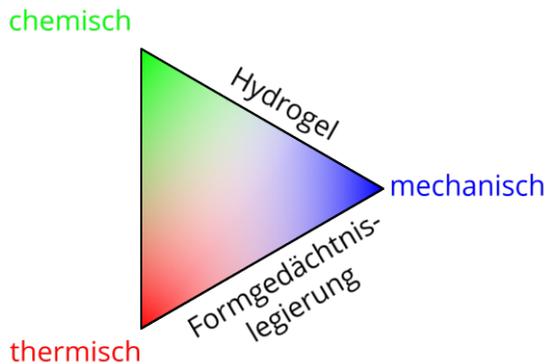


Abbildung 1.5: Beispiele für aktive Materialien, die Mehrfeld-Interaktionen ermöglichen.

Feld	typ	wesentliche Feldgröße	natürliche Feldgröße
mechanisch	tensoriell	Verschiebung u_k	Spannung σ_{kl}
chemisch	skalar	Konzentration c	Fluss J_k^c
thermisch	skalar	Temperatur T	Wärmestrom J_k^T

Tabelle 1.2: Definition der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Felder.

Definition von Feldern Die verschiedenen Felder können mithilfe ihrer kinematischen (wesentlichen) Feldgrößen und den daraus abgeleiteten kinetischen (natürlichen) Feldgrößen definiert werden, siehe Tabelle 1.2.

Hydrogele, wie sie im vorliegenden Fall für das schaltbare Membransystem eingesetzt werden, stellen eine solche materialbasierte Kopplung verschiedener Eingangsfelder in das mechanische Feld zur Verfügung.

Analogien zwischen Feldproblemen Ein nützliches Werkzeug der ingenieurwissenschaftlichen Herangehensweise in der Kontinuumstheorie ist die Nutzung von Analogien. Dabei untersucht man physikalische Vorgänge, die in unterschiedlichen Feldern mit denselben mathematischen (Differential-)Gleichungssystemen beschrieben werden. Erkenntnisse, die über das Verhalten in einem solchen *analogen* System gefunden werden, lassen sich damit einfach in einen anderen Kontext übersetzen. Beispiele dafür sind unter anderem die aus der Strömungslehre bekannte Flachwasser-Analogie zur Visualisierung von Stoßvorgängen an Tragflügeln oder die in der vorliegenden Arbeit genutzte Analogie von aktivem Materialverhalten und thermischer Expansion, siehe Abschnitt 4.2.1.

analoge Systeme

Ähnlichkeit und Charakterisierung von Problemen Ein weiteres hilfreiches Vorgehen des Ingenieurwesens, welches in Abschnitt 4.2 zur Analyse von Modellen verwendet wird, ist die Charakterisierung von mathematischen Problemen. Bei *Ähnlichkeitsphänomenen* wird der mathematische Charakter der beschreibenden Feldgleichungen näher betrachtet. Mithilfe von mathematischen Umformungen auf Basis des BUCKINGHAMSchen II-Theorems [23] erhält man Ähnlichkeitskennziffern als Kombinationen aus physikalischen und Materialparametern, die in unterschiedlichen Systemen gleich sind und damit auch zu gleichem Verhalten führen. Eine wichtige Kennzahl, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird, ist die REYNOLDS-Zahl (Abschnitt 1.2), welche die Trägheitskräfte und viskosen Kräfte innerhalb einer Strömung ins Verhältnis setzt.

Ähnlichkeits-
kennziffern

1.1.5 Mehrskalenmodellierung

Bei der Wahl des Modellierungsansatzes ist der Begriff der *Modellierungsskala* essentiell. Er impliziert, dass physikalische Phänomene auf verschiedene Art modelliert, d. h. mathematisch umgesetzt, werden können. Am Beispiel der Partikelströmung (Abbildung 1.6), auf welche in Abschnitt 1.2.3 näher eingegangen wird, lassen sich die Hintergründe erklären.

Im Kontext der Modellierungsskalen werden in der Literatur oft die Termini Makro-, Meso-, Mikro- und Nanoskala verwendet. Dabei sind diese Termini nicht allgemein definiert. Als makroskopisch wird allgemein die höchste Abstraktionsebene verstanden, bei der ein System oder Bauteil *von außen* betrachtet wird. Innere Strukturen und deren Wechselwirkungen werden auf der

Makroskala

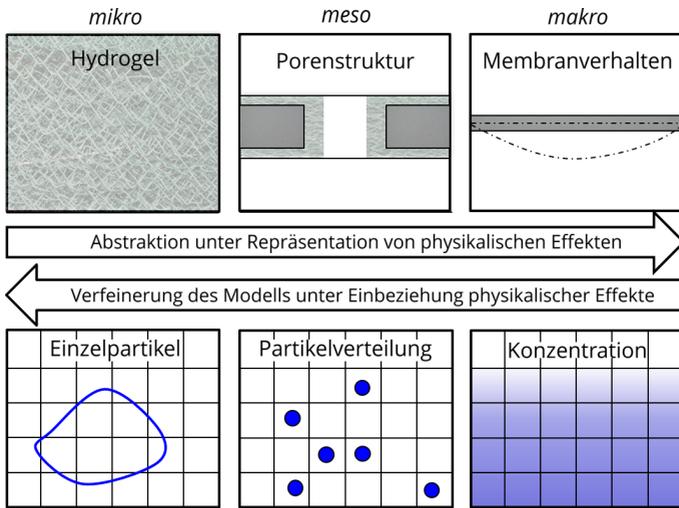


Abbildung 1.6: Beispiel für Skalenerweiterung und Abstraktion aus der Festkörper- und Fluidmechanik mit möglicher Benennung mit den Termini *mikro*, *meso* und *makro*.

Mikroskala betrachtet, wobei die Nanoskala ein Spezialfall mit Berücksichtigung der diskreten Natur von Materie ist. Als Mesoskala lassen sich zusammenfassbare Einheiten auf der Mikro- oder Nanoskala bezeichnen, die bei einem Skalenerweiterung auf der makroskopischen Ebene repräsentiert werden. Die Termini sind mit Beispielen in Tabelle 1.3 gegenübergestellt.

Mikroskala
Nanoskala
Mesoskala

Entscheidend für die Wahl der geeigneten Modellierungsskala sind die Effekte, die das Gesamtverhalten dominieren. Diese sind von den physikalischen Abmessungen abhängig. Makroskopische Modelle, wie sie im Rahmen der Kontinuumsmechanik auf-

Wahl der geeigneten Modellierungsskala

Begriff	Grundlage	Beispiele
Makroskopisch	Betrachtung von außen	Zahnrad in einem Gebtriebe, Hydrogel-Sensoraufbau
Mesoskopisch	Wiederkehrende Strukturen, welche durch Homogenisierung repräsentiert werden können	Körner-Aufbau, Versetzungen, Hydrogel-Polymernetzwerk
Mikroskopisch	Zusammensetzung des Materials	Gitter-Struktur, Polymer-Tertiärstruktur
Nanoskopisch	Interaktionen auf atomarer Ebene	Einfluss von Bindungsarten zwischen Atomen, Primär- und Sekundärstruktur

Tabelle 1.3: Gegenüberstellung der Begriffe und Abstraktions-ebenen.

gestellt werden, können bei geringeren Abmessungen ihre Gültigkeit verlieren [34, 35]. Dies ist dann der Fall, wenn Effekte der diskrete Natur von Partikeln die dominante Rolle im Gesamtverhalten übernehmen. Im Sinne der Ähnlichkeitsbetrachtungen lassen sich Kennziffern wie die KNUDSEN-Zahl finden, die das Verhältnis zwischen den verschiedenen Effektanteilen beschreiben.

Skalenübergang in der Modellierung In der vorliegenden Arbeit wird an verschiedenen Stellen der Skalenübergang vollzogen, indem aus einem niedrig-skaligeren Modell das Verhalten eines höher-skaligen Modells abgeleitet wird.

Abstraktion Die Abstraktion von physikalischen Teilprozessen ermöglicht den Übergang zwischen verschiedenen Modellierungsebenen. Ein Beispiel für Skalenübergang in der Fluidmechanik ist Turbulenzmo-

dellierung⁵: Wird in einer Strömungsberechnung die Auflösungsgrenze für Wirbel (KOLMOGOROV-Skala) nicht erreicht, so kann der Effekt der Energieübertragung von großen auf kleine Wirbel abstrahiert werden, indem ein entsprechender Dissipations-term in die Impulsbilanz eingefügt wird [60].

In der Mechanik können Abstraktionen durch die Methode der Homogenisierung vorgenommen werden. Dabei werden Strukturen auf mikroskopischer Ebene – wie zum Beispiel Anordnungen von Partikeln in einer Matrix – identifiziert und in ihrer Wirkung in einem meso- oder makroskopischen Modell implementiert. Dies ermöglicht zum Beispiel die Betrachtung einer gelocherten Gesamt-Membran, ohne dass jede einzelne Pore aufgelöst sein muss, siehe Abbildung 1.6.

Homogenisierung

Das der Homogenisierung von Mikrostrukturen zugrunde liegende Prinzip der Arbeitsäquivalenz besagt, dass bei statisch zulässigem Spannungsfeld und kinematisch zulässigem Verschiebungsfeld im repräsentativen Volumenelement (RVE) die mittlere Arbeit dort äquivalent zur Arbeit im homogenisierten Aufbau ist. Mathematisch führt dies auf das HILL-MANDEL-Lemma [56]

Arbeitsäquivalenz

$$\overline{\sigma_{kl} \varepsilon_{kl}} = \overline{\sigma_{kl}} \overline{\varepsilon_{kl}}, \quad (1.4)$$

wobei $\overline{(\cdot)}$ den Mittelungsoperator darstellt. Auf die Umsetzung dieser Homogenisierung wird in Abschnitt 5.3.3 näher eingegangen.

⁵Zum Begriff der Modellierung, siehe Abschnitt 1.1

1.1.6 Dimensionalität und Übergang 3D → 2D → 1D

In der Natur beobachtbare Prozesse und die dahinter stehenden Felder sind grundsätzlich dreidimensional und zeitabhängig. Sie müssten daher durch partielle Differentialgleichungssysteme im Raum (x, y, z) und der Zeit t mathematisch beschrieben werden. Bei der dimensional Vereinfachung können derartige Probleme durch die Reduktion von Freiheitsgraden aus dreidimensionalen Modellen vereinfacht werden oder während der Modellierung bereits niedriger-dimensional ausgelegt sein. Dies ist nur möglich, wenn die Geometrie und die Belastungen dies zulassen [7].

Annahmen zu
Verläufen

Dimensionale Vereinfachung kann zum Beispiel durch kinematische (wesentliche) Annahmen oder (natürliche) Annahmen zu mechanischen Spannungszuständen erreicht werden. So können zum Beispiel zweidimensionale Flächentheorien hergeleitet werden, indem die Annahmen von ebenen Spannungs- und Verzerrungszuständen vorgegeben werden, solange die Geometrie und die Belastungen dies zulassen. Die Annahme zum eindimensionalen Spannungszustand führt zum Beispiel auf Stabtheorien. Derartige Annahmen werden meist schon in der Entwicklung des Modells berücksichtigt.

Stationarität

Ein Spezialfall dieser Art der Dimensionsreduktion ist das zeitliche Verhalten: Wird ein Verlauf in zeitlicher (t -)Richtung als konstant voraus gegeben, so handelt es sich um die Annahme der Stationarität. Dies stellt den Übergang von der 4D-Raumzeit mit (x, y, z, t) zur 3D-Darstellung mit (x, y, z) dar.

Nutzung von
Symmetrien

Außerdem können durch die Nutzung von Symmetrien dreidi-

mensionale Probleme vereinfacht gelöst werden. Dabei ist Symmetrie sowohl in Geometrie, als auch in Belastung und Lagerung notwendig. In Abbildung 1.7 ist dies für die Symmetrien in der Geometrie dargestellt: Die Oberfläche eines allgemeinen Körpers muss dreidimensional – in diesem Fall in Zylinderkoordinaten (r, φ, z) – beschrieben werden. Für einen Rotationskörper ist die Umfangskoordinate φ Symmetrierichtung, das zweidimensionale Problem ist somit in r und z definiert. Beim unendlich ausgedehnten Zylinder bleibt als einzig freie Koordinate r .

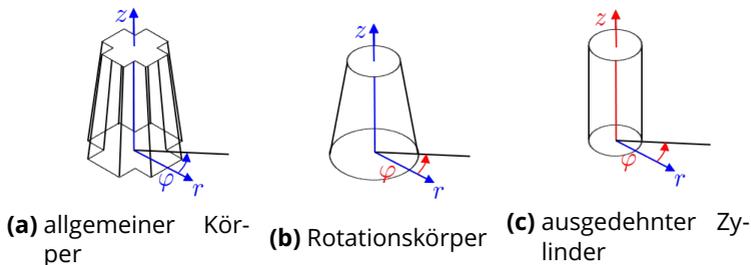


Abbildung 1.7: Übergang von dreidimensionaler auf eindimensionale Beschreibung: Allgemeiner Körper, Rotationskörper und lang gestreckter Zylinder. Die in blau dargestellten Koordinaten sind frei, in Richtung der rot dargestellten Koordinaten herrschen Symmetrien vor.

Das Konzept wird ebenfalls bei Strömungsproblemen angewandt: Analog zum ebenen Spannungszustand kann unter Beachtung der Kontinuitätsgleichung ein ebener Flusszustand (kein Fluss außerhalb der Ebene) definiert werden. Dieser liegt zum Beispiel den Potentialströmungen zugrunde [147]. Eine weitere Reduktion führt auf eindimensionale Flusszustände wie die im fol-

genden Abschnitt beschriebenen Fadenströmungen, siehe Abschnitt 1.2.2.

Das vorliegende System wird als Membran bezeichnet, da es sehr dünn ist. Dies ermöglicht Annahmen über die Verläufe von Verzerrungen und Spannungen und damit (unter gleichmäßigem Druck) die zweidimensionale Darstellung des mechanischen Verhaltens.

1.2 Fluidmechanik und Interaktion mit Strukturen

Zur Betrachtung des steuerbaren Filtrationssystems müssen fluidmechanische Grundlagen gelegt werden. Diese werden benötigt, um zum Einen die Durchströmung der Membranporen modellieren zu können, siehe Abbildung 1.8. Zum Anderen muss das Verhalten von Partikeln in Flüssigkeiten sowie deren Interaktion mit den festen Rändern näher betrachtet werden.

Durchströmung

Partikelströmungen

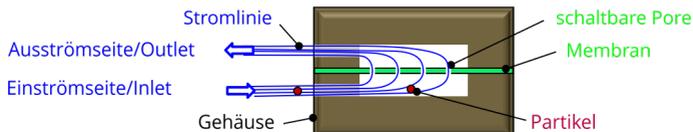


Abbildung 1.8: Durchströmung des mikrofluidischen Systems aus Gehäuse und Membran mit schaltbaren Poren.

Rheologie

Die Grundlagen der Festkörpermechanik aus Abschnitt 1.1 – bestehend aus Kinematik, Bilanzen und Materialverhalten – sind zugleich auch die Grundlagen der Fluidmechanik. Die Rheologie stellt dabei die Verbindung zwischen den Disziplinen her, da sie

das Verhalten von Fluiden als spezielles Materialverhalten näher betrachtet.

Die grundlegenden Gleichungen der Fluidik sind im – als NAVIER-STOKES-Gleichungen bekannten – Differentialgleichungssystem aus Kontinuitäts- und Impulsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho + (\rho v_i)_{,i} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} v_i + v_j v_{i,j} &= -\frac{1}{\rho} p_{,i} + f_i + \frac{\eta}{\rho} \left(v_{i,j} + v_{j,i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} v_{k,k} \right)_{,j} \end{aligned} \quad (1.5)$$

zusammengefasst. Die Herleitung dieser Gleichungen ist in Anhang A.4 dargestellt. Dabei stellt v_i die Geschwindigkeitskomponente in Richtung $x_i \in [x, y, z]$, p den Druck, ρ die Dichte, η die dynamische Viskosität dar. δ_{ij} ist das KRONECKER-Delta.

Die im vorliegenden Filtrationssystem relevanten Strömungsvorgänge spielen sich im Rahmen der Mikrofluidik ab [170,171]. Das vorherrschende Strömungsregime, wird mithilfe der REYNOLDS-schen Ähnlichkeitskennzahl

Mikrofluidik

$$\text{Re} = \frac{\bar{v} l^{\text{char}}}{\nu^f} \quad (1.6)$$

charakterisiert. Dabei stellt \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit, l^{char} eine charakteristische Abmessung und $\nu^f = \eta/\rho$ die kinematische Viskosität dar. Aufgrund der geringen Abmessungen und Geschwindigkeiten in mikrofluidischen Systemen, sind in der Mikrofluidik im Allgemeinen *schleichende* (STOKES-)Strömungen an-

schleichende
Strömung

zutreffen [147, 171], siehe Abbildung 1.9. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass viskose Effekte gegenüber Trägheitseffekten dominieren.

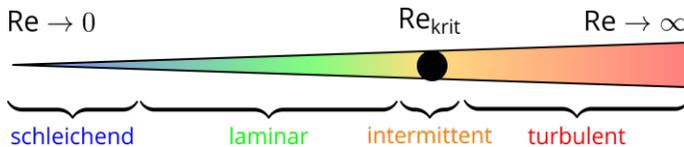


Abbildung 1.9: Darstellung der Strömungsregimes für verschiedene REYNOLDS-Zahlen.

Vereinfachungen

Verschiedene weitere Vereinfachungen der NAVIER-STOKES-Gleichungen (1.5) für spezielle Strömungsprobleme existieren in der Literatur [91, 147]. Diese basieren auf (a) Vereinfachungen im Materialgesetz (zum Beispiel inkompressibel, barotrop oder isentrop), (b) der Dynamik (zum Beispiel stationär, $Re \rightarrow 0$, $Re \rightarrow \infty$) und in (c) der Kinematik (zum Beispiel Wirbelfreiheit, Symmetrie, ebene Potential-Strömungen).

Mikrofluidische Strömungen mit Wasser als Medium (NEWTONsches Fluid) können bei den verwendeten Drücken als inkompressibel angenommen werden. Außerdem wird die Strömung als isentrop angenommen. Gleichung (1.5) vereinfacht sich damit zu

$$\frac{\partial}{\partial t} v_i + v_j v_{i,j} = -\frac{1}{\rho} p_{,i} + \frac{\eta}{\rho} v_{i,kk}. \quad (1.7)$$

Zu den speziellen Strömungen aufgrund (c) der Kinematik (vgl. dimensionale Vereinfachung Abschnitt 1.1.6) gehören auch die

Strömungsarten, die für das betrachtete schaltbare Membransystem ausschlaggebend sind: Schichtenströmungen und Fadenströmungen.

Relevante Vereinfachungen

1.2.1 Stationäre laminare Schichtenströmungen

Bei Schichtenströmungen (*unidirectional flow*) ist bei geeigneter Wahl eines Koordinatensystems nur eine Geschwindigkeitskomponente von Null verschieden [147]. Aus diesem Grund entfällt der nichtlineare konvektive Term in Gleichung (1.7) $\rho v_j v_{i,j} = 0$, da die Strömungsgeschwindigkeit v_i und deren Gradient senkrecht aufeinander stehen, das Skalarprodukt ergibt Null. Dies ist zum Beispiel bei der HAGEN-POISEUILLE-Strömung der Fall, welche in Rohren vorliegt, siehe Abbildung 1.10.

Schichtenströmung

HAGEN-POISEUILLE

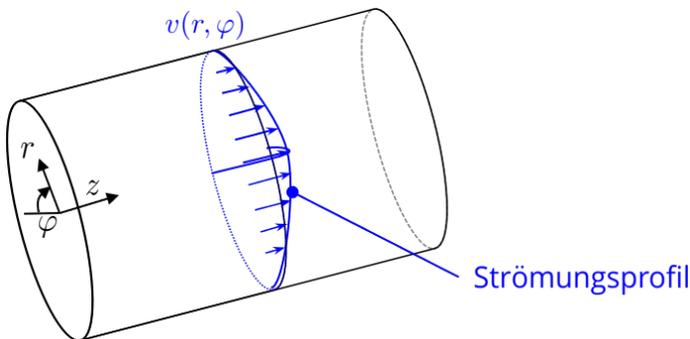


Abbildung 1.10: Die HAGEN-POISEUILLE-Strömung in einem geraden Rohr kann für zylindrische Membranporen direkt verwendet werden. Für nicht-kreisförmige Poren ergibt sich eine Differentialgleichung mit den Koordinaten x, y in der Querschnittsebene.

Aus den kinematischen Annahmen ergibt sich im stationären Falle die POISSON-Gleichung der HAGEN-POISEUILLE-Strömung

$$v_{z,ii}(x,y) = -\frac{K}{\eta}. \quad (1.8)$$

Dabei stellt $K = dp/dz$ den über z konstanten Druckgradienten dar. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass unter p in diesem Falle der dynamische Druckanteil, also die Differenz zum hydrostatischen Druck genutzt wird, da dieser selbst keinen Einfluss auf das Strömungsproblem hat, sofern keine freien Oberflächen oder Kompressibilität auftreten. Für die Strömungsgeschwindigkeit $v_z(x,y)$ in z -Richtung lassen sich Randbedingungen wie zum Beispiel die Haftbedingung (*no-slip*) $v_z(x,y)|_{\text{Wand}} = 0$ an Wänden finden. Da das Problem an dieser Stelle zweidimensional ist, läuft der Index $i \in [x,y]$.

Haftbedingung

Die sich ergebenden Gleichungen bei der Anwendung im schaltbaren Membransystem sind im Rahmen des Durchströmungsmodells in Abschnitt 4.2.2 dargestellt.

1.2.2 Stromfadentheorie

Lässt sich das Strömungsverhalten im mikrofluidischen Aufbau als Stromröhre beschreiben, so kann das gesamte Gebiet durch das Verhalten eindimensional auf einer mittleren Stromlinie beschrieben werden [147]. Der Aufbau der Strömung ist in Abbildung 1.11 dargestellt.

BERNOULLI-Gleichung Die BERNOULLI-Gleichung für inkompressible reibungsfreie Strö-

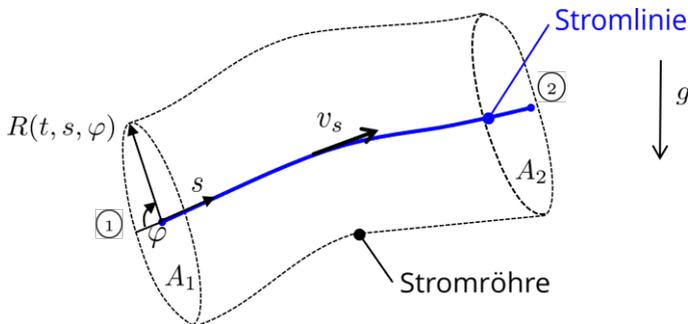


Abbildung 1.11: Darstellung der Stromlinie und zugehörigen Stromröhre für die Stromfadentheorie mit den Punkten ① und ②. Die Stromlinie zum Zeitpunkt t wird eindimensional entlang der mittleren Stromlinie mit der Bogenkoordinate s beschrieben. Die Querschnittsfläche A bestimmt sich über $R(t, s, \varphi)$.

mungen kann aus der Integration der EULER-Gleichungen (Gleichung (1.7) ohne Reibungsterm) gewonnen werden und lautet

$$\int_{s_1}^{s_2} \frac{\partial v_s}{\partial t} ds + \frac{v_s^2}{2} \Big|_1^2 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho(p)} + U \Big|_1^2 = 0. \quad (1.9)$$

Sie kann eingesetzt werden, um zwischen zwei Punkten ① und ② die zur Stromlinie tangentielle Strömungsgeschwindigkeit v_s mit den auftretenden Druckunterschieden p zu verbinden. Hierbei stellt $U \Big|_1^2 = g \Delta h$ den spezifischen Potentialunterschied⁶ im

⁶Mit dem Höhenunterschied Δh , dies entspricht der kollinearen Strecke zwischen Höhenrichtung und der Tangente der Stromlinie (Skalarprodukt).

äußeren Potential (zum Beispiel Gravitation mit der Erdbeschleunigung g) und ρ die Dichte des Fluids dar.

Für reibungsbehaftete Rohrströmungen kann die BERNOULLI-Gleichung entsprechend um den Druckverlust p_V erweitert werden

$$\int_{s_1}^{s_2} \frac{\partial v_s}{\partial t} ds + \frac{v_s^2}{2} \Big|_1^2 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{\rho} dp + U \Big|_1^2 + \frac{p_V}{\rho} = 0. \quad (1.10)$$

Mithilfe der Stromfadentheorie lässt sich das Strömungsverhalten im mikrofluidischen Zellseparationsaufbau (siehe Abbildung 1.1a) beschreiben, dies wird in Abschnitt 4.2.2 näher dargestellt.

1.2.3 Mehrphasenströmungen

Das die Membran zur Filtration durchströmende Fluid besteht aus Teilchen, die mit ihm bewegt werden. Unabhängig davon, welcher Art (Lösung, Kolloid, Suspension, siehe Abschnitt 3.1) das vorliegende Mehrphasensystem ist, lässt es sich mithilfe der Methoden der Strömungsmechanik auf unterschiedlichen Skalen (Abschnitt 1.1.5) beschreiben.

Phase Dabei bezeichnet eine Phase ein Gebiet mit gleichen oder ähnlichen Eigenschaften innerhalb des betrachteten Kontrollvolumens. Phasen lassen sich zum Beispiel gemäß des Aggregatzustandes (fest, flüssig, gasförmig) oder gemäß der Geometrie (separiert, dispergiert) einteilen. Das wesentliche Charakteristikum ist dabei die Natur der Phasengrenze. Neben der Impuls-

kopplung (Beschleunigung der Teilchen mit dem Fluid) sind die energetische Kopplung (Wärmeübergang) und Massenkopplung (Stoffübergang zwischen den Phasen) möglich.

Kopplung

Bei der vorliegenden Mehrphasenströmung handelt es sich um Blut, welches ein kolloidales System aus Blutserum als Trägermedium und Blutzellen als darin enthaltene Partikel darstellt, siehe Abschnitt 3.1.3.

1.3 Hydrogele als Beispiel für aktive Werkstoffe

Das Gebiet der – im englischsprachigen Raum als *smart/intelligent materials* bezeichneten – aktiven Werkstoffe beruht auf der ingenieurstechnischen Herangehensweise an physikalische Kopplungseffekte [14, 164, 165]. Ein Material wird im Allgemeinen als aktiv bezeichnet, wenn es aufgrund der Einwirkung eines nicht-mechanischen Feldes (*Stimulus*) mit einer mechanischen Aktion (zum Beispiel Bewegung) reagiert (Aktor), siehe Abschnitt 1.1.4. Auf dieselbe Art und Weise lassen sich aktive Materialien auch als Sensor-Aktoren nutzen: Wird eine physikalische Größe aus einem nicht-mechanischen Feld *gemessen*, folgt eine mechanische Reaktion, welche im einfachsten Falle wiederum in der Auslenkung einer Anzeige resultiert [64]. Alternativ kann die Auslenkung kompensiert werden und die Kompensationsgröße als Messgröße genutzt werden [19]. Andere Ausgangsparameter wie zum Beispiel die Plasmonenleitfähigkeit [97] oder die Farbe/Opazität [175] können nicht-mechanische Sensor-Eigenschaften von aktiven Materialien darstellen.

Aktor

Sensor-Aktoren

Stand der Technik Im Gebiet der aktiven Materialien herrscht derzeit eine rege Forschungsaktivität. Die jährliche Konferenz der *American Society of Photonics and Instrumentation Engineers* (SPIE) zum Thema *Smart Structures/NDE* versammelt allein aus dem großteils amerikanischen Raum hunderte Wissenschaftler und Industrievertreter. Im europäischen Raum ist die EuroEAP-Konferenz mit 100-150 (2016) Teilnehmern relevant. Die internationale Konferenz SMART mit wechselnden Austragungsorten ist mit 120-150 (2017) Teilnehmern in diesem Bereich ebenfalls beachtenswert. Internationale Fachjournale im Bereich der Smart Materials sind unter anderem das *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* (JIMSS), das *Journal Smart Materials and Structures* (SMS) und das *Journal of Mechanics of Advanced Materials and Structures* (MAMS).

Konferenzen

Fachjournale

In dem Ansatz, der für das vorliegende Membransystem gewählt wurde, spielen aktive stimuli-sensitive Hydrogele in Kombination mit passiven polymeren Membranen die Schlüsselrolle. Hydrogele sind in Wasser gequollene, vernetzte Polymerstrukturen, welche sowohl aktorische, als auch sensorische Fähigkeiten aufweisen [64, 84, 152, 163, 166]. In der Literatur finden sich Ansätze zu hydrogelbasierten Speichern [110, 115], einfachen Hydrogelmembranen [41, 129, 134, 151], sowie Verbundmembranen, welche mit Hydrogelen oberflächenpolymerisiert sind [30, 86, 103, 123, 146, 177]. Konzepte mit Hydrogel-Verbundmembranen basieren im Allgemeinen auf der Änderung der Durchlässigkeit des Hydrogels, um damit Flüsse zu steuern [4]. Sie können außerdem als leistungslose Schalter unter Nutzung von Instabilitätseffekten eingesetzt werden [16].

1.3.1 Aufbau von Hydrogelen

Hydrogele, vom Englischen *hydrophilic gels*, sind Polymermaterialien, welche in wässriger Umgebung eingesetzt werden. Dabei impliziert die Hydrophilizität, dass Wasser keine makroskopisch getrennte Phase bildet, sondern in der Polymerstruktur selbst über Hydratisierung, zum Beispiel mit polymeren Seitengruppen, interagiert.

Als Quellung bezeichnet man die Änderung des Volumens eines Hydrogels aufgrund eines Stimulus (zum Beispiel der Temperatur ϑ), auf den das spezielle Polymermaterial sensitiv ist, siehe Abbildung 1.12. Die Mechanismen, die zu dieser Volumenänderung führen, können sehr unterschiedlich sein, siehe Abschnitt 1.3.2.

Quellung

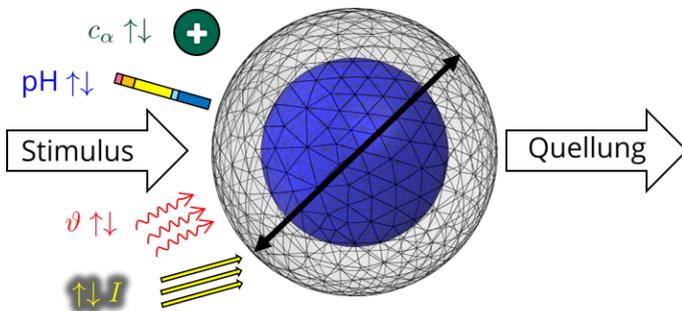


Abbildung 1.12: Verschiedene Eingangsgrößen führen zu isotroper Quellung von Hydrogelen.

Für den Einsatz von Hydrogelen ist die Art der Herstellung von außerordentlicher Bedeutung. Dies führt zum Einen dazu, dass sich die Eigenschaften des fertigen Materials durch Herstellungs-

parameter wie die Vernetzungsdauer stark beeinflussen und damit maßschneidern lassen. Andererseits können damit Toleranzen in den Umgebungsbedingungen⁷ bei der Herstellung einen maßgeblichen Effekt auf das fertige Material haben. Bei Herstellung (im Labormaßstab Synthese) und in Funktion wird zwischen Homo- und Heteropolymeren unterschieden.

Homopolymere Wird aus einer Monomerlösung aufgrund einer Kettenreaktion ein langkettiges Makromolekül hergestellt, so charakterisiert die Wiederholeinheit das entstandene Polymer. Die Kettenreaktion, bei der das Material entsteht, wird als Polymerisation bezeichnet. In der makromolekularen Chemie wurden Polymere als *große Moleküle* – mit Molmassen über $M > 10\,000\text{ g/mol}$ – bezeichnet, darunter wurde von Oligomeren gesprochen. In neueren Definitionen werden Materialien als Polymere bezeichnet, wenn sie *polymerspezifische Eigenschaften* – viskoses Fließen, Strukturviskosität, Entropieelastizität und Existenz eines Glaspunktes – aufweisen. Auch die Definition über gleichbleibende Eigenschaften bei Addition einer weiteren Monomereinheit ist möglich [93].

Polymerisation

Hydrogele können als Homopolymere aufgebaut sein [48, 64]. Der wichtigste und am besten erforschte Vertreter dieser Klasse, der auch in der vorliegenden Arbeit im schaltbaren Membransystem als aktives Material eingesetzt wird, ist poly(N-isopropylacrylamid) (PNiPAAm) [110]. Die Wiederholeinheit von PNiPAAm ist in Abbildung 1.13 dargestellt.

PNiPAAm

⁷Also bewusst in Kauf genommene (unkontrollierte) Variabilität zum Beispiel

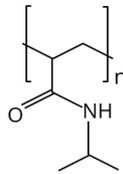


Abbildung 1.13: Chemischer Aufbau von PNiPAAm.

Heteropolymere Kombinationen aus verschiedenen Monomer-varianten können auf unterschiedliche Art gewonnen werden. *Copolymere* sind Makromoleküle, welche aus unterschiedlichen Wiederholeinheiten A und B bestehen. Je nach ihrer Anordnung auf zufällige Weise oder in geordneten Gruppen wird in statistische

Copolymere und Blockcopolymeren unterschieden. Dabei ermöglicht die Blockanordnung einzelner Monomer-Motive eine Nahordnung der Strukturen, d. h. eine Tertiärstrukturbildung. Dies kann zu deutlich abweichenden Eigenschaften wie zum Beispiel dem Elastizitätsmodul führen [64]. Eine andere Art der Heteropolymere sind *interpenetrierende*

Netzwerke [95]. Dabei durchdringen sich verschiedene Polymernetzwerke und interagieren sowohl untereinander, als auch mit dem Lösungsmittel.

statistische
Copolymere
Blockcopolymeren

interpenetrierende
Netzwerke

Heteropolymerer Aufbau bei Hydrogelen kann genutzt werden, um gezielt multisensitive Eigenschaften zu erhalten. Sie bilden damit die Grundlage für die Realisierung intrinsisch logischer Schaltelemente (siehe Kapitel 6) und kombinierter Sensoren.

der Umgebungstemperatur, des Drucks und der Lichteinwirkung, beispielsweise bei Tag-Nachtwechsel.

1.3.2 Quellmechanismen

reversibles
Quellen

Quellen und Entquellen von Hydrogelen geschieht aufgrund unterschiedlicher Mechanismen. Ein Überblick über unterschiedliche Mechanismen des reversiblen Quellens lässt sich zum Beispiel in [48] finden. Aufgrund der zentralen Bedeutung des temperatursensitiven poly(N-isopropylacrylamids) (PNiPAAm) für diese Arbeit soll an dieser Stelle nur auf den Effekt des *Lower Critical Solution Temperature* (LCST)-Überganges näher eingegangen werden.

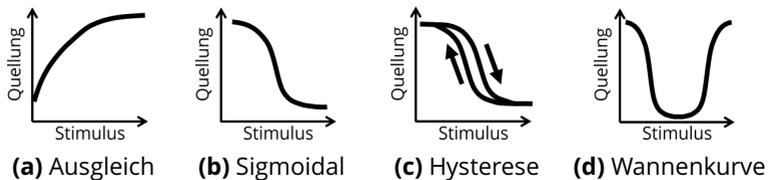


Abbildung 1.14: Verschiedene Quellmechanismen können zu unterschiedlichem Übergangsverhalten führen.

Quellkurven

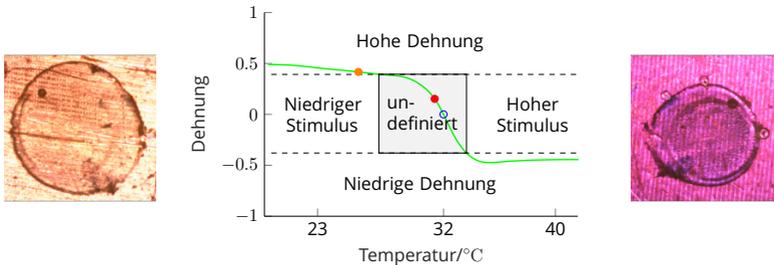
Während andere Quellmechanismen zu den weiteren in Abbildung 1.14 dargestellten Quellungs-Stimulus-Verhalten führen können, zeigt das temperatursensitive Verhalten von PNiPAAm ein hysteresefreies Sigmoidalverhalten gemäß Abbildung 1.14b. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass verschiedene Forschergruppen auch ein Hysterese-Verhalten für PNiPAAm feststellen. Aus Sicht des Autors lässt sich jedoch nicht einschätzen, ob diese Hysterese physikalischer Natur ist oder aufgrund des transienten Verhaltens⁸ vorliegt. Die erwähnten chemisch/physikali-

⁸Unterschätzung des zeitlichen Ausgleichverhaltens durch die Experimentatoren.

schen Hintergründe rechtfertigen keine Gleichgewichtshysteresse (plastisches Verhalten, siehe Abschnitt 1.1.3) [48, 64].

Für PNiPAAm ist in Abbildung 1.15 ein schematischer Verlauf des Entquellens mit steigender Temperatur dargestellt. Die daneben abgebildeten Mikroskopieaufnahmen zeigen das Phänomen der Volumenänderung anhand einer scheibenförmigen Probe, welche verschiedenen Temperaturen ausgesetzt wird. Experimentelle Hintergründe sind in Anhang B dargestellt.

Quellverlauf von
PNiPAAm



(a) $\vartheta = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) Festlegung von Schaltschwellen (c) $\vartheta = 31,4\text{ }^{\circ}\text{C}$

Abbildung 1.15: Aktuation eines PNiPAAm Hydrogels mit experimentellem Vergleich.

Die Verläufe des Quellens erfolgen aufgrund von Phasenübergängen [64]. Dabei wird im Allgemeinen von einem scharfen Übergang zwischen den Zuständen ausgegangen. Messungen für verschiedene Hydrogele ergeben jedoch einen Übergangsbereich, wie in Abbildung 1.15 dargestellt. Dabei wurde zur Repräsentation des Hydrogelzustands die isotrope Dehnung ε verwendet. Der dehnungsfreie Zustand – an dieser Stelle mit dem

Stimulusverhältnis von 1 gekennzeichnet – ist der Referenzzustand, siehe Abschnitt 1.3.3.

Zeitliche Quellung

Der vorliegende Abschnitt beschränkt sich auf die Gleichgewichtsquellung. Informationen zum zeitlichen Quellverhalten als Reaktion auf eine sprunghafte oder zeitliche Stimulusänderung werden in zukünftigen Arbeiten dargestellt.

Multisensitivität Eine relevante Charakteristik von Hydrogelen ist die Multisensitivität. Wie bereits im vorigen Abschnitt beschrieben, reagieren Hydrogele als aktive Materialien auf *nicht-mechanische* Felder mit einer mechanischen Antwort. Dabei ist ein multisensitives Hydrogel von grundsätzlich anderer Natur als ein aus verschiedenen Hydrogelen zusammengesetztes Schichtsystem, siehe Abbildung 1.16. In der Darstellung der Materialtheorie (Abschnitt 1.1.3) mit rheologischen Ersatzschaltkreisen lässt sich die Interaktion von Netzwerken als Parallel- und Reihen-Kombination einzelner Quellelemente beschreiben. Das Quellen der Gesamtstruktur eines Schichtsystems hingegen kann als einfache Reihenschaltung von Quellelementen verstanden werden.

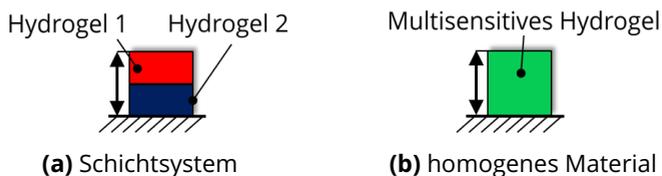


Abbildung 1.16: Vergleich eines Schichtsystems aus zwei einfach sensitiven Hydrogelen mit einem homogenen Hydrogel gleichen Ausmaßes.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass auch Homopolymere multisensitiv sein können. Eine Parallelschaltung von einzelnen Quelleffekten wie bei Copolymeren lässt sich dann zwar ebenfalls konstruieren. Diese entbehrt aber einen physikalischen Hintergrund, sofern nicht wiederkehrende Kettenglieder im Homopolymer eine Beschreibung als Copolymer zulassen.

multisensitive
Homopolymere

Multisensitives Quellen kann bis zur Trisensitivität grafisch anschaulich dargestellt werden, siehe Abbildung 1.17. Für die Quellung mit mehreren Stimulus-Dimensionen, wie sie zum Beispiel im Rahmen von komplexeren intrinsisch logischen Hydrogelschalt-elementen vorkommen [47], müssen Schnittebenen mit dem Quellungsraum (Projektionen) dargestellt werden.

Darstellung von
Multisensitivität

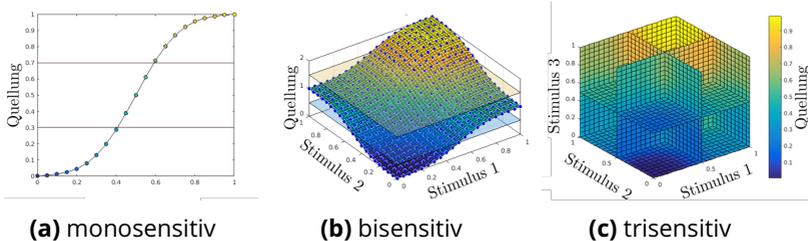


Abbildung 1.17: Darstellung des multisensitiven Quellverhaltens in ein-, zwei- und dreidimensionaler Form.

1.3.3 Normalisiertes Quellverhalten

Das Übergangsverhalten beim Quellen und Entquellen verschiedener Hydrogelmaterialien kann auf ähnliche Art dargestellt werden. Es liegt daher nahe, eine vereinheitlichte Beschreibung der Quellvorgänge anzustreben. Eine derartige Vereinheitlichung ist aufgrund der in Abschnitt 1.1.4 dargelegten Analogie zwischen

verschiedenen Feldproblemen möglich und wurde im Rahmen vorheriger Arbeiten unternommen [48]. Die Idee ist dabei, sowohl den Begriff der Quellung, als auch den des Stimulus auf eine kontinuumsmechanische Grundlage zu stellen und damit der einfacheren Beschreibung durch Ingenieure zugänglich zu machen.

Im nächsten Schritt kann somit, bei erfolgter Normalisierung, ein Parameter extrahiert werden, der das jeweilige Material charakterisiert. Dieser Parameter ist ähnlich der Nachgiebigkeit einer mechanischen Zugprobe als *Nachgiebigkeit gegenüber einem Stimulus* zu verstehen. An dieser Stelle eignet sich auch der Terminus *Sensitivität*, welcher aus der Signaltheorie übernommen wurde [48]. In Abbildung 1.18 ist der Unterschied im Quellungsverlauf als Volumenänderung V eines Materials mit hoher und niedriger Sensitivität gegenübergestellt.

Sensitivität

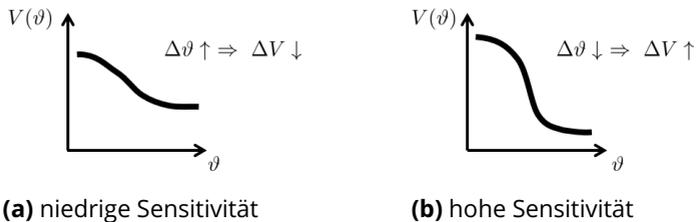


Abbildung 1.18: Unterscheidung und Einordnung von Materialien nach ihrem entsprechenden Einsatzzweck unter Berücksichtigung des normalisierten Quellverhaltens [48].

Den Simulationen, welche in Kapitel 5 durchgeführt wurden, liegen normalisierte Quellverläufe zugrunde. Diese beinhalten jedoch dasselbe aktive Materialverhalten; die Simulationen füh-

ren daher zu denselben Ergebnissen wie die ursprünglich verwendeten Quellverläufe.

1.3.4 Mechanisches Verhalten von Hydrogelen

Ebenso wie für das Quellverhalten ist auch für das Verhalten unter mechanischer Last eine Zeitabhängigkeit, also viskoses Verhalten, zu erwarten. Es handelt sich gemäß der Einteilung nach HAUPT [73] um Visko-Elastizität, siehe Abschnitt 1.1.3. Das aktive Membran-Verbundsystem zur Filtration wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nur im Gleichgewicht betrachtet, die Hintergründe der zeitlichen mechanischen Antwort werden in zukünftigen Arbeiten behandelt.

Visko-Elastizität

Zur konstitutiven Beschreibung kommt damit an dieser Stelle die lineare Elastizität mit den zugehörigen Materialparametern Elastizitätsmodul E und Querkontraktionszahl ν zum Einsatz. Dies wird im Rahmen des Porenmechanikmodells in Abschnitt 4.2.1 dargestellt.

Stabilitätsverhalten von aktuierten Hydrogelen Wenn ein aktives Material, wie im vorliegenden Falle ein Hydrogel, mit starker Volumenänderung auf einen Stimulus reagiert, können mechanische Instabilitäten an Oberflächen auftreten [25]. Dies ist insofern relevant, dass ein mechanisches System in diesem Falle seine Tragfähigkeit verlieren kann. In der Kombination des Hydrogels mit der passiven Membran, wie es in Abschnitt 1.4 dargestellt ist, führt dies zu einem starken Abfall der Biegesteifigkeit des Verbundsystems. Grundlegende Untersuchungen zum Stabilitätsverhalten wurden zum Beispiel von BIOT durchgeführt

Oberflächen-
instabilitäten

[20]. Es ergibt sich eine charakteristische Kompression, ab der Oberflächeninstabilitäten auftreten [25]. Im vorliegenden Fall wurden beim schaltbaren Membransystem weder experimentell, noch bei der Simulation Stabilitätsprobleme festgestellt.

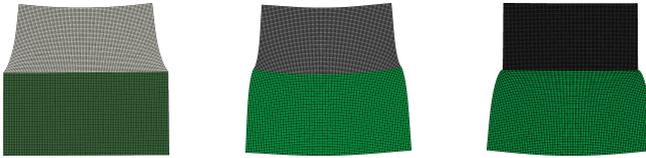
1.4 Aktive Verbundsysteme

Kombination der
Steifigkeiten

Ihr größtes Potential für den mechanischen Einsatz entwickeln aktive Materialien erst in Verbundsystemen [7, 142]. Für das Beispiel der Hydrogele liegt dies an der geringen Steifigkeit, die durch diejenigen Materialien erreicht werden kann, die gleichzeitig eine hohe Quelfähigkeit aufweisen. In Kombination mit anderen Werkstoffen und steiferen Strukturen wird dieses Problem überbrückt und die Aktuierbarkeit kann voll genutzt werden. Aktive Verbundsysteme können auf drei Arten aufgebaut sein, siehe Abbildung 1.19. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Kombination der Steifigkeiten der Bestandteile des Verbunds. Diese setzt sich aus dem Einfluss des Werkstoffs und dem Geometrieinfluss (zum Beispiel der Schichtdicke) zusammen. Bei gleicher Schichtdicke von Hydrogel (HG) und Kombinationswerkstoff und unterschiedlichem Elastizitätsmodul E ergibt sich ein anderes Verformungsverhalten des Gesamtverbunds.

Kombination mit
weichen Strukturen

Werden Hydrogele mit sehr viel weicheren Strukturen kombiniert, so haben diese keinen Einfluss auf das freie Quellen. Beispiele hierfür können Beschichtungen mit Farbe (sofern diese nicht chemisch interagiert), aufgedampfte Elektroden oder dünnen Schutzfolien sein.



(a) $E_{HG} \gg E_{Werkstoff}$ (b) $E_{HG} = E_{Werkstoff}$ (c) $E_{HG} \ll E_{Werkstoff}$

Abbildung 1.19: Je nach Steifigkeit des Hydrogels (unten) und des anderen Werkstoffs (oben) ergibt sich ein unterschiedliches Verformungsverhalten des aktiven Materialverbunds.

Bei Kombination mit Materialien, welche eine ähnliche Steifigkeit (Abbildung 1.19b) aufweisen, spielt das mechanische Verhalten des Hydrogels selbst eine Rolle im mechanischen Gesamtverhalten. Aufbauten dieser Art sind zum Beispiel Hydrogelbieger, die als Bilayer-Aufbau zur Biegung eines Balkens führen [143, 144].

Kombinationen mit ähnlicher Steifigkeit

Bei der Kombination von Hydrogelen mit sehr viel steiferen Werkstoffen und Bestandteilen (Abbildung 1.19c) hat die Quellung keinen Einfluss auf das mechanische Verhalten (zum Beispiel Biegeverhalten) des Gesamtsystems. Ein Beispiel hierfür sind faserverstärkte Hydrogel-Verbunde, bei denen die inneren Fasern die Last aufnehmen und das Hydrogel aufgrund seiner sonstigen Eigenschaften eingesetzt wird: Dies können zum Beispiel das Verhalten quer zur Belastungsrichtung oder die optischen Ausgabegrößen sein. Das vorliegende schaltbare Membransystem (Abschnitt 2.4) gehört ebenfalls zu dieser Klasse, da die Steifigkeit der PET-Stützmembran viel größer ist als die Steifigkeit des Hydrogels. Die Aktuation (Schaltbarkeit der Pore) geschieht

Kombinationen mit starren Strukturen

in diesem Fall senkrecht zur Belastungsrichtung (mikrofluidische Druckbelastung).

Klassische
Laminattheorie

Zur Beschreibung von schichtförmigen Hydrogel-Verbunden eignet sich die Klassische Laminattheorie [7,142]. Der Ansatz dieser Theorie liegt darin, dass ein Verbund aus mehreren scheibenartigen Schichten (Lamina) zusammengesetzt angesehen wird. Dabei ist zentral, dass diese Lamina über eine vernachlässigbare Biegesteifigkeit verfügen, erst die Schichtung ergibt für das Gesamtsystem einen Widerstand gegen Biegung. Die Hintergründe der Theorie sind in Anhang A.5 dargestellt.

Neben der dreidimensionalen Simulation des aktiven Membransystems (Abschnitt 5.3) kann die Klassische Laminattheorie als Vergleich genutzt werden, sofern die Annahmen des zweidimensionalen Zustands erfüllt sind, siehe Abschnitt 1.1.6.

1.5 Simulationmethoden und Lösungsverfahren

Gekoppelte
pDGL-Systeme

Die Modellierung von Phänomenen auf Basis der Kontinuums-
theorie führt wie in Abschnitt 1.1.4 beschrieben auf partielle Differentialgleichungen (pDGL) in Raum und Zeit. Bei Mehrfeldproblemen ergibt sich für jedes betrachtete Feld aus der entsprechenden Bilanzgleichung eine derartige pDGL, welche über Kopplerterme auch die Freiwerte des anderen Feldproblems enthält. Es ergeben sich somit gekoppelte partielle Differentialgleichungssysteme. Zusammen mit den von der konkreten Aufgabenstellung abhängigen Anfangs-, Rand- und Übergangsbedingungen sind diese aufgrund ihrer Komplexität meist nicht analytisch lösbar. Numerische Lösungsverfahren helfen an dieser Stelle wei-

ter, da sich mit ihrer Hilfe das pDGL-System in ein algebraisches Gleichungssystem umwandeln lässt.

Eines der simulatorischen Grundwerkzeuge in der Festkörpermechanik ist die Finite-Elemente-Methode (FEM). Für Gleichungssysteme der Fluidmechanik hat sich hingegen die Finite-Volumen-Methode bewährt. Für Mehrfeldprobleme, die sowohl fluidische⁹, als auch festkörpermechanische¹⁰ Anteile enthält, lassen sich geeignete Verfahren auf Basis der GALERKIN-Methode finden. In der Nanofluidik, bei Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen Teilchen, welche nicht auf der Kontinuumstheorie beruhen, müssen im Allgemeinen stochastische Lösungsverfahren verwendet werden [18, 125].

Finite-Elemente-Methode für Aufgaben der Festkörpermechanik Die Finite-Elemente-Methode basiert auf der Methode der gewichteten Residuen [15, 32]. Eine durch Modellierung gewonnene pDGL mit dem Differentialoperator \mathcal{D} und der exakten Lösung $u(x_i)$ wird dafür in Nullform dargestellt

$$\mathcal{D}(u(x_i)) = 0. \tag{1.11}$$

Durch Einsetzen einer Ansatzfunktion $\bar{u}(x_i)$ wird die Differentialgleichung nicht mehr exakt gelöst, es ergibt sich ein Residuum Residuum
 $\mathcal{D}(\bar{u}(x_i)) = R.$

⁹Bevorzugte Beschreibung in EULERSchen Koordinaten.

¹⁰Beschreibung stattdessen in LAGANGESchen Koordinaten.

Wichtungsfunktionen

Dieses wird mit einem Satz an Wichtungsfunktionen $w_{(j)}$ multipliziert und über das Berechnungsgebiet Ω integral zu Null gefordert

$$\int_{\Omega} w_{(j)} R d\Omega = 0 \quad \text{für alle } j. \quad (1.12)$$

Je nach gewählten Wichtungs- und Ansatzfunktionen ergeben sich verschiedene numerische Verfahren. Dabei werden Methoden als GALERKIN-Methoden bezeichnet, wenn für Wichtungs- und Ansatzfunktion dieselben Basisfunktionen verwendet werden.

Schwache Form

Bei der Wahl einer stückweise über Elemente definierten Ansatzfunktion und der Wichtung mit der Variation dieser Ansatzfunktion sowie Umrechnung in die schwache Form – bei der durch die Nutzung von Integralsätzen Differentialoperatoren von der Ansatz- auf die Wichtungsfunktion überschoben werden – bezeichnet man das Verfahren als Methode der Finiten Elemente. Die Definition der Elementformen und -verteilung wird als Vernetzung bezeichnet, es ergeben sich Simulationsmodelle, wie zum Beispiel in Abbildung 1.20 dargestellt.

Vernetzung

Mehrfeldprobleme

Für Mehrfeldprobleme ergeben sich meist pDGL-Systeme $\underline{\mathcal{D}}(\underline{u}(x_i)) = 0$, siehe Abschnitt 1.1.4. Dabei stellt jede der Differentialgleichungen

$$\underline{\mathcal{D}}(\underline{u}(x_i)) = [\mathcal{D}_1(\underline{u}(x_i)), \mathcal{D}_2(\underline{u}(x_i)), \dots, \mathcal{D}_N(\underline{u}(x_i))]^T \quad (1.13)$$

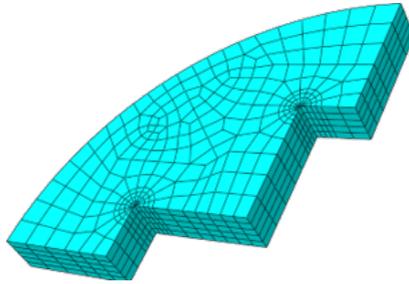


Abbildung 1.20: Beispiel eines Bauteils mit zugehöriger Verteilung der Elemente (Vernetzung), wie es in den späteren Untersuchungen mit dem Simulationswerkzeug Abaqus verwendet wird, siehe Abbildung 5.2.

ein Feldproblem auf Basis einer Bilanzgleichung dar. Die Kopplung geschieht über die zugehörigen Freiwerte

$$\underline{u}(x_i) = [u_1(x_i), u_2(x_i), \dots, u_N(x_i)]^T, \quad (1.14)$$

welche bei vollständig gekoppelten Mehrfeldproblemen in jeder Bilanzgleichung auftauchen. Die Bildung der Residuumsform kann analog zu Gleichung (1.12) durchgeführt werden. Mit entsprechender Wahl von Wichtungsfunktionen und Bildung der schwachen Form können damit auch Mehrfeldprobleme mithilfe der Finite-Elemente-Methode in ein algebraisches Gleichungssystem zur Bestimmung der Freiwerte überführt und gelöst werden [101, 143, 164].

In der vorliegenden Arbeit wurde die allgemein bekannte FEM des thermo-mechanischen Feldproblems – gemäß des Temperatur-

Expansions-Modells (siehe Abschnitt 4.2.1) – verwendet. Die Simulationen zur Untersuchung des Verhaltens eines schaltbaren Membransystems wurden im kommerziellen Finite-Elemente-Simulationswerkzeug Abaqus durchgeführt, siehe Abschnitt 5.1. Eine tiefere Erklärung der Finite-Elemente-Methode, wie sie im Falle einer Weiterentwicklung der Methodik notwendig wäre, wird damit an dieser Stelle nicht benötigt.

Fazit des Grundlagenkapitels In Kapitel 1 wurden die mathematisch-physikalischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit dargelegt. Dies betrifft die grundlegenden Probleme von Fluid und Struktur sowie deren Interaktion. Außerdem wurde auf Hydrogele in Verbundsystemen eingegangen und Methoden zur Lösung der entstehenden mathematischen Probleme aufgezeigt. Darauf aufbauend wird im folgenden Kapitel 2 auf das allgemeine Verhalten von Membranen eingegangen, welche in der vorliegenden Arbeit als aktive Kompositsysteme zur Filtration – also im Rahmen der Fluid-Struktur-Interaktion – eingesetzt werden. Die Berechnung solcher Strukturen ist somit möglich.

2 Aufbau, Herstellung und Funktion von Membranen

Unter einer Membran versteht man im verfahrenstechnischen Sinne eine Struktur, welche verschiedene fluidgefüllte Kompartimente unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften voneinander trennt [155], siehe Abbildung 2.1. Das Vorbild für derartigen Strukturen liegt in der Natur: Das Innere von biologischen Zellen wird durch Doppellipidschichten von der Umgebung abgeschirmt, gleichzeitig muss eine deartige Zellmembran auch Permeation von Nähr- und Signalstoffen ermöglichen [50]. Im Sinne der Bionik – der biologisch inspirierten technischen Umsetzung – lassen sich Erkenntnisse aus der Untersuchung biologischer Membranen technisch replizieren und anwenden.

Definition

Bionik

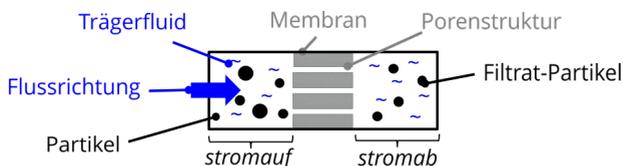


Abbildung 2.1: Darstellung einer Membran mit zwei Kompartimenten stromauf und stromab.

Bei konvektiver Durchströmung mit einer Mehrphasenströmung (vgl. Abschnitt 1.2.3) werden Teilchen mit bestimmten physikalischen Eigenschaften stromauf vor der Membran gehalten. Je nach Aufbau des zu trennenden Partikelsystems werden verschiedene Trennverfahren wie Filtration und Umkehrosiose unterschieden, worauf im folgenden Kapitel näher eingegangen wird. Die Struktur einer technischen Membran, die sich aus ih-

Trennverfahren

rem Herstellungsprozess ergibt, ist maßgeblich für diese Funktion.

Eingrenzung

Der an dieser Stelle gegebene Überblick über die Einordnung des untersuchten Systems in die entsprechende Klasse geschieht auf Basis der im vorangehenden Kapitel erläuterten Kontinuumsmechanik. Nachdem diese Einordnung vorgenommen wurde, kann im nächsten Schritt in Kapitel 3 auf die membrantypischen relevanten Prozesse der Selektivität und Schaltbarkeit eingegangen werden.

Kenntnisstand zu biologischen Membranen

Stand der Technik Die Forschung im Bereich der biologischen Membranen ist ob des hohen Interesses in den Fachbereichen der Biologie und Medizin bereits weit fortgeschritten. Die grundsätzliche Beobachtung des Vorhandenseins von Zellmembranen gelang mithilfe der Lichtmikroskopie durch HOOKE [81]. Darauf aufbauend wurden im Weiteren insbesondere die Transportprozesse durch biologische Membranen erforscht. Besonderes Interesse lag dabei bei der Untersuchung von Nervenzellen und deren Funktion [38, 67, 78, 79]. Inzwischen ist eine Vielzahl an Transportstrukturen bekannt, welche zum Beispiel im Rahmen des *Blue Brain* Projekts in der Channelpedia¹ zusammen getragen wurden. Bestimmte Kanalarten in Zellen werden mit Medikamenten gezielt adressiert, um krankhafte Fehlfunktionen – und damit einhergehende Krankheitsbilder – zu therapieren oder zu umgehen.

Steigendes wissenschaftliches Interesse ist derzeit in der Ana-

¹<http://channelpedia.epfl.ch/>

lyse des mechanischen Verhaltens von biologischen Membranen zu verzeichnen [17, 75, 112, 149, 153]. Dies ist damit zu begründen, dass gerade abnorme biologische Zellen anhand ihres mechanischen Verhaltens detektierbar sind. Der grundlegende Beitrag zum Verständnis biologischer Membranen als mechanische Strukturen wurde von SINGER [141] mit der Entwicklung des Fluid-Mosaik-Modells gelegt.

Experimente an biologischen Membranen außerhalb des biologischen Kontextes werden als *in vitro*-Untersuchungen bezeichnet. Membranen dienen in diesem Kontext meist als Ersatzsysteme, zum Beispiel zur gezielten Erprobung von Medikamenten, die auf biologische Membranen und darin enthaltene Kanalproteine einwirken. Im Gegensatz dazu sind die *in vivo*-Untersuchungen, welche direkt im lebenden Organismus durchgeführt werden, deutlich komplizierter, da sich einzelne Einflüsse auf die Membran schwer voneinander trennen lassen.

in vitro-Untersuchungen

in vivo-Untersuchungen

Neben diesen Untersuchungen werden im Rahmen der Membranprozesse – zum Beispiel Umkehrosmose oder Ultrafiltration – intensiv synthetische Membranen erforscht und weiterentwickelt [12, 155]. Diese werden auch im Rahmen der Bionik in Anlehnung an biologische Membranen konzipiert [137]. Auch in diesem Kontext ist das mechanische Verhalten von höchstem Interesse [100, 133], um zum Beispiel Prozessdrücke und damit Verfahrensgeschwindigkeiten zu optimieren.

Forschungsgebiete
für synthetische
Membranen

Inhaltsübersicht Kapitel 2 Im vorliegenden Kapitel wird in Abschnitt 2.1 ein Überblick über biologische und künstliche Membransysteme gegeben. Darauf folgend werden Aufbau und Funk-

tion von Verbundmembranen näher betrachtet, siehe Abschnitt 2.2. An dieser Stelle werden auch Parameter vorgestellt, welche die Leistungsfähigkeit von Membranen quantifizieren, siehe Abschnitt 2.3. Zuletzt werden in diesem Kapitel das untersuchte schaltbare Membransystem, dessen Herstellung und Funktion näher erläutert, siehe Abschnitt 2.4.

2.1 Membranarten

Einteilung Gemäß ihrem Aufbau und ihrer Herkunft lassen sich Membranen in unterschiedliche Arten einteilen, siehe Abbildung 2.2. Biologische Membranen einerseits, die entweder natürlich gewachsen oder durch Verfahren der Biotechnologie hergestellt wurden, sind Phospholipid-Doppelschichten [50]. Andererseits sind künstliche Membranen, je nach ihrem Einsatzzweck, meist polymere Systeme [155]. Zur gezielten Untersuchung von Transportstrukturen kommen außerdem hybride Membransysteme zum Einsatz, welche die Vorteile von biologischen Membranen – wie zum Beispiel die Möglichkeit der Einbettung von Kanalproteinen – mit der Stabilität polymerer Membranen kombinieren. Sonstige Membranarten sind zum Beispiel mikroporöse keramische Folien, dichte metallische Membranen oder dünne Flüssigkeitsfilme [12]. Gemäß ihrem Aufbau unterscheidet man außerdem zwischen einfachen symmetrischen Membranen und (meist) asymmetrischen Verbundmembranen.

Die beiden wichtigsten Klassen – biologische Membranen als Inspirationsquelle und polymere Membranen für das schaltbare Filtrationssystem – werden im Folgenden näher dargestellt.

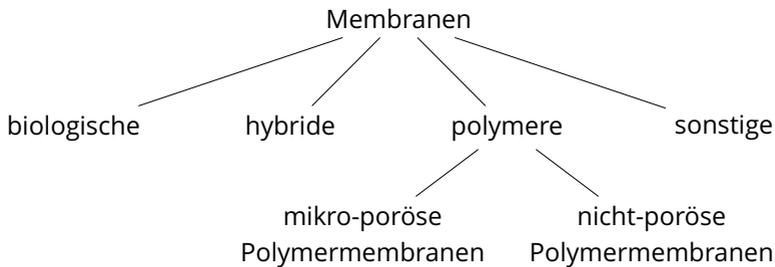


Abbildung 2.2: Übersicht der Membranarten. In die Gruppe der sonstigen Membranen sind industriell weniger verbreitete, neuartige Konzepte mit keramischen, metallischen oder liquiden Membranen einzuordnen.

2.1.1 Biologische Membranen

Biologische Membranen setzen sich aus amphiphilen Phospholipiden wie zum Beispiel Palmitoyloleylphosphatidylcholin, zusammen, siehe Abbildung 2.3.

Aufgrund ihrer Polarität – sie bestehen aus einem hydrophilen/polaren Kopfstück und einem hydrophoben/unpolaren Schwanzstück – ordnen sich Phospholipide in Wasser von selbst an. Dieser Prozess wird als Selbstassemblierung (*self-assembly*) bezeichnet und führt zu einer stabilen Membranstruktur mit einer charakteristischen Dicke von 8 nm, siehe Abbildung 2.4.

Selbstassemblierung

Biologische Membranen und die darin stattfindenden Transportprozesse werden unter anderem in eigenen Vorarbeiten [50] detaillierter erklärt. Der Aufbau von Phospholipid-Doppelschich-

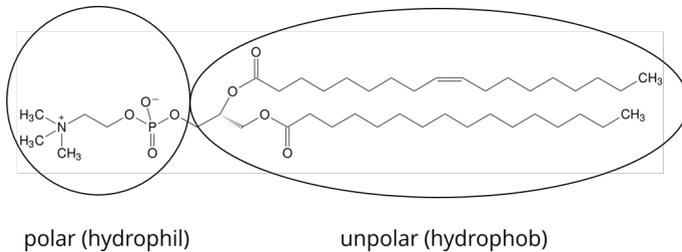


Abbildung 2.3: Die Grundbausteine einer biologischen Membran sind amphiphile Phospholipide, welche aus einem polaren Kopfstück und einem unpolaren Schwanzstück bestehen. Die räumliche Gestalt folgt aus den Wechselwirkungen von Teilen des Makromoleküls.

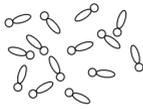
ten wird aufgrund ihrer fluidischen Natur gemäß des Fluid-Mosaik-Modells nach SINGER et al. [141] charakterisiert.

Membranproteine

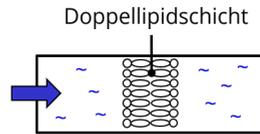
Innerhalb der Doppellipidschichten sind Membranproteine eingebettet, die den Transport von Stoffen und Wasser durch die Membran ermöglichen. Poren (zum Beispiel Aquaporin) sind im biologischen Kontext Strukturen, die den nicht-selektiven Durchtritt ermöglichen. Als Kanäle bezeichnet man Proteine zur selektiven Permeation.

Zellmembran

Blutzellen, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit schaltbar filtriert werden sollen, werden durch Doppellipidschichten begrenzt. Bei der Interaktion der Zellen mit der Membran müssen entsprechend die Eigenschaften der Zellmembran – zum Beispiel die aus der Selbstassemblierung folgende Oberflächenspannung – berücksichtigt werden.



(a) Grundstoffe biologischer Membranen



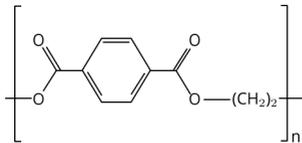
(b) Doppellipidschicht

Abbildung 2.4: Die Selbstassemblierung von biologischen Membranen folgt aus der Ausrichtung der amphiphilen Phospholipide zur Bildung von getrennten Phasen, da diese aufgrund der geringeren Oberfläche energetisch günstiger sind.

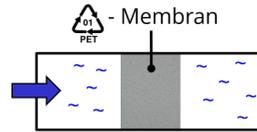
2.1.2 Polymere (künstliche) Membranen

Künstlich hergestellte Membranen für den industriellen Einsatz sind meist polymerer Natur. Sie werden in verfahrenstechnischen Anlagen für verschiedene Prozesse der Fluid-Fluid-Separation und Fluid-Partikel-Separation eingesetzt [12, 155]. Ihre innere Struktur kann ähnlich dem Aufbau von Hydrogelen aus Makromolekülen bestehen, welche physikalisch oder chemisch vernetzt sind, siehe Abschnitt 1.3.1. Von ihrem grundsätzlichen Aufbau her – und damit auch in ihrer daraus folgenden Funktion – können Membranen porös oder nicht-porös sein. Eine schematische symmetrische nicht-poröse PET-Membran ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Isotrope mikro-poröse Membranen Als isotrop porös bezeichnet man eine Membran, wenn sie durchgängige Strukturen in Form von Hohlräumen enthält, welche die Funktion der Durch-



(a) Strukturformel PET



(b) Künstliche Membran

Abbildung 2.5: Grundsätzlicher Aufbau einer künstlichen/polymeren nicht-porösen Membran aus PET.

lässigkeit erfüllen [98, 129]. Die Porenstrukturen sind miteinander verbunden und in Größe und Form meist zufällig verteilt. Diese Poren und ihr Aufbau sind maßgeblich für Selektivität und Schaltbarkeit (Kapitel 3) in dieser Art von Membransystemen verantwortlich. Neben dem Parameter der Porösität, welcher den Anteil der Poren beschreibt, spielt der Parameter der Tortuosität eine wichtige Rolle in der Permeation. Dieser beschreibt die Windung der Porenstrukturen, welche zu höherem Strömungswiderstand führen. Die Größe der Poren bestimmt, welche Partikel durch die Membranen zurückgehalten werden.

Porösität

Tortuosität

Ein Spezialfall von mikro-porösen Membranen sind elektrisch geladene Membranen, bei denen die Porenwände gebundene positive oder negative Ladungen enthalten. So beinhalten zum Beispiel Kationen-Austauschmembranen negative gebundene Ladungsträger und binden damit positiv geladene Kationen an den Kanalwänden. Das Separationsverhalten ist für elektrisch geladene Membranen maßgeblich vom Ausschluss von Ionen gleicher (in diesem Fall negativer) Ladung bestimmt. Die Porengröße spielt nur eine untergeordnete Rolle [133].

Austauschmembranen

Nicht-poröse Membranen Membranen werden als nicht-porös oder dicht bezeichnet, wenn keine makroskopischen Poren vorliegen. Entsprechend sind keine Strukturen zu identifizieren, welche die Aufgabe der Durchlässigkeit erfüllen würden. Die Funktionsweise derartiger Membranen beruht auf der Löslichkeit von Substanzen innerhalb des polymeren Netzwerks. Durch Gradienten im elektro-chemischen Potential über die Membran kann ein diffusiver Stofftransport innerhalb der Membran und ein Ausfallen auf der anderen Seite [63] stattfinden.

In nicht-poröse Membranen können gezielt Kanalstrukturen eingebracht werden, welche als Transportstrukturen dienen. Diese werden dann als Mikro- oder Nanokanäle bezeichnet [39]. Sie können zum Beispiel aus Kohlenstoff-Nanoröhren [89] oder biologisch inspirierten Proteinen [114, 169] bestehen, im einfachsten Fall werden sie jedoch durch die Entfernung von Material erzeugt. Das in Abschnitt 2.4 vorgestellte Membransystem gehört zu dieser Klasse der nicht-porösen Membranen mit eingebrachten Kanalstrukturen.

eingebachte
Transportstrukturen

2.2 Verbundmembranen

Die Nutzung von Materialverbunden bietet sich – wie bei aktiven Werkstoffen (Abschnitt 1.4) – auch bei Membransystemen an [99, 133]. Dabei wird das Prinzip der Funktionstrennung realisiert: ein Bauteil im System erfüllt genau eine Funktion [92].

In Verbundmembranen übernimmt eine Stütz-Schicht (*support layer*) die mechanische Aufgabe des Widerstandes gegen Verformung und die Aufgabe der strukturellen Integrität (Vermei-

Stütz-Schicht

derung von Versagen). Die Schicht muss dabei die Vorgabe erfüllen, nur einen sehr geringen Einfluss auf die Selektivität zu haben. Dafür muss sie hochporös sein, d. h. ihre Porengrößen müssen sehr viel größer als die Poren der anderen Schichten sein. Die Oberschicht (*skin layer*) übernimmt die Filtrationsaufgabe. Sie kann zur Verringerung des fluidischen Widerstandes sehr dünn ausgelegt werden, da sie keine mechanische Aufgabe übernimmt. Für bestimmte Anwendungen können auch mehrere selektive Oberschichten aufgebracht werden, um beispielsweise verschiedene Porengrößen in der Tiefe der Membran zu realisieren.

Oberschicht

Verbundmembranen werden in der Verfahrenstechnik oft als assymmerische Membranen ausgelegt [12]. Dabei ist die Oberschicht nur auf der Seite stromauf angebracht, da dort der Kontakt zu den zu filtrierenden Partikeln und damit die Filtrationsaufgabe realisiert wird.

Hybride biologische
Membransysteme

Auch für biologische Membranen sind Verbundaufbauten möglich [137, 155]. Derartige Aufbauten werden als Supported Bilayer Lipid Membranes (S-BLM) bezeichnet. Da die in die Doppellipidschicht eingebetteten Kanal-Proteine dabei jedoch denaturieren können – d. h. ihre Funktion verlieren [132] – ist die Nutzung als verbundene gestützte Doppellipidschichten (*tethered bilayer lipid membranes, T-BLM*) meist sinnvoller.

2.3 Einschätzung der Membranperformance-Parameter

Die zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit einer Membran in einem verfahrenstechnischen Prozess genutzten Kennwerte werden als Membranperformance-Parameter [98] bezeichnet. Dies sind

- der **Durchfluss** als Parameter, der den Gesamtprozess beschreibt. Je größer der mögliche Durchfluss ist, desto wirtschaftlicher kann eine verfahrenstechnische Membran verwendet werden.
- die **Rückweisung** von Partikeln – der zweite wesentliche Parameter. Je größer der Anteil der zurückgehaltenen Teilchen ist, desto weniger muss das Filtrat später nachbereinigt werden.
- die **Ablagerung/Verkrustung** (*fouling*) als der Effekt der Filterkuchenbildung auf der Membran.

Da das Membransystem für den analytischen Einsatz gedacht ist, sind weitere Zielsetzungen relevant. Dies ist zusätzlich die

- **Messgenauigkeit** des Partikelgrößenprofils, welche maximiert werden muss. Diese beschreibt die Feinheit der Einteilung in Größenklassen, die gerade noch detektiert werden kann.

2.4 Aufbau und Herstellung des polymeren Membranensystems

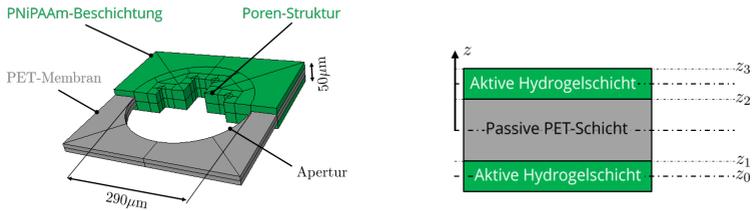
In der vorliegenden Arbeit wird ein Verbundsystem aus einer Polyethylenterephthalat (PET)-Membran und dem aktiven Hydrogelmaterial poly(N-isopropylacrylamid) (PNiPAAm) betrachtet, siehe Abbildung 2.6a. Die Herstellung dieses Systems erfolgt mit konventioneller Synthese- und Fertigungstechnik aus der Chemie und Mikrosystemtechnik, siehe Anhang B.1.

Daraus ergibt sich ein Schichtaufbau der Membran gemäß Abbildung 2.6b. Das an dieser Stelle eingetragene Koordinatensystem ist geeignet, um im Rahmen der Klassischen Laminattheorie (Abschnitt 1.4) verwendet zu werden, um das mechanische Verhalten zu beschreiben, siehe Abschnitt 5.3.

Im speziellen Aufbau ergibt sich ein System, bei welchem das Quellen des Hydrogels zum Schließen einer Pore und das Entquellen des Materials zu einem Öffnen der Pore führt, siehe Abbildung 2.7. Auf diese Weise wird die Schaltbarkeit der Porengröße realisiert.

Das Konzept für diesen Aufbau stammt von Prof. Dr.-Ing. Andreas Richter am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Dresden. An seinem Institut wurden durch Dipl.-Ing. Georgi Paschew die Prototypen hergestellt und untersucht. Die experimentellen Daten, auf welche sich die Untersuchungen in Kapitel 5 stützen, wurden ebenfalls dort durchgeführt und im Rahmen einer gemeinsamen Veröffentlichung [51] publiziert.

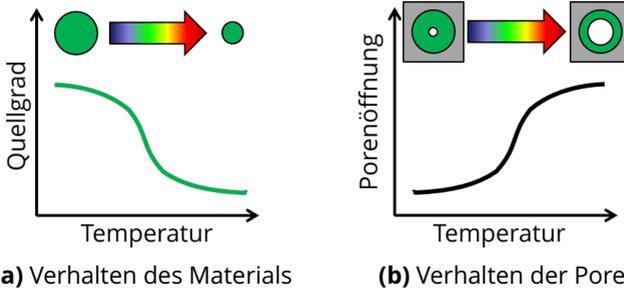
Konzept und
Realisierung



(a) Aufbau und Abmessungen des Membransystems mit schaltbaren Poren.

(b) Zugehöriges Koordinatensystem für die klassische Laminattheorie.

Abbildung 2.6: Aufbau, Abmessungen und Koordinatensystem des aktiven Membransystems.



(a) Verhalten des Materials

(b) Verhalten der Pore

Abbildung 2.7: Grundkonzept der schaltbaren Pore: Das Entquellen des Materials führt zu einer Porenöffnung.

Das dieser Arbeit zugrunde liegende System basiert auf der schaltbaren Permeabilität von Membranen bei vorliegendem Größenausschluss. Daher muss im Membranprozess jederzeit Tiefenfiltration vorherrschen, siehe Abschnitt 3.3.1. Dies bedingt eine sehr hohe Porenzahl, wie sie mit den vorliegenden Herstellungsprozessen realisiert werden kann. Neben den initial verwendeten Kreuz-Poren lassen sich mit der Laserablation beliebige andere Porenstrukturen einbringen. In Abschnitt 5.1.2 werden daher daneben auch Kreis-, Rechteck- und Dreieckporen untersucht.

Fazit des Membrankapitels In Kapitel 2 wurde aufgezeigt, wie Membransysteme aufgebaut sind, in welche Arten sie unterschieden werden und welche wesentlichen Anforderungen an sie gestellt werden. Zuletzt wurde auch das schaltbare Membransystem dargestellt, auf welchem die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit basieren. Im folgenden Kapitel kann nun auf die Permeations- und Filtrationseigenschaften eingegangen werden.

3 Mechanismen der Membranpermeation, Selektivität und deren Steuerung

Nachdem im vorangehenden Kapitel der Aufbau und die Funktion von Membranen erörtert wurde, soll an dieser Stelle auf den Durchtritt von *Teilchen* eingegangen werden. Dabei handelt es sich im Allgemeinen um Partikel in Trägerfluiden. Treten diese durch eine Membran, spricht man von Permeation. Werden bestimmte Anteile durch die Funktion der Membran zurückgehalten, bezeichnet man diese Membran als selektiv. Der Ausgangspunkt der Betrachtung ist die Natur des interagierenden Fluids. Das Trägerfluid sowie die darin vorhandenen weiteren Phasen unterliegen unterschiedlichen Transportprozessen. In Interaktion mit Membranen folgen verschiedene Selektivitätsmechanismen. Die technische Anwendung dieser Mechanismen führt auf unterschiedliche Membranprozesse wie zum Beispiel Filtration oder Umkehrosmose.

Permeation

Selektivität

Nachdem die zugrunde liegenden Effekte der Selektion – ebenso wie deren Wirkung auf die einzelnen Bestandteile des zu filtrierenden Flüssigkeitssystems – beschrieben wurden, soll sich das vorliegende Kapitel auf die Änderung der Selektivitätseigenschaften von Membranen fokussieren. Die Ausnutzung möglicher Permeationsmanipulationseffekte ermöglicht es, mithilfe einer einzelnen Membran die Aufgabe von vielen Membranen unterschiedlicher Selektivitätseigenschaften zu übernehmen. Damit soll das in Kapitel 1 formulierte Ziel der Schaffung eines schaltbaren Filters für die Zellseparation realisiert werden.

Manipulation von Permeation

Stand der Technik Eine Vielzahl von Membranverfahren wird im Rahmen der Verfahrenstechnik zur Trennung von Teilchen und Flüssigkeiten beziehungsweise von unterschiedlichen Flüssigkeiten eingesetzt.

Trennung in der
Verfahrenstechnik

Grundlegende Ansätze der fluoreszenz- und magnetisch aktivierten Zellsortierung wurden bereits in der Einführung beschrieben, siehe Kapitel 1. In den Lebenswissenschaften kommen zusätzliche Separationsprozesse zum Einsatz. Für hohe Durchsätze sind Mikroskalen-Filter etwa in Weir-, Pillar- und Cross-flow-Form geeignet [138]. Speziell im Bereich der Blutpräparation weisen diese deutlich bessere Eigenschaften auf als fibröse Filter. Sie sind typischerweise zur Separation eines Zell- bzw. Partikeltyps nach Größe und Deformierbarkeit optimiert. Allerdings gibt es bei diesen Ansätzen eine Reihe von ungelösten Problemen, insbesondere die Heterogenität von Zellpopulationen, die Verstopfung der fluidischen Strukturen und die Filterkuchenbildung (*fouling*).

Trennung in den
Lebenswissenschaften

Mikroskalen-Filter

Ein wichtiger Schritt ist hierbei auch die Entwicklung von Lab-on-a-Chip-Systemen zur schnellen und dezentralen Durchführung einer Analyse. Dies soll es Ärzten ermöglichen, aufgrund der Analyseergebnisse eine sofortige Diagnose zu erstellen. Erste mikrofluidische Analysesysteme zu diesem Zweck wurden bereits entwickelt [36, 176]. Diese Systeme können anstelle der aufwendigen Laboranalyse auch zum mobilen Einsatz in Ländern mit fehlender Infrastruktur verwendet werden. Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte System ist den labelfreien, mikrofluidischen Filtrationsverfahren zuzuordnen.

Lab-on-a-Chip-Systeme

Inhaltsübersicht Kapitel 3 Da die Art der vorliegenden transportierten Medien eine entscheidende Rolle bei den Mechanismen der Selektivität spielen, wird in Abschnitt 3.1 zuerst auf die Unterschiede zwischen Lösungen, Kolloiden und Suspensionen eingegangen. Darauf folgend werden die grundlegenden Transportarten in und außerhalb der Membranen näher erläutert (Abschnitt 3.2). Darauf folgt die Vorstellung der Arten der Selektivität bei Permeation, siehe Abschnitt 3.3. Schlussendlich soll auf die sich ergebenden Begriffe der Filtration und des Membranprozesses eingegangen werden, siehe Abschnitt 3.4. Die Permeation von Partikeln durch Membranen kann unter Ausnutzung unterschiedlicher Effekte manipuliert werden. In Abschnitt 3.5 werden diese Beeinflussungsarten sowie die natürlichen Vorbilder vorgestellt. Dies führt zuletzt auf die Darstellung von Membranprozessen, in denen das dargestellte Membransystem zur Erfüllung der Aufgabe eingesetzt werden kann, siehe Abschnitt 3.6.

3.1 Transportierte Medien

Für die Funktion einer Membran ist das transportierte Medium ausschlaggebend. Medien werden je nach Feinverteilung und Interaktion der Partikel innerhalb des Trägerfluids unterschieden. Dabei sind einerseits die Partikelgrößen, andererseits aber auch die stabilisierenden intermolekularen Wechselwirkungen für die Art des Mediums relevant.

Die grundlegenden elektro-magnetischen Wechselwirkungen von Molekülen (Fluid) und Oberflächen (Poren) in Strömungen sind

Grundlegende
Wechselwirkungen

(i) die sterische (Hydratation), (ii) die VAN-DER-WAALS und (iii) die elektrostatische (COULOMB) Wechselwirkung [85]. Dabei bezeichnet die (i) Hydratation eine abstoßende Kraftwirkung, die zur Überwindung der Wassermolekülsammlung an hydrophilen Oberflächen aufgebracht werden muss. Die zugehörige Wechselwirkungslänge liegt im Bereich der Größe von Wassermolekülen $\approx 1 \text{ nm}$ bis 2 nm . Die (ii) VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung beruht auf der aus Fluktuationen der Ladungsverteilung in Molekülen oder Ionen entstehenden induzierten Dipol-Interaktion. Sie liegt in der Größenordnung von ca. 1 nm bis 50 nm . Die (iii) COULOMB-Wechselwirkung mit der typischen Wechselwirkungslänge von $\lambda_D \approx 1 \text{ nm}$ bis 100 nm entsteht in ionischen Flüssigkeiten in der Nähe geladener Oberflächen. Die Zusammenwirkung mit BROWNScher Molekularbewegung/Diffusion führt zu einer Region mit exponentieller Abnahme des Wechselwirkungspotentials. Die charakteristische Länge λ_D wird als DEBYE-Länge bezeichnet und errechnet sich mit

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2 c_\alpha z_\alpha^2 e^2}}. \quad (3.1)$$

Hierbei stellen ε_r und ε_0 die relative Permittivität der Flüssigkeit und die Vakuumpermittivität, k_B die BOLTZMANN-Konstante, T die absolute Temperatur, c_α die Bulk-Konzentration¹ der Spezies α , z_α die Valenz der geladenen Teilchen und e die Elementarladung dar.

Die beschriebenen Wechselwirkungen wirken auf allen Ebenen.

¹Konzentration außerhalb der sich entwickelnden elektrochemischen Grenzschicht.

Im Trägerfluid sorgen sie für dessen typisch viskoses Verhalten mit den Spezialfällen der veränderlichen Viskosität (scherverdickend, strukturviskos). Innerhalb eines Makromoleküls können sie zur Ausbildung von Sekundär- und Tertiärstrukturen führen, wie zum Beispiel bei membranbildenden Phospholipiden (Abbildung 2.3) oder Hydrogelen (Abschnitt 1.3.1). In der Interaktion zwischen gelösten/mittransportierten Teilchen und Membranstrukturen führen sie zu unterschiedlichen Effekten der Selektivität, siehe Abschnitt 3.3.

3.1.1 Trägermedium/-fluid

Ein Fluid als makroskopisches Material zeichnet sich dadurch aus, dass es unter konstanter Scherbelastung mit zeitlich unbegrenzt zunehmender Verformung reagiert. Es unterscheidet sich damit grundlegend von einem Festkörper. Um Effekte wie Löslichkeit und Temperaturabhängigkeit des Verhaltens näher zu verstehen, muss das Trägermedium auf molekularer Ebene betrachtet werden. Im vorliegenden Fall wird von Wasser als Trägermedium ausgegangen. Für zukünftige Arbeiten, die auch das spezifische Verhalten von Blut beinhalten, ist das Trägermedium Blutserum, siehe Abschnitt 3.1.3.

3.1.2 Teilchen im Trägermedium/-fluid

Je nachdem welche Interaktionen zwischen den Teilchen im Trägermedium und demselbigen vorherrschen, unterscheidet man die Mehrphasenströmung in Lösungen, Kolloide und Suspensionen.

Lösungen Molekulardisperse, *echte* Lösungen entstehen durch den physikalischen Vorgang des Lösens. Es bildet sich eine homogene Phase, die sowohl makroskopisch, als auch mikroskopisch nicht in ihre einzelnen Bestandteile unterscheidbar ist. Die Teilchen sind homogen und statistisch in der Trägerflüssigkeit verteilt und nicht durch Filtration separierbar. Ein Beispiel für diese Art der Mehrphasenströmung ist Kochsalzlösung, welche aus in Wasser gelöstem Natriumchlorid (NaCl) besteht. Der Einfluss der gelösten Teilchen auf das Fluid wird in den kolligativen Eigenschaften zusammengefasst [93]. Diese bezeichnen die rein konzentrationsbedingten Änderungen im Verhalten des Fluids: Dampfdruck, Gefrier- und Siedepunkt sowie osmotischer Druck. Sie spielen eine besondere Rolle bei der Trennung der Teilchen vom Fluid, siehe Abschnitt 3.4.

Kolligative
Eigenschaften

Kolloide Kolloidale Lösungen stehen zwischen molekulardispersen Lösungen und Suspensionen. Sie bestehen aus Teilchen oder Tröpfchen, die im Dispersionsmedium fein verteilt sind. Dabei können Teilchen im Nano- bis Mikrometerbereich auftreten. Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen sorgen dafür, dass das Kolloid stabil ist. In diesem Fall tritt weder eine Sedimentation, noch eine Verklumpung der Teilchen auf. Blut stellt ein kolloidales System dar, siehe Abschnitt 3.1.3.

Suspensionen

Grob disperse Suspensionen bilden heterogene Phasen. Die Wechselwirkung der Teilchen sorgt dafür, dass die Teilchen sedimentieren, also schwerkraftbedingt absinken. Ein Beispiel für diese Art der Mehrphasenströmung ist Schlamm.

Die drei verschiedenen Arten von Medien sind in Abbildung 3.1 dargestellt, zugehörige Trennverfahren werden in Abschnitt 3.4 dargestellt.

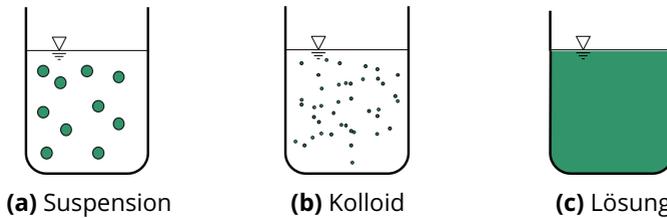


Abbildung 3.1: Darstellung von Suspensionen, Kolloiden und Lösungen.

3.1.3 Blut als kolloidales System

Aufgrund der besonderen Relevanz von (menschlichem) Blut für das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Separationssystem, soll an dieser Stelle auf diesen *ganz besondren Saft*² näher eingegangen werden.

Bei Blut handelt es sich um ein kolloidales System aus dem Dispersionsmedium Blutplasma und den darin vorhandenen Blutzellen. Das Blutplasma selbst ist eine klare Lösung mit definierten und durch Körperfunktionen definiert aufrechterhaltenen Bestandteilen. Die Trägerflüssigkeit des Blutplasmas ist Wasser, welches durch die gelösten Bestandteile einen pH-Wert von 7,4 (arteriell) aufweist, wobei das venöse Blut je nach Stoffwechsellaktivität unterschiedlich stark saurer ist [88]. Neben Natrium, Kalzium und Magnesium-Ionen sind im Blut weitere Stoffe wie Proteine, Kohlenhydrate sowie die Atemgase (O₂ und CO₂) gelöst.

Blutplasma

²MEPHISTOPHELES in GOETHE, *Faust, der Tragödie Erster Teil*, Kapitel 7.

Blutzellen Die Blutzellen, welche mit dem System gezielt filtriert werden sollen, unterteilen sich in Erythrozyten, Leukozyten und Thrombozyten. Der Volumenanteil der Blutzellen im gesamten Blut wird als Hämatokrit bezeichnet und liegt bei Frauen im Bereich 0,37 – 0,47 und bei Männern im Bereich 0,40 – 0,54 [88].

Hämatokrit

Leukozyten

Unter 1 Prozent des Blutzellenvolumens besteht aus Leukozyten, welche amöboid beweglich sind und ihre Form ändern können. In dieser Gruppe sind sehr unterschiedliche Zelltypen zusammengefasst, welche Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ bis $20\ \mu\text{m}$ aufweisen. Sie sind maßgeblich für die Immunreaktion des Körpers verantwortlich. Je nach Tageszeit und Aktivität des Organismus ändert sich die Anzahl der Leukozyten im Blut, im Mittel liegt sie bei $7 \cdot 10^9$ Teilchen pro Liter Blut.

Thrombozyten

Im Blut sind außerdem Thrombozyten (Blutplättchen) enthalten, welche der Blutstillung dienen. Sie sind flach, unregelmäßig rund, kernlos und haben einen Längsdurchmesser von $1\ \mu\text{m}$ bis $4\ \mu\text{m}$ sowie eine Dicke von $0,5\ \mu\text{m}$ bis $0,75\ \mu\text{m}$. Im Mittel sind $150 \cdot 10^9$ bis $400 \cdot 10^9$ Blutplättchen in einem Liter Blut enthalten, ob ihres geringen Einzelvolumens ist ihr Volumenanteil sehr klein ($\ll 1\%$).

Erythrozyten

Die restlichen etwa 99 Prozent des Blutvolumens bestehen aus Erythrozyten, welche aufgrund des darin enthaltenen Farbstoffs Hämoglobin als rote Blutkörperchen bezeichnet werden. Dabei handelt es sich um kernlose bikonkave Scheibchen (Abbildung 3.2) mit einem mittleren Durchmesser von $7,5\ \mu\text{m}$ und der größten Dicke von $2\ \mu\text{m}$ [88]. Pro Liter Blut haben Frauen durchschnittlich $4,8 \cdot 10^{12}$ und Männer $5,3 \cdot 10^{12}$ Erythrozyten.

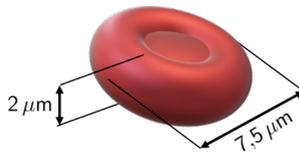


Abbildung 3.2: Rotes Blutkörperchen mit mittleren Abmaßen.

Aufgrund der darin enthaltenen Partikel weist Blut nicht-NEWTONsche Eigenschaften auf. Abhängig vom Hämatokrit beträgt die Viskosität $3\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ bis $4\ \text{mPa}\cdot\text{s}$. Bei niedrigen Schubspannungen nimmt die Viskosität aufgrund von reversibler Aggregation der Blutzellen zu (strukturviskoses Verhalten). Dieses Verhalten wird dadurch verstärkt, dass die Blutzellen selbst durch Doppellipidschichten begrenzt werden, welche fluidisches Verhalten und damit eine große Deformierbarkeit aufweisen. Dies führt zu einer Anpassung der Form und damit zur Verringerung des Strömungswiderstandes. Zusätzlich treten weitere Strömungseffekte auf, wie die axiale Bewegung der Teilchen in einer Rohrströmung vom Randgebiet hoher Schubspannungen in die mittlere Strömung (FAHRAEUS-LINDQVIST-Effekt). Diese Effekte müssen in zukünftigen Arbeiten sowohl für die Strömung innerhalb des mikrofluidischen Systems, als auch in der Filtration beachtet werden.

nicht-NEWTONsche
Eigenschaften

strukturviskoses
Verhalten

FAHRAEUS-LINDQVIST-
Effekt

Da die Nutzung von Blut im experimentellen Kontext mit hohen ethischen Auflagen verbunden ist, bietet sich die Nutzung von Ersatzflüssigkeiten an. Die darin anstelle von Blutzellen enthaltenen synthetischen Partikel lassen sich gezielt herstellen und imitieren das mechanische und fluidische Verhalten dieser Zel-

Ersatzflüssigkeit

len [46]. Ein derartiges Partikelsystem mit gezielt einstellbaren Partikeleigenschaften kann als erster Ansatzpunkt zur experimentellen Untersuchung des schaltbaren Membransystems eingesetzt werden. Als Ersatzsysteme eignen sich ebenfalls mikrofluidische Mehrphasenströmungen mit Droplets [87, 140].

3.1.4 Partikelgrößenverteilungen

Die Größenverteilung von Partikeln in einem Partikelkollektiv lässt sich mit dem zugehörigen Mengenanteil über der Partikelgröße d_{Partikel} darstellen. Dabei stellt d_{Partikel} ein äquivalentes Größenmaß für ein allgemeines, nicht sphärisches Partikel dar [150]. Gerade für die vorliegenden Blutzellen ist die Bestimmung eines äquivalenten Durchmessers aufgrund ihrer Blättchenform eine relevante Fragestellung [127].

Partikelklasse

In der Verfahrenstechnik ist es üblich, Partikelgrößen als Intervall gemäß der Korn- oder Partikelklasse \bar{d}_i mit der Breite $\Delta d_i = d_i - d_{i-1}$ zu klassifizieren. Kennzeichnend für eine Partikelklasse ist in der Verfahrenstechnik das arithmetische Mittel der Teilchengrößen $\bar{d}_i = \frac{d_i + d_{i-1}}{2}$.

Price-Jones-Kurve

In der Humanmedizin bezeichnet man die Größenverteilung der Erythrozyten im Blut als PRICE-JONES-Kurve. Dabei wird im Gegensatz zur Mittelung der Verfahrenstechnik aufgerundet, Partikel einer Klasse werden also dem Endwert $\bar{d}_i = d_{i+1}$ zugeordnet. Bei der manuellen Zählmethode zur Bestimmung der PRICE-JONES-Kurve werden die Klassen im Abstand von $0,5 \mu\text{m}$ eingeteilt [105, 127]. Es ergibt sich eine Kurve ähnlich einer GAUSSschen Verteilung, siehe Abbildung 3.3.

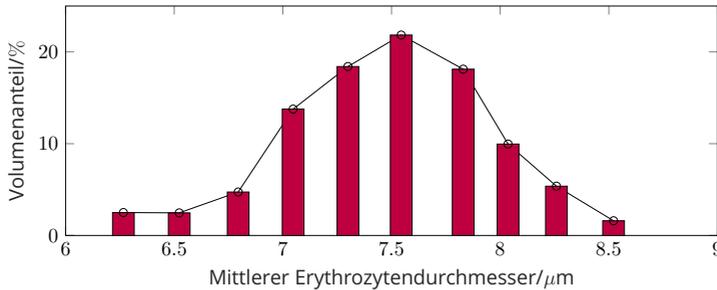


Abbildung 3.3: PRICE-JONES-Kurve des prozentualen Anteils der Erythrozyten über der Partikelgrößenklasse (mittlerer Durchmesser der Plättchenform). Normalfall gemäß REIMANN et al. [127].

Relevante Daten, die sich aus der Größenverteilung von Blutzellen ableiten lassen, sind unter anderem das mittlere Erythrozyteneinzelvolumen, die Erythrozytenverteilungsbreite oder die statistischen Momente der Verteilung (Varianz, Schiefe, Wölbung). Diese Daten werden im Rahmen eines Blutbilds (*CBC: complete blood count*) von Ärzten ausgewertet und geben Aussagen über den Gesundheitszustand eines Patienten. Weicht zum Beispiel die Breite der Verteilung des mittleren Durchmessers stark von der Verteilung des größten und kleinsten Erythrozytendurchmessers ab, kann dies ein Hinweis auf das Vorliegen einer Anämie sein [127].

Blutbild

3.2 Transportarten

Partikel innerhalb von Mehrphasenströmungen sind verschiedenen Transportmechanismen unterworfen. Neben der Mitführung der Zellen im Blut sind diese Mechanismen auch für die im nächsten Abschnitt beschriebenen Selektivitätsarten relevant. An dieser Stelle soll daher näher auf diese Mechanismen eingegangen werden, die mathematische Beschreibung im Rahmen der Kontinuumstheorie folgt in Abschnitt 4.1.3.

3.2.1 Konvektion, Diffusion und Migration

Die grundlegenden Arten des Transports von Teilchen in Mehrphasenströmungen sind Konvektion, Diffusion und Migration. Sie basieren auf der Interaktion der Teilchen mit dem Trägerfluid, untereinander und mit äußeren Feldern. Die auf die Partikel wirkenden Kräfte lassen sich aufteilen [150] in

Kraftwirkungen

- Massenkräfte,
- Oberflächenkräfte,
- *Diffusionskräfte*,
- elektrische und magnetische Feldkräfte.

resultierende Flüsse

Die aus diesen Kräften resultierenden Flüsse auf Kontinuumsebene können superponiert werden, es ergibt sich für die Teilchen ein Gesamtfluss J_i von

$$J_i = J_i^{\text{konvektiv}} + J_i^{\text{diffusiv}} + J_i^{\text{migrativ}}. \quad (3.2)$$

Unter Konvektion versteht man das Mitführen (Kotransport) von Teilchen in einer Strömung. Neben druckgetriebenen Strömungen können auch Dichteunterschiede aufgrund von thermischen oder Konzentrationsgradienten zu Konvektion führen, so zum Beispiel bei der thermohalinen Konvektion. Es ergibt sich ein konvektiver Fluss $J^{\text{konvektiv}}$.

Konvektion

Bei der Diffusion werden zwei Arten unterschieden: Neben der an dieser Stelle vorliegenden FICKSchen (Bulk-) Diffusion ist die KNUDSEN-Diffusion von grundlegend anderer Art und daher abzugrenzen. KNUDSEN-Diffusion tritt immer dann auf, wenn die mittlere freie Weglänge, die Molekülen zur Verfügung steht, sehr viel größer ist als die charakteristischen Abmessungen des Systems. Daraus folgt, dass die Interaktion der Moleküle mit den Wänden gegenüber der Teilchen-Interaktion dominiert. Die zugehörige Ähnlichkeitskennzahl ist die KNUDSEN-Zahl

Diffusion

KNUDSEN-Diffusion

$$K_n = \frac{\text{mittlere freie Weglänge}(T)}{\text{charakteristische Abmessungen}}. \quad (3.3)$$

Ist $K_n \gg 1$ so liegt KNUDSEN-Diffusion vor. Diese Diffusionsart kann besonders bei sehr geringen Abmessungen in Membranporen oder porösen Medien auftreten. Die Unterscheidung von Membranprozessen, wie sie in Abschnitt 3.4 beschrieben werden, ist auch von der vorherrschenden Diffusionsart abhängig. Im Kontext des untersuchten Membransystems spielt sie die Rolle der unteren Begrenzung der Systemmaße, bevor ein mit klassischer Diffusion formuliertes Modell seine Gültigkeit verliert.

Ficksche-Diffusion

Ficksche Diffusion wird auch als Bulk-Diffusion bezeichnet. Sie beschreibt den Mechanismus der Anordnung von Teilchen aufgrund von thermischer Bewegung, sodass im Rahmen thermischer Fluktuationen das chemische Potential an jedem Ort ausgeglichen ist. Es ergibt sich ein diffusiver Fluss J_i^{diffusiv} .

Migration

Eine Migration von Teilchen aufgrund eines elektrischen Potentialgradienten liegt nur bei geladenen Teilchen vor. Dieses Phänomen basiert darauf, dass geladene Teilchen einer Spezies über die Raumladungsdichte selbst ein elektrisches Feld ausbilden, welches zu abstoßenden Kräften aufeinander führt. Somit sorgt eine hohe Konzentration für die zunehmende Bestrebung der Teilchen, den Abstand zueinander zu vergrößern. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Potentialgradienten kann über diesen Effekt ein migrativer Fluss J_i^{migrativ} erzeugt und damit die Ionenverteilung beeinflusst werden. Verallgemeinert lassen sich auch magnetische Wechselwirkungen (Drift) als Migration auffassen.

Sonderformen des Transports Neben den grundlegenden Formen des Transports treten Mischformen auf, von denen die im Folgenden dargestellten Effekte im Kontext dieser Arbeit relevant sind.

Osmose

Osmose ist eine Sonderform der Bulk-Diffusion in Kombination mit Wassertransport, bei der ein elektrochemisches Potential über eine semi-permeable Membran vorliegt. Bei einem System dieser Transportart wird beobachtet, dass – zum Ausgleich der chemischen Potentiale auf beiden Seiten der Membran – ein Wassertransport stattfindet. Das Phänomen der Elektrophorese tritt bei geladenen Spezies in der Nähe geladener

Elektrophorese

Wände auf. Es handelt sich dabei um einen Sonderfall der Migration von Ionen im elektrischen Feld, wenn durch die Wirkung der Wandladung lokal keine Elektroneutralität vorherrscht.

An freien Oberflächen in Rohren mit sehr geringen Abmessungen tritt der Kapillareffekt auf, welcher aufgrund der Oberflächenspannung an der Grenzfläche zu Flüssigkeiten führen kann. Dieser Effekt ist für das Befeuchten (*wetting*) von trockenen Membranen oder das initiale Quellen von Hydrogelen verantwortlich. Durch entsprechend hydrophob gestaltete Oberflächen in Membranporen lässt sich dieser Effekt vollständig unterdrücken. Ein Wasser-Transport durch die Membran ist dann nicht mehr möglich [157]. Da es sich dabei jedoch um keinen Selektivitätseffekt, sondern um eine Ventilfunktion handelt, wird dieser Effekt im Folgenden nicht näher behandelt.

Kapillareffekt

3.3 Arten der Selektivität

Es lassen sich grundsätzlich vier Arten der Interaktion zwischen Teilchen und Membran-Strukturen identifizieren, welche zu Selektivität führen [39, 52]. Die technische Realisierung von Selektivität ist biologisch inspiriert: In Zellmembranen befinden sich spezielle Proteinstrukturen – Kanalproteine und Porine – welche die Aufgabe der Steuerung des Transports in die Zelle hinein und aus der Zelle heraus regeln. Kanalstrukturen dieser Art können technisch nutzbar gemacht werden, indem sie in Systemen eingesetzt werden [137]. Damit die Proteine nicht denaturieren und damit ihre Funktion verlieren, müssen Membranen auf Basis von Doppellipidschichten verwendet werden [114]. Die

folgende Unterteilung der Interaktionen zwischen Partikeln und Membranen innerhalb von Poren stützt sich auf die Arbeiten von VLASSIOUK [158] und DAIGUJI [39].

3.3.1 Größenausschluss

Die vom Wirkmechanismus her einfachste Art der Selektion ist der Größenausschluss (*size-exclusion*): Ein starrer Partikel der Größe d^{Partikel} kann aufgrund sterischer Wechselwirkung nicht durch eine starre Pore etwa gleichen oder kleineren Durchmessers treten. Aufgrund der Anlagerung von Wassermolekülen (Hydrathülle) ist bei geladenen Teilchen statt dem Partikelradius der hydrodynamische Radius für den Größenausschluss maßgeblich [39].

Beim daraus abgeleiteten Prozess der Filtration muss zwischen Tiefen- und Oberflächenfiltration unterschieden werden, siehe Abbildung 3.4.



Abbildung 3.4: Ausschluss aufgrund der Partikelgröße bei Tiefen- und Oberflächenfiltration.

Oberflächenfiltration Von Oberflächenfiltration ist die Rede, wenn Partikel an der Membran nicht schnell genug durch Permeation abgeführt werden können und sich dadurch eine Par-

tikelschicht, der sogenannte Filterkuchen, bildet [146, 162]. Diesem Effekt kann durch Reinigung/Spülen des Filters oder Einsatz der Querstromfiltration entgegen gewirkt werden [150]. Der Filterkuchen selbst ist ein poröses Medium und kann, je nach Aufbau, den Membranprozess dominieren. Dann spielt die eigentliche Filtrationsmembran und die Gestaltung der Poren keine Rolle mehr.

Tiefenfiltration Bei der Tiefenfiltration wird der Bildung eines Filterkuchens entgegengewirkt, damit ein poren dominierter Filtrationsmechanismus wirken kann. Das Gesamtverhalten der Membran wird dann durch die Interaktion der Teilchen innerhalb der Poren dominiert. Dies beinhaltet auch Filtrationsverfahren, die auf porösen Membranen basieren, innerhalb derer die Abscheidung der Partikel aufgrund von Absorption im Inneren der Porengänge (innere Oberfläche) geschieht.

Zur Gewährleistung von Tiefenfiltration muss die zu analysierende Lösung entsprechend verdünnt sein und eine ausreichende Porenzahl in der Membran vorliegen. Dies kann durch eine große Membranfläche oder eine hohe Integrationsdichte von Poren realisiert werden, siehe Abschnitt 5.3.

Neue Fertigungsverfahren ermöglichen die gezielte Herstellung von Membranporen einer bestimmten Form. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Filtration durch Membranen mit maßgeschneiderten schaltbaren Poren, siehe Abschnitt 2.4. Damit diese speziellen Poren ihren Einfluss ausüben können, muss jederzeit Tiefenfiltration gewährleistet sein. Trifft dies zu, können theoretische Überlegungen und mikrofluidische Modellie-

Porengeometrie

zung von Partikeln und Strömung vorgenommen werden, siehe Abbildung 3.5.

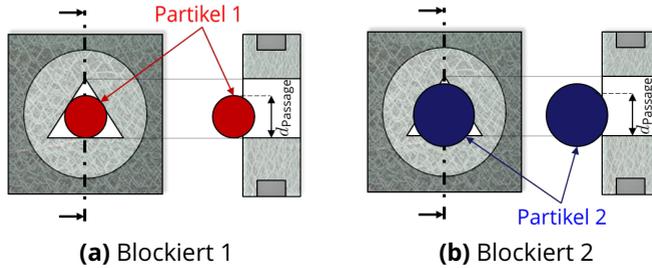


Abbildung 3.5: Unterschiedlich große Partikel führen zur Blockade einer Pore, dabei können unterschiedlich große Partikel zu ähnlichem Bypassverhalten führen. Partikel mit dem Durchmesser $d < d_{\text{passage}}$ können die Pore passieren.

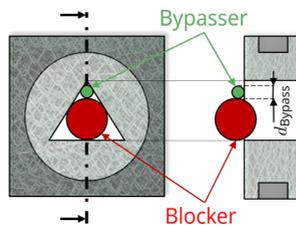


Abbildung 3.6: Im Fall der Blockade durch ein Partikel mit $d \geq d_{\text{Blocker}}$ ist der Bypass, also das Vorbeiströmen von Partikeln mit dem Durchmesser $d < d_{\text{Bypasser}}$ und von Fluid, weiterhin möglich.

An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die Annahmen zur Oberflächen- und Tiefenfiltration mechanistisch davon ausgehen, dass starre Partikel und eine starre Membran interagieren. Das schlussendliche Ziel dieser Untersuchungen konzentriert sich jedoch auf die Untersuchung von Blutzellen, welche aufgrund ihrer Doppellipidschicht in gewissen Maßen flexibel sind, siehe Abschnitt 3.1.3. Die mechanische Änderung der Zellform aufgrund von Interaktionen soll der Fokus zukünftiger Arbeiten sein, siehe Abschnitt 6.

Besonderheiten
von Blut

3.3.2 Elektrostatischer Ausschluss

Bei der Selektivität von Ionen in Elektrolyten mithilfe des elektrostatischen Ausschlusses (*electro-static exclusion*) ist die Interaktion mit der Membran bzw. den Membranporen elektrischer Natur. Bei der DONNAN-Exklusion entsteht aufgrund von Oberflächenladungen eine Trennung der durchströmenden Elektrolytlösung in Gegenionen zur Oberflächenladung nahe der Oberfläche und in freie Ladungen im Inneren [24, 98], siehe Abbildung 3.7. Dieser Effekt ist für die Elektrophorese (Abschnitt 3.2) verantwortlich.

DONNAN-Exklusion

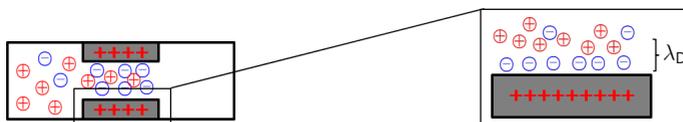


Abbildung 3.7: Elektrostatischer Ausschluss von geladenen Partikeln aufgrund von Lokalisierung der Ladungsträger im Abstand λ_D der Wand.

ζ -Potential

Das Maß der Oberflächenladung ist das ζ -Potential (auch COULOMB-Potential), welches für Filtrationssysteme experimentell bestimmt werden kann [42]. Durch gleichzeitige Diffusion bildet sich eine exponentiell abnehmende Grenzschicht aus, welche durch die Abschirmlänge λ_D (Gleichung (3.1)) charakterisiert wird. In Poren, deren Radius kleiner ist als die DEBYE-Abschirmlänge der Paarung aus Elektrolyt und geladener Porenoberfläche, kann elektrostatischer Ausschluss auftreten. Wird die über die Membran angelegte Druckdifferenz erhöht, kommt es zum Durchbruch und es kann wieder Fluss stattfinden [39].

Die Selektivität im vorliegenden Fall betrifft in Elektrolyten somit alle geladenen Spezies, deren individuelle DEBYE-Länge durch den Porenradius der Membran unterschritten wird. Der Effekt eignet sich damit zur Entfernung von Salzen aus Wasser, um dieses trinkbar zu machen, siehe Abschnitt 3.4. Die Steuerbarkeit des elektrostatischen Ausschlusses ist in Abschnitt 3.5.3 dargestellt.

3.3.3 Magnetischer Ausschluss

Der Effekt des magnetischen Ausschlusses basiert darauf, dass im inhomogenen Magnetfeld Kraftwirkungen auf magnetisierbare Partikel (Drift) ausgeübt werden, siehe Abbildung 3.8. Die Stärke der Kraftwirkung bestimmt sich aus der Größe des magnetischen Feldes sowie des Feldgradienten.

Zur Rückhaltung von magnetisierbaren Partikeln bei verfahrenstechnisch relevanten Strömungsgeschwindigkeiten werden sehr hohe magnetische Feldstärken und Feldgradienten benötigt. Der

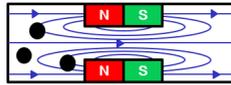


Abbildung 3.8: Exklusion aufgrund der Kraftwirkung im inhomogenen magnetischen Feld.

Effekt wird daher im Allgemeinen nicht auf der Basis von Membranporen, sondern zum gezielten Halten von Partikeln in einer Strömung durch äußere Aufbauten (zum Beispiel HELMHOLTZ-Spulen), verwendet [41, 119, 120, 131].

3.4 Filtration und Membranprozesse

Mit den in diesem Kapitel gelegten Grundlagen lassen sich zusammenfassend Membranprozesse beschreiben. Diese werden verfahrenstechnisch oder in der Analytik eingesetzt, um Medien voneinander zu trennen. Dabei ist relevant, welche Medien transportiert werden (Abschnitt 3.1), welche Transportarten vorherrschen (Abschnitt 3.2) und welche Art der Selektivität die Membran ermöglicht (Abschnitt 3.3). Neben der klassischen Filtration lassen sich andere Arten von Membranprozessen für Partikelsysteme der jeweiligen Größenordnung finden, siehe Abbildung 3.9.

Die Unterscheidung in Verfahrenstechnische und analytische Partikelströmungen ist an dieser Stelle von großer Bedeutung, da davon abhängt, ob Oberflächen- oder Tiefenfiltration vorherrscht, siehe Abschnitt 3.3.1. In der Analytik werden geringe Partikelkonzentrationen angestrebt, die Trennungssysteme sind für eine einmalige oder seltene Verwendung ausgelegt [155]. Im Ge-

Analytik

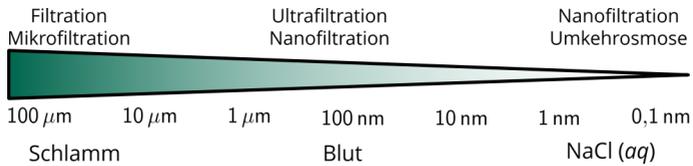


Abbildung 3.9: Verschiedene Partikelgrößen und zugehörige Membranprozesse.

Verfahrenstechnik

gensatz dazu sind für verfahrenstechnische Systeme hohe Partikelkonzentrationen relevant, was meist zu Oberflächenfiltration mit Filterkuchenbildung führt [150]. Es werden lange Standzeiten der Trennungssysteme angestrebt, sodass auch eine Reinigung der Trennungssysteme ermöglicht werden muss. Zu diesem Zweck werden Verfahren mit komplexen Strömungszuständen wie die Querstromfiltration – bei welcher der Filterkuchen durch eine quer zur Membran verlaufende Strömung abgetragen wird – eingesetzt. Spezielle Aufbauten wie „Polizei-Filter“ ermöglichen außerdem den sicheren Einsatz in größeren Systemen, indem ein derartiger Filter nachgeschaltet wird und bei Versagen des eigentlichen Trennsystems die Verunreinigung des gesamten Systems verhindert.

Querstromfiltration

Polizei-Filter

In der Verfahrenstechnik ist eine Vielzahl von Verfahren bekannt, die bei verschiedenen Partikelgrößen und -beladungen (Abschnitt 3.1) angewendet werden können. Diese sollen an dieser Stelle nur kurz angerissen werden.

Als Trennungsprozesse für echte (molekular-disperse) Lösungen, bei denen die physikalisch gelösten Teilchen aufgrund von hydrophilen Interaktionen stabil gehalten werden, kommen als Trennungsprozesse die Umkehrosmose [57] und die Nanofiltration

Umkehrosmose
Nanofiltration

[111] zum Einsatz. Die Prozesse spielen insbesondere bei der Umwandlung von Meerwasser in trinkbares Wasser eine Rolle [136]. Die Überwindung des osmotischen Drucks bedingt dabei vergleichsweise hohe Verfahrensdrücke im Vergleich zu anderen Partikelsystemen.

Kolloidale Lösungen, welche aus im Dispersionsmedium feinverteilten Teilchen oder Tröpfchen im Nano- bis Mikrometerbereich bestehen, können durch Verfahren wie Nanofiltration und Ultrafiltration separiert werden [61].

Ultrafiltration

Heterogene Stoffgemische (Suspensionen), lassen sich durch Mikrofiltration und konventionelle Filtration trennen. Dabei wird das Trennsystem im Allgemeinen nicht mehr als Membran, sondern als Filter bezeichnet [12].

Mikrofiltration
konventionelle Filtration

Das Verfahren der Membrandestillation (Pervaporation) kann in weiten Bereichen der Partikelgrößen eingesetzt werden. Es basiert auf der Durchlässigkeit einer Membran für ein dampfförmiges Lösungsmittel bei einem Gradienten im Dampfdruck über die Membran [145, 168]. Da nur das Trägerfluid verdampft, sind dabei theoretisch Rückweisungsrate der gelösten Stoffe von 100 % möglich.

Pervaporation

3.5 Arten der Beeinflussung der Selektivität

Die in Abschnitt 3.3 beschriebenen künstlich erzeugten Selektivitätsarten können schaltbar realisiert werden, siehe Abbildung 3.10.

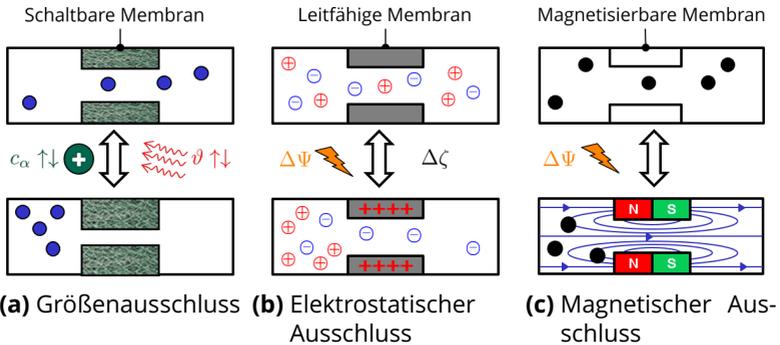


Abbildung 3.10: Unterschiedliche Ausschlussarten und deren Schaltbarkeit.

Dabei soll an dieser Stelle auf die Schaltbarkeit der Selektivität eingegangen werden, welche zur Manipulation der Permeation führt. Wird stattdessen die gesamte Durchlässigkeit eines fluidischen Bauteils geschaltet, so bezeichnet man dies als Ventil. Konventionelle Mikroventile sind meist Blenden/Diaphragmen oder Membranen, welche zum Verschließen eines Kanals bewegt werden. Die Steuerung kann piezoelektrisch, elektrostatisch, elektromagnetisch, thermopneumatisch oder durch Formgedächtnislegierungen realisiert werden [128]. Neue Entwicklungen beinhalten die Realisierung des Schließens mithilfe von gelbasierten Mikroventilen [58, 76]. Durch die Porositätsänderung von Materialien (zum Beispiel Hydrogel-Membranen) kann eben-

Mikroventil

falls eine Ventil-Funktion realisiert werden [158]. Sind diese chemisch oder elektrisch schaltbar, werden sie auch als fluidische Dioden bezeichnet.

fluidische Dioden

3.5.1 Natürliche Schaltbarkeit

Zur technischen Realisierung der schaltbaren Selektivität können Konzepte der Biologie herangezogen werden [137]. Die Strukturen der Selektivität ebenso wie der Schaltbarkeit in biologischen Membranen sind Ionenkanäle. Diese können je nach Zelltyp und -funktion unterschiedlich schaltbar sein, siehe Abbildung 3.11.

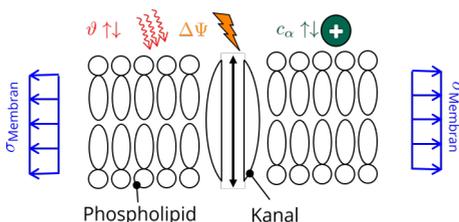


Abbildung 3.11: Biologische Membran und Gating-Mechanismen.

So verfügen zum Beispiel Nervenzellen (Neuronen) über spannung-schaltbare Kanäle (*voltage-gated*) [50, 78, 79]. Andere Kanalproteine können chemisch stimulierbar sein, zum Beispiel durch Adenosin triphosphat oder Messenger-Proteine [114]. Spezielle Haar-Zellen wie in der Cochlea besitzen mechano-sensitive Kanäle [33]. Ionenkanäle in Zellen zur Thermovision in Säugetieren sind temperatursensitiv [160].

Die Durchlässigkeit von Ionenkanälen basiert dabei auf Ände-

rungen der Konformation der Kanalproteine. Bei diesen Transportstrukturen handelt es sich um Makromoleküle, die zur Minimierung des Gesamtpotentials bestimmte Faltungszustände (Konformationen) einnehmen. Durch den Empfang von Botenstoffen oder die Einwirkung äußerer Stimuli ändert sich dieser Zustand und der Kanal öffnet bzw. schließt sich. Es liegt daher nahe, das durch verschiedene Stimuli hervorgerufene Quellungsverhalten (Abschnitt 1.3.2) von Hydrogelen in Analogie zu diesen Prinzipien zu nutzen. Dabei bieten diese noch den zusätzlichen Vorteil der Multisensitivität, welche in der Natur aufgrund der hohen Spezialisierung von Proteinen meist nicht gegeben ist, für technische Anwendungen jedoch von Vorteil sein kann.

3.5.2 Künstlich schaltbarer Größenausschluss

Der Größenausschluss kann auf einfache Art und Weise manipuliert werden, indem die Größe der Poren geändert wird, siehe Abbildung 3.10a. Dabei ist unbedingt zu beachten, dass analytische Strömungen vorherrschen, d. h. es darf keine Deckschicht vorhanden sein, die das Separationsverhalten dominiert, siehe Abschnitt 3.3.1. Verschiedene Gruppen beschäftigen sich mit Größenseparation auf Basis des Größenausschlusses in polymeren Membranen [2, 41, 61, 86, 123].

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit beschäftigen sich mit diesem Ansatz. Das Membransystem mit schaltbarem Größenausschluss wurde in Abschnitt 2.4 vorgestellt und in Kapitel 5 mit den in den Grundlagen beschriebenen Methoden analysiert und optimiert.

3.5.3 Künstlich schaltbarer elektrostatischer Ausschuss

Elektrostatischer Ausschuss kann durch das Aufbringen von Oberflächenladungen geschaltet werden. Dazu muss die Membran selbst leitfähig oder anderweitig aufladbar sein, siehe Abschnitt 3.3.2. Oberflächenladungen können auch als Seitengruppen von Polymeren durch Lichteinfluss schaltbar sein [157]. In der Literatur werden elektrisch schaltbare nanofluidische Kanäle, die auf der Schaltbarkeit des ζ -Potentials basieren, als nanofluidische Dioden bezeichnet [40].

3.5.4 Künstlich schaltbarer magnetischer Ausschuss

Für die Schaltbarkeit des magnetischen Ausschusses (Abschnitt 3.3.3) auf Membranbasis ist noch keine technische Realisierung bekannt. Durch den Einsatz von lokalen Spulen, welche bei Stromfluss inhomogene Magnetfelder im Poreneingangsbereich aufbauen, könnten entsprechende Felder erzeugt werden. Der zum Aufbau eines ausreichend großen Felds benötigte hohe Stromfluss und die daraus folgende JOULEsche Erwärmung machen dies jedoch mit aktuellen Materialien unmöglich. Stattdessen können von außen mithilfe von HELMHOLTZ-Spulen aufgebrachte Magnetfelder in Kombination mit einer weichmagnetischen Filtrationsstruktur (zum Beispiel Stahlwolle) verwendet werden.

3.6 Membranprozesse der schaltbaren Permeabilität

Das vorliegende schaltbare Membransystem soll die Aufgabe der Messung des Zellgrößenprofils in einer Blutprobe erfüllen. Dies kann auf unterschiedliche Art und Weise erfüllt werden, siehe Abbildung 3.12.

statische Filtration

Dabei werden an dieser Stelle Prozesse als statische Filtration bezeichnet, wenn der zeitliche Verlauf der zunehmenden Blockade der Poren durch Partikel im Messprinzip keine Rolle spielt. Zwischen jeder Aufnahme eines Messwerts wird in diesen Fällen ein neues Gleichgewicht im Öffnungszustand der Poren und in der Verlagerung der Partikel innerhalb des mikrofluidischen Systems abgewartet. Im Gegensatz dazu basiert bei zeitabhängiger Filtration das Messprinzip auf der Ausnutzung eben dieser zeitabhängigen Effekte.

zeitabhängige Filtration

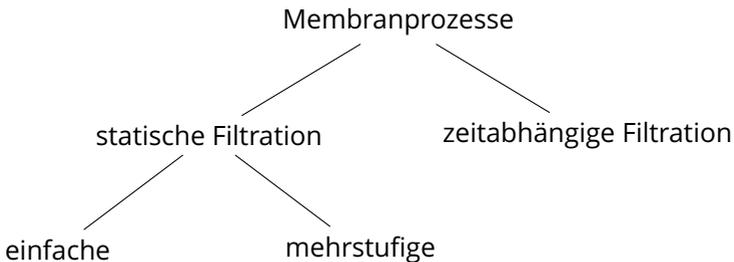


Abbildung 3.12: Übersicht der möglichen schaltbaren Membranprozesse, mit denen die Aufgabe der Erstellung eines Zellgrößenprofils realisiert werden kann.

3.6.1 Einfache Filtration

Das beschriebene Membransystem kann in einem mikrofluidischen Aufbau verwendet werden, um Partikel einer bestimmten einstellbaren Größe aus dem Fluid zu filtern. Aus der Bestimmung der Anzahl der blockierten Poren ergibt sich dann die Anzahl an blockierenden Partikeln des Blockadedurchmessers oder größer (vgl. Abbildung 3.5a). Bei der einfachen Filtration werden dabei die Poren schrittweise geöffnet, wie in Abbildung 3.13 am Beispiel von zwei Partikeln dargestellt.

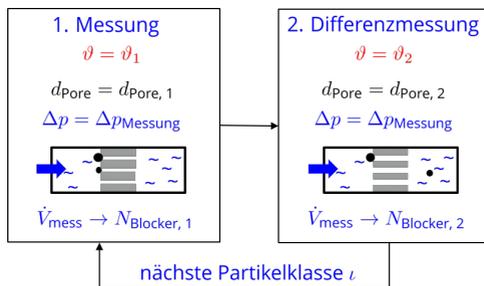


Abbildung 3.13: Darstellung des einfachen Filtrationsprozesses zum Erhalt der Partikelzahl in Partikelklasse $\iota = 2$. Die Benennung und Eintragung im Größenprofil für diese Klasse ist $d_\iota = d_{\text{Pore}, 2}$. Für den nächsten Öffnungsschritt geschieht die Differenzmessung zwischen ϑ_2 und ϑ_3 .

Der Prozess zur Bestimmung eines Partikelgrößenprofils gemäß Abschnitt 3.1.4 könnte dabei zum Beispiel wie folgt aussehen:

0. Vor Beginn der Messungen werden die Membranporen mithilfe des Schaltbarkeitsprinzips des Größenausschlusses – hier Temperatur $\vartheta = \vartheta_1$ (Abschnitt 3.5.2) – auf den kleinsten erwartbaren Durchmesser $d_{\text{Pore}, 1}$ von Partikeln in der Blutprobe eingestellt.
1. Ein konstanter Druckunterschied zur Messung $\Delta p = \Delta p_{\text{Messung}}$ wird im mikrofluidischen System über die Membran angelegt. Es ergibt sich eine Strömung mit mitgeführten Partikeln, welche zur Blockade durch alle Partikel mit dem Durchmesser $d_{\text{Partikel}} \geq d_{\text{Pore}, 1}$ führt. Der fluidische Widerstand der jeweils blockierten Poren nimmt zu. Aus der sich ergebenden charakteristischen Änderung des Volumenflusses kann die Anzahl der blockierten Poren $N_{\text{Blocker}, 1}$ bestimmt werden.
2. Der Durchmesser $d_{\text{Pore}, 2}$ wird mit Änderung der Temperatur zu ϑ_2 angefahren. Durch die Zunahme der Porengröße wird Partikeln mit $d_{\text{Partikel}} < d_{\text{Pore}, 2}$ der Durchtritt ermöglicht. Aus dem sich einstellenden Volumenfluss kann wiederum die Anzahl der blockierten Poren $N_{\text{Blocker}, 2}$ bestimmt werden. Die Differenz zwischen diesen Anzahlen an blockierten Poren $N = N_{\text{Blocker}, 2} - N_{\text{Blocker}, 1}$ bestimmt die Menge der in der aktuellen Partikelklasse befindlichen Partikel. Zum Erhalt der PRICE-JONES-Kurve wird diese Klasse gemäß dem größeren Durchmesser $d_{\text{Pore}, 1}$ benannt und in das Diagramm eingetragen.
- n. Der Prozess kann nun mit der gewählten Partikelklassengröße als jeweilige Durchmesseränderung fortgeführt werden, bis in der Membran keine blockierenden Partikel mehr vorhanden sind.

Ein solcher Membranprozess ermöglicht die Bestimmung des Partikelgrößenprofils bei genauer Messung des aus dem angelegten Druck entstehenden Durchflusses. Ein flussgesteuerter Betrieb ist nicht geeignet, da die Blockade zur Zunahme des Druckes über der Membran führt und daraus die Zerstörung der Membran resultieren kann.

3.6.2 Mehrstufige Filtration

Im Gegensatz zur einfachen Filtration werden bei dieser Art der Prozessführung zwei in Reihe geschaltete Membranen benötigt. Dabei übernimmt die erste Membran die Aufgabe der Vorfiltration und die zweite Membran die Aufgabe der eigentlichen Messung.

Der Ablauf zum Erhalt der Anzahl an Partikeln in der Partikelgrößenklasse gestaltet sich wie folgt:

0. Zu Beginn des Filtrationsprozesses werden die beiden Membranen mit unterschiedlichen Temperaturen beaufschlagt, wobei in der Vorfiltrationsmembran ein größerer Permeationsdurchmesser $d_{\text{Pore}}^{\text{Vor}} > d_{\text{Pore}}^{\text{Mess}}$ als in der Messmembran eingestellt wird.
1. Nach Einstellen des konstanten Volumenflusses zur Messung \dot{V}^{Messung} können Partikel mit kleinerem Durchmesser direkt die Vormembran permeieren und werden in der Messmembran zurückgehalten, wo sie zu einem charakteristischen Druckabfall $\Delta p_{\text{char}}^{\text{Mess}}$ führen. Hieraus kann direkt die Anzahl der Partikel in der Größenklasse $d_{\text{Partikel}}^{\text{Vor}} > d_{\text{Partikel}}^{\text{Mess}}$ bestimmt werden.

2. Im nächsten Schritt wird die Messmembran auf denselben Öffnungsgrad wie die Vormembran gebracht, wodurch die gemessenen Partikel ausgespült werden.
- n. Die Schritte Messung und Reinigung können wiederholt werden, bis das gesamte Partikelgrößenprofil erstellt wurde.

Der Prozess ist in Abbildung 3.14 dargestellt.

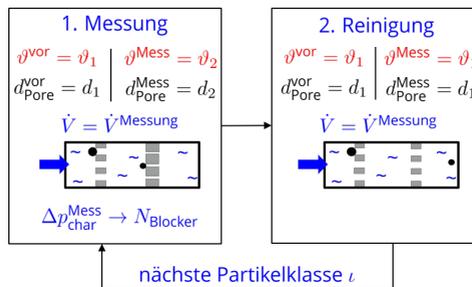


Abbildung 3.14: Darstellung des mehrstufigen Filtrationsprozesses zum Erhalt der Partikelzahl in Partikelklasse n .

Im Gegensatz zum einstufigen Prozess kann auch eine geringere Porenzahl zur Realisierung dieses Prozesses ausreichend sein, insofern der Bypass an Partikeln möglich ist.

Die dargestellten statischen Filtrationsprozesse haben die zentrale Anforderung, dass eine ausreichend große Anzahl von Poren vorhanden ist, um jederzeit Tiefenfiltration zu ermöglichen. Außerdem ist eine sehr genaue Messung des Flusses bzw. des Druckabfalles über die Membran ausschlaggebend für eine genaue Bestimmung des Zellgrößenprofils.

3.6.3 Zeitabhängige Filtration

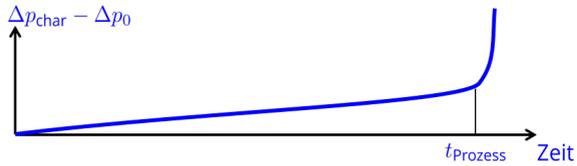
Die statischen Filtrationsprozesse haben den Nachteil, dass eine ausreichend große Anzahl an Poren vorhanden sein muss, um den korrekten Ablauf des Prozesses zu ermöglichen. Bei zeitabhängiger Filtration wird ein Membranprozess verwendet, der den zeitlichen Ablauf des Zusetzens der Membran mit Partikeln (Filterkuchenbildung) zulässt. Dies ermöglicht die Verwendung einer Membran mit deutlich weniger Poren, benötigt aber eine genauere Kenntnis des zeitlichen Ablaufs des Öffnens und Schließens der Poren.

Dabei muss zuerst die Probe ausreichend verdünnt und der Prozess ausreichend langsam durchgeführt werden, sodass im Zeitraum der Messung die Anzahl an Teilchen $N_{\text{Partikel}}^{\text{Deckschicht}}$, die an der Membran ankommen und eine Deckschicht bilden, nicht größer ist als die Anzahl der Poren in der Membran N_{Poren} . Die Teilchenkonzentration in der Probe ergibt sich somit zu

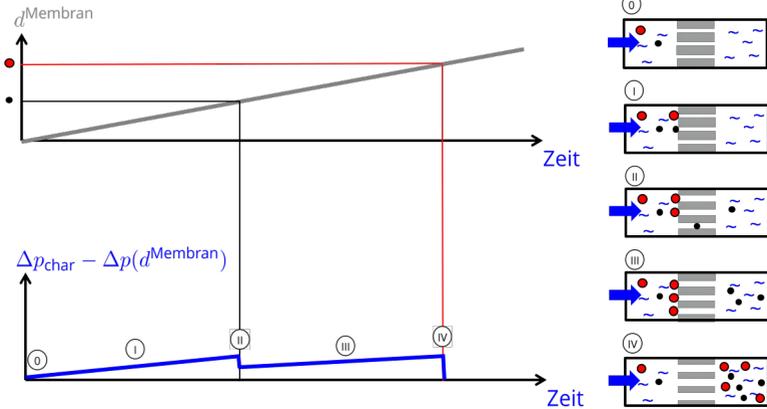
$$c_{\text{Probe}} \leq \frac{N_{\text{Poren}}}{V t_{\text{Prozess}}}. \quad (3.4)$$

Innerhalb der Prozesszeit t_{Prozess} werden also höchstens alle Poren mit einem Partikel blockiert. Gleichzeitig werden die Membranporen zeitabhängig geöffnet. Der Prozess ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Dabei wird der aufgrund der Porenöffnung erfolgende veränderliche Druckverlust $\Delta p(d^{\text{Membran}})$ abgezogen, um nur die partikelbedingten Druckverluste darzustellen.

Der zeitliche Verlauf des charakteristischen Drucks über die Mem-



(a) Ungestörter Zusetzungs-/Blockadeprozess. Sind alle Poren durch Partikel blockiert, ist die maximale Prozesszeit t_{prozess} erreicht und bei gleichem vorgegebenem Fluss steigt die Druckdifferenz stark an.



(b) Zusetzungs-/Blockadeprozess mit Steuerung der Membran am Beispiel von zwei Partikelgrößenklassen.

Abbildung 3.15: Kontinuierlicher Membranprozess zum Erhalt der Partikelgrößenverteilung.

bran ergibt nun die Anzahl der Partikel der jeweiligen Größenklasse.

- ⓪ Initial ist die Membran auf den kleinsten Öffnungsgrad eingestellt. Der dabei auftretende Druckverlust beträgt Δp_0 .
- Ⓛ Pro Zeiteinheit nimmt die Zahl der blockierenden Partikel und damit der zusätzliche Druckverlust Δp_{char} zu. Wird die Prozesszeit t_{prozess} erreicht, sind alle Poren zugesetzt und es ergibt sich ein divergierender Druckverlauf.
- Ⓜ Bei Erreichen der Größe von Partikelklasse 1 $d^{\text{Membran}} > d_1$ können diese permeieren und der Druckverlust sinkt.
- Ⓜ Die Zunahme des Druckverlusts (Steigung) ist nun geringer, da Teilchen der ersten Partikelgrößenklasse direkt permeieren können, während nur größere Teilchen weitere Poren blockieren.
- Ⓨ Der Durchmesser der größten Partikel ist erreicht und von nun an können alle Partikel direkt permeieren.

Bei ausreichender Verdünnung und korrekter Prozessführung kann mithilfe des beschriebenen Prozesses das Zellgrößenprofil direkt bestimmt werden. Dafür ist jedoch eine bessere Kontrolle des zeitlichen Verlaufs der Hydrogelquellung vonnöten, welche zur Porenöffnung führt.

Fazit des Mechanismenkapitels In Kapitel 3 wurden die Mechanismen der Permeation und deren Manipulationsmöglichkeiten dargestellt. Zentral ist für die vorliegende Arbeit die Mög-

lichkeit des Größenausschlusses mit aktiven Kompositmembranen, welche mithilfe von Modellierung und Simulation analysiert und optimiert werden sollen. Die zuletzt dargestellten Membranprozesse ermöglichen die Aufnahme eines Zellgrößenprofils. Mithilfe der Modelle und deren simulativer Umsetzungen können diese Prozesse charakterisiert werden.

4 Modelle der Permeation und Schaltbarkeit

Die in den vorigen Kapiteln vorgestellten Mechanismen der Membranpermeation sowie die Schaltbarkeit derselbigen (Kapitel 3) sollen durch Modellbildung (Modellierung) mathematisch dargestellt werden. Die Lösung des sich ergebenden mathematischen Problems wird in diesem Kontext als *Simulation* bezeichnet (siehe Abschnitt 1.1). Das Aufstellen von Modellen auf Basis der Kontinuumstheorie kann unterschiedlichen Zwecken dienen.

Modellbildung

Allgemeines Ziel der Modellierung zum Design ist es, durch besseres Verständnis der Einflussgrößen, die auf einen für das Modell bestimmten Einsatzzweck zugeschnittenen Eigenschaften bereitzustellen. Derartige Modelle können dann verwendet werden, um einen gewünschten Prozess zu simulieren und daraus zum Beispiel Abmaße und geforderte¹ Prozessparameter abzuleiten. Sie können ebenfalls zur Optimierung eines bereits umgesetzten Prozesses verwendet werden.

Modellierung zum Design

Zusätzlich können Modelle eingesetzt werden, um durch gezieltes Hervorrufen von Effekten – zum Beispiel durch Schaffung von Ersatzsystemen – ein besseres Verständnis der natürlichen Vorbilder zu erzeugen. In diesem Fall werden die Modelle zum Erkenntnisgewinn eingesetzt.

Modelle zum Erkenntnisgewinn

¹Diese Forderungen ergeben sich aus der Aufgabenstellung, im vorliegenden Fall die schaltbare Separation von Blutzellen zur Erstellung eines Zellgrößenprofils.

Die Einteilung von Modellen in verschiedene Klassen ist als komplexe Problematik Gegenstand aktueller wissenschaftlicher Diskussionen. Wie alle Einteilungen und Kategorisierungen dient sie der Verbesserung des Verständnisses durch das Erkennen von Parallelen sowie zur vereinfachten Kommunikation durch Abgrenzung der Modelle untereinander. Neue Modellierungsansätze können gewählte feingliedrige Ordnungssysteme obsolet machen, indem sie neue Teilaspekte der Modellierung hervorheben oder Konzepte nutzen, die mehreren Kategorien zugeordnet sind. Andererseits führt eine zu grobe Einteilung dazu, dass Modelle sehr unterschiedlicher Art als zu ähnlich missverstanden werden.

In der interdisziplinären Kommunikation zwischen dem Ingenieurwesen (Maschinenwesen, Mikrosystemtechnik und Verfahrenstechnik) und den Naturwissenschaften (Chemie und Biologie) – deren gemeinsamer Untersuchungsgegenstand die anvisierten Membransysteme sind – hat sich eine Einteilung in Box-Modelle je nach Tiefe des physikalischen Hintergrunds bewährt, siehe Abbildung 4.1.

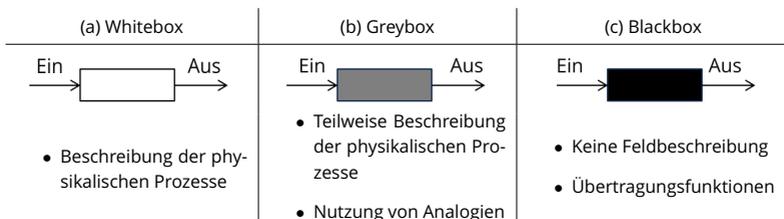


Tabelle 4.1: Einteilung der Modelle in White-, Black- und Greybox.

Gemäß dieser Einteilung können Modellierungsansätze als (a) Whitebox-Modelle bezeichnet werden, wenn ihr primäres Ziel die bestmögliche Beschreibung der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse ist. Dabei können Modelle dieser Art räumlich diskret oder kontinuierlich sein (siehe Abbildung 4.1), sodass sich nicht von vornherein sagen lässt, ob es sich bei dem daraus entstehenden mathematischen Gleichungssatz um partielle oder gewöhnliche Differentialgleichungen handeln wird. Neben der räumlichen Beschreibung lässt sich auch zeitlich diskret (stationäre oder quasi-stationäre Modellierung) oder kontinuierlich (zeitabhängig, transient, dynamisch) einteilen. Auch die Dimensionalität der Modelle (siehe Abschnitt 1.1.6) kann unterschiedlich sein. Parameter von Whitebox-Modellen sind meist physikalische Parameter, die sich unabhängig vom konkreten Aufbau experimentell bestimmen lassen.

Whitebox

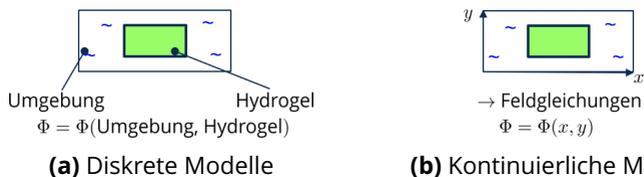


Abbildung 4.1: Einteilung der Modelle in diskret und kontinuierlich im Bezug auf Hydrogele. Im diskreten Fall sind die beschreibenden Größen nur für die Umgebung U und das Hydrogel H beschrieben, im kontinuierlichen Fall entstehen Feldgleichungen in (x, y)

Bei (b) Greybox-Modellen werden physikalische Teilprozesse bewusst vereinfacht, um Simulationen zu beschleunigen. Auch die

Greybox

Nutzung von Analogien (siehe Abschnitt 1.1.4) fällt in diesen Bereich. Greybox-Modelle können ebenfalls diskret oder kontinuierlich sein. Die verwendeten Parameter lassen sich auch in diesem Fall meist unabhängig vom konkreten Aufbau bestimmen und verwenden. Aufgrund der Abstraktion können dabei jedoch auch Parameter auftreten, die physikalisch schwer motivierbar sind.

Blackbox

Die abstrakteste Form der Modellierung gemäß dieser Einteilung sind (c) Blackbox-Modelle. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass das reine Übertragungsverhalten zwischen Eingangs- und Ausgangsgrößen für die Modellierung ausschlaggebend ist. Die im System auftretenden Größen, wie zum Beispiel räumliche Verteilungen von physikalischen Größen, werden zumeist nicht näher betrachtet. Daher sind Parameter dieser Modelle für einen bestimmten Anwendungsfall spezifisch und können somit nicht unabhängig vom konkreten Aufbau bestimmt werden.

Abstraktion

Der Übergang zwischen Modellierungsebenen durch Abstraktion (siehe Abschnitt 1.1.5) gestaltet sich derart, dass Simulationsergebnisse aus einem physikalisch genaueren Modell zur Anpassung eines abstrahierten Modells verwendet werden können. So kann zum Beispiel das Feldergebnis eines (a) Whitebox-Modells genutzt werden, um Effekte zu identifizieren, die für bestimmte Anwendungsfälle vernachlässigbar sind und in einem (b) Greybox-Modell entfallen können. Ergebnisse eines (b) Greybox-Modells wiederum können zum Fitting einer Übertragungsfunktion für ein (c) Blackbox-Modell verwendet werden.

Ziel des vorliegenden Kapitels ist es, speziell auf das vorliegende Problem der schaltbaren Membran angepasste Modelle zu

beschreiben. Die Simulationen zur Charakterisierung des Membransystems in Kapitel 5 wurden mit diesen Modellen durchgeführt.

Stand der Technik Zur Analyse des avisierten Systems sind unterschiedliche Modelle auf verschiedenen Modellierungsskalen notwendig. Die zugehörige Literatur wird in den entsprechenden Abschnitten dargestellt. Alternativ können auch kommerzielle Simulationstools aus dem Gebiet der Fluid-Struktur-Interaktion verwendet werden [82]. Diese beinhalten bereits viele der untersuchten Teilprozesse, sind jedoch aufgrund ihrer hohen Komplexität nur bedingt dazu geeignet, einzelne Phänomene näher zu betrachten. Die Hauptaufgabe verlagert sich in solchen Simulationstools vom Verständnis der einzelnen relevanten Prozesse zum Perfektionieren der Handhabung eines Programms. Sie sind damit nicht primär geeignet, um das vorliegende Design-Problem zu lösen.

Inhaltsübersicht Im speziellen Fall der Membranpermeation eignet sich zusätzlich eine Einteilung gemäß der Betrachtung der Membran und der fluidischen Kompartimente. Die Einordnung der Modelle zur Permeation und deren grundsätzliche Charakteristiken werden in Abschnitt 4.1 näher beschrieben. Die Erweiterung dieser Modelle um die Schaltbarkeit erfolgt in Abschnitt 4.2. An dieser Stelle werden auch die speziellen Modelle, mit denen im folgenden Kapitel Simulationen durchgeführt werden, abgeleitet und beschrieben.

4.1 Modelle der Permeation

Speziell für die Permeation durch schaltbare Membranen lassen sich die möglichen Modelle besser gemäß Abbildung 4.1 einteilen.

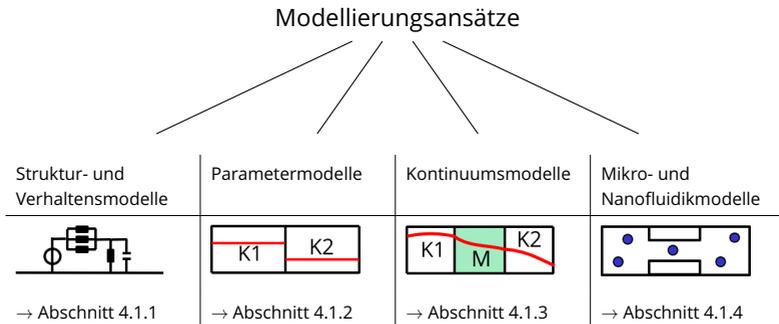


Abbildung 4.2: Übersicht der klassifizierten Modellarten gemäß [52].

Diese Einteilung ist nicht geleitet von der physikalischen Genauigkeit und Auslassung von Effekten, sondern von der Art und Weise, wie Membranen und ihre Umgebung betrachtet werden. Im Gegensatz zur oberen, allgemeinen Einteilung (Abbildung 4.1) ist diese nicht streng hierarchisch: Parametermodelle können denselben physikalischen Hintergrund haben wie Kontinuumsmodelle und sich dabei nur in diskret und kontinuierlich unterscheiden.

Im Folgenden werden Modelle der jeweiligen Kategorie von Membranpermeation aus der Literatur aufgezeigt, welche im nächsten Abschnitt 4.2 um die Selektivität und die Schaltbarkeit aus Abschnitt 3.5 erweitert werden, dargestellt.

4.1.1 Struktur- und Verhaltensmodelle

In der Rubrik der Struktur- und Verhaltensmodelle für fluidische Anwendungen können unterschiedliche Modellierungsweisen zusammengefasst werden. Sie basieren darauf, dass aufgrund des Analogieprinzips (Abschnitt 1.1.4) die Struktur eines Systems mithilfe einer Schaltung oder einem Netzwerk dargestellt wird. In dieser Darstellungsform des Problems können dann Methoden der Elektrotechnik wie Knoten-/Maschenregel, Netzwerkanalyse, Frequenzgang etc. zur Lösung eingesetzt werden. Außerdem können nach korrekter Beschreibung aller beteiligten Elemente die Designparadigmen der Netzwerkauslegung eingesetzt werden, um zum Beispiel die Hochintegration von Bauteilen auf mikrofluidischen Chips zu erreichen [29, 124].

Greybox-Netzwerkmodellierung Diese Methoden nutzen Netzwerke mit gekoppelten Quellen zur Darstellung verschiedener Prozesse in mikrofluidischen Aufbauten [107, 161]. Dies können zum Beispiel die thermische Domäne mit dem Wärmeleitproblem, die polymere Domäne mit dem Quellverhalten des Hydrogels und die fluidische Domäne mit der Durchströmung eines Ventils sein. Die verschiedenen Domänen sind dabei durch gesteuerte Quellen miteinander gekoppelt. Die Darstellung aller Teilprozesse auf diese Art ermöglicht die Nutzung von Design-Tools zur Auslegung mikrofluidischer Chips.

gekoppelte Quellen

Schaltungsdarstellung von biologischen Systemen Ebenfalls in diese Rubrik kann die Modellierung mithilfe von äquivalenten Netzwerken aufgenommen werden. Es handelt sich hierbei um einen Blackbox-Ansatz, da das Verhalten des Fluids, der Partikel und der Membranstruktur nicht näher betrachtet wird. Im biologischen Kontext sind dies zum Beispiel Modelle, welche sich auf das Verhalten von spannungsgesteuerten Ionenkanälen in neuronalen Zellen konzentrieren [50]. Wichtige Modelle auf diesem Gebiet sind zum Beispiel das HODGKIN-HUXLEY-Modell, welches die Zyklen in der Aktivierung und Erholung von Nervenzellen im Strom-Spannungsverlauf wiedergibt [78, 79]. Das FITZHUGH-NAGUMO-Modell stellt eine Vereinfachung dieses Modells dar.

äquivalente Netzwerke

biologische Schaltkreise

FITZHUGH-NAGUMO-Modell

Beschreibung mit Signalflussplänen Signalflusspläne sind aus der Mess- und Automatisierungstechnik bekannt [43]. Dort werden sie eingesetzt, um ein System über eine Reihe von Übertragungsgliedern zu beschreiben, welche über Signale in Verbindung stehen. Signale sind in diesem Kontext veränderliche physikalische Größen mit zugehörigen Signalparametern, welche die eindeutige Informationszuordnung ermöglichen. Das statische Verhalten eines Messglieds wird über die Kennlinie zwischen dem Eingangssignal und dem Ausgangssignal beschrieben. Sie kann als Diagramm oder Tabelle vorliegen und wird im Allgemeinen am Arbeitspunkt linearisiert. An dieser Stelle wird die Sensitivität (für Hydrogele in Abschnitt 1.3.3) des Übertragungsglieds bestimmt. Eine Verkettung von Signalgliedern geschieht über Reihenschaltungen oder Signalverzweigungen und -mischstellen. Bei zeitabhängigen Prozessen erfolgt die dynamische Charakterisierung durch proportionale, integrale sowie dif-

statische
Charakterisierung

Verkettung

dynamische
Charakterisierung

ferentielle Glieder (PID), deren verkettetes Verhalten sich im Frequenzraum lösen lässt. Auf diese Weise können auch Regelkreise ausgelegt werden.

Die Beschreibung des Durchströmungs- und Blockadeverhaltens von Membranen mithilfe von Signalflussplänen kann eingesetzt werden, um bei bekannten Ein- und Ausgangsgrößen schnelle und einfache Ergebnisse zu erhalten. Die Aussage der Modellierung beschränkt sich jedoch auf genau das gemessene System innerhalb des gemessenen Parameterbereichs. Für die hier vorgesehene initiale Auslegung ist dieser Modellierungsansatz daher nicht geeignet.

Neuronale Netze Neuronale Netze (*Artificial Neural Networks*, ANN) können ebenfalls zur Modellierung von Transportprozessen durch Membranen eingesetzt werden [3]. Im Vergleich zu konventionellen Blackbox-Modellen, bei denen das Übertragungsverhalten vorher analysiert und entsprechende Parameterformeln gefunden werden müssen, sind ANNs universell einsetzbar. Sie müssen mit großen Datensätzen trainiert werden und ergeben dann das Übertragungsverhalten einer Membran innerhalb eines bestimmten Membranprozesses. Neuere Entwicklungen basieren auf mehrstufigen neuronalen Netzen (*deep learning*), bei denen die Informationen einer Neuronenschicht in weitere, tiefer liegende Neuronenschichten übertragen werden. ANNs können für bekannte Prozesse mit großen verfügbaren Datenmengen äußerst wirkungsvoll eingesetzt werden. Dabei ist innerhalb des Modell jedoch keine physikalische Information enthalten. Für die vorliegende ingenieurwissenschaftliche Aufgabe sind ANNs daher nicht nützlich.

Hydraulische Netzwerkanalyse Die hydraulische Netzwerkanalyse (*Hydraulic Circuit Analysis* nach KIRBY et al. [91]) basiert auf der Nutzung des HAGEN-POISEUILLE-Gesetzes (siehe Abschnitt 1.2.1) für die einzelnen Bauelemente eines mikrofluidischen Aufbaus.

fluidische Widerstände

Dabei wird das Durchströmungsverhalten eines passiven Bauelements mithilfe von fluidischen Widerständen auf höherer Ebene repräsentiert (Abstraktion) [45]. Es ergeben sich lineare Zusammenhänge für angelegte Ströme (Volumenstrom \dot{V} oder Teilchenstrom J) und daraus resultierende Spannungen (Druckdifferenzen Δp). Diese werden im einfachsten Fall in Analogie zum OHMSchen Gesetz

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{R_{\text{fluidisch}}} \quad (4.1)$$

mithilfe des fluidischen Widerstands $R_{\text{fluidisch}}$ dargestellt. Für die Parallel- und Reihenschaltung von fluidischen Elementen können die aus der Elektrotechnik bekannten KIRCHHOFFSchen Regeln sowie die Formeln des Spannungs- und Stromteilers genutzt werden. Das zeitliche Verhalten von sich füllenden Behältern wird über die Analogie der Kapazitäten beschrieben, die Beschreibung schaltbarer Elemente kann über Transistoren erfolgen. Ein auf Basis der hydraulischen Netzwerkanalyse angelegtes Modell für schaltbare Porenmembranen ist in Abschnitt 4.2.3 dargestellt.

4.1.2 Parametermodelle

Die Gruppe der Parametermodelle zeichnet sich dadurch aus, dass die durchströmte Membran nicht als separates Gebiet betrachtet wird. Sie stellt vielmehr eine reine Trennschicht zwischen zwei diskreten Kompartimenten dar. Flüsse über die Membran werden mit den entsprechenden Feldgleichungen in diskreter Form beschrieben. Modelle dieser Art lassen sich entsprechend als Greybox- oder Whitebox-Modelle bezeichnen. Parametermodelle sind besonders in der Verfahrenstechnik weit verbreitet [167]. Je nach betrachtetem Membranprozess werden diffusionsbasierte, konvektionsbasierte oder gemischte Modelle verwendet.

Diffusionsbasierte Parametermodelle In nicht-porösen Membranen (Abschnitt 2.1.2) ist der Transport- und damit auch der Selektivitätsmechanismus durch die Löslichkeiten und Diffusivitäten der Permeate gekennzeichnet. Das Lösungs-Diffusions-Modell (LDM) geht davon aus, dass sowohl das Trägerfluid als auch der gelöste Stoff in der Membran löslich sind und entlang ihres jeweiligen Gefälles im chemischen Gradienten unabhängig voneinander diffundieren [104, 173]. Die Änderung des chemischen Potentials μ_α der Spezies α setzt sich aus einem konzentrationsabhängigen und einem druckgetriebenen Anteil zusammen

nicht-poröse
Membranen

Lösungs-Diffusions-
Modell

Änderung des
chemischen Potentials

$$\Delta\mu_\alpha = RT \ln(\Delta a_\alpha) + \bar{v}_\alpha \Delta p, \quad (4.2)$$

wobei sich die Aktivität $a_\alpha = \gamma_{(\alpha)}c_\alpha$ aus dem Aktivitätskoeffizienten γ_α und der Konzentration c_α zusammensetzt. \bar{v}_α stellt das molare Volumen und Δp die über der Membran angelegte Druckdifferenz dar, R ist die universelle Gaskonstante. Es wird davon ausgegangen, dass aus Gleichgewichtsgründen ein kontinuierlicher Übergang des chemischen Potentials zwischen der Membran und den beiden Kompartimenten gegeben ist, siehe Abbildung 4.3. Es ergibt sich ein Wasserfluss J_w^{LDM} in Normalenrichtung der Membran von

Wasserfluss

$$J_w^{\text{LDM}} = \hat{A} (\Delta p - \Delta\pi), \quad (4.3)$$

wobei der Parameter \hat{A} aus weiteren experimentell bestimmten Parametern wie dem *Wasser-Diffusions-Koeffizienten* und dem *Wasser-Membran-Anteilskoeffizienten* zusammensetzt. Der Wasserfluss über die Membran der Dicke d^{Membran} ist in diesem Modell somit abhängig von der Differenz im Druck- und chemischen Potential. Für den Fluss der Permeatspezies J_α^{LDM} ergibt sich

Fluss der Permeatspezies

$$J_\alpha^{\text{LDM}} = \hat{B} (c_m - c_p), \quad (4.4)$$

mit dem Parameter \hat{B} , welcher aus der Permeat-Diffusivität in der Membran und dem Permeat-Anteilskoeffizienten (*solute-membrane partition coefficient*) besteht.

Das Lösungs-Diffusions-Modell ist sehr vereinfachend und vernachlässigt die Bildung von Grenzschichten auf beiden Seiten der Membran-Kompartiment-Grenze. Auch Effekte wie Konzen-

Limitationen und Erweiterungen des LDM

trationsabhängigkeiten von Diffusivitäten, Löslichkeit, etc. werden vernachlässigt. Mit entsprechend an bestimmte Prozesse angepassten Parametern \hat{A} und \hat{B} lässt es sich jedoch in der Verfahrenstechnik zum Beispiel für Umkehrosmose, Nanofiltration und Pervaporation (Abschnitt 3.4) einsetzen [167]. Erweiterungen sind zum Beispiel das Lösungs-Diffusions-Imperfektionsmodell, welches weitere Effekte in die Modellierung integriert [178].

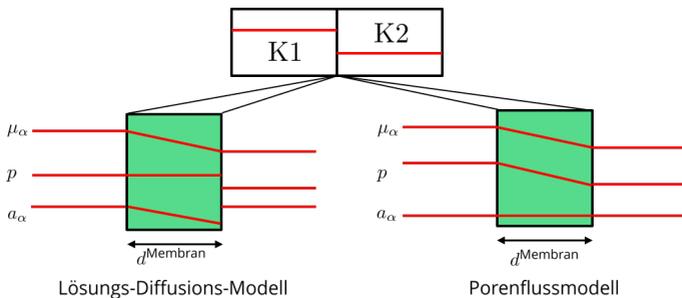


Abbildung 4.3: Annahmen zu den Verläufen des chemischen Potentials μ_{α} , des Drucks p und der Aktivität a_{α} innerhalb einer Membran mit der Dicke d^{Membran} für das Lösungs-Diffusions- und das Porenflussmodell. Das Kompartiment K1 (links) auf der Hochdruckseite ist stromauf der Membran.

Konvektionsbasierte Parametermodelle Für poröse Membranen werden konvektive Parametermodelle wie das Porenflussmodell (PFM) verwendet. Im Gegensatz zum vorangehenden Modell bestimmt der konstante Druckgradient in diesem

poröse Membranen
Porenflussmodell (PFM)

Fall den Fluss, siehe Abbildung 4.3. Dies führt für den Wasserfluss auf das DARCY-Gesetz

$$J_{\text{W}}^{\text{PFM}} = \frac{\hat{C}}{l_{\text{Pore}}} (p_f - p_p) \quad (4.5)$$

und für das Permeat zu

$$J_{\alpha}^{\text{PFM}} = \frac{\hat{D}}{l_{\text{Pore}}} (p_f^2 - p_p^2) \quad (4.6)$$

mit den Transportparametern für Wasser \hat{C} und den gelösten Stoff \hat{D} , wobei darauf zu achten ist, dass aufgrund von Tortuosität die Porenlänge $l_{\text{Pore}} > d^{\text{Membran}}$ sein kann. Das Modell ist in seiner Grundform nur zur Beschreibung weniger Prozesse brauchbar, da die Rolle der Gestalt von Pore und Permeat nicht berücksichtigt werden. Für spezielle Anwendungen wurden daher eine große Zahl an Erweiterungen vorgeschlagen, die zum Beispiel Partikel-Porenoberflächen-Interaktionen [106] beinhalten.

Grenzen und Erweiterungen des PFM

Gemischte Parametermodelle In der Literatur ist eine Reihe von gemischten Modellen mit individuellen Annahmen und dazu passenden Anwendungsfällen zu finden [50, 167]. Modelle auf Basis der *irreversiblen Thermodynamik* verknüpfen Transport mit Differenzen im osmotischen Druck Π und hydraulischen Druck p . Ein Beispiel hierfür ist das KEDEM-KATCHALSKY-Modell (KK-Modell)

KEDEM-KATCHALSKY-Modell

[77, 94]. In diesem wird zusätzlich ein Reflexions-Parameter $\hat{\sigma}$ eingesetzt, es ergibt sich damit ein Wasserfluss von

$$J_W^{\text{KKM}} = \hat{L}_v (\Delta p - \hat{\sigma} \Delta \Pi) \quad (4.7)$$

und ein Teilchenfluss von

$$J_\alpha^{\text{KKM}} = \hat{P}_s \Delta c_\alpha + (1 - \hat{\sigma}) c_\alpha J_W^{\text{KKM}}. \quad (4.8)$$

Die beiden phänomenologischen Parameter dieses Modells sind neben dem Reflexionsparameter die *Wasserkonduktivität* \hat{L}_p und die Solvat-Permeabilität \hat{P}_s . Auch für dieses Modell existieren diverse aufeinander aufbauende Erweiterungen, welche das Modell für spezielle Phänomene anpassen, zum Beispiel das SPIEGLER-Erweiterungen des KEDEM-Modell zur Anpassung an die Konzentrationsabhängigkeit des Transports [3, 174]. Neben der rein experimentellen Bestimmung der Parameter des KK-Modells werden auch Versuche unternommen, diese im Rahmen des Skalenüberganges (Abschnitt 1.1.5) aus Nanofluidik-Modellen zu gewinnen [26].

Für die Permeation von Elektrolyten wird das Erweiterte NERNST-PLANCK-Modell als Parametermodell verwendet. Die Hintergründe dieses Modells werden im Rahmen der Kontinuumsmodelle näher beschrieben, siehe Abschnitt 4.1.3. Im Gegensatz zur dort dargestellten Kontinuumsbeschreibung wird das Modell als Parametermodell in diskreter Form für konstante Werte in jedem Kompartiment verwendet. Erweitertes NERNST-PLANCK-Modell

Die Klasse der Parametermodelle basiert auf der einfachen Be-

schreibung von Transportprozessen mit parametrisierten Gleichungen. Die Parameter der Modelle, gekennzeichnet mit $\hat{(\cdot)}$, geben eine Wichtung der treibenden Ursachen des Transports, wie dem hydraulischen oder osmotischen Druck, an. Der Einfluss der Membranstruktur und des vorherrschenden Selektivitätsmechanismus kann auf diese Weise nur schwer wiedergegeben werden. Daher müssen sie jeweils an den vorliegenden Membranprozess und die Struktur der Membran angepasst werden. Für Parametermodelle wird daher auch der Terminus *structure-performance*-Modelle verwendet. Auch bei der Verwendung von Verbundmembranen 2.2 sind spezielle Erweiterungen – sogenannte *mixed-matrix membrane*- und *composite membrane*-Modelle – notwendig.

Fazit Parametermodelle

4.1.3 Kontinuumsmodelle

Kontinuumsmodelle für die Durchströmung der Membran können als Greybox oder Whitebox-Modelle bezeichnet werden. Die Membran wird ebenso wie die Kompartimente stromauf und stromab als eigenständiges, kontinuierliches Gebiet mit entsprechenden Feldgrößen beschrieben. Nachdem im Abschnitt 3.2 auf die Mechanismen von Konvektion, Diffusion und Migration eingegangen wurde, liegt der Fokus an dieser Stelle auf der zugehörigen mathematischen Beschreibung auf Basis der Kontinuumsstheorie, vgl. Abschnitt 1.1.

An dieser Stelle muss besonderes Augenmerk auf die Grenzen der Kontinuumsbeschreibung beim Transport in Membranen gelegt werden [34, 35]. Der relevante Punkt ist dabei nicht die Genauigkeit der Auflösung – die Kontinuumsbeschreibung ist ma-

Grenzen der Kontinuums-
beschreibung

thematisch selbst an infinitesimalen Volumenelementen definiert – sondern die Dominanz der Effekte. Dies kann, wie in Abschnitt 3.2 dargelegt, die mittlere freie Weglänge der Moleküle über die KNUDSEN-Zahl sein, bei der sich der Diffusions-Mechanismus ändert. Bei der genauen Betrachtung von Membranen spielt die Stärke der Gradienten im Vergleich zur Strukturlänge des Membranmaterials (polymere Kettenlänge) eine Rolle. Bei der Interaktion von geladenen Teilchen/Molekülen mit Oberflächen ist die Abschirmlänge (DEBYE-Länge) von zentraler Bedeutung [85]. Untersuchungen von CORRY et al. [34,35] über den Vergleich von Nanofluidik-Modellen (Abschnitt 4.1.4) ergaben Grenzen im Bereich von 14 Å. Das in der vorliegenden Arbeit betrachtete Membransystem ist in seinen Abmessungen um fünf Größenordnungen größer und damit nicht von dieser Problematik betroffen.

POISSON-NERNST-PLANCK-Modell Das in der Literatur oft als POISSON-NERNST-PLANCK-(PNP-)Formalismus bezeichnete gekoppelte elektrochemische Modell basiert auf der Whitebox-Beschreibung des gekoppelten Feldproblems aus Elektrostatik und Konzentrationsfeldbeschreibung. Die Herleitung kann zum Beispiel aus [11, 40, 144, 159] entnommen werden. Es führt auf die POISSON-Gleichung des elektrostatischen Potentials Ψ

$$\Psi_{,ii} = -\frac{\rho_e}{\epsilon_r \epsilon_0}, \quad (4.9)$$

welches sich über die von der Ladungsverteilung hervorgerufene Raumladungsdichte $\rho_e = \sum z_\alpha c_\alpha$ bestimmt. Hierbei fließt für alle geladenen Spezies α die lokale Konzentration c_α sowie de-

ren Valenz z_α ein. Mit dem Einsetzen der NERNST-PLANCK-Gleichung in die Konzentrationsbilanz führt dies auf die Konvektions-Diffusions-Migrations-Gleichung [11, 143]

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} = D_\alpha \left[c_{\alpha,i} + \frac{z_\alpha F}{RT} c_\alpha \Psi_{,i} \right]_{,i} + (c_\alpha v_i)_{,i}. \quad (4.10)$$

Hierbei bezeichnet D_α die Diffusivität der Spezies α , F die FARADAY-Konstante, R die universelle Gaskonstante und v_i die Strömungsgeschwindigkeit (bzw. deren Koordinate) des Trägerfluids (Kotransport) in x_i -Richtung.

Das PNP-Modell kann durch explizite Mittelung der BROWNSchen Trajektorien aller Teilchen aus Molekulardynamik-Simulationen hergeleitet (abstrahiert) werden [154]. Mit der *mean-field*-Approximation wird die Anwesenheit von Partikeln *verschmiert*², sodass die Feldgröße der Konzentration entsteht. Dabei werden Effekte, die der diskreten Natur der Partikel entstammen, vernachlässigt. Die Reimplementierung dieses Effekts wird im *size-modified* PNP [154] vorgenommen.

Die Modellierung mithilfe des POISSON-NERNST-PLANCK-Formalismus eignet sich für die Durchströmung von geladenen Membranen und die Implementierung der DONNAN-Exklusion. Im Kontext von Hydrogelen kann sie zur Beschreibung polyelektrolytischer Gele verwendet werden [143].

²Die Eigenschaften der diskreten Partikel werden auf den umliegenden, leeren Zwischenraum übertragen.

Theorie Poröser Medien Die ursprünglich aus der Beschreibung von losen Teilchenschüttungen stammende Theorie poröser Medien kann auch im Kontext der Beschreibung von Hydrogelen eingesetzt werden [1, 101, 102]. Sie basiert auf der Anwesenheit verschiedener Phasen innerhalb eines Volumenelements, welche durch ihren jeweiligen Volumenphasenanteil berücksichtigt werden. Die gekoppelte Feldbeschreibung gilt dann für das gesamte homogenisierte Gebiet und beinhaltet Ladungstransport, elektrisches Feld und Wasserfluss.

Die Theorie Poröser Medien kann auch für die Durchströmung von Membranen eingesetzt werden [59], wobei das DARCY-Gesetz der Durchströmung des porösen Mediums mit der FORCHHEIMER-Erweiterung [55] einen quadratischen Geschwindigkeitsterm (Trägheitseffekte) erhält.

Weitere Kontinuumsmodelle basieren zum Beispiel auf dem MAXWELL-STEFAN-Ansatz der Diffusion [96] oder dem POISSON-BOLTZMANN-Ansatz [39]. Allgemein eignen sich Kontinuumsmodelle für die Beschreibung des Membrantransports sowie für die Erweiterung mit Schaltbarkeit. Dafür müssen die Transport- und Selektivitätsmechanismen auf der Ebene von physikalischen Wechselwirkungen beschrieben und in homogenisierter Form als Eigenschaft des Membrangebiets implementiert werden. Dies ermöglicht dann zum Beispiel die Untersuchung der zeitlichen und räumlichen Entwicklung einer Deckschicht oder die Darstellung sich entwickelnder elektrischer Felder bei der Filtration von Ladungsträgern. In Abschnitt 4.2.4 wird ein derartiges Modell vorgeschlagen.

weitere
Kontinuumsmodelle

Fazit zur Eignung der
Kontinuumsmodelle für
Schaltbarkeit

4.1.4 Mikro- und Nanofluidikmodelle

Modelle der mikro- und nanofluidischen Porendurchströmung sind im Allgemeinen Whitebox-Modelle, da sie die physikalischen Fluss-Effekte in einzelnen Membranporen beschreiben. Dabei sind die dominierenden Molekül-Interaktionseffekte ausschlaggebend dafür, ob *mikro*- oder *nano*-Modelle verwendet werden können/müssen [39]. Die Zulässigkeit der Kontinuumsbeschreibungen wurde bereits im Rahmen der Kontinuumsmodelle in Abschnitt 4.1.3 diskutiert.

Mikrofluidikmodelle Mikrofluidik bezeichnet die Modellierung der Strömungsvorgänge in Kanalsystemen mit sehr geringen Abmessungen, wobei die Gültigkeitsgrenzen der Kontinuumstheorie [34, 35] noch nicht unterschritten sind. Es handelt sich somit um klassische Kontinuumsströmungen, welche aufgrund der Abmessungen des Systems im Strömungsregime der schleichenen Strömungen stattfinden, siehe Abbildung 1.9. Die dafür relevante Kennzahl ist die REYNOLDS-Zahl, siehe Gleichung (1.6).

Kontinuumsfluss

In Anwendung auf die Problematik der Membrandurchströmung bedeutet Mikrofluidik, dass innerhalb einer einzelnen Membranpore ein Kontinuumsfluss angenommen wird. Dafür müssen die physikalischen Voraussetzungen erfüllt sein, d. h. werden die Poren zu klein oder die Teilchenmenge zu gering, so muss von einer freien Gasströmung ausgegangen werden, da Interaktionseffekte mit den Wänden das Gesamtverhalten gegenüber den Teilchen-Interaktionen dominieren. Bei ausreichend großen Poren – wie auch beim vorliegenden schaltbaren Membransystem

– kann das Fluidverhalten mithilfe der NAVIER-STOKES-Gleichungen bzw. deren eindimensionalen Vereinfachungen (Schichtenströmung und Stromfadentheorie, siehe Abschnitt 1.2) beschrieben werden. Auf Basis dieser Überlegungen können auch die Kontinuumsmodelle aus Abschnitt 4.1.3 für die Modellierung der Strömungen in Kanälen und Poren verwendet werden.

Das in Abschnitt 4.2.2 beschriebene BERNOULLI-Durchströmungsmodell ist ein um den schaltbaren Größenausschluss erweitertes Mikrofluidik-Modell.

Nanofluidikmodellierung Werden (i) die charakteristischen physikalischen Voraussetzungen für Kontinuumsströmungen unterschritten oder wird (ii) eine Herleitung von makroskopischen Modellen unter Berücksichtigung von molekularen Interaktionseffekten benötigt, so muss auf nanofluidische Modelle zurückgegriffen werden. Dabei werden die Moleküle des Trägerfluids, der gelösten Stoffe und der Poren-Wandstruktur einzeln dargestellt. Jedes dieser Moleküle hat eine Geschwindigkeit und wird durch Wechselwirkungen mit anderen Molekülen beschleunigt oder überträgt Impuls durch Stöße. Die Strömungsgeschwindigkeit für den Durchtritt durch eine Membran kann durch Mittelung der Teilchengeschwindigkeiten gewonnen werden. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Hintergründe und die Nutzung von Nanofluidikmodellen zur Abgrenzung und Motivation von Kontinuumsmodellen gegeben. Dabei sind die in Abschnitt 3.1 dargestellten grundlegenden Wechselwirkungen relevant. Simulationen auf Nanofluidik-Basis sind im vorliegenden

Intermolekulare
Wechselwirkungen

Fall nicht notwendig, da das untersuchte Porensystem alle Annahmen eines Kontinuumsfluss-Problems rechtfertigt.

Elementare kinetische
Diffusionstheorie

Bei der elementaren kinetischen Diffusionstheorie liegt das Hauptaugenmerk auf den Stößen, die zwischen dem Trägerfluid, den gelösten Teilchen und den Wänden eines porösen Mediums vorkommen [26]. Das Produkt $c_1 c_2$ der Konzentrationen des Solvents c_1 und des Trägerfluids/Lösungsmittels c_2 ist dabei das Maß für die Häufigkeit dieser Stöße. Der Unterschied zwischen deren mittleren Geschwindigkeiten ($\bar{v}_{k,1} - \bar{v}_{k,2}$) stellt den mittleren Impulsaustausch der – als sphärisch, glatt und starr angenommenen – Moleküle dar. Durch Bildung der Impulsbilanz lassen sich aus diesen Annahmen die Gleichungen des KEDEM-KATCHALSKY-Modells (Abschnitt 4.1.2) ableiten [26].

Molekulardynamik

Die Methoden der (Ungleichgewichts-)Molekulardynamik konzentrieren sich auf die Beschreibung von Molekülen und deren Wechselwirkungen über Kraftfelder [18, 89, 125, 139]. Für jedes Atom innerhalb eines Ensembles werden dabei die NEWTONSchen Bewegungsgleichungen gelöst, wobei $U(x_i)$ die potentielle Energie darstellt, welche die Wechselwirkung der Atome und Moleküle beschreibt. Das Potential wird auch als Kraftfeld (*force field*) bezeichnet und setzt sich im Allgemeinen additiv aus den einzelnen Wechselwirkungen von chemischen Bindungen, Ladungen und anderen Wechselwirkungen zusammen. Die besondere Schwierigkeit liegt dabei in der Bestimmung der Parameter dieser Bestandteile, welche zum Beispiel experimentell oder durch quantenchemische Rechnungen bestimmt werden müssen. In geeigneten mikrokanonischen Ensembles – zum Beispiel NpT-Ensembles mit konstanter (N) Teilchenzahl, (p) Druck und

(T) Temperatur – lassen sich aus der kinetischen Energie aller Einzelteilchen makroskopische Größen bestimmen [37,126]. Methoden der Molekulardynamik können auch dazu eingesetzt werden, die räumliche Anordnung (Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur) von Makromolekülen, wie zum Beispiel Phospholipiden oder Kanalproteinen im Lösungsmittel, zu untersuchen [31, 130].

Bei der stochastischen Dynamik werden nur die Trajektorien der Solvat-Moleküle berechnet. Hierbei besteht ein Potential der mittleren Kraft der Lösungsmittelmoleküle, d. h. diese werden nicht explizit berechnet. Die LANGEVIN-Bewegungsgleichung beinhaltet eine deterministische Reibungskraft und eine stochastische Kraft, welche von der relativen Position zu anderen Partikeln abhängt. Der stochastische Anteil nimmt verschiedene Verläufe an und kann nur in seiner statistischen Gesamtheit charakterisiert werden. Die Wirkung der nicht explizit dargestellten Lösungsmittelmoleküle wird über die zufälligen Fluktuationen dargestellt.

Stochastische Dynamik

Nanofluidische Kanaldurchströmungsmodelle können auch bei Kontinuumsströmungen verwendet werden, sind für diese Anwendung jedoch aufgrund des hohen Berechnungsaufwandes numerisch aufwändig und damit kostspielig. Ihre Stärke liegt in diesem Kontext vielmehr im gezielten Einsatz zur Untersuchung einzelner Selektivitäts- und Schaltbarkeitsmechanismen.

4.1.5 *Multi-Scale* und Skalenübergang für das schaltbare Membransystem

In der Literatur werden Modelle verschiedener Skalen auch kombiniert eingesetzt, um bestimmte Teile der Berechnung zu vereinfachen. Dies ist immer dann möglich, wenn einzelne Teilprozesse unabhängig voneinander betrachtet werden können, zum Beispiel das Grenzschichtverhalten unabhängig vom Bulk-Verhalten [74].

Für die vorliegende Aufgabe der Beschreibung und Auslegung des schaltbaren Membransystems (Abschnitt 2.4) eignen sich Modelle auf verschiedenen Ebenen. So beginnt nach der Beschreibung des Öffnens und Schließens der Membranporen die Modellierung der Durchströmung von schaltbaren Poren mit Vorbetrachtungen auf Basis eines mikrofluidischen Modells. Im mikrofluidischen Rahmen werden auch die Durchströmung und Blockade der Poren beschrieben. Im nächsten Schritt werden dann Skalenübergänge zu Kontinuums- und Netzwerkmodellen getätigt, um einerseits das dreidimensionale Durchströmungsverhalten in komplexen Aufbauten beschreiben zu können und andererseits eine einfache Beschreibung der schaltbaren Membran im Kontext eines Lab-on-a-Chip-Aufbaus zu ermöglichen.

4.2 Modelle der Schaltbarkeit

Die im vorigen Abschnitt dargestellten Modelle können um die Schaltbarkeit gemäß Abschnitt 3.5 erweitert werden oder sind in ihrer Formulierung bereits entsprechend veranlagt, d. h. sie beinhalten bereits entsprechende Selektivitätsmechanismen. Da-

bei ist ausschlaggebend, was mit dem entsprechenden Modell erreicht werden soll. So kann zum Beispiel mit Netzwerkmodellen der mikrofluidische Gesamtaufbau eines Lab-on-a-Chip simuliert werden, während ein Kontinuumsmodell für die Darstellung von komplexen Geometrien besser geeignet ist.

Für den elektrostatischen (DONNAN) und magnetischen Ausschluss eignen sich die Modelle der Nanofluidik (zum Beispiel Molekulardynamik), da bei diesen durch entsprechende Potentialdefinitionen die zusätzlichen äußeren Einwirkungen einfach eingefügt werden können. Im nächsten Schritt können diese dann, sofern der physikalische Aufbau der betrachteten Membranen die Kontinuumsannahme zulässt, im Rahmen von mikrofluidischen Kontinuumsmodellen näher beschrieben werden.

Ein ähnliches Vorgehen ergibt sich auch für das vorliegende schaltbare Membransystem auf Basis des Größenausschlusses, siehe Tabelle 4.2. Im Folgenden ist jedoch aufgrund der Abmessungen des Membransystems der direkte Einsatz von Kontinuumsmodellen gerechtfertigt. In Abschnitt 4.2.1 wird die Größen- und Gestaltänderung der Poren im Hydrogel-Kompositsystem beschrieben. Darauf aufbauend können Untersuchungen zur Durchströmung auf Basis der Stromfadentheorie sowie zu Schichtenströmungen (Abschnitt 4.2.2) durchgeführt werden. Daraus lässt sich durch Abstraktion in Abschnitt 4.2.3 eine Netzwerkbeschreibung für viele schaltbare Poren ableiten. Beschreibungen mit einem Kontinuumsmodell werden in Abschnitt 4.2.4 dargestellt.

Ziel	Modellart	Abschnitt
Verhalten der schaltbaren Poren	Kontinuumsmodell	4.2.1
Durchströmung und Blockade der Poren	Mikrofluidikmodell	4.2.2
Beschreibung der Filtrationsprozesse	Netzwerkmodell	4.2.3
Gesamtverhalten der schaltbaren Membran	Kontinuumsmodell	4.2.4

Tabelle 4.2: Ziele und Modellierungsansätze für das schaltbare Membransystem.

4.2.1 Porenmechanikmodell für die Schalbarkeit

Zur Beschreibung der schaltbaren Poren eignet sich ein Kontinuums-Greybox-Modell, welches einen Analogie-Ansatz nutzt: Das isotrope Quellungsverhalten von Hydrogelen wird auf dieselbe Art beschrieben, wie die thermische Expansion eines konventionellen Werkstoffs [152].

Vorteile Dieses Modell ermöglicht die zweckmäßige Beschreibung des Hydrogels als geometrisch festgelegte Porenfläche, auf welche die Folgerungen zur Durchströmung und Blockade von Partikeln gestützt werden können. Außerdem kann das Modell mithilfe von kommerziellen Finite-Elemente-Programmen einfach umgesetzt werden, was eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ermöglicht.

thermische Expansion Die Bezeichnung als Temperatur-Expansions-Modell wurde bewusst gewählt, um es von der thermischen Expansion abzugrenzen. Diese lässt sich physikalisch auf temperaturabhängige Gitterschwingungen in kristallinen Festkörpern zurückführen, welche für das Quellen der beschriebenen Hydrogele nicht ausschlaggebend sind, siehe Abschnitt 1.3.2.

Die Modellierung kann als Analogie (siehe Abschnitt 1.1.4) bezeichnet werden, da davon ausgegangen wird, dass die Quellung eines Hydrogels durch dieselben mathematischen Gleichungen beschrieben werden kann, wie die thermische Expansion. In den vorliegenden Untersuchungen zum Öffnungs- und Schließverhalten der schaltbaren Poren wurden die Grenzen dieser Analogiebeschreibung noch nicht erreicht. Je nach vorliegendem Quellmechanismus ist jedoch davon auszugehen, dass Effekte der Hydrophilizität und Ladungsverteilung zu Abweichungen führen.

Analogie

Temperatur-Expansions-Modell (TEM)

Die einfachste Art der Beschreibung auf dieser Basis erfolgt mit linearer Kinematik. Gemäß der Grundlagen zu Materialmodellen (Abschnitt 1.1.3) ist an dieser Stelle neben der thermischen Expansion außerdem eine Modellierungsannahme zum mechanischen Verhalten zu treffen.

Dieses kann im vorliegenden Fall als linear elastisch angenommen werden: Bei der additiven Zerlegung der sichtbaren Dehnung ε_{mn} mit $m, n = 1, 2, 3$ in die Anteile des isotropen Quellens $\varepsilon_{mn}^{\text{th}}$ und den Anteil der elastischen mechanischen Verformung $\varepsilon_{mn}^{\text{el}}$ wird jeweils ein Materialverhalten benötigt. Ist das sichtbare Gesamtverhalten ε_{mn} – wie im vorliegenden Fall – größtenteils von freier isotroper Quellung geprägt, so ist ein nichtlineares Materialverhalten für den mechanischen Anteil nicht notwendig. Wird die Quellung aufgrund von mechanischen Zwängen jedoch behindert, so wird die Abweichung zum nichtlinearen Materialmodell größer.

additive Zerlegung

Der beschreibende Gleichungssatz des aktiven Werkstoffs besteht somit aus den mechanischen Gleichgewichtsbedingungen (1.3), der Kinematik kleiner Deformationen (A.5) und dem thermo-mechanisch gekoppeltem Materialverhalten (A.23).

$$\text{Bilanzen} \quad \sigma_{kl,k} + f_l = 0, \quad \sigma_{kl} = \sigma_{lk} \quad (4.11)$$

$$\text{Kinematik} \quad \varepsilon_{kl} = \frac{1}{2}(u_{k,l} + u_{l,k}) \quad (4.12)$$

$$\text{Materialverhalten} \quad \sigma_{kl} = E_{klmn} \underbrace{(\varepsilon_{mn} - \alpha^{S,l} \delta_{mn} \Delta\vartheta)}_{\varepsilon_{mn}^{\text{el}}}. \quad (4.13)$$

Das nichtlineare Quellungsverhalten wird durch ein Fitting des thermischen Expansionskoeffizienten als Funktion der Temperatur $\alpha^{S,l} = f(\vartheta)$ implementiert. Die Modellparameter (siehe Tabelle 4.3) werden aus Experimenten der freien Quellung als Materialverhalten extrahiert, siehe Abschnitt C.1.2. Die Hintergründe des linearen Temperatur-Expansions-Modells sind in eigener Literatur dargestellt [51, 54]. In der vorliegenden Arbeit wird das Modell für poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAAm) [8] eingesetzt.

Zusammen mit geeigneten Rand-, Übergangs- und Sprungbedingungen kann das Modell rechnerisch umgesetzt werden. Dafür eignen sich kommerzielle Finite-Elemente-Programme wie Abaqus oder Ansys, in denen die thermische Expansion standardmäßig implementiert ist, siehe Anhang C.1.1. Simulationen mit dem TEM für das Porensystem und der Vergleich mit experimentellen Daten sind in Abschnitt 5.1 dargestellt.

Hydrogele verhalten sich bei Belastung aufgrund des mit der

	Parameter	Beschreibung	Kalibrierung
E	Elastizitätsmodul	Beschreibt die Interaktion mit anderen deformierbaren Strukturen und den mechanischen Widerstand gegen Verformung.	Zugversuch, Interaktionsexperimente wie in Abbildung 1.19
ν	Poisson-Zahl	Querkontraktionszahl des homogenisierten Werkstoffs <i>Hydrogel</i> . Beeinflusst bei starrer Einspannung die auftretenden Verschiebungen.	Kompressibilitäts-/ Auspressversuch, Quellen einer eingespannten Struktur
$\alpha^{S1}(\vartheta)$	Expansionskoeffizient	Temperaturabhängiger Expansionskoeffizient für Stimulusresponsivität.	Experimente der freien Quellung

Tabelle 4.3: Parameter des geometrisch linearen Temperatur-Expansions-Modells.

Dehnung gekoppelten Wasserflusses visko-elastisch (Abschnitt 1.1.3). Dieses Verhalten wird in der aktuellen Implementierung des Temperatur-Expansions-Modells nicht berücksichtigt, da für die aktuellen Simulationen nur der statische Zustand und quasi-statische Änderungen berücksichtigt werden. Für die korrekte Implementierung des viskosen Verhaltens bei höheren Belastungsgeschwindigkeiten wird außerdem eine bessere experimentelle Basis benötigt. Werden schnell ablaufende Prozesse betrachtet, so müssen auch die quellbestimmenden zeitlichen Effekte näher untersucht werden.

viskoses Verhalten

Erweitertes Temperatur-Expansions-Modell (ETEM)

Da Hydrogele während des Quellvorganges im Allgemeinen große Deformationen ausführen, ist die Erweiterung des TEM zum erweiterten Temperatur-Expansions-Modell (ETEM) mit nichtlinea-

rer Kinematik notwendig. Entsprechend ist auch die Bilanzierung in der Impulsbilanz gemäß der Beschreibungsform im momentanen sowie im Ausgangs- oder Zwischenzustand zu berücksichtigen.

Die Argumentation zur Nutzung eines linear-elastischen Verhaltens wie beim linearen TEM können trotz großer Deformationen beibehalten werden: Die Gesamtdehnung – beschrieben mit dem Deformationsgradienten F_{kK} (siehe Anhang A.1) – wird multiplikativ in einen Anteil des isotropen (spannungsfreien) Quellens F^{th} und einen Anteil der volumenerhaltenden mechanischen Verformung F_{kK}^{el} zerlegt [62], siehe Gleichung (A.18)

multiplikative Zerlegung

$$F_{kK} = F^{\text{th}} F_{kK}^{\text{el}}. \quad (4.14)$$

Das Gesamtverhalten wird im vorliegenden Falle der schaltbaren Pore durch freie Quellung dominiert, damit ist ein nichtlinear-elastisches Verhalten für F_{kK}^{el} nicht notwendig.

Als vollständiger Gleichungssatz ergibt sich mit der wahren (CAUCHY-)Spannung σ_{kl}

$$\text{Bilanzen} \quad \sigma_{kl,k} + f_l = 0, \quad \sigma_{kl} = \sigma_{lk} \quad (4.15)$$

$$\text{Kinematik} \quad \varepsilon_{kl}^{\text{H}} = \frac{1}{2} \ln(B_{kl}) \quad (4.16)$$

$$\text{Materialverhalten} \quad \sigma_{kl} = E_{klmn} \left(\varepsilon_{mn}^{\text{H}} - \beta_{mn}^{\text{T,nl}} \Delta\vartheta \right). \quad (4.17)$$

Auch nichtlineare Kinematik ist für gewöhnlich korrekt in kom-

merziellen Finite-Elemente-Programmen implementiert und kann daher für Simulationen mit dem ETEM genutzt werden. Die konkrete Umsetzung in der hier genutzten Finite-Elemente-Software Abaqus ist in Anhang C.1.1 dargestellt.

Normalisiertes Erweitertes Temperatur-Expansions-Modell (NETEM)

Auf Basis der in Abschnitt 1.3.3 beschriebenen Grundlagen lassen sich beliebige andere Hydrogel-Materialien mithilfe des ETEM beschreiben, sofern die zugrundeliegenden Quellmechanismen auf isotrope Quellung zurückzuführen sind. Als Stimulus S , welcher zur Quellung führt, kann neben der Temperatur zum Beispiel der pH-Wert, Konzentration oder Lichtintensität sein [48]. Durch Ersetzen der Temperatur ϑ in Gleichung (A.23) mit dem Stimulusverhältnis F^{Stimulus}

$$F^{\text{Stimulus}} = \frac{\text{Stimulus}}{\text{Referenzstimulus}} = \frac{S}{S^{\text{ref}}} \quad (4.18)$$

ergibt sich ein geänderter Term der thermischen Expansion in Gleichung (4.17), welcher ein beliebiges isotropes Quellen in Analogie beschreibt.

Dabei wird das Expansionsverhalten mit dem normalisierten nicht-linearen und von F^{Stimulus} abhängigen Stimulus-Expansionskoeffizienten $\beta^{S, \text{nl}}$ und der Differenz

$$\Delta F^{\text{Stimulus}} = F^{\text{Stimulus}} - F^{\text{Stimulus},0} \quad (4.19)$$

zum Ausgangs-Stimulusverhältnis. Hintergründe der Implementierung des normalisierten Quellverhaltens im Rahmen des NETEM wurden in einem Konferenzbeitrag veröffentlicht [53]. Dort sind auch beispielhafte Simulationen mit einem Hydrogel-Bieger unter Temperaturgradienten dargestellt.

Die Parameter des Temperatur-Expansions-Modells und seiner Erweiterungen werden experimentell kalibriert. Damit ist diese Modellierung als Greybox-Modell gemäß Abbildung 4.1 einzuordnen. In Anhang C.1.1 wird die Umsetzung des Modells in Abaqus dargestellt.

Als vollständiger Gleichungssatz ergibt sich mit der wahren (CAUCHY-)Spannung σ_{kl}

$$\text{Bilanzen} \quad \sigma_{kl,k} + f_l = 0, \quad \sigma_{kl} = \sigma_{lk} \quad (4.20)$$

$$\text{Kinematik} \quad \varepsilon_{kl}^H = \frac{1}{2} \ln(B_{kl}) \quad (4.21)$$

$$\text{Materialverhalten} \quad \sigma_{kl} = E_{klmn} \left(\varepsilon_{mn}^H - \beta_{mn}^{S,nl} \Delta F^{\text{Stimulus}} \right). \quad (4.22)$$

Simulationen mit dem erweiterten TEM werden im Kontext des mechanischen Verhaltens von Hydrogel-Verbundmembranen in Abschnitt 5.3 verwendet.

4.2.2 Mikrofluidische Modelle für die Porendurchströmung

Der Fluidfluss durch eine einzelne schaltbare Pore kann in einem Mikrofluidik-Modell (siehe Abschnitt 4.1.4) als HAGEN-POISEUILLE-Strömung in einem nicht-runden Kanal angesehen werden. Dieser wird aufgrund der sehr kleinen charakteristischen Abmessungen (zum Beispiel Porendurchmesser d_{pore}) durch eine inkompressible schleichende – und damit inhärent laminare – Strömung angesehen [148]. Dies folgt aus einer sehr geringen Poren-REYNOLDS-Zahl gemäß Gleichung (1.6)

Strömungsregime

$$\text{Re} = \frac{d_{\text{pore}} \bar{v}}{\eta} \ll 1, \quad (4.23)$$

wobei \bar{v} die mittlere Fluidgeschwindigkeit durch die Pore und η die dynamische Viskosität der Trägerfluid-Teilchen-Mehrphasenströmung (Abschnitt 3.1) darstellt.

Stromfadenbetrachtung mit der BERNOULLI-Gleichung

Um die verschiedenen Stadien der Durchströmung einer Pore näher zu betrachten, wird zunächst ein Modell der Stromfadentheorie verwendet. Die Grundlagen davon wurden in Abschnitt 1.2.2 näher beschrieben. Die vereinfachte Betrachtung einer einzelnen durchströmten Pore ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die BERNOULLI-Gleichung (BGL) mit Rohrreibung (siehe Abschnitt 1.2.2) folgt aus der Energieerhaltung auf einer Stromlinie zwischen dem Einströmbereich (E), der Pore (P) und dem Ausström-

$$-v_{\text{Ein}} A_{\text{Ein}} + \sum_n^N v_{\text{Pore}}^{(n)} A_{\text{Pore}}^{(n)} = 0 \quad (4.26)$$

$$v_{\text{Ein}} A_{\text{Ein}} = N v_{\text{Pore}} A_{\text{Pore}} \quad (4.27)$$

$$v_{\text{Pore}} = \frac{1}{N} \frac{A_{\text{Ein}}}{A_{\text{Pore}}} v_{\text{Ein}} \quad (4.28)$$

Unter den Voraussetzungen, dass die Strömung stationär, inkompressibel und ohne Höhenunterschied ist, vereinfacht sich die Gleichung (1.10) zwischen den Punkten $\textcircled{\text{E}}$ und $\textcircled{\text{P}}$ zu

$$\frac{v_{\text{Aus}}^2}{2} - \frac{v_{\text{Ein}}^2}{2} + \frac{p_{\text{Aus}}}{\rho} - \frac{p_{\text{E}}}{\rho} + \frac{\Delta p_{\text{V}}}{\rho} = 0 \quad (4.29)$$

Der Druckverlustterm setzt sich aus den drei in Abbildung 4.4 Druckverlust dargestellten Anteilen zusammen:

$$\Delta p_{\text{V}} = \underbrace{\Delta p_{\text{V, Ein}}}_{\text{(i)}} + \underbrace{\Delta p_{\text{V, Pore}}}_{\text{(ii)}} + \underbrace{\Delta p_{\text{V, Aus}}}_{\text{(iii)}} \quad (4.30)$$

An der Stelle der (i) Einströmung tritt eine Einschnürung der Einströmung Strömung mit Rezirkulationsgebieten auf. Der zugehörige Druckverlust ist

$$\Delta p_{\text{Ein}} = \rho \frac{v_{\text{Pore}}^2}{2} \left(\frac{1 - \bar{\alpha}}{\bar{\alpha}} \right)^2, \quad (4.31)$$

wobei $\bar{\alpha}$ die Kontraktionsziffer, also das Verhältnis zwischen Po-

renfläche A_{Pore} und Einschnürungsdurchmesser $A_{\text{Einschnürung}} = \bar{\alpha} A_{\text{Pore}}$ darstellt. Der Wert lässt sich analytisch [147] für den ebenen Spalt zu $\bar{\alpha}_{\text{Spalt}} = 0,61$ berechnen. Für eine kreisrunde Öffnung führen numerische Untersuchungen zu $\bar{\alpha}_{\text{Kreis}} = 0,58$. Für die im vorliegenden Fall relevanten Porenformen (Kreis, Rechteck, Dreieck, Kreuz) ist eine ähnliche Kontraktionsziffer zu erwarten, da diese von ihren Durchströmungseigenschaften zwischen dem ebenen Spalt und der Kreisform liegen.

laminare Rohrströmung Nach einer bestimmten (laminaren) Einlauflänge $l_{\text{Ein}} = d_{\text{Pore}} \text{Re}_{\text{Pore}}/32$ bildet sich eine (ii) laminare Rohrströmung aus. Der dortige Druckverlust wird durch Reibung gemäß des vorliegenden Strömungsregimes beschrieben. Für eine schleichende Strömung ist dies die DARCY-WEISBACH-Gleichung

$$\Delta p_{V, \text{Pore}} = \bar{\lambda} \frac{l_{\text{Pore}}}{d_{\text{Pore}}} \frac{\rho}{2} v_{\text{Pore}}^2 \quad (4.32)$$

Der DARCY-Reibungskoeffizient $\bar{\lambda} = 64/\text{Re}_{\text{Pore}}$ kann aus der Poren-REYNOLDS-Zahl bestimmt werden.

Ausströmung Im darauf folgenden (iii) Ausströmgebiet tritt der CARNOTSche Stoßverlust auf, der durch die BORDA-CARNOT-Gleichung

$$\Delta p_{V, \text{Aus}} = \frac{\rho}{2} (v_{\text{Pore}} - v_{\text{Aus}})^2 \quad (4.33)$$

beschrieben wird. Dieser Druckverlust wird auch als Impulsverlust bezeichnet, da beim Übergang in den unendlich ausgedehnt-

ten Halbraum der gesamte Impuls der in der Strömung vorhandenen Teilchen dissipiert wird [147].

Beim Vergleich der drei Druckverlustanteile in Gleichung (4.30) lässt sich feststellen, dass aufgrund der sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten und geometrischen Abmessungen in der Mikrofluidik der Rohrreibungsterm immer dominiert. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass allein durch die Kenntnis des Strömungsprofils im ausgebildeten laminaren Teil der Strömung das Gesamtverhalten der durchströmten Pore beschrieben werden kann.

Vergleich der
Anteile

Strömungsprofile in den Poren mit der Poisson-Gleichung

Nachdem im vorigen Abschnitt das kontinuierliche Porenöffnungsverhalten beschrieben wurde, soll an dieser Stelle noch auf den diskreten Blockadezustand mit dem Blockadeparameter $B \in [0, 1]$ eingegangen werden, siehe Abbildung 4.5.

Ziel der Untersuchungen im Rahmen der Schichtenströmungen (Abschnitt 1.2.1) ist die Durchströmung nichttrunder Porenquerschnitte bei verschiedenen Öffnungszuständen im freien und blockierten Zustand. Die Poisson-Gleichung für die einzige Geschwindigkeitskomponente ist

Ziel der
Untersuchungen

$$v_{z,ii}(x,y) = -\frac{K}{\eta}, \quad (4.34)$$

wobei die treibende Größe $K = -\partial p / \partial z$ der konstante Druck-

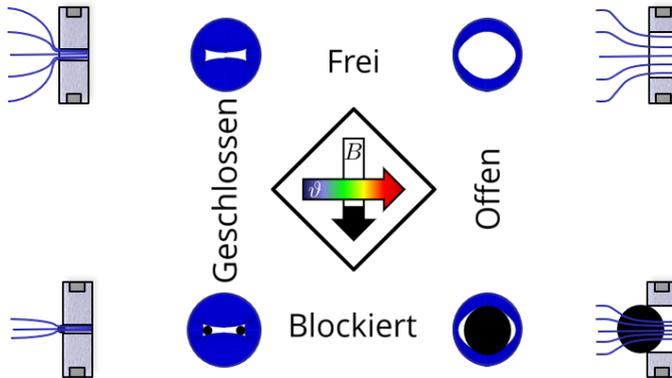


Abbildung 4.5: Darstellung verschiedener Zustände des kontinuierlichen Größenänderungsvorgangs über die Temperatur ϑ und des diskreten Blockadevorgangs mit dem Blockade-Parameter B , vgl. Abbildung 3.5.

gradient über die Membran ist. Die Lösung dieses Feldproblems ergibt ein Geschwindigkeitsprofil $v_z(x,y)$ in z -Richtung, woraus sich durch Integration der Gesamtvolumenfluss

$$\dot{V} = \int_A v_z(x,y) dA \quad (4.35)$$

Simulationsgebiete

berechnen lässt. Als Simulationsgebiete kommen beliebige Zustände der Blockade und des Öffnungszustandes von Poren im schaltbaren Membransystem infrage. Simulationen, die auf Basis des Durchströmungsmodells durchgeführt wurden, sind in [52] veröffentlicht und in Abschnitt 5.2 dargestellt.



(a) Rein fluidisches Netzwerk

(b) Gesteuertes fluidisches Netzwerk

Abbildung 4.6: Fluidisches und gesteuertes fluidisches Netzwerk.

4.2.3 Fluidisches Netzwerkmodell für viele Poren

Das Verhalten der aktuierten und durchströmten/blockierten Membran kann aus Simulationsergebnissen der oben dargestellten Modelle abstrahiert werden. Zur Bestimmung des Gesamtverhaltens vieler durchströmter Poren in einer Membran, eignet sich ein fluidisches Netzwerkmodell (Abschnitt 4.1.1) [91]. Dieses kann verwendet werden, um die in Abschnitt 3.6 beschriebenen Filtrationsprozesse zu simulieren. Simulationen des einfachen Filtrationsprozesses werden in Abschnitt 5.4.1 durchgeführt.

Dabei können die einzelnen Schaltkreis-Modellierungsebenen separat betrachtet und später zusammengesetzt werden, siehe Abbildung 4.7.

Im vorliegenden Fall wird zur Steuerung des Prozesses von einer strömungsmechanischen Druckquelle ausgegangen, wobei im mikrofluidischen Einsatz auch Flussquellen – zum Beispiel in Form von Spritzenpumpen – realisiert werden können. Das fluidische Netzwerkmodell ermöglicht durch die aus der elek-

Druckquelle
Flussquelle

trischen Schaltkreisbetrachtung bekannte Transformation von Spannungs- in Stromquellen einen einfachen Übergang für diesen Fall.

Rein fluidisches Netzwerk (Abbildung 4.6a) Das rein fluidische Netzwerk besteht aus einer Druckquelle und einer Reihe von i parallel geschalteten Poren mit ihren jeweiligen fluidischen Widerständen R_i . Aus einer angelegten treibenden Druckdifferenz Δp folgt ein Fluss, welcher aufgrund der Parallelschaltung in jeder Pore gleich ist:

$$J_i = \frac{\Delta p}{R_i}. \quad (4.36)$$

Aufgrund des vorliegenden Strömungsregimes der schleichen- den Strömung ergibt sich eine lineare Skalierung des Flusses mit angelegtem Druck gemäß der POISSON-Gleichung (4.34), also ein mit Δp veränderlicher fluidischer Widerstand $R_i = f(\Delta p)$. Der Gesamtfluss für i Poren ergibt sich damit aufgrund der Parallelschaltung zu

Gesamtfluss

$$J_{\text{ges}}^{\text{ungesteuert}} = \sum_i J_i = \sum_i \frac{\Delta p}{R_i(\Delta p)}. \quad (4.37)$$

Gesteuertes fluidisches Netzwerk (Abbildung 4.6b) Zusätzlich zur Druckabhängigkeit des fluidischen Widerstands R_i ergibt sich bei den steuerbaren Poren eine Temperaturabhängigkeit, d. h. $R_i = f(\Delta p, \Delta \vartheta)$. Diese Abhängigkeit kann aus der Strö-

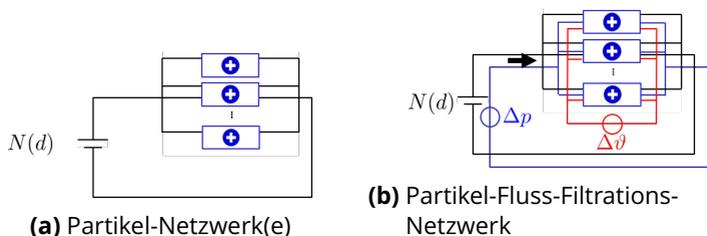


Abbildung 4.7: Verschiedene Teilmodelle des fluidischen Netzwerks.

mungssimulation mit dem mikrofluidischen Modell (Gleichung (4.35)) bestimmt werden. An dieser Stelle zeigt sich der Blackbox-Charakter dieser Modellierungsweise: Das reine Übertragungsverhalten zwischen den Eingangsgrößen Druckdifferenz Δp und Temperatur $\Delta\vartheta$ mit der Ausgangsgröße \dot{V} wird als Funktion aus den vorherigen Simulationen ermittelt. Der Gesamtfluss des gesteuerten fluidischen Netzwerks ergibt sich zu

$$J_{\text{ges}}^{\text{gesteuert}} = \sum_i^{N_{\text{Poren}}} \frac{\Delta p}{R_i(\Delta p, \Delta\vartheta)}. \quad (4.38)$$

Partikel-Netzwerk(e) (Abbildung 4.7a) Das Netzwerk, welches das Blockadeverhalten der Poren beschreibt, ist eine Überlagerung von Einzelnetzwerken für die jeweilige Partikelgrößenklasse. Dabei kann die Quelle des Netzwerks aufgrund der begrenzten Partikelgesamtzahl für eine (Blut-)Probe als Batterie dargestellt werden. Die Ladung der Batterie repräsentiert die Menge an Partikeln dieser Größe. Einer Entladung entspricht im mi-

kröfluidischen Aufbau ein Sammelgebiet hinter der Filtrationsmembran, in dem die permeierten Partikel aufgefangen werden. Für die Partikel wird somit kein Kreislauf realisiert.

Blockade-Fall

Erreicht ein Partikel der entsprechenden Größe d_{partikel} eine Pore mit kleinerem Passagedurchmesser $d_{\text{pore}} \leq d_{\text{partikel}}$, so tritt ein Blockade-Fall ein. Der fluidische Widerstand muss somit noch einen diskreten Parameter für den Blockadezustand $B \in [0, 1]$ besitzen, d. h. $R_i = f(\Delta p, \Delta \vartheta, B)$. Der fluidische Widerstand dieser Pore springt im Blockadefall vom freien Durchströmungszustand mit $R_i = f(\Delta p, \Delta \vartheta, 0)$ zur blockierten Linie mit $R_i = f(\Delta p, \Delta \vartheta, 1)$. Diese blockierte Widerstandslinie wird ebenfalls aus den mikrofluidischen Simulationen gewonnen. Das elektrische Element zur Darstellung der diskreten Blockade ist ein Transistor.

Für jedes Partikel der passenden Größenklasse kann nur eine Pore blockiert werden. Im elektrischen Analogon bedeutet dies, dass gemäß der vorhandenen Ladung nur eine bestimmte Anzahl an Widerständen geschaltet werden kann. Es folgt eine Anzahl freier N_{frei} und blockierter $N_{\text{blockiert}}$ Poren mit entsprechendem temperatur- und druckabhängigem Widerstandsverhalten.

Partikel-Fluss-Filtrations-Netzwerk (Abbildung 4.7b) Das Netzwerk, welches sich aus der Synthese der vorherigen Teilmodelle ergibt, berücksichtigt den Kcotransport von Fluid und Teilchen. Mit dem diskreten Blockadezustand kann der Gesamtfluss der schaltbaren und druckabhängigen Durchströmung (Gleichung

(4.37)) in den Anteil blockierter und unblockierter Poren aufgeteilt werden:

$$j_{\text{ges}}^{\text{Gesamtnetzwerk}} = \sum_i^{N_{\text{frei}}} \frac{\Delta p}{R_i(\Delta p, \Delta \vartheta, 0)} + \sum_i^{N_{\text{blockiert}}} \frac{\Delta p}{R_i(\Delta p, \Delta \vartheta, 1)}. \quad (4.39)$$

Zusammen mit dem parallelen Partikelnetzwerk, welches für die Schaltung der Transistoren (Blockade von Poren) durch mittransportierte Partikel verantwortlich ist, lässt sich auch das zeitliche Verhalten des Messprozesses beschreiben (Abschnitt 3.6.3). In der vorliegenden Arbeit soll jedoch nur auf den einstufigen (Abschnitt 3.6.1) und mehrstufigen Membranprozess (Abschnitt 3.6.2) eingegangen werden. Simulationen auf Basis dieses Modells werden in Abschnitt 5.4.1 dargestellt.

4.2.4 Kontinuumsmodell der schaltbaren Filtration

Aus den Erkenntnissen über Blockade und Durchströmung auf mikrofluidischer Ebene lässt sich neben der Prozessbeschreibung mit dem Netzwerkmodell auch eine räumliche Beschreibung mit einem Kontinuumsmodell ableiten.

Im einfachsten Fall kann dabei die Partikelblockade mithilfe des Prinzips des gehinderten Transports modelliert werden. Für ein Partikel einer Größenklasse α ist dann die Konvektions-Diffusions-Gleichung (4.10) zu lösen. Die Größenklassen orientieren sich an der Einteilung gemäß der PRICE-JONES-Kurve aus Abschnitt 3.1.4. Es ergibt sich für den Gesamtfluss

$$J^{\alpha,\text{gesamt}} = B^{(\alpha)}(\vartheta, c^\alpha) \left(-J^{\alpha,\text{diffusiv}} - J^{\alpha,\text{konvektiv}} \right), \quad (4.40)$$

wobei der Blockadefaktor $B^{(\alpha)}(\vartheta, c^\alpha)$ das aus dem Mikrofluidikmodell bestimmte Blockadeverhalten als Sprungfunktion wiedergibt:

$$B^{(\alpha)}(\vartheta, c^\alpha) = \begin{cases} 1 & \text{für } d^\alpha \geq d^{\text{Blocker}}(\vartheta) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.41)$$

und damit den Kopplungseffekt zum Temperaturfeld darstellt. Die dreidimensionale Erweiterung dieses Flussmodells muss die gerichtete Natur der Poren einbeziehen. Im Gegensatz zur Theorie poröser Medien (Abschnitt 4.1.3) handelt es sich bei den Poren nicht um statistisch verteilte und gewundene (*tortuos*) Poren, sondern um klar definierte Strukturen, welche nur einen Durchfluss entlang ihrer Ausrichtung zulassen. Diese Ausrichtung ist wiederum von der durchbiegungsabhängigen lokalen Verdrehung abhängig und kann durch die Normalenrichtung der Membranoberfläche bestimmt werden. Um das mechanische Verhalten der Membran einzubeziehen, ist somit eine Schalentheorie notwendig.

Die beschriebenen Schritte zur Erstellung des Kontinuumsmodells der schaltbaren Filtration zeigen auf, dass dieses Modell von sehr hoher Komplexität ist. Gleichzeitig hat es eine geringere Aussagekraft als ein dreidimensionales mikrofluidisches Modell mit aufgelösten Partikeln und Porenstrukturen im Strömungsfeld. Zukünftige Arbeiten zur Modellierung mit dem Ziel des De-

dreidimensionale
Erweiterung

mechanisches Verhalten

signs komplexer Filtrationsstrukturen sollten sich daher auf die Fluid-Struktur-Kopplung in der Strömungssimulation konzentrieren.

Fazit des Modellierungskapitels In Kapitel 4 wurden Modelle zur Beschreibung der Permeation aufgezeigt und zum besseren Verständnis der Schaltbarkeit weiterentwickelt. Diese können nun eingesetzt werden, um das vorliegende aktive Verbundsystem zu analysieren und zu optimieren.

5 Simulation des schaltbaren Hydrogel-PET-Verbundsystems

Basierend auf dem Selektivitätsmechanismus des Größenausschlusses wurde an der Professur für Mikrosystemtechnik der TU Dresden ein Aufbau entwickelt, welcher Schaltbarkeit gemäß Abschnitt 3.5.2 ermöglicht. Es handelt sich dabei um ein Verbundsystem aus den in Abschnitt 1.3 eingeführten aktiven Hydrogelmaterialien und einer passiven PET-Membran. Dabei stellt das System sowohl im verfahrenstechnischen als auch im mechanischen Sinne eine Membran dar.

Das in Abschnitt 2.4 näher beschriebene System basiert auf schaltbaren Poren. Ausgangspunkt ist eine PET-Trägermembran, in die kreisförmige Aperturen eingebracht werden. Diese werden im nächsten Schritt mit dem temperatursensitiven Hydrogel poly(N-isopropyl-acrylamid) (PNIPAAm) beschichtet. Schlussendlich wird durch Laserstrukturierung eine frei gestaltbare Porenstruktur eingebracht, siehe Abbildung 2.6a. Zur Evaluation des Prinzips wurden verschiedene Porenformen (kreisförmig, rechteckig und kreuzförmig) von Dipl.-Ing. Georgi Paschew experimentell realisiert. Das Vorgehen bei den Experimenten und die daraus abgeleiteten Erkenntnisse für die Modellierung werden in Anhang B aufgezeigt.

Schaltbare Poren

Als Membransystem – im Gegensatz zur schaltbaren Einzelpore – soll im Folgenden eine Membran mit einer ausreichenden Anzahl von Poren bezeichnet werden, damit es die Aufgabe der Zellgrößenprofilmessung erfüllen kann. Der Übergang von der Einzelpore zum Membransystem geschieht unter der Annahme, dass die Poren ausreichend Abstand zueinander haben, um als voneinander unabhängig zu gelten.

Membransystem

Die im vorliegenden Kapitel betrachteten Teilaspekte sind die Untersuchung der Schaltbarkeit der Einzelpore, die Blockade durch Partikel, die daraus folgende Durchströmung sowie das mechanische Verhalten des Membransystems, siehe Abbildung 5.1. Aus jedem der Punkte auf dem Weg dieser Entwicklung ergeben sich Anknüpfungspunkte zur detaillierteren Untersuchung in zukünftigen Arbeiten, siehe Abbildung 6.1.

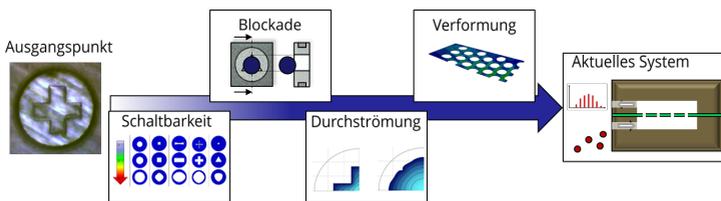


Abbildung 5.1: Übersicht der im vorliegenden Kapitel behandelten Teilaspekte des schaltbaren Membransystems. Basierend auf den vorgestellten Ergebnissen werden in Abbildung 6.1 Weiterentwicklungsmöglichkeiten aufgezeigt.

Stand der Technik Die Entwicklung des vorliegenden Systems ist primär im Rahmen eigener Arbeiten erfolgt. Dabei wurden erste Experimente und deren Auswertung mit vergleichenden Simulationen dargestellt [51]. Die folgenden Arbeiten beschäftigten sich mit der Nutzung dieser Erkenntnisse zum besseren Verständnis des Einflusses der Porengeometrie auf Filtration [54] und Durchströmung [52]. Weitere Arbeiten fokussierten sich auf die Weiterentwicklung des Temperatur-Expansions-Modells [48, 53] zur Verwendung bei beliebig sensitiven Hydrogelen.

Inhaltsübersicht Im vorliegenden Kapitel wird auf die Ergebnisse der Simulationen des Öffnungs- und Schließverhaltens der schaltbaren Poren mit dem Temperatur-Expansions-Modell eingegangen, siehe Abschnitt 5.1. Ergebnisse der Durchströmungsberechnung mit dem mikrofluidischen Modell werden in Abschnitt 5.2 aufgegriffen. Zur Optimierung des Systems werden die mechanischen Aspekte der belasteten und aktuierten Verbundmembran in Abschnitt 5.3 mithilfe des erweiterten Temperatur-Expansions-Modells näher betrachtet. Die einzelnen Erkenntnisse über das Verbundsystem werden in Abschnitt 5.4 zu einem Netzwerkmodell zusammengeführt. Dieses kann zur Auslegung und Optimierung des realen mikrofluidischen Aufbaus verwendet werden. Weiterhin wird die Durchbiegung des Membransystems eingeschätzt. Die Modelle und zugehörigen Abschnitte in diesem Kapitel sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Abschnitt	Beschreibung	Modell gemäß	Abbildungen
5.1	Porenöffnung mit dem TEM	Abschnitt 4.2.1	5.3 - 5.9
5.2	Durchströmung mit dem MF-Modell	Abschnitt 4.2.2	5.11 - 5.15
5.3	Mechanisches Verhalten	Abschnitt 4.2.1	5.19 - 5.20
5.4.1	Netzwerkmodell der Durchströmung	Abschnitt 4.1.1	5.25 - 5.28
5.4.2	Durchbiegung des Membransystems	Abschnitt 4.2.1	5.30

Tabelle 5.1: Übersicht der in diesem Kapitel dargestellten Simulationsergebnisse.

5.1 Simulationen mit dem Porenmechanikmodell

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Simulationen durchgeführt, die zum Vergleich mit Experimenten, durchgeführt von Mitarbeitern der Professur für Mikrosystemtechnik, dienen sollten [51]. Darauf aufbauend wurden zusätzliche Simulationen unternommen, um das System weiterzuentwickeln und einen Versuchsstand auszulegen. In diesem sollen erste Versuche zur Erstellung eines Partikelgrößenprofils durchgeführt werden, welche auch als Validierung der hier dargestellten Modelle verwendet werden können.

Zum Verständnis des Verhaltens der schaltbaren Poren wurde zunächst das in Abschnitt 2.4 beschriebene schaltbare Verbundmembransystem simulatorisch umgesetzt, siehe Abschnitt 5.1.1. Im Folgenden wurden neben der Kreuzform weitere Porengeometrien näher betrachtet und in Hinblick auf ihre Tauglichkeit zur Erstellung eines Größenprofils eingeschätzt, siehe Abschnitt 5.1.2. Die Modellierung geschah auf Basis des geometrisch linearen Temperatur-Expansions-Modells, welches in Abschnitt 4.2.1 beschrieben wurde.

5.1.1 Initiale Versuche mit der Kreuzpore

Das zugehörige Simulationsmodell¹ der allseitig eingespannten Hydrogel-Struktur (siehe Abbildung 5.2) wurde gemäß der Messdaten und physikalischen Dimensionen mithilfe von Abaqus CAE

¹Im Sinne von Geometriebeschreibung, Randbedingungen, Elementdefinition und Vernetzung.

erstellt, mit geeigneten Randbedingungen und Feld-Vorgaben beaufschlagt, vernetzt und der Simulationsroutine zugeführt.

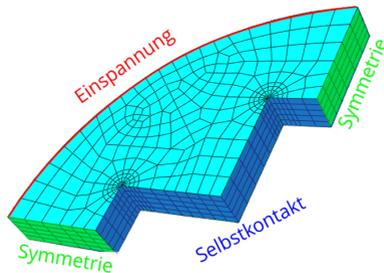


Abbildung 5.2: Zur Porenöffnungssimulation genutztes Abaqus-Simulationsmodell und Vernetzung [51]. Die Benennung der verschiedenen Geometriemerkmale ist in Abbildung B.2 zu finden.

Simulationsmodell Zur Erstellung eines Simulationsmodells der eingespannten Pore für den Referenzzustand wurden die Längen und Dicken aus Mikroskopiemessungen (Anhang B.2) genutzt. Es ergab sich eine Kreuzstruktur gemäß Abbildung 5.2.

Die komplexe Struktur führte bei den vorliegenden Verformungszuständen bei der automatischen Netzgenerierung auf ein ungeeignetes Netz: Die Elemente in den Ecken wurden bei Quellung und Entquellung stark verzerrt. Daher musste das Modell partitioniert werden und geeignete Elemente für die zu erwartenden Verformungszustände gefunden werden. Dies führte dazu, dass in den Ecken des Kreuzes Keilelemente (*wedges* C3D6) zum Einsatz kamen, während außerhalb dieser Bereiche gewöhn-

Vernetzung

liche Hexaederelemente (*hexahedrals* C3D8R) eingesetzt werden konnten.

TEM Zur Darstellung des Quellverhaltens von PNiPAAM wurde auf das lineare Temperatur-Expansions-Modell (siehe Abschnitt 4.2.1) zurückgegriffen. In den jeweiligen Elementen wurde somit gemäß Anhang C.1.1 die thermische Expansion mit temperaturveränderlichem Expansionskoeffizienten implementiert.

Rand- und Anfangsbedingungen Im vorliegenden Fall wird aufgrund des großen Unterschieds in der Gesamtsteifigkeit der Porenstruktur und der umgebenden PET-Membran eine feste Einspannung am Rand angenommen, siehe Abbildung 5.2.

Einspannung

Symmetrien Aufgrund der vorliegenden Symmetrien erwies sich die Simulation mit einem Viertel-modell als zielführend. Die weitere diagonale Symmetrieebene führte zu einer weitaus komplexer zu implementierenden Symmetriebedingung an dieser Diagonalfäche.

Symmetrien

Die Flächen der Kreuzflanken, die sich bei schließender Porenstruktur (Abkühlung) berühren, wurden mithilfe von Selbstkontakt des Bauteiles und Kontakt mit analytischen (Symmetrie-) Ebenen realisiert.

Selbstkontakt

Die Temperatur wurde im Ausgangszustand als Anfangsbedingung bei 32 °C festgelegt und in den weiteren Simulationsschritten auf 38 °C erwärmt (Öffnungsvorgang) und auf 23 °C abgekühlt (Schließvorgang). Die Einbringung der Temperatur wurde in Abaqus mithilfe eines vorgegebenen Feldes realisiert (*predefined field*).

Anfangsbedingung

Lösungsalgorithmus Zur Lösung des sich ergebenden linearen thermo-mechanischen Feldproblems wurde der Solver von Abaqus/Standard verwendet. Dabei handelt es sich um einen impliziten Lösungsalgorithmus auf Basis der NEWTON-Iteration bzw. der RIKS-Methode (Bogenlängenverfahren). Bei schwach besetzten Matrizen kommt ein *sparse solver* zum Einsatz². Zur Zeiteinsparung wurde außerdem eine Parallelisierung auf bis zu 10 Kernen durchgeführt.

Die zur Berechnung verwendete Simulationsinfrastruktur besteht aus einem Application Server mit 2 AMD Opteron 2.6 GHz Prozessoren (2 × 12 Kerne), 128 GB Hauptspeicher und dem Betriebssystem Debian Wheezy 64bit. Simulationsinfrastruktur

Ergebnisse der Simulationen für die Kreuzpore Das genutzte Modell kann die experimentell erhaltenen Porenöffnungen für die jeweilige Temperatur sehr gut wiedergeben. Dies lässt sich optisch durch Übereinanderlegen der einfach gespiegelten Simulationsergebnisse (sodass sich eine Halbpore ergibt) und den Mikroskopiebildern veranschaulichen, siehe Abbildung 5.3.

Die Größen des Diagonal- und Normalabstandes innerhalb der Kreuzpore, sind besonders relevant für die Partikeldurchlässigkeit der Pore. Im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen ergibt sich ein Unterschied im Verlauf, siehe Abbildung 5.4.

An dieser Stelle ist festzustellen, dass in der Anwendung des Temperatur-Expansions-Modells der Parameter der POISSON-Zahl ν (siehe Abschnitt C.1.2) eine wichtige Rolle spielt: Eine Erhö-

Rolle der Querkontraktionszahl

²Abaqus Analysis User's Guide 6.13.

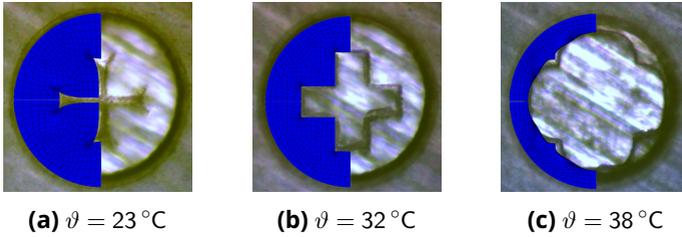
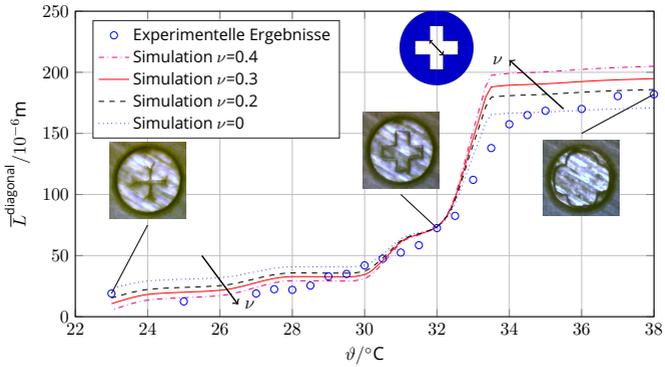


Abbildung 5.3: Vergleich der Simulationen mit dem Temperatur-Expansions-Modell (jeweils linker Bildteil, zur besseren Vergleichbarkeit in vertikaler Richtung kopiert und gespiegelt zur Darstellung einer Halbpore) mit den Mikroskopiebildern der schaltbaren Pore (jeweils rechter Bildteil) bei verschiedenen Temperaturen im Schaltbereich $\vartheta = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $38\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eigene Abbildung aus [51].

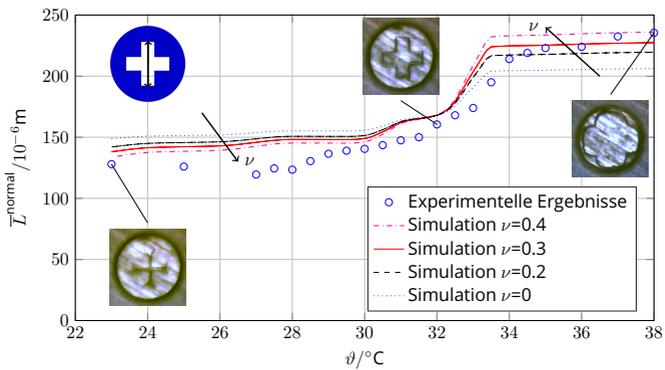
Die Simulationen liefern einen Hinweis darauf, dass die Simulationen eine stärkere Querkontraktion zeigen als die experimentellen Ergebnisse. Dies ist beim Schließen aufgrund des Selbstkontakts zwischen Kreuzflanke und Kreuzende besonders auffällig.

Die durchgeführten Simulationen liefern einen Hinweis darauf, dass im Temperatur-Expansions-Modell für PNiPAAm die gewöhnlich für Polymere eingesetzte Querkontraktionszahl von $\nu = 0,5$ (Inkompressibilität) aufgrund der hohen Abweichungen zu den experimentellen Ergebnissen nicht genutzt werden kann. Die bei $\nu \neq 0,5$ für das Polymernetzwerk auftretende Kompressibilität lässt sich derart interpretieren, dass Wasser aus dem homogenisierten Material (Wasser und Polymer gemäß den Volumenanteilen) herausgedrückt werden kann, wobei der dafür benötigte

Kompressibilität



(a) Verlauf des Diagonalabstandes



(b) Verlauf des Normalabstandes

Abbildung 5.4: Verläufe des diagonalen und normalen Abstandes der Kreuzporenstruktur bei verschiedenen Querkontraktionszahlen. Eigene Abbildung aus [51].

hydrostatische Druck dem osmotischen Druck entspricht. Das Wasser selbst ist dabei für die vorliegenden Drücke nach wie vor inkompressibel.

Aus den Verläufen in Abbildung 5.4 lässt sich beobachten, dass im gequollenen Zustand ($\vartheta < 32\text{ °C}$) eine höhere Querkontraktionszahl vorliegen müsste. Dies ist in Hinweis darauf, dass in diesem Zustand aufgrund des hohen Wasservolumenanteils das inkompressible Verhalten des Wassers dominierend ist. Im entquollenen Zustand ($\vartheta > 32\text{ °C}$) müsste eine niedrigere Querkontraktionszahl angenommen werden, die Kompressibilität des Polymernetzwerks würde in diesem Fall dominieren.

Eine quellungs- und lastabhängige Querkontraktionszahl kann im vorliegenden Fall aus den Verläufen invers errechnet werden. An dieser Stelle werden jedoch gezielte Experimente benötigt, welche die aufgrund der komplexen Struktur vorliegenden Quereffekte eliminieren und sich speziell mit der Frage der Kompressibilität von Hydrogelen beschäftigen. Wie in Abschnitt 5.1.2 dargestellt, eignet sich dafür auch die freie Quellung einer allseitig eingespannten Kreisscheibe.

Gleichzeitig spielt gemäß den durchgeführten Parameterstudien der Elastizitätsmodul keine Rolle bei den Verschiebungsergebnissen, wohl aber bei den sich daraus ergebenden Spannungen, siehe Anhang C.2. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Steifigkeit nur in Interaktion mit nachgiebigen Materialien einen Einfluss auf die Verschiebung hat (siehe Abbildung 1.19). Experimentelle Daten zur Bestimmung dieses Parameters werden somit erst in Abschnitt 5.3 bei der Untersuchung des mechanischen Verhaltens des Verbundsystems benötigt.

Rolle des
Elastizitätsmoduls

5.1.2 Vergleich mit anderen Porengeometrien

Neben der Kreuz-Geometrie können auf einfache Art und Weise (siehe Abschnitt 2.4) auch andere Porenstrukturen in die PET-Membran eingebracht werden. Im Folgenden werden diese ausgehend von den Ergebnissen der Kreuzpore näher untersucht. Dabei ist das Ziel der Vergleich der Eignung verschiedener Porenformen für die vorliegende schaltbare Filtrationsaufgabe [54]. Die untersuchten Porenformen sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Dabei ist darauf zu achten, dass aufgrund der fehlenden weiteren Symmetrieebene für Fall IV (Dreieckspore) eine Halbpore statt einer Viertelpore simuliert werden muss.

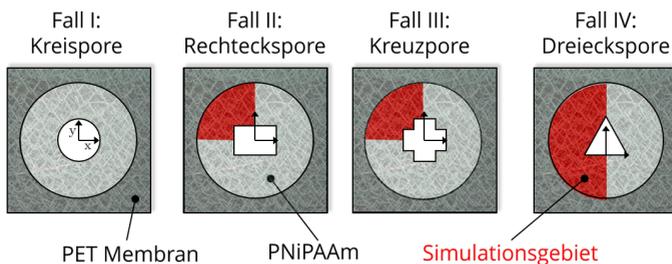


Abbildung 5.5: Simulationsgebiete der verschiedenen Porengeometrien.

Aufgrund der guten Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen, die in Abschnitt 5.1.1 dargestellt sind, wurden für diese Versuche dieselben Modellierungsgrundsätze, Randbedingungen, Symmetrien etc. verwendet. Als Querkontraktionszahl wurde konstant $\nu = 0,2$ genutzt, wobei auch $\nu = 0,3$ geeignet gewesen wäre. In zukünftigen Arbeiten muss an dieser Stelle der gemessene Verlauf von ν verwendet werden.

Vergleichbarkeit der
Porengeometrien

Um die Vergleichbarkeit der Porengeometrien zu gewährleisten, wurde derselbe hydraulische Durchmesser $d_h = 4A/U = 85,8447 \mu\text{m}$ für die verschiedenen Geometrien verwendet. Dieser ist über die Querschnittsfläche A und den benetzten Umfang U definiert und charakterisiert die Durchströmung im Grundzustand. Die konkreten Abmessungen sind entsprechend der experimentell realisierten Kreuzporenabmessungen (Abbildung B.2) gewählt.

Variation des
Schlankheitsfaktors

Bei gleichem hydraulischem Durchmesser können die Porengeometrien variiert werden, sodass sich zum Beispiel aus der Rechtecksform ein Quadrat ergibt. Die Verhältnisse der verschiedenen Geometriebestandteile (Höhe, Breite) werden über den Schlankheitsfaktor λ repräsentiert. Die Diskussion zur Variation des Schlankheitsfaktors ist in Anhang C.3 dargestellt.

Kreispore

Fall I: Kreispore Die Grundlage der Untersuchungen anderer Porengeometrien bildet die Kreispore. Die Lösung des aus Symmetriegründen eindimensionalen Scheibenproblems ist im Anhang C.2 dargestellt. Der sich ergebende Passagedurchmesser kann direkt aus der Lösung der Differentialgleichung (C.3) mit entsprechenden Randbedingungen erhalten werden, siehe Abbildung 5.6. An dieser Stelle ist auch der Einfluss der Querkontraktionszahl ersichtlich: Größere Kompressibilität (kleineres ν) führt zu geringerer Verschiebung des Innenrands der Pore. Für die Kreispore lässt sich feststellen, dass die Porenform beim Öffnen und Schließen jederzeit beibehalten wird, sofern keine Oberflächeninstabilitäten (siehe Abschnitt 1.3.4) auftreten. Ist eine

Kreispore blockiert, so ist kein Vorbeiströmen von Partikeln oder Fluid (Bypass) möglich.

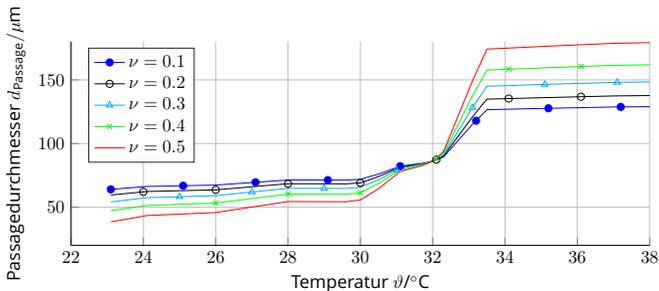


Abbildung 5.6: Analytisch berechnete Öffnungsverläufe der Kreispore.

Fall II: Rechteckspore Zur Bestimmung des Passagedurchmessers d_{Passage} der Rechteckspore wurden die Simulationsergebnisse aus Abaqus exportiert und ein Algorithmus zur Bestimmung des größten d_{Passage} entwickelt. Dies führt zu der Beobachtung, dass bei sich schließenden Rechtecksporen der maximal zur Verfügung stehende Platz – und damit auch der Passagedurchmesser – nicht mehr in der Mitte, sondern am Rand liegt, siehe Abbildung 5.7a. Es bilden sich somit für eine derartige Pore zwei Gebiete mit berechenbarem Passagedurchmesser, was in Abschnitt 5.2.1 bei der Simulation der Durchströmung und Blockade relevant ist. Bei Öffnung der Pore (Abbildung 5.7a) bildet sich eine Form ähnlich der Kreispore. Bei der Rechteckspore wurden zwei Varianten näher untersucht. Dies ist zum einen die quadratische Pore und zum anderen die Recht-

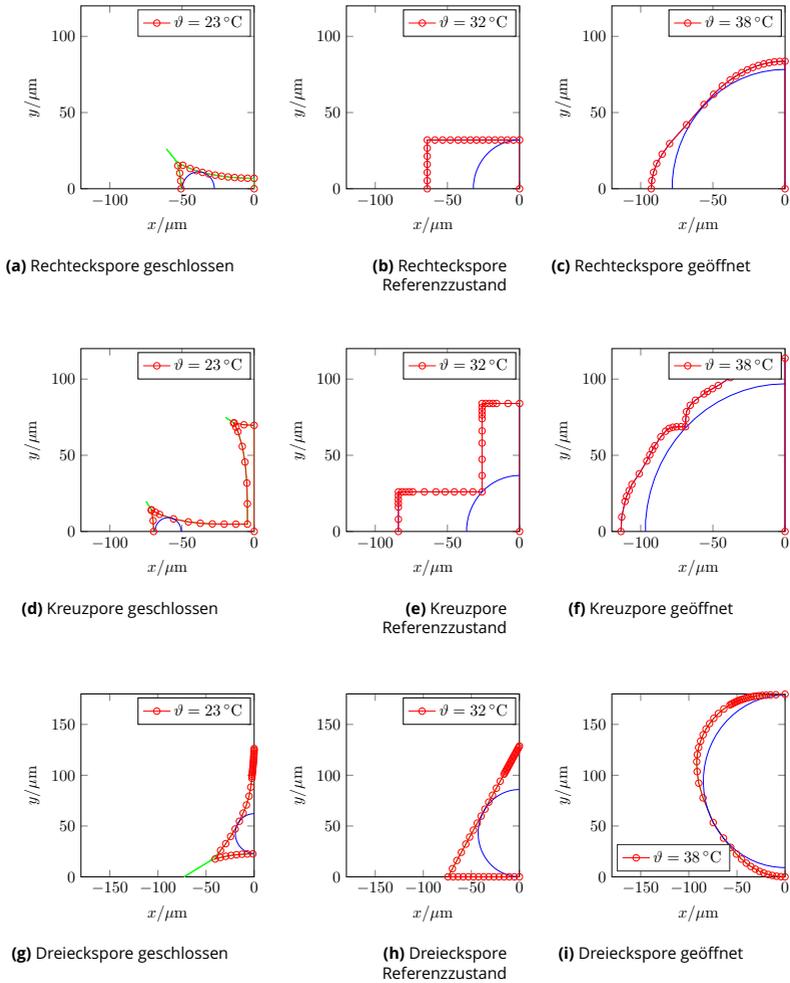


Abbildung 5.7: Bestimmung der Größe des blockierenden Partikels für verschiedene Porengeometrien. Als Öffnungszustände sind neben dem Grundzustand (Mitte) jeweils der geschlossene (links) und der geöffnete Zustand (rechts) dargestellt.

eckspore mit doppelter Breite wie Höhe. Es lässt sich beobachten, dass mit höherer Schlankheit der Unterschied im Blockadedurchmesser zwischen offenem und geschlossenem Zustand größer wird. Dies lässt sich durch die größere Materialmenge in Richtung Einspannung erklären, die bei gleicher thermischer (Quell-)Dehnung zu größeren Randverschiebungen führt. Mit größerem Schlankheitsfaktor sinkt jedoch gleichzeitig der Passagedurchmesser im Referenzzustand. Bypass von Partikeln und Fluid ist möglich; beim Schließvorgang bilden sich zwei Zonen, in denen der maximale Passagedurchmesser vorliegt. Überall sonst – also in den freien Zonen – kann Bypass stattfinden. Beim Öffnungsvorgang geht die rechteckige Porengeometrie verloren: Sie nähert sich der äußeren Kreisstruktur an.

Fall III: Kreuzpore Die Kreuzgeometrie besteht aus zwei überlagerten Rechtecken und weist damit ähnliche Eigenschaften auf. Beim Schließvorgang ergibt sich ein maximaler Passagedurchmesser außerhalb der Mitte, siehe Abbildung 5.7d. Dabei wird die kritische Temperatur, bei der dies geschieht, genau dann erreicht, wenn der diagonale Abstand zwischen den Kreuzflanken dem maximalen Durchmesser in den Kreuzarmen entspricht. Die Kreuzpore ermöglicht den größten Unterschied zwischen Öffnungs- und Schließ-Passagedurchmesser. Wasser und Partikel können auch bei geöffneter Pore passieren, sofern die Kreuzecken (Abbildung B.2) die Partikel zurückhalten können. Mit schlankem Aufbau $\lambda_{\text{Kreuz}} \downarrow$ (vgl. (C.12)) lässt sich höherer Bypass erzielen mit dem Nachteil, dass der Passagedurchmesser entsprechend reduziert ist.

Fall IV: Dreieckspore In den vorliegenden Simulationen wurde ein gleichseitiges Dreieck betrachtet, siehe Abbildung 5.7h. Dabei musste aufgrund der fehlenden Mehrfachsymmetrie im Gegensatz zu den anderen Fällen ein Halbmodell simuliert werden. Die gleichseitige Dreieckspore ermöglicht im Vergleich zu den anderen Geometrien durchschnittliche Differenzen des Pasedurchmessers zwischen offenem und geschlossenem Zustand. Gleichzeitig können weniger Wasser und Partikel vorbeiströmen. Bei Porenöffnung ergibt sich eine zunehmend kreisförmige Kontur. Beim Schließvorgang bleibt die Dreiecksform erhalten, dies führt jedoch auch dazu, dass die Ecken sich schließen und den Bypass weiter reduzieren, siehe Abbildung 5.7g. Bei Blockade entstehen drei Bypass-Gebiete, welche selbst annähernd dreieckig sind. Der Bypassdurchmesser ist fraktal verteilt mit der Eigenschaft $d_{\text{Passage}}^{\text{Stufe } n} / d_{\text{Passage}}^{\text{Stufe } n+1} \approx 3.03$, was interessante Eigenschaften in Kombination mit fraktal verteilten Partikelgrößen erwarten lässt, siehe Abbildung 5.8.

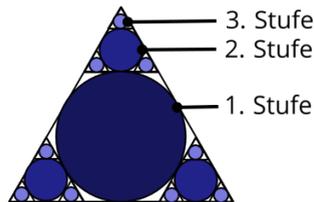


Abbildung 5.8: Fraktale Verteilung der Bypass-Partikel in einer Dreieckspore .

Vergleich der Porengeometrien Die oben dargestellten Geometrien mit jeweils gleichem hydraulischem Durchmesser wurden mithilfe des Temperatur-Expansions-Modells simuliert und die Verläufe des Passagedurchmessers in Abbildung 5.9 gegenübergestellt.

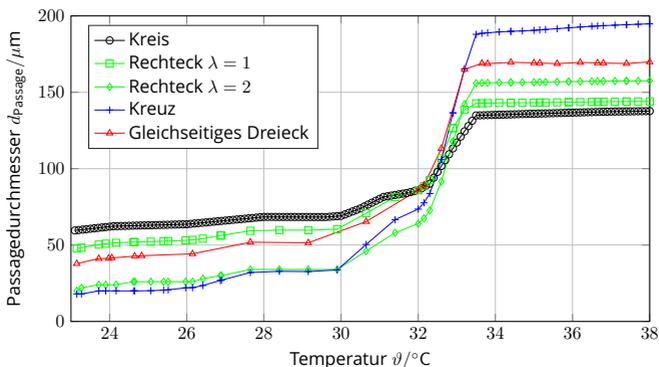


Abbildung 5.9: Vergleich der Porenöffnungen über die Temperatur bei allen untersuchten Porengeometrien.

In Tabelle 5.2 sind die Bewertungsparameter für die verschiedenen Formen gegenübergestellt. Diese sind an die Membranperformance-Parameter aus Abschnitt 2.3 angelehnt. Der Passagedurchmesser und der Schließmultiplikator (Verhältnis zwischen maximalem und minimalen Passagedurchmesser $d_{\text{Passage}}^{\text{max}}/d_{\text{Passage}}^{\text{min}}$) sind Kennwerte, die eine Aussage über die Schaltbarkeit der jeweiligen Porengeometrie zulassen. Der Durchfluss ist relevant für die möglichen Prozessgeschwindigkeiten im Vergleich mit den anderen Geometrien. Bypassfluss und -durchmesser geben eine Aussage über das Vorbeiströmen, welches zum Beispiel für

den mehrstufigen Membranprozess (Abschnitt 3.6.2) notwendig ist.

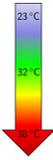
	Kreis	Quadrat	Rechteck	Kreuz	Dreieck
					
Passagedurchmesser d_{passage}	○	+	++	+++	++
Schließmultiplikator	2,3	3,0	7,9	10,8	4,5
Durchfluss \dot{V}	○	+	++	++	++
Bypassfluss \dot{V}_{Bypass}	--	○	+	++	+
Bypassdurchmesser d_{Bypass}	--	○	+	++	+

Tabelle 5.2: Einschätzung der Membranperformance im oben genannten Sinne.

Aus den Untersuchungen und Simulationen lässt sich schließen, dass die Form der äußeren Einspannung, die hier immer als kreisförmig angenommen wurde, eine wichtige Rolle im Öffnungsverhalten spielt. Daher war in allen untersuchten Fällen das Schließverhalten von größerem Interesse, da die Form besser gewahrt bleibt. In zukünftigen Arbeiten sollte deshalb angestrebt werden, auch die Form der äußeren Berandung zielgerichtet einzustellen, siehe Kapitel 6. Im Folgenden wird die Durchströmung und der Bypass der unterschiedlichen Porenformen näher betrachtet, um Gesetzmäßigkeiten im Druckunterschied im Fall einer Blockade abzuleiten.

5.2 Simulationen mit dem Porendurchströmungsmodell

Nachdem im vorangehenden Abschnitt das Öffnen und Schließen der Hydrogel-Porenstrukturen mithilfe des Temperatur-Expansions-Modells untersucht wurde, soll im vorliegenden Kapitel das Gebiet des Poreninneren und dessen Durchströmung betrachtet werden. Dafür ergeben sich im Gegensatz zu oben (Abbildung 5.5) andere Simulationsgebiete gemäß Abbildung 5.10.

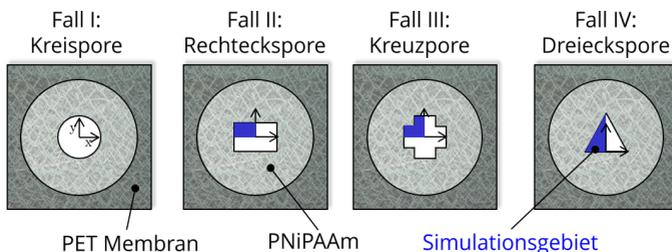


Abbildung 5.10: Simulationsgebiete für die verschiedenen Porenformen. Eigene Abbildung aus [52].

Die Simulationen wurden auf Basis des mikrofluidischen Modells für die Porendurchströmung durchgeführt, welches in Abschnitt 4.2.2 behandelt wurde. Daraus ergaben sich lokale (orts aufgelöste) Feldlösungen, die in Abschnitt 5.2.1 dargestellt werden. Die daraus abgeleiteten globalen (integralen) Schlussfolgerungen für eine Pore – die dann im nächsten Schritt durch Abstraktion in einem Ersatzschaltkreismodell verwendet werden – sind in Abschnitt 5.2.2 dargestellt. Alle Ergebnisse, die an dieser Stelle vorliegen, wurden in einer eigenen Publikation [52] veröffentlicht.

Simulationen

physikalische
Vorgaben

Die physikalischen Vorgaben für das System wurden für einen typischen mikrofluidischen Aufbau gewählt. Der Vorgabedruck (Druckdifferenz) ist in diesem Fall $\Delta p = 12 \text{ Pa}$, als Trägerfluid kommt Wasser mit der dynamischen Viskosität $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ zum Einsatz.

5.2.1 Lokale Ergebnisse der Durchströmungssimulation

Zustände

Die im vorangehenden Kapitel dargestellten Viertel- beziehungsweise Halbgeometrien der eingespannten Poren wurden als Ausgangspunkt genommen, um über den hydraulischen Durchmesser hinaus die zu erwartenden räumlich aufgelösten Strömungsprofile zu berechnen. Dabei wurde der kontinuierliche Öffnungs-/Schließvorgang und der diskrete Blockade-Zustand (frei, blockiert) gemäß Abbildung 4.5 berücksichtigt. Die Temperatur- und Blockadezustände wurden für $\vartheta \in [23; 32]^\circ\text{C}$ in 0,01 K-Schritten im freien und blockierten Zustand definiert.

Randbedingungen

Die Randbedingungen wurden sowohl an den äußeren Rändern des Durchströmungsgebiets Γ^{Wand} als auch für die äußeren Berandungen der blockierenden Partikel Γ^{Partikel} als *no-slip*-Randbedingungen (DIRICHLET-RB mit $v_z(\Gamma^{\text{Wand}} \wedge \Gamma^{\text{Partikel}}) = 0$) festgelegt. An Symmetrielinien $\Gamma^{\text{Symmetrie}}$ wurden NEUMANN-Randbedingungen $v'_z(\Gamma^{\text{Symmetrie}}) = 0$ vorgegeben.

Lösung

Für jeden dieser Zustände wurde die POISSON-Gleichung der POISEUILLE-Strömung (4.34) mithilfe des in Matlab integrierten Lösers für partielle Differentialgleichungen zur Simulation genutzt. Die Konvergenz der Lösungen wurde mit Netzverfeinerung überprüft.

Für die verschiedenen Testfälle ergaben sich die in Abbildung 5.11 und 5.12 dargestellten Strömungsgeschwindigkeitsprofile. Dabei ist darauf zu achten, dass die Falschfarbenplots (Farbkodierung für $v = v_z(x,y)$) mit teils sehr unterschiedlichen Skalen versehen sind, da eine einheitliche Darstellung aufgrund der großen Geschwindigkeitsunterschiede in den Extremfällen (offen/frei und geschlossen/blockiert) zu nicht unterscheidbaren Profilen geführt hätte.

Lösungsdarstellung

In den Darstellungen der Strömungsprofile lassen sich folgende Beobachtungen tätigen:

- Wenn die Pore durch ein Partikel blockiert ist, kann eine Bypass-Strömung auftreten (untere Bilder). Diese ist bei Öffnung und damit bei sukzessiver Annäherung an ein rundes Profil geringer.
- Beim Schließvorgang, also für $\vartheta < 32^\circ\text{C}$, ist es möglich, dass mehr als ein Blocker vorliegt.
- Zwischen geöffnetem und geschlossenem Zustand ergeben sich Unterschiede der maximalen Strömungsgeschwindigkeit von zwei Größenordnungen.

Die Profile der Strömungsgeschwindigkeit können als Ausgang für die Ableitung globaler Ergebnisse verwendet werden. Die gewählte Darstellung ist nur gültig, sofern Tiefenfiltration vorherrscht, siehe Abschnitt 3.3.1: Wird die Strömungsgeschwindigkeit zu hoch, so können Partikel nicht schnell genug durch die Poren abtransportiert werden; es bildet sich ein Filterkuchen. Der dann vorherrschende Prozess der Oberflächenfiltration kann

Grenzen der
Beschreibung

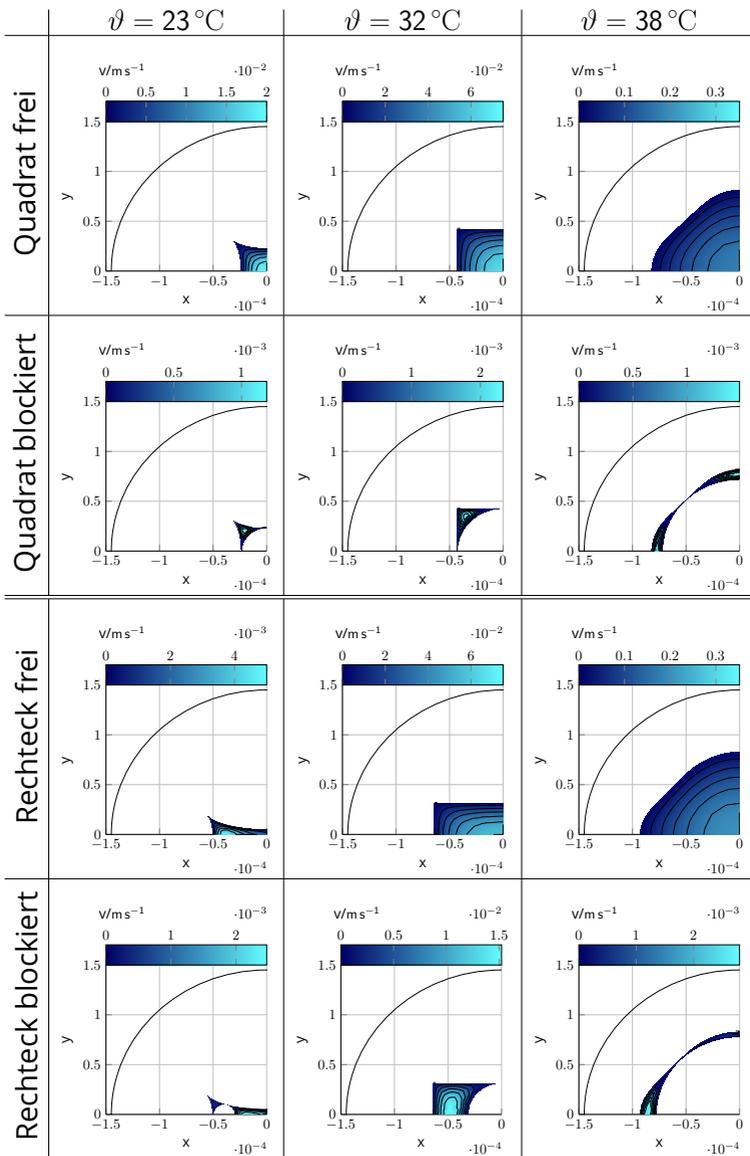


Abbildung 5.11: Durchströmung der Quadrat- und Rechteckspore bei verschiedenen Temperaturen und korrespondierenden Öffnungsgraden unter vorgegebener konstanter Druckdifferenz.

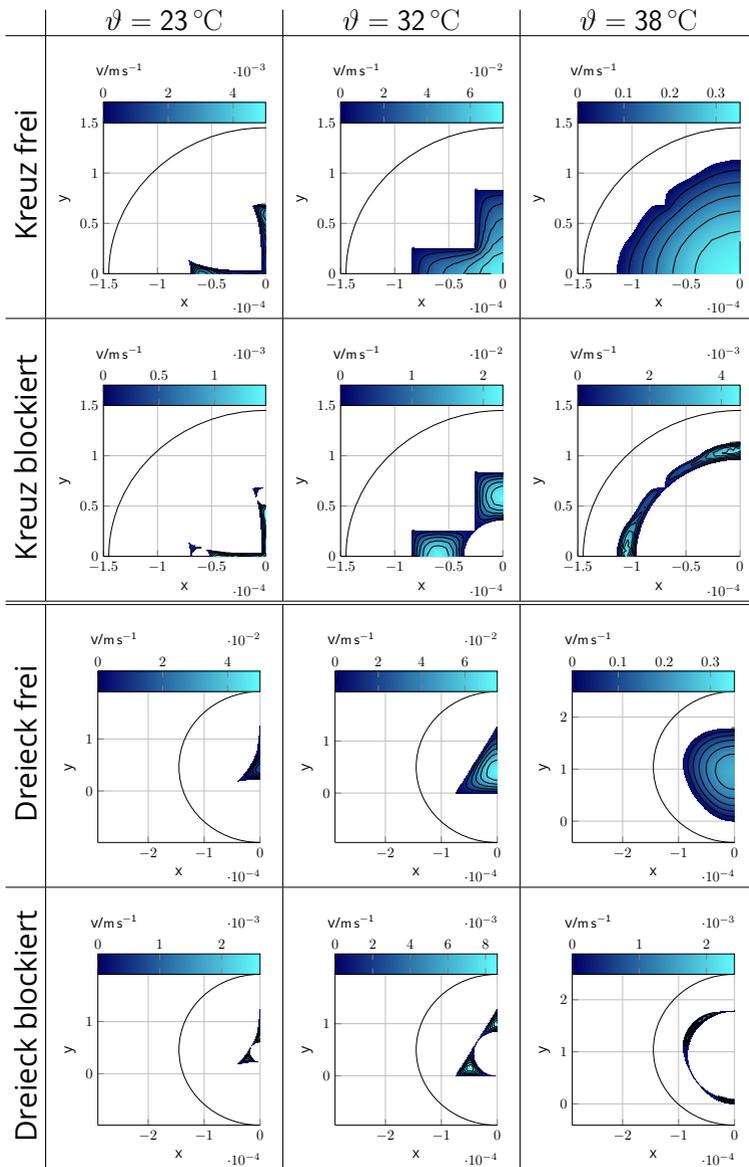


Abbildung 5.12: Durchströmung der Kreuz- und Dreieckspore bei verschiedenen Temperaturen und korrespondierenden Öffnungsgraden unter vorgegebener konstanter Druckdifferenz.

mit dem vorliegenden Modell nicht dargestellt werden, da die zugrundeliegende Porenform keinen Einfluss mehr auf das Durchströmungsverhalten hat. Auch ändern sich die grundlegenden Voraussetzungen sobald *weiche* Partikel betrachtet werden, welche bei Blockade ihre runde Form nicht beibehalten.

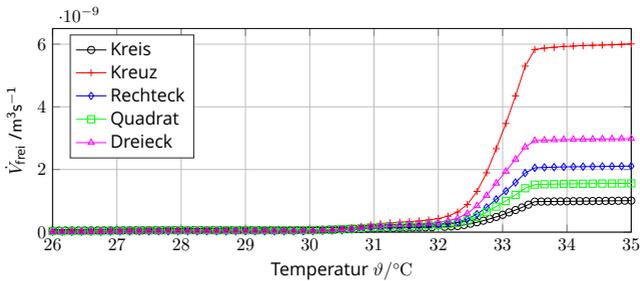
5.2.2 Globale Ergebnisse der Durchströmungssimulation

Zur Realisierung des Zellgrößensequenzierungsaufbaus, wie er in Kapitel 1 beschrieben wurde, kann die Druckdifferenz zwischen freiem und blockiertem Zustand als Messparameter in verschiedenen Filtrationsprozessen verwendet werden, siehe Abschnitt 3.6. Diese Druckdifferenz kann für jede Porenform aus den Geschwindigkeitsprofilen als globales (integrales) Ergebnis bestimmt werden.

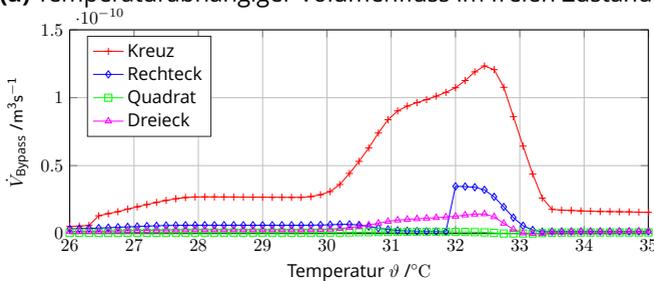
Für die jeweilige Porenform ist in Abbildung 5.13a der integrale Fluss \dot{V}_{frei} durch die freie Pore, welcher gemäß Gleichung (4.35) aus dem Geschwindigkeitsprofil berechnet werden kann, über der Temperatur dargestellt. Im Fall der Blockade durch ein Partikel ergeben sich Verläufe gemäß Abbildung 5.13b.

Dabei wird davon ausgegangen, dass die maximale Anzahl an blockierenden Partikeln vorliegt. Ist dies nicht der Fall, lässt sich der Fluss-Anteil aus der Anzahl der vorliegenden Partikel im Vergleich zur maximalen Blockerzahl, ableiten

$$\dot{V}_{\text{teilverblockiert}} = \frac{N_{\text{Blocker}}}{N_{\text{Blocker, max}}} \dot{V}_{\text{Bypass}} + \frac{N_{\text{Blocker, max}} - N_{\text{Blocker}}}{N_{\text{Blocker, max}}} \dot{V}_{\text{frei}}. \quad (5.1)$$



(a) Temperaturabhängiger Volumenfluss im freien Zustand.

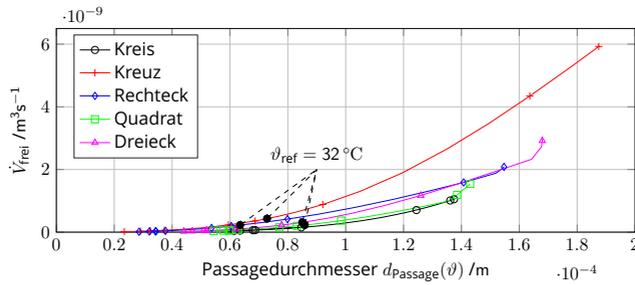


(b) Temperaturabhängiger Volumenfluss im blockierten Zustand.

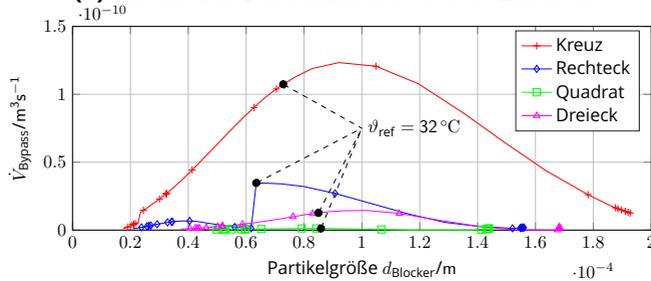
Abbildung 5.13: Darstellung der temperaturabhängigen Volumenflüsse im freien und blockierten Zustand für die verschiedenen Porenformen.

Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die einzelnen Gebiete der Blockade ausreichend weit voneinander entfernt sind, sodass die Strömungsgeschwindigkeit unabhängig ist. Dies lässt sich nachvollziehen, indem die Einflusslänge der Geschwindigkeitsänderung durch Blockade eines Partikels bestimmt wird. Diese Betrachtungen erfolgen analog zu den Betrachtungen der Abklinglänge des Spannungsunterschieds, welcher in Abschnitt 5.3.1 getätigt wird (Prinzip von DE SAINT VENANT).

Abklinglänge



(a) Verlauf des Durchflusses im freien Zustand.



(b) Verlauf des Bypass-Flusses im blockierten Zustand.

Abbildung 5.14: Vergleich der Flüsse über den Partikeldurchmesser.

Unter Nutzung des Zusammenhangs zwischen Temperatur und Passagedurchmesser (siehe Abbildung 5.9) lässt sich der Volumenfluss über dem Passagedurchmesser gemäß Abbildung 5.14a und 5.14b auftragen. Diese Art der Auftragung ermöglicht es, einfach festzustellen, wie hoch bei passend eingestellter Pore ($d_{\text{Passage}} = d_{\text{Partikel}}$) der Fluss-Unterschied zwischen freiem und blockiertem Zustand ist.

Mit der normierten Darstellung des Fluss-Abfalles

$$\text{Normierter Differenzfluss} = \frac{|\dot{V}_{\text{blockiert}} - \dot{V}_{\text{frei}}|}{\dot{V}_{\text{frei}}} \quad (5.2)$$

bei einer Blockade gemäß Abbildung 5.15 lässt sich bestimmen, dass die Kreuzpore das größte Potential zur Nutzung im schaltbaren Membransystem hat: Ein größerer Differenzfluss ermöglicht eine bessere Messbarkeit, ob eine Pore blockiert ist.

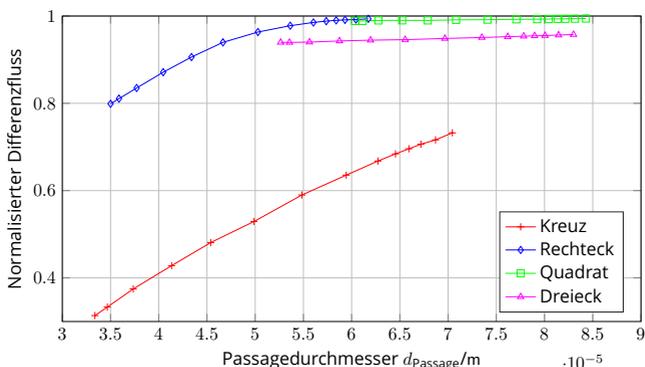


Abbildung 5.15: Normierter Differenzfluss zwischen freiem und blockiertem Zustand bei entsprechend eingestellter Partikelgröße.

Diese Untersuchung setzt jedoch voraus, dass immer Tiefenfiltration vorherrscht. Dadurch wird die Durchströmungsgeschwindigkeit bei einer festen Porenanzahl limitiert, sodass jederzeit genau so viele Partikel ab- wie antransportiert werden. Da die Anzahl der Poren die Membranstruktur schwächt, soll im Folgenden dieser Einfluss näher betrachtet werden.

5.3 Einfluss der Membranmechanik

In diesem Abschnitt soll dargestellt werden, wie mithilfe eines einfachen Laminatmodells auf Basis des Temperatur-Expansions-Modells (Abschnitt 4.2.1) sowie mithilfe von komplexeren mechanischen Untersuchungen mit der Finite-Elemente-Methode das Verhalten von schaltbaren Membranen besser verstanden werden kann. Dabei wird davon ausgegangen, dass eine konstante – gemäß Abschnitt 5.2.2 bestimmte – Druckdifferenz Δp über der Membran angelegt wird. Die zu erwartenden Verformungen und der Aufbau sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

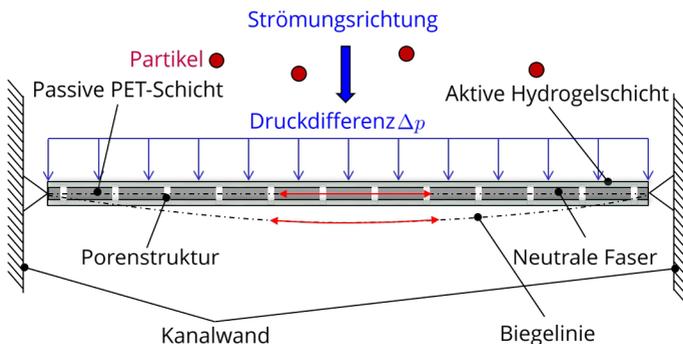


Abbildung 5.16: Darstellung des Membranverbundsystems innerhalb des mikrofluidischen Aufbaus. Die Strömungsrichtung verläuft von oben nach unten.

Zunächst soll in Abschnitt 5.3.1 darauf eingegangen werden, in welchem Abstand die Poren auf der Membran voneinander entfernt sein können. Dann soll näher auf die Anordnung der Poren im Sinne einer Mesostruktur eingegangen werden, siehe Ab-

schnitt 5.3.2. Das durch Homogenisierung daraus abgeleitete Gesamtverhalten wird in Abschnitt 5.3.3 dargestellt.

5.3.1 Bestimmung des minimalen Porenabstandes (Abklinglänge)

Da eine möglichst hohe Zahl an schaltbaren Poren, charakterisiert über die Porenintegrationsdichte (PID)

Poren-
integrationsdichte

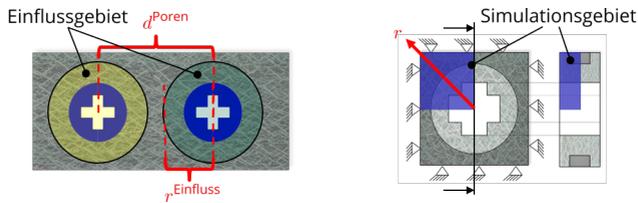
$$PID = \frac{\text{Porenfläche}}{\text{Gesamtfläche}} = \frac{A_{\text{Pore}}}{A_{\text{ges}}}, \quad (5.3)$$

einen schnelleren Filtrationsvorgang ermöglicht, ist diese Zahl für ein optimiertes Design zu maximieren. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass die bereits betrachteten Öffnungs- und Schließ-eigenschaften erhalten bleiben. Jede Pore soll dabei unabhängig vom mechanischen Zustand der Nachbarporen gemäß Abschnitt 5.1 aktuiert werden. Zur Bestimmung des minimalen Abstandes $d_{\text{minimal}}^{\text{Poren}}$ zwischen zwei Poren (siehe Abbildung 5.17a) wird das Abklingen der Spannungsdifferenzen hin zum ungestörten Zustand betrachtet. Die Einflussbereiche in Form des Einflussradius r^{Einfluss} der Poren können sich berühren. Für einen größeren Abstand $d_{\text{minimal}}^{\text{Poren}} \geq 2 r^{\text{Einfluss}}$ ist von einer wechselwirkungsfreien Porenverteilung in der Membran auszugehen.

Das diesen Untersuchungen zugrunde liegende SAINT-VENANTSche Prinzip besagt, dass in einem bestimmten Abstand zu einer Störungsstelle der ungestörte Grundspannungszustand erreicht wird.

SAINT-VENANT-
sches Prinzip

Da die vorliegende Verbundstruktur (siehe Abbildung 2.6a) komplex ist, sind dafür numerische Untersuchungen nötig. Die kreisförmige Pore bildet auch hierbei aufgrund der Rotationssymme-



(a) Beeinflussungsregionen von Poren. (b) Aufbau des Simulationsgebietes unter Nutzung von Symmetrien.

Abbildung 5.17: Um den (a) minimalen Abstand $d_{\text{minimal}}^{\text{Poren}}$ zwischen zwei Poren zu bestimmen, müssen (b) Simulationen des Viertelaufbaus durchgeführt werden, um das Abklingen der Spannungen beim Abstand $r = r^{\text{Einfluss}}$ zu bestimmen. Der Abstand zur äußeren Lagerung ist ausreichend gewählt, damit der Einfluss bis zum Beginn der Pore abgeklungen ist, siehe Abbildung 5.18

trie und der daraus folgenden eindimensionalen Betrachtungsmöglichkeit eine geeignete Voruntersuchung, siehe Anhang C.4. Das betrachtete Simulationsgebiet ist in Abbildung 5.17b dargestellt. Die Koordinate r zur eindimensionalen Auftragung der Spannungsunterschiede wurde diagonal gewählt, da in dieser Richtung (im Gegensatz zum Beispiel zur horizontalen Auftragung) das meiste aktive Material im Vergleich zum Porendurchmesser vorliegt und an dieser Stelle auch der größte Einflussradius gefunden werden kann.

Grundspannungszustand

Für den ungestörten Aufbau kann die Klassische Laminattheorie (Abschnitt A.5) verwendet werden. Für die PET-Schicht ergibt sich aufgrund der äußeren allseitigen Einspannung ein spannungsfreier Zustand. In der oberen und unteren Hydrogelschicht

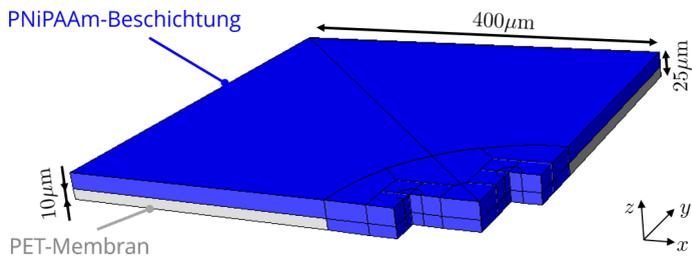


Abbildung 5.18: Aufbau und Abmessungen des Simulationsgebiets zur Bestimmung der Abklinglänge. Vernetzung und Randbedingungen sind analog zu Abbildung 5.2.

hingegen findet Quellung statt. Da die Quelldehnungen durch die feste Anbindung (Oberflächenpolymerisation) in x - und y -Richtung behindert werden, treten stattdessen Quellspannungen auf. Es ergibt sich eine VON-MISES-Vergleichsspannung im Grundzustand von $\sigma_V^{\text{Grundzustand}} = 273 \text{ Pa}$ an der Oberfläche. Finite-Elemente Simulationen einer unperforierten Verbundmembran ergaben denselben Spannungswert, siehe Anhang C.6.

Für den Porenaufbau ergibt sich unter Nutzung von Symmetrien ein ähnliches Simulationsmodell wie für den Grundspannungszustand, siehe Abbildung 5.18. Das Modell wurde als dreidimensionales Modell mit einer weiteren Symmetrieebene in z -Richtung realisiert; die Randbedingungen sind analog zu Abbildung 5.2. Der Übergang zwischen PET und PNiPAAm ist an dieser Stelle starr implementiert. Es wird somit keine Bildung einer Übergangsschicht mit geänderten Eigenschaften angenommen, wie dies zum Beispiel von SOB CZYK [143, 144] durchgeführt wird.

Porenaufbau

Zur Simulation des Quellverhaltens des Hydrogels wurde das nichtlinear erweiterte Temperatur-Expansions-Modell (NETEM, Abschnitt 4.2.1) verwendet. Außerdem wurde ein mit der Temperatur veränderlicher Elastizitätsmodul gemäß SEUSS et al. [135] implementiert, siehe Anhang C.5.

NETEM

In den Simulationsergebnissen lässt sich erkennen, dass die Kreuzflanke eine durch Querkontraktion hervorgerufene, merkliche Ausdehnung in z -Richtung vollzieht. In diesem Bereich ist ein besonders hoher Unterschied zum Grundzustand zu erwarten, da wegen der frei möglichen Ausdehnung geringere Spannungen auftreten, siehe Abbildung 5.19a.

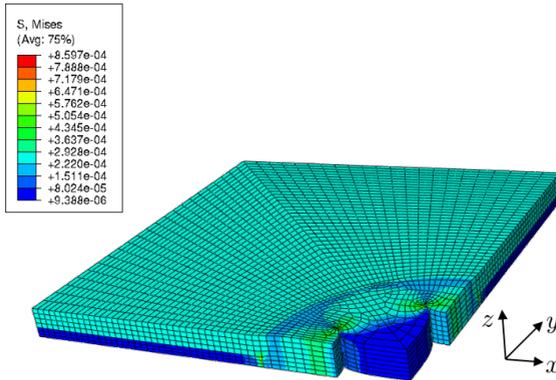
Simulationsergebnisse

Die Quantifizierung der Abklinglänge für Spannungen bedarf der Festlegung auf ein geeignetes Maß für diese Spannung. In Abbildung 5.19b sind die über die Diagonale von der Porenmitte $r = 0$ (Definition von r siehe Abbildung 5.17b) aufgetragenen Spannungen dargestellt. Darin lässt sich erkennen, dass die Normalspannungen der Membranebene (σ_{xx} und σ_{yy}) ebenso wie die Schubspannung τ_{xy} für die Festlegung der Abklinglänge infrage kommen. Die aus allen Spannungskomponenten berechenbare VON MISES-Vergleichsspannung weist wegen des anfänglichen Einflusses der Schubspannungen ein wiederabnehmendes Verhalten auf. Da sie zuletzt ihren stationären Wert erreicht, wird σ_V im Folgenden verwendet, um die Abklinglänge zu quantifizieren.

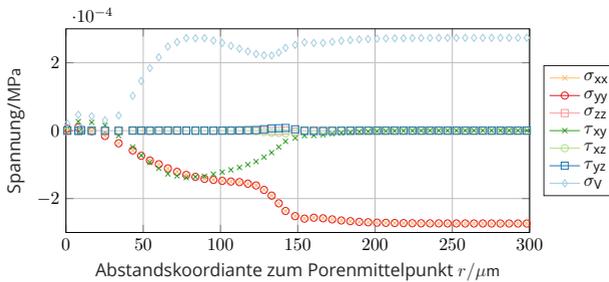
Quantifizierung der Abklinglänge

Nach der Festlegung auf σ_V als geeignetes Maß für das Abklingen des Porenstruktureinflusses kann die Abklinglänge für verschiedene Temperaturen aufgetragen werden, siehe Abbildung 5.20. Dabei ist erkennbar, dass die örtlichen Spannungen beim Quellen für $\vartheta < 30,5^\circ\text{C}$ wieder abnehmen. Dies ist damit zu be-

Maß für das Abklingen



(a) Simulationsergebnis des Porenzustands.



(b) Komponenten des Spannungstensors und von Mises-Vergleichsspannung σ_v .

Abbildung 5.19: Simulationsergebnisse für den Porenzustand bei $F^{\text{Stimulus}} = 0.8125$ bzw. $\vartheta = 26^\circ\text{C}$.

gründen, dass nach Erreichen der maximalen Quelldehnung der Elastizitätsmodul gemäß der implementierten Temperaturkurve (Abbildung C.11) weiterhin abnimmt.

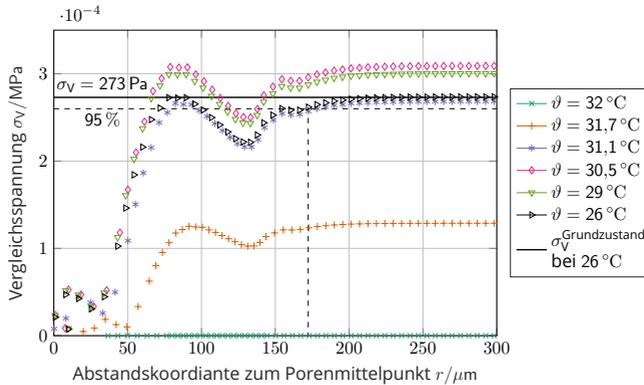


Abbildung 5.20: Auftragung der VON MISES-Vergleichsspannung über der Abstandskoordinate zur Bestimmung der Beeinflussungsregionen von Poren. Für $\vartheta = 26\text{ °C}$ ist exemplarisch die aus dem Grundzustand berechnete Vergleichsspannung eingetragen.

sichere Abklinglänge

Für die vorliegende Porengeometrie ergibt sich eine in geringem Maße vom Quellzustand abhängige Abklinglänge, welche zum Beispiel für $\vartheta = 26\text{ °C}$ mit dem 95%-Kriterium bei $172\ \mu\text{m}$ liegt. Als sichere Abklinglänge und damit als Einflussbereich wird $r_{\text{Einfluss}} = 200\ \mu\text{m} = \frac{4}{3} r^{\text{Apertur}}$ festgelegt, wobei nun $r^{\text{Apertur}} = 150\ \mu\text{m}$ die Größe der Apertur in der PET-Membran darstellt (vereinfachtes System). Die Sicherheit wurde aufgrund der möglichen Exzentrizität der Porengeometrie innerhalb der Apertur

gewählt. Daraus ergibt sich für das vorliegende System ein minimaler Abstand der Porenmittelpunkte von

$$d_{\text{minimal}}^{\text{Poren}} = \frac{8}{3} r^{\text{Apertur}} = 400 \mu\text{m}. \quad (5.4)$$

Werden die schaltbaren Poren auf der Membran in mindestens diesem Abstand voneinander angeordnet, kann gemäß der Betrachtungen davon ausgegangen werden, dass diese unabhängig voneinander aktiviert werden. Die in Abschnitt 5.2 bestimmte Abklinglänge des Einflusses auf die Strömungsgeschwindigkeit v_z bei der Blockade durch ein Partikel ist sehr viel kleiner. Damit kann auch davon ausgegangen werden, dass sich die Strömungszustände zwischen zwei Poren bei Blockade durch ein Partikel in dieser Anordnung ebenfalls nicht beeinflussen. Damit sind die gezogenen Schlussfolgerungen für das Schaltbarkeitsverhalten und das Blockadeverhalten zulässig und können in der Synthese der Simulationsergebnisse (Abschnitt 5.4) eingesetzt werden, um im mechanischen und fluidischen Sinne voneinander unabhängige Poren in Parallelschaltung zu simulieren.

voneinander unabhängige Poren

5.3.2 Poren-Mesostruktur

Nachdem im vorangehenden Abschnitt 5.3.1 der minimale Abstand zwischen den Poren bestimmt wurde, kann nun die Anordnung der Poren auf der Membran näher betrachtet werden. Dabei sind grundsätzlich verschiedene Formen der Packung von Kreisen – das zweidimensionale Problem der dichtesten Kugelpackung – möglich. Steht nur eine begrenzte Fläche zur Verfü-

Behälterproblem

gung, führt dies auf das Behälterproblem zurück, welches ein Optimierungsproblem darstellt, bei dem in einer begrenzten Fläche die maximale Anzahl an Kreisen untergebracht werden muss [66, 70]. Die sich ergebenden Anordnungen sind im Allgemeinen nicht regelmäßig, da der Einfluss des Randes eine wesentliche Rolle spielt.

Gitteranordnung

Im vorliegenden Fall ist die Zahl der gepackten Kreise – die Poren mit ihrem Einflussradius r^{Einfluss} – sehr groß, der Einfluss des Randes auf die Packung ist damit gering. Zur Optimierung der Membranstruktur können somit regelmäßige Gitteranordnungen verwendet werden, welche am Rand auslaufen. Grundsätzlich sind fünf verschiedene regelmäßige Gitteranordnungen im zweidimensionalen EUKLIDischen Raum aus der Kristallographie (BRAVAIS-Gitter) bekannt. Die hexagonale Anordnung gemäß Abbildung 5.21e bietet dabei die dichteste Packung.

hexagonale Anordnung

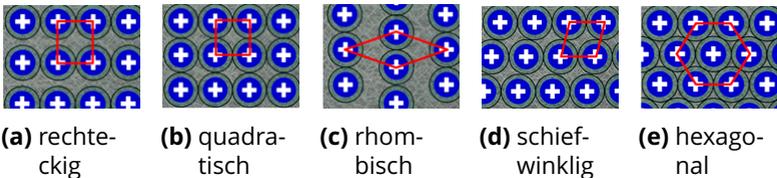


Abbildung 5.21: Verschiedene regelmäßige Gittertypen (BRAVAIS-Gitter), in denen die Poren angeordnet sein können.

Mesostruktur

Das an dieser Stelle verwendete Hydrogelmaterial stellt bereits selbst eine homogenisierte Mikrostruktur aus vernetzten Polymerketten und Wasser dar, siehe Abschnitt 4.2.1. Die Anordnung der Poren auf der Membran kann damit als Mesostruktur bezeichnet werden. Als Makrostruktur lässt sich dann der Auf-

bau der Membran innerhalb des mikrofluidischen Systems und die daraus folgenden Randbedingungen für die sich durchbiegende Membranstruktur bezeichnen, siehe Abbildung 1.6.

Aus dem minimalen Porenabstand lässt sich für die hexagonale Anordnung die maximale Porenintegrationsdichte (Gleichung (5.3)) bestimmen. Diese beträgt gemäß des THUESchen Theorems [22, 28] über hexagonale Anordnungen

THUESches Theorem

$$\begin{aligned} \text{PID}^{\text{hexagonal}} &= \frac{\text{Poreneinflussfläche}}{\text{Gesamtfläche}} = \frac{\pi (r^{\text{Einfluss}})^2}{A} \\ &= \frac{\pi\sqrt{3}}{6} \approx 0,90690 \approx 91 \%. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Innerhalb einer schaltbaren Membran, wie sie hier beschrieben wurde, ist es aufgrund der Fertigungsmechanismen möglich, gemäß eines beliebigen Musters Poren in die Membran einzubringen, siehe Abschnitt 2.4. Dies ermöglicht auch, innerhalb der Membran an unterschiedlichen Stellen verschiedene Porengeometrien zu verwenden. Zum Beispiel können bei belasteten Membranen (vgl. Abbildung 5.16) weiter außen – im Gebiet der größeren vorherrschenden Biege- und Schubeinflüsse – Porengeometrien mit weniger schwächendem Einfluss (vgl. Tabelle 5.2) eingesetzt werden.

Porenform-
verteilung

Neben einer derartigen Porenformverteilung ist mit der Fertigungsmethode auch eine Porengrößenverteilung möglich, um zum Beispiel die aufgrund des Strömungsprofils im Kanal weiter außen befindlichen großen Partikel (vgl. Feldflussfraktionierung)

Porengrößen-
verteilung

zu gesonderten Poren zu bringen. Da unterschiedliche Poren jedoch entsprechend unterschiedliche Leistung in Filtrationsgrößen wie Blockade, Bypass und Schaltbarkeit liefern, ist eine solche Unterteilung der Membran im vorliegenden Fall nicht sinnvoll³.

Quantifizierung

Rechnerisch lässt sich der Einfluss einer derartigen nicht-regelmäßigen Mesostruktur quantifizieren, indem entsprechende unterschiedliche Steifigkeiten punktuell in der Gesamtmembran vorgegeben und dann im Sinne der Homogenisierung auf die Makroskala übertragen werden. Dies führt zu Gradienten in der Steifigkeit. Regelmäßige Mesostrukturen aus unterschiedlichen Porenformen und -größen können untersucht werden, indem Erkenntnisse zur Homogenisierung von Gittern mit eingelagerten Fremd-atomen [22] übertragen werden.

5.3.3 Homogenisierung

Die Homogenisierung ist eine Methode des Skalenüberganges, siehe Abschnitt 1.1.5. Der Übergang der mechanischen Struktur erfolgt hierbei von der Mesoskala, wie sie im vorangehenden Kapitel beschrieben wurde, zur Makroskala der belasteten Membran im mikrofluidischen Aufbau gemäß Abbildung 5.16. Entsprechend des hexagonalen Gitters zum Erhalt der dichtesten Packung können repräsentative Volumenelemente (RVE) abgeleitet werden, siehe Abbildung 5.22.

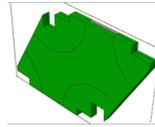
Spannungszustände

Aus der Beaufschlagung dieser RVEs mit zweidimensionalen Spannungszuständen lässt sich mithilfe der Spannungs-Dehnungskurve

³Sie kann für ein räumliches Trennsystem (kleine Teilchen weiter oben, große weiter unten) verwendet werden.



(a) Parallelogramm RVE



(b) Finite-Elemente-Modell

Abbildung 5.22: Repräsentatives Volumenelement für die hexagonale Anordnung bei dichtester Packung unter Berücksichtigung des Einflussbereichs jeder Pore.

die jeweilige Steifigkeit in einer Richtung bestimmen. Aus der Arbeitsäquivalenz (Gleichung (1.4)) ergibt sich der Ersatzelastizitätsmodul. Da die betrachtete schaltbare Membranstruktur im mechanischen Sinne membranartig (vernachlässigbare Biegesteifigkeit) und zweidimensional approximierbar ist, muss dabei nur der Scheibenzustand (keine Komponenten in z -Richtung) betrachtet werden. Durch überlagerte Zug- und Schubspannungen in der x - y -Ebene lassen sich die zugehörigen Steifigkeiten in beliebiger Richtung bestimmen. Es ergibt sich ein Polardiagramm der Verbundstruktur, wie es aus dem Leichtbau bekannt ist.

Entsprechende Untersuchungen können durch die Aufbringung periodischer Randbedingungen realisiert werden. Dafür eignet sich im vorliegenden Fall der hexagonalen Struktur das Parallelogramm (Abbildung 5.22a), da nur zwei parallele Flächen beschrieben werden müssen, in deren Normalenrichtung die Struktur fortsetzbar ist.

periodische
Randbedingungen

Vorarbeiten mit dem NETEM und entsprechend aufgebracht periodischen Randbedingungen in Abaqus ergaben, dass das mechanische Verhalten beim vorliegenden Membransystem auf-

Ergebnisse der
Vorarbeiten

grund des großen Unterschieds im Elastizitätsmodul $E_{\text{PET}} \gg E_{\text{HG}}$ im Wesentlichen von der gelochten PET-Membran bestimmt wird (vgl. Abbildung 1.19).

Dies ist der Fall, obwohl die Porenintegrationsdichte bereits maximiert wurde und damit die maximale Schwächung der Stützstruktur eintritt. Dies bedeutet einerseits, dass die Dicke der Stützmembran im Sinne der Trennung zwischen mechanischer Funktion und Porenöffnungs-Funktion ausreichend ausgelegt wurde. Andererseits ergibt sich jedoch noch Potential für eine Optimierung der Stützstruktur in Form einer Verringerung der Dicke.

5.4 Synthese der Simulationsergebnisse

Die in diesem Kapitel bisher dargestellten Simulationsergebnisse zeigen verschiedene Aspekte des Poren- und Durchströmungsverhaltens für das schaltbare Membransystem auf, siehe Abbildung 5.23. Dabei sind sie jedoch einzeln zu betrachten, da sie auf verschiedenen Modellierungsebenen angesiedelt sind. Die daraus einzeln gewonnenen Erkenntnisse können nun im Rahmen eines Ersatzschaltkreismodells (Abschnitt 5.4.1) soweit abstrahiert werden, dass die Durchströmung einer Membran mit vielen Poren in einem Membranprozess simuliert werden kann. Gleichzeitig können die Erkenntnisse aus den Simulationen des mechanischen Verhaltens des Systems genutzt werden, um die Durchbiegung des Membransystems unter der vorliegenden Druckbelastung zu bestimmen, siehe Abschnitt 5.4.2. In zukünftigen Arbeiten können dann die Ergebnisse aus diesen Simulationen mit entsprechenden Experimenten verglichen und in

einem Kontinuumsmodell zusammengeführt werden, welches einen Einblick in die sich räumlich entwickelnden Felder gewährt, siehe Abbildung 5.23.

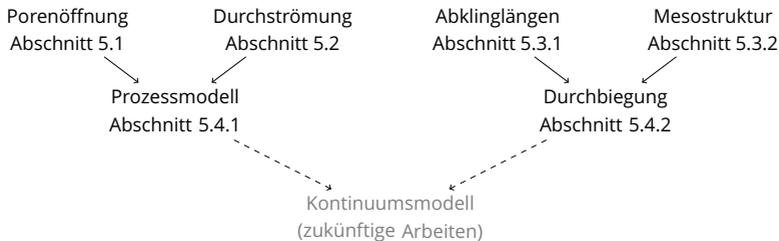


Abbildung 5.23: Darstellung zur Synthese der in Kapitel 5 dargestellten Simulationsergebnisse.

In den vorherigen Abschnitten wurden einzelne Poren und der Übergang zu einer allgemeinen Anordnung der Poren in einer Membran betrachtet. Das betrachtete System ist im dargestellten Aufbau (Abbildung 1.1a) mit einer Breite von $b_{\text{Membran}} = 2,5 \text{ mm}$ und der Länge $l_{\text{Membran}} = 5 \text{ mm}$ realisiert, siehe Abbildung 5.24a. Die sich ergebende Membranfläche beträgt $A_{\text{Membran}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$. Bei Anordnung der Poren mit Einflussgebiet gemäß Gleichung (5.4) $A_{\text{Poreneinfluss}} = \pi (200 \mu\text{m})^2 = 1,2566 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ und mit einer Porenintegrationsdichte in hexagonaler Anordnung $\text{PID}^{\text{hexagonal}}$ (Gleichung (5.5)) ergeben sich

Vorgabesystem

$$\begin{aligned}
 \text{Porenanzahl} &= \frac{\text{PID}^{\text{hexagonal}} A_{\text{Membran}}}{A_{\text{Poreneinfluss}}} \\
 &= \frac{\pi \frac{\sqrt{3}}{6} A_{\text{Membran}}}{A_{\text{Poreneinfluss}}} = 90,21.
 \end{aligned}
 \tag{5.6}$$

Aufgrund des Randbereichs, in dem keine Poren eingebracht werden können, ergibt sich eine Porenanzahl von $N_{\text{Poren}} = 72$ gemäß Abbildung 5.24.

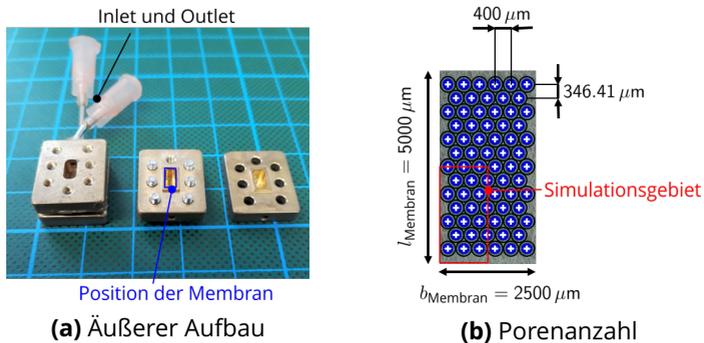


Abbildung 5.24: Aufbau des mikrofluidischen Systems, wie es am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik realisiert wurde und für welches die Modellierung durchgeführt wird.

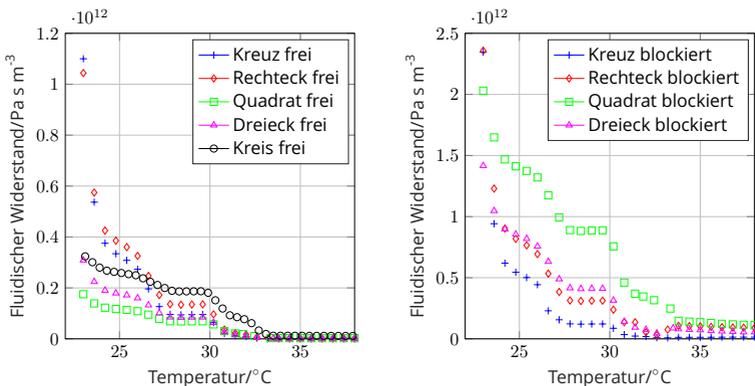
5.4.1 Netzwerkmodell zur Prozessoptimierung

Zum besseren Verständnis des Filtrationsprozesses wurde in Abschnitt 4.2.3 ein Ersatzschaltkreismodell für viele Poren entwickelt. Dafür werden folgende Eingangsgrößen benötigt: Aus den integralen Durchströmungsergebnissen (Abschnitt 5.2.2) lässt sich gemäß Gleichung (4.39) der temperaturabhängige fluidische Widerstand im freien und blockiertem Zustand bestimmen, siehe Abbildung 5.25. Zusätzlich wird der temperaturabhängige Öffnungsgrad gemäß Abbildung 5.4 zur Bestimmung des Blockade-Parameters benötigt, welcher im fluidischen Modell eine Aussage über den Blockadezustand zulässt.

Eingangsgrößen

Bei Verwendung der Kreuzpore muss darauf geachtet werden, dass der Blockadedurchmesser bei Schließen nicht länger in der Mitte sondern im Bypass-Gebiet liegt, siehe Abbildung 5.12. Außerdem tritt bei Anwesenheit eines Partikels nur eine Teilblockade auf, der fluidische Widerstand im Blockadefall muss daher gemäß Gleichung (5.1) kleiner werden.

Kreuzpore



(a) Fluidische Widerstände (frei). (b) Fluidische Widerstände (blockiert).

Abbildung 5.25: Aus den Simulationen in Abschnitt 5.2 berechnete fluidische Widerstandskurven im freien und blockierten Zustand für verschiedene Porengeometrien.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse zum einfachen Filtrationsprozess gemäß Abschnitt 3.6.1 dargestellt. Dabei wird unter konstanter angelegter Druckdruckdifferenz $\Delta p_{\text{Messung}} = 12 \text{ Pa}$ die vollständig blockierte Membran der Länge $l_{\text{Pore}} = 100 \mu\text{m}$ schrittweise geöffnet und der resultierende Fluss gemessen.

einfacher
Filtrationsprozess

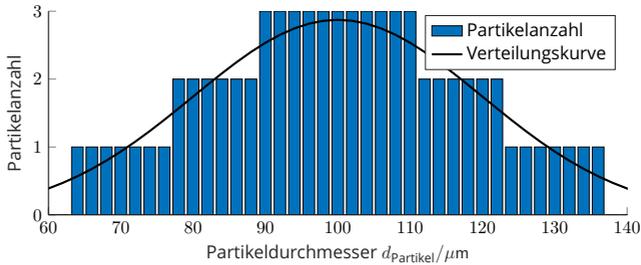


Abbildung 5.26: Vorgegebenes Größenprofil für den Testfall des einfachen Filtrationsprozesses. Die Summe der diskreten Partikelzahl für die jeweilige Größe in $2 \mu\text{m}$ -Abständen ist $N_{\text{Partikel}} = 71$.

Vorgabe eines
Partikelgrößenprofils

Unter Vorgabe eines Partikelgrößenprofils kann in diesem Modell der zugehörige Membranprozess mit Druckschritten nachvollzogen werden. Das vorgegebene Partikelgrößenprofil ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Da das vorliegende Membransystem noch nicht ausreichend miniaturisiert ist, um eine PRICE-JONES-Kurve im Durchmesserbereich von $7.5 \pm 3 \mu\text{m}$ zu erzeugen, wurde stattdessen ein Partikelprofil im Öffnungsbereich des Membransystems $d_{\text{Partikel}}^{\text{Eingang}} \in [60 \mu\text{m}; 140 \mu\text{m}]$ gewählt. Die Verteilung wurde als glatte GAUSS-Kurve vorgegeben und gerundet, da nur ganze Partikel vorhanden sein können. Im realen Messprozess wäre dies das vorliegende Zellgrößenprofil, welches unbekannt und durch das System messbar ist. Da die Anzahl der Poren im vorliegenden System wie oben beschrieben $N_{\text{Poren}} = 72$ beträgt, können auch nur maximal so viele Partikel als Eingangspartikel vorgegeben werden.

Über die Genauigkeit der Temperaturschritte lässt sich eine Ein-

teilung in Partikelklassen gemäß Abschnitt 3.1.4 festlegen. Im vorliegenden Fall handelt es sich um 10 Temperaturschritte $\vartheta_1 \dots \vartheta_{10}$ mit den zugehörigen Partikelklassen (PK), welche gemäß der Porenöffnungsergebnisse in Abbildung 5.4 bestimmt werden können. Für jede Größenklasse wird ein Partikelnetzwerk gemäß Abbildung 4.7a aufgestellt und unabhängig gelöst.

Partikelklassen

Der Gesamtfluss ergibt sich aus Gleichung (4.39), wobei nur eine Porenart mit ihrem entsprechenden Widerstand vorhanden ist:

Flussverlauf

$$j_{\text{ges}}^{\text{Gesamtnetzwerk}} = N_{\text{frei}} \frac{\Delta p}{R_i(\Delta p, \Delta \vartheta, 0)} + N_{\text{blockiert}} \frac{\Delta p}{R_i(\Delta p, \Delta \vartheta, 1)}. \quad (5.7)$$

Dabei findet bei jedem diskreten Pseudo-Zeitschritt $t_{1 \rightarrow 2}$ ein Zustandswechsel statt: Die Temperatur wird von ϑ_1 zu ϑ_2 erhöht; aufgrund der Entquellung öffnet sich die Pore und der Fluss nimmt zu. Wird beim Übergang zum nächsten Zustand der Porendurchmesser soweit erhöht, dass Partikel permeieren können, so sinkt die Zahl an blockierten Poren $n_{\text{blockiert}}$. Da es sich um einen quasistatischen Prozess handelt, muss sichergestellt werden, dass sich innerhalb des Messzeitraumes vor dem Wechsel des Zustandes ein neues Quellungsgleichgewicht einstellt. Simulationen mit dem Netzwerkmodell ergeben eine Zunahme des Flusses über die Pseudozeit gemäß Abbildung 5.27.

Zustandswechsel

Gleichung (5.7) ist für den vorliegenden Prozess eindeutig umkehrbar, d. h. aus dem vorherrschenden Fluss kann bei bekanntem Druckunterschied und Porendurchmesser die Anzahl an blockierenden Partikeln bestimmt werden. Die Genauigkeit der Par-

Umkehrbarkeit

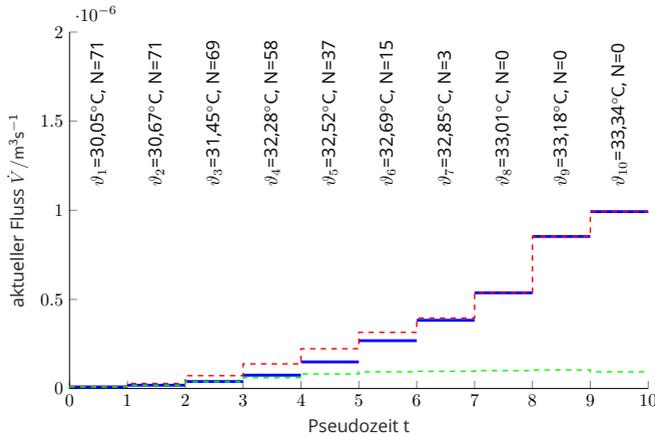


Abbildung 5.27: Simulationsergebnisse des messbaren Volumenflusses bei 10 Partikelklassen (—). Die obere Einhüllende (- -) beschreibt den Fluss, wenn keine Pore blockiert ist, die untere (- -) den Fluss im vollständig blockierten Zustand (nur Bypass-Strömung).

tikelzählung ergibt sich aus der Messgenauigkeit des Flusses. Das aus Abbildung 5.27 extrahierbare Partikelgrößenprofil ist in Abbildung 5.28 dargestellt.

Die dargestellten Simulationen mit diesem Modell stellen vorläufige Studien zum Ablauf des einfachen Membranprozesses dar. In zukünftigen Arbeiten kann es ebenfalls dazu eingesetzt werden, den mehrstufigen Prozess (Abschnitt 3.6.2) und die zeitabhängige Filtration (Abschnitt 3.6.3) zu simulieren. Bei einer Miniaturisierung des Membransystems muss der konkrete Aufbau

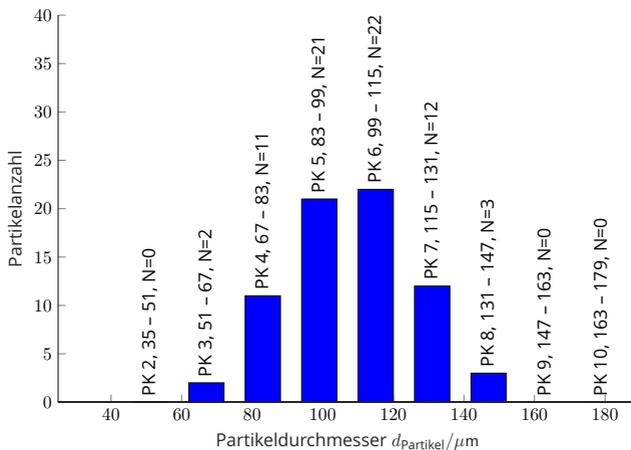


Abbildung 5.28: Aus Abbildung 5.27 abgeleitetes Größenprofil in den Partikelklassen PK mit Anfangs- und Endwert (in μm) der Klasse sowie Anzahl N .

mit geänderten Widerstands- und Porenöffnungswerten neu simuliert werden.

5.4.2 Durchbiegungsberechnung

Mit den in Abschnitt 5.3.3 bestimmten homogenisierten Steifigkeitsparametern lässt sich das Biegeverhalten einer einfachen, allseitig eingespannten Membran unter Druckbelastung bestimmen. Die Annahme der gleichmäßigen Druckbelastung lässt sich mithilfe der BERNOULLI-Gleichung (1.10) rechtfertigen: Der lokal auf die Membran wirkende Druck bestimmt sich aus dem dynamischen und dem statischen Druckanteil. Der Anteil des Umgebungsdrucks wirkt allseitig auf die Membran und löst damit kei-

Druckbelastung

ne Verformung aus. Hohe Drücke aufgrund des instationären Schließproblems treten im vorliegenden Fall nicht auf, da die Schließzeiten der Hydrogelporen sehr langsam in Bezug auf die daraus folgenden Druckbeiträge in kriechenden Strömungen sind.

Vorspannung Membranartige Strukturen werden oft mit Vorspannung verwendet, um die bereits bei geringen Drücken auftretenden Auslenkungen der Membran gering zu halten [71]. Die Durchbiegung lässt sich für solche Fälle über eine POISSON-Gleichung bestimmen, welche jedoch nur für kleine Durchbiegungen definiert ist und im vorliegenden Fall hohe Vorspannungen in der Größenordnung der Quellspannung notwendig machen würde.

Im vorliegenden Fall wurden die Ergebnisse der Abklinglängen des Poreneinflusses aus Abschnitt 5.3.1 verwendet, um zusammen mit den Mesostrukturuntersuchungen aus Abschnitt 5.3.2 die Membran auszulegen. Die vorläufigen Studien zur Durchbiegung des Viertelaufbaus von Abbildung 5.24 wurden mittels Abaqus durchgeführt. Dabei ergaben die Mesostrukturuntersuchungen aus Abschnitt 5.3.2, dass die Hydrogelbeschichtung im vorliegenden Aufbau keinen signifikanten Anteil im Widerstand der Membran gegen Durchbiegung leistet. Die Porenmembran kann damit als einfache Lochmembran betrachtet und simuliert werden, siehe Abbildung 5.29. Das Simulationsmodell nutzt die Symmetrien in x - und y -Richtung.

Simulationsmodell

Durchbiegung Unter gleichmäßiger Druckbelastung ergibt sich eine Durchbiegung der Membran gemäß Abbildung 5.30. Dabei muss die Verformung der Membran stark überhöht dargestellt werden, da die maximale Verschiebung $u_{z,\max} = -0,97 \mu\text{m}$ beträgt und damit nicht sichtbar wäre.

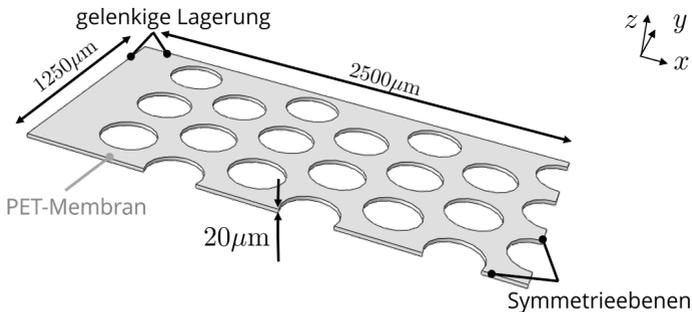


Abbildung 5.29: Simulationsmodell der Viertelmembran unter gleichmäßiger Druckbelastung von oben. Die gelenkige Lagerung wurde auf der Membranunterseite auf den Linien entlang der hinteren Seiten eingebracht.

Anhand der durchgeführten vorläufigen Simulationen lässt sich erkennen, dass die mikrofluidische Druckbeaufschlagung zu sehr geringen Verzerrungen führt. Damit ist auch die Größenänderung der Porenstruktur vernachlässigbar und die oben durchgeführten Betrachtungen zum Öffnungs- und Schließverhalten sind zulässig.

Miniaturisierung des Zellseparationssystems Mit dem aktuell untersuchten System lässt sich mit der entsprechenden Porenintegrationsdichte (PID, Gleichung (5.5)) die benötigte Membranfläche A_{Membran} für eine Filtrationsaufgabe gemäß Gleichung 5.6 abschätzen:

$$A_{\text{Membran}} = \frac{\text{Porenanzahl } A_{\text{Poreneinfluss}}}{\text{PID}^{\text{hexagonal}}}. \quad (5.8)$$

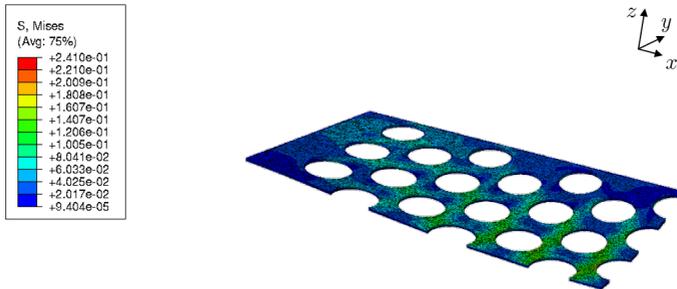


Abbildung 5.30: Durchbiegung der Lochmembran mit 200facher Überhöhung.

Um die in Abschnitt 3.1.3 beschriebene Erythrozytenzahl mit der Konzentration von $c^{\text{Erythrozyten}} = 5,3 \cdot 10^3 \text{ nl}^{-1}$ von einem Nanoliter Blut untersuchen zu können, ist im einfachen Filtrationsprozess eine ausreichend hohe Porenanzahl notwendig. Für das aktuelles System aktuelle System ergibt sich eine benötigte Membranfläche von $A_{\text{Membran}}^{\text{aktuell}} = 734 \text{ mm}^2$.

skaliertes System Dabei ist jedoch zu bedenken, dass mit dem derzeitigen Aufbau noch keine Erythrozyten separiert werden können, da im skalierten System für diese ein Poren-Passagedurchmesser von $d^{\text{Passage, skaliert}} \approx 7 \mu\text{m}$ benötigt wird. Wenn annähernd davon ausgegangen wird, dass der Einflussbereich entsprechend Gleichung (5.4) skaliert werden kann, ergibt sich der minimale Abstand von $d_{\text{minimal}}^{\text{Poren, skaliert}} \approx 40 \mu\text{m}$. Daraus folgt, dass für die hexagonale Anordnung eine Membranfläche von $A_{\text{Membran}}^{\text{skaliert}} = 7,34 \text{ mm}^2$ benötigt wird, was sich innerhalb eines mikrofluidischen Systems – zum Beispiel mit einer aufgerollten Membran – realisieren lässt.

Fazit des Simulationskapitels Die in Kapitel 5 aufgezeigten Ergebnisse der Simulation auf Basis der entwickelten Modelle erlauben Schlussfolgerungen zum Einsatz des schaltbaren Membransystems. Dabei wurde aufbauend auf dem Öffnungsverhalten einer Einzelpore die Durchströmung und das mechanische Verhalten des schaltbaren Membransystems dargestellt. Mit der Synthese der Ergebnisse in Form eines Ersatzschaltkreismodells konnte gezeigt werden, wie Messungen mit diesem System zum Erhalt eines Zellgrößenprofils ausgewertet werden können. Die Gesamtbetrachtung des mechanischen Verhaltens ergab, dass die Durchbiegung und die daraus folgenden Verzerrungen aufgrund des geringen angelegten Drucks für das betrachtete Messsystem keine Rolle spielen. Zuletzt wurde gezeigt, dass das System in skaliert Form zur Erfüllung der gestellten ingenieurstechnischen Aufgabe – der Separation von Zellen zur Erstellung eines Größenprofils – im mikrofluidischen Aufbau eingesetzt werden kann.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein System zur schaltbaren Filtration von Partikeln mit Methoden der Kontinuumstheorie untersucht und optimiert, siehe Abbildung 6.1. Der Ausgangspunkt ist dabei das aktive Verhalten von Hydrogelen, die den aktiven Teil im schaltbaren Porensystem bilden. Die passive PET-Schicht übernimmt die stützende mechanische Funktion, die den Einbau des Systems in ein mikrofluidisches System ermöglicht. Mit Hilfe von Modellierungs- und Simulationsmethoden wurde die Schaltbarkeit in diesem System untersucht, wobei auch die Porenform analysiert wurde.

Schaltbarkeit

Von der schaltbaren Porenöffnung abgeleitet wurde die Blockade durch Partikel und das Strömungsverhalten des Fluids näher untersucht. Dies führte zur Schlussfolgerung, dass der Druckabfall bei Blockade der Pore durch ein Partikel geeigneter Größe charakteristisch und damit vorhersagbar ist. Um diesen Effekt jedoch nutzen zu können, muss eine ausreichende Porenzahl in der Membran vorhanden sein, sodass jede Pore nur von einem Partikel blockiert wird.

Blockade

Durchströmung

Die Untersuchung des mechanischen Verhaltens der Verformung bei Maximierung der Porenintegrationsdichte mit ungestörter hexagonaler Porenanordnung ergab ein charakteristisches Verhältnis zwischen Poreinflussfläche und Membrangesamtfläche von 91%. Die dabei eintretende mechanische Schwächung des Membransystems wurde gemäß den durchgeführten Homogenisierungsuntersuchungen und daraus abgeleiteten Durchbiegungssimulationen als vernachlässigbar identifiziert.

Verformung

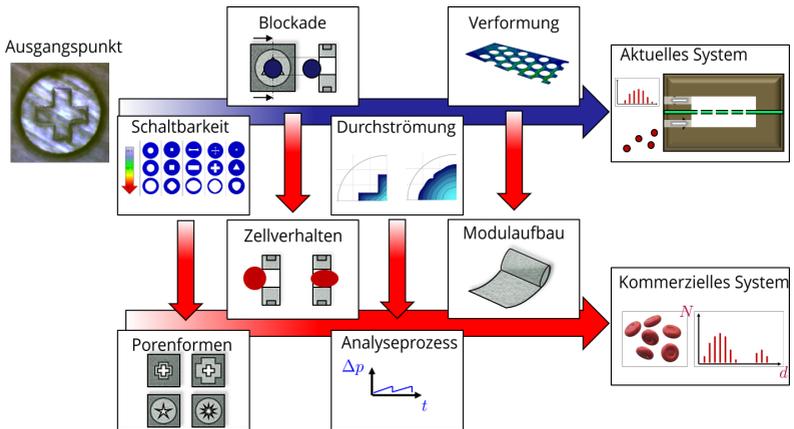


Abbildung 6.1: Zusammenfassung und Ausblick bezüglich des Membransystems als Weiterentwicklung der in Abbildung 5.1 vorgestellten Simulationsübersicht.

Weiterentwicklung des Membransystems In zukünftigen Arbeiten kann mit den beschriebenen Methoden die Schaltbarkeit der Pore genauer untersucht werden. Aus der Untersuchung der Porenformen ergab sich eine bessere Wirkung der Kreuzpore im Vergleich zur Kreis-, Dreiecks- und Rechteckpore, da durch die Kreuzflanken ein besseres Schalt- und Bypassverhalten erzielt werden konnte. In folgenden Arbeiten sollte entsprechend untersucht werden, ob eine weitere Vergrößerung des Bypass-Gebietes beim Übergang zur Sternform im Filtrationssinne zu einer Verbesserung des Verhaltens führt. Außerdem wurde aus den Simulationen gefolgert, dass sich bei Öffnung der Poren (Entquellen des Hydrogels) die Porengeometrie an die Geometrie der äußeren Berandung (Kreisform) anpasst. Durch gezielte Fertigung dieser Aperturform in der PET-Membran könnte der nutzbare Quellbereich auch in Richtung des Öffnens der Poren vergrößert werden. Für diese Untersuchungen eignet sich das Temperatur-Expansions-Modell.

Porenformen

Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Blockadeverhalten gilt für starre Partikel in Interaktion mit starren Membranporen. Für die zukünftige Entwicklung eines Systems zur Separation nativer biologischer Zellen im Blut muss das Interaktionsverhalten zwischen diesen verformbaren Partikeln und den Membranporen näher untersucht werden [9, 87]. Dabei ist insbesondere das Kriechverhalten von Zellen, welches aus der Dialyse bekannt ist [46], näher zu betrachten. Für diese Untersuchungen eignen sich Mikrofluidikmodelle mit expliziter Darstellung der (deformierbaren) Zell-Phasengrenze.

Zellverhalten

Die in der vorliegenden Arbeit betrachtete Durchströmung und

Analyseprozess

der sich daraus ergebende Druckverlust wurden für den statischen Fall ausgeführt. Zur Anwendung des Analyseansatzes muss daraus ein reproduzierbarer Analyseprozess entwickelt werden. Für die Auslegung dieses Prozesses (Drücke, Strömungen) kann das entwickelte Ersatzschaltkreismodell verwendet werden. Auch die Beschreibung der mehrstufigen Nutzung von Filtrationsmembranen im Sinne von Vorfiltrationsmembran und darauf folgender Messmembran ist mit diesem Modell möglich.

Modulaufbau

Kommerzielles System

Ob der hohen Beladung an zu detektierenden Partikeln in nativen biologischen Flüssigkeiten wie Blut, ist eine hohe Porenzahl in der Membran notwendig. Im (i) statischen Falle wird dabei eine Porenzahl benötigt, die größer ist als die Zellenzahl, beim (ii) zeitabhängigen Filtrationsfall kann mit einer größeren Porenzahl der Prozess beschleunigt werden. Da die Porenintegrationsdichte bereits maximiert wurde, sind nur durch Erhöhung der Membranfläche zusätzliche Gewinne zu erzielen. Das in der vorliegenden Arbeit skizzierte Kontinuumsmodell kann genutzt werden, um zum Beispiel spiralförmige (*spiral-wound*) oder mehrblättrige (*multileaf*) Membranmodule im mechanischen und fluidischen Sinne auszulegen [12, 172]. Am Ende dieser Betrachtungen steht ein kommerziell einsetzbares System, das die einfache und unabhängig von biotechnologischen Laboratorien durchführbare Messung von Zellgrößenprofilen im Blut ermöglicht. Ein solches System könnte in Ländern ohne die nötige Infrastruktur eingesetzt werden, um schnell und einfach Blutproben auf anormale Zellen zu untersuchen. Damit ließen sich beispielsweise zirkulierende Tumorzellen frühzeitig erkennen, was zu früheren und damit erfolgversprechenden Behandlungen führt.

Weiterentwicklung der Methodik Die Untersuchungen, die im Rahmen der Behandlung des Membransystems durchgeführt wurden, führten auch zu einer intensiveren Auseinandersetzung mit den verwendeten Materialien und Methoden.

Hydrogele als intelligente Materialien ermöglichen im vorliegenden System die Schaltbarkeit der Permeabilität. Es scheint in der Natur intelligenter Materialien zu liegen, Kopplungen zwischen nichtmechanischen Feldern wie Temperatur oder Konzentration und dem mechanischen Feld herzustellen. Aktive Polymere erscheinen dabei als geeignete Kandidaten, um ein allgemeines Konzept der Kopplung in das mechanische Feld herzustellen. Aufgrund ihrer (monosensitiven) Aktivität, können Hydrogele damit auch genutzt werden, um räumliche Verteilungen von Temperaturen, Konzentrationen oder anderen Stimuli zu visualisieren. Dies ist zum Beispiel im Kontext von biologischen Zell-Umgebungen von Interesse, in denen Effekte wie *Quorum Sensing* [108] und interzelluläre Kommunikation eine Rolle spielen.

Intelligente
Materialien

Feldvisualisierung

Aus der Betrachtung der Multisensitivität in Hydrogelen lässt sich außerdem der Begriff der *Intelligenz* von Materialien schärfer definieren: Materialien können immer dann als *intelligent* bezeichnet werden, wenn sie auf eine Kombination von äußeren Stimuli mit einem intrinsisch logischen Ausgabesignal reagieren, siehe Abbildung 6.2.

Intelligenz von
Materialien

Im ingenieurtechnischen Einsatz zeigt das in der vorliegenden Arbeit behandelte System die Stärken von Hydrogelen auf, sofern diese in Form von Verbundwerkstoffen eingesetzt werden. Die alleinige Nutzung von Hydrogelen ist aufgrund ihrer mechanischen Limitationen nicht zielführend. Weitere Arbeiten über

Hydrogel-Verbunde

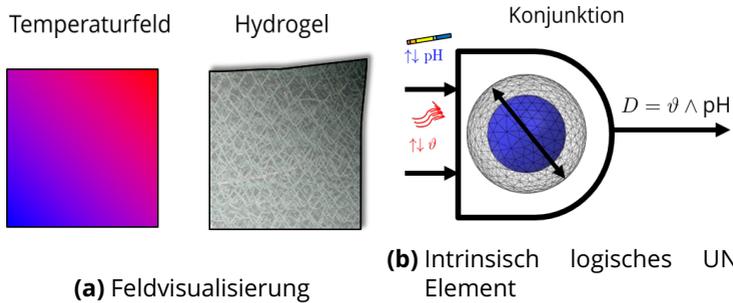


Abbildung 6.2: Hydrogele könnten zukünftig (a) zur Feldvisualisierung durch lokales Quellen oder Opazitätsänderungen und (b) als intrinsisch logische Kombinationssensor-Elemente mit gleichzeitiger Aktorfunktion eingesetzt werden.

Hydrogele sollten auch die Einkapselung der Flüssigkeit behandeln, damit Hydrogel-Verbunde zukünftig außerhalb des wässrigen Milieus eingesetzt werden können.

Für die Ableitung von Modellen für aktive Materialien ergeben sich spannende Konsequenzen: Der Unterschied zwischen den auf Basis der Modellannahmen korrekten Simulationen und den experimentellen Messergebnissen sind Effekte, die im Modell noch nicht berücksichtigt wurden. Auf diese Weise können 3D-Effekte in verschiedenen Feldern entdeckt werden. Schlussendlich können aus den durch Simulationen erhaltenen Erkenntnissen Aufbauten konzipiert werden, die speziell auf die Nutzung dieser Nebeneffekte ausgelegt sind und damit eine Vielzahl neuer Möglichkeiten eröffnen.

Vergleich mit Experimenten

Literaturverzeichnis

- [1] ACARTÜRK, A. Y.: *Simulation of charged hydrated porous materials*. Holzgartenstr. 16, 70174 Stuttgart, Universität Stuttgart, Diss., 2009
- [2] ADRUS, N. ; ULBRICHT, M.: Novel hydrogel pore-filled composite membranes with tunable and temperature-responsive size-selectivity. In: *J. Mater. Chem.* 22 (2012), S. 3088–3098
- [3] AL-ZOUBI, H. ; HILAL, N. ; DARWISH, N. ; MOHAMMAD, A.: Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: Neural network and Spiegler-Kedem model. In: *Desalination* 206 (2007), Nr. 1–3, S. 42 – 60
- [4] ALEM, H. ; DUWEZ, A.-S. ; LUSSIS, P. ; LIPNIK, P. ; JONAS, A. M. ; DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S.: Microstructure and thermo-responsive behavior of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted in nanopores of track-etched membranes. In: *Journal of Membrane Science* 308 (2008), Nr. 1–2, S. 75 – 86
- [5] ALTENBACH, H. ; ALTENBACH, J. ; MÜNCH, C.: Analyse des thermomechanischen Verhaltens von Festkörpern. In: *Archive of applied mechanics* 61 (1991), Nr. 4, S. 245–258
- [6] ALTENBACH, H.: *Kontinuumsmechanik: Einführung in die materialunabhängigen und materialabhängigen Gleichungen*. Springer International Publishing, 2015
- [7] ALTENBACH, H. ; EREMEYEV, V. A.: *Shell-like Structures - Advanced Theories and Applications*. Springer, 2017
- [8] ANDERSSON, M. ; AXELSSON, A. ; ZACCHI, G.: Swelling kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) gel. In: *Journal of Controlled Release* 50 (1998), Nr. 1–3, S. 273–281
- [9] ANSELMO, A. C. ; MITRAGOTRI, S.: Impact of particle elasticity on particle-based drug delivery systems. In: *Advanced drug delivery reviews* 108 (2017), S. 51–67
- [10] ANSETH, K. S. ; BOWMAN, C. N. ; BRANNON-PEPPAS, L.: Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. In: *Biomaterials* 17 (1996), Nr. 17, S. 1647–1657

-
- [11] ATTARAN, A.: *Modeling and Numerical Simulation of electroactive and magnetostrictive polymer gels*, Technische Universität Dresden, Diss., 2017
- [12] BAKER, R. W.: *Membrane Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2002
- [13] BALKE, H.: *Einführung in die technische Mechanik: Festigkeitslehre*. Springer, 2014
- [14] BAR-COHEN, Y.: *Electroactive Polymers as Artificial Muscles: Capabilities, Potentials and Challenges*. American Society of Civil Engineers, 2000. – 188–196 S.
- [15] BATHE, K.-J.: *Finite element procedures*. Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1996
- [16] BELLMANN, C. ; , A. Steinke ; FRANK, T. ; GERLACH, G.: Humidity micro switch based on humidity-sensitive polymers. In: *Proc.SPIE* Bd. 9430, 9430–38
- [17] BERKOWITZ, M. L.: Detailed molecular dynamics simulations of model biological membranes containing cholesterol. In: *Biochimica et Biophysica Acta* 1788 (2009), Nr. 1, S. 86–96
- [18] BERTI, C. ; FURINI, S. ; GILLESPIE, D. ; BODA, D. ; EISENBERG, R. S. ; SANGIORGI, E. ; FIEGNA, C.: Three-dimensional Brownian dynamics simulator for the study of ion permeation through membrane pores. In: *Journal of chemical theory and computation* 10 (2014), Nr. 8, S. 2911–2926
- [19] BINDER, S. ; KRAUSE, A. T. ; VOIT, B. ; GERLACH, G.: Bisensitive Hydrogel With Volume Compensation Properties for Force Compensation Sensors. In: *IEEE Sensors Letters* 1 (2017), Nr. 6, S. 1–4
- [20] BIOT, M. A.: Surface instability of rubber in compression. In: *Applied Scientific Research* 12 (1963), Nr. 2, S. 168–182
- [21] BONNER, W. ; HULETT, H. ; SWEET, R. ; HERZENBERG, L.: Fluorescence activated cell sorting. In: *Review of Scientific Instruments* 43 (1972), Nr. 3, S. 404–409
- [22] BORCHARDT-OTT, W.: Die 7 Kristallsysteme. In: *Kristallographie* (2009), S. 121–123
- [23] BUCKINGHAM, E.: On Physically Similar Systems; Illustrations of the Use of Dimensional Equations. In: *PhyS. Rev.* 4 (1914), Oct, S. 345–376

- [24] BUYUKSERIN, F. ; KOHLI, P. ; WIRTZ, M. O. ; MARTIN, C. R.: Electroactive Nanotube Membranes and Redox-Gating. In: *Small* 3 (2007), Nr. 2, S. 266–270
- [25] CAI, S. ; BREID, D. ; CROSBY, A. J. ; SUO, Z. ; HUTCHINSON, J. W.: Periodic patterns and energy states of buckled films on compliant substrates. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 59 (2011), Nr. 5, S. 1094–1114
- [26] CARDOSO, S. S. S. ; CARTWRIGHT, J. H. E.: Dynamics of osmosis in a porous medium. In: *Royal Society Open Science* 1 (2014), Nr. 3
- [27] CHAN, E. P. ; HU, Y. ; JOHNSON, P. M. ; SUO, Z. ; STAFFORD, C. M.: Spherical indentation testing of poroelastic relaxations in thin hydrogel layers. In: *Soft Matter* 8 (2012), Nr. 5, S. 1492–1498
- [28] CHANG, H.-C. ; WANG, L.-C.: A simple proof of Thue's Theorem on circle packing. In: *arXiv:1009.4322* (2010), S. 1–4
- [29] CHÁVEZ, J. P. ; VOIGT, A. ; SCHREITER, J. ; MARSCHNER, U. ; SIEGMUND, S. ; RICHTER, A.: A new self-excited chemo-fluidic oscillator based on stimuli-responsive hydrogels: mathematical modeling and dynamic behavior. In: *Applied Mathematical Modelling* 40 (2016), S. 9719–9738
- [30] CHEN, Y.-C. ; XIE, R. ; YANG, M. ; LI, P.-F. ; ZHU, X.-L. ; CHU, L.-Y.: Gating Characteristics of Thermo-Responsive Membranes with Grafted Linear and Crosslinked Poly(N-isopropylacrylamide) Gates. In: *Chemical Engineering & Technology* 32 (2009), Nr. 4, S. 622–631
- [31] CHIU, S.-W. ; PANDIT, S. A. ; SCOTT, H. ; JAKOBSSON, E.: An improved united atom force field for simulation of mixed lipid bilayers. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009), Nr. 9, S. 2748–2763
- [32] COOK, R. D. ; MALKUS, D. S. ; PLESHA, M. E. ; WITT, R. J. ; COOK, R. D. (Hrsg.): *Concepts and applications of finite element analysis*. John Wiley & Sons, 2007
- [33] COREY, D. P. ; GARCÍA-AÑOVEROS, J. ; HOLT, J. R. ; KWAN, K. Y. ; LIN, S.-Y. ; VOLLRATH, M. A. ; AMALFITANO, A. ; CHEUNG, E. L.-M. ; DERFLER, B. H. ; DUGGAN, A. u. a.: TRPA1 is a candidate for the mechanosensitive transduction channel of vertebrate hair cells. In: *Nature* 432 (2004), Nr. 7018, S. 723–733
- [34] CORRY, B. ; KUYUCAK, S. ; CHUNG, S.: Invalidation of continuum theories of electrolytes in nanopores. In: *Chemical Physics Letters* 320 (2000), S. 35–41

- [35] CORRY, B. ; KUYUCAK, S. ; CHUNG, S.-H.: Tests of Continuum Theories as Models of Ion Channels. II. Poisson–Nernst–Planck Theory versus Brownian Dynamics. In: *Biophysical Journal* 78 (2000), S. 2364–2381
- [36] CROWLEY, T. A. ; PIZZICONI, V.: Isolation of plasma from whole blood using planar microfilters for lab-on-a-chip applications. In: *Lab on a Chip* 5 (2005), Nr. 9, S. 922–929
- [37] CROZIER, P. S. ; ROWLEY, R. L. ; HOLLADAY, N. B. ; HENDERSON, D. ; BUSATH, D. D.: Molecular Dynamics Simulation of Continuous Current Flow through a Model Biological Membrane Channel. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 2467–2470
- [38] CURTIS, H. J. ; COLE, K. S.: Membrane resting and action potentials from the squid giant axon. In: *Journal of Cellular and Comparative Physiology* 19 (1942), Nr. 2, S. 135–144
- [39] DAIGUJI, H.: Ion transport in nanofluidic channels. In: *Chemical Society Reviews* 39 (2010), S. 901–911
- [40] DAIGUJI, H. ; OKA, Y. ; SHIRONO, K.: Nanofluidic Diode and Bipolar Transistor. In: *Nano Letters* 5 (2005), Nr. 11, S. 2274–2280
- [41] DARVISHMANESH, S. ; QIAN, X. ; WICKRAMASINGHE, S. R.: Responsive membranes for advanced separations. In: *Current Opinion in Chemical Engineering* 8 (2015), S. 98–104
- [42] DESHMUKH, S. S. ; CHILDRESS, A. E.: Zeta potential of commercial RO membranes: influence of source water type and chemistry. In: *Desalination* 140 (2001), Nr. 1, S. 87–95
- [43] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN 19226: Leittechnik – Regelungstechnik und Steuerungstechnik.* 1995
- [44] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN ISO 527: Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften.* 2012
- [45] DOMSCHKE, P. ; HILLER, B. ; LANG, J. ; TISCHENDORF, C.: *Modellierung von Gasnetzwerken: Eine Übersicht.* 2017
- [46] DOSHI, N. ; ZAHR, A. S. ; BHASKAR, S. ; LAHANN, J. ; MITRAGOTRI, S.: Red blood cell-mimicking synthetic biomaterial particles. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106 (2009), Nr. 51, S. 21495–21499

- [47] EHRENHOFER, A. ; ELSTNER, M. ; ALLERDISSEN, M. ; RICHTER, A. ; WALLMERSPERGER, T.: Intrinsic Logic in Hydrogel Materials for Chemical Information Processing. In: *In Vorbereitung* (2017)
- [48] EHRENHOFER, A. ; ELSTNER, M. ; WALLMERSPERGER, T. : Normalization of Hydrogel Swelling Behavior for Sensoric and Actuatoric Applications. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 255 (2018), S. 1343 – 1353
- [49] EHRENHOFER, A. ; WALLMERSPERGER, T.: A normalization concept for smart material actuation by the example of hydrogels. In: *PAMM* (2018). – eingereicht
- [50] EHRENHOFER, A.: Modellierung von Transportprozessen in biologischen und polymeren Membranen / Technische Universität Dresden. 2014. – Diplomarbeit
- [51] EHRENHOFER, A. ; BINGEL, G. ; PASCHEW, G. ; TIETZE, M. ; SCHRÖDER, R. ; RICHTER, A. ; WALLMERSPERGER, T.: Permeation Control in Hydrogel-Layered Patterned PET Membranes with Defined Switchable Pore Geometry - Experiments and Numerical Simulation. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 232 (2016), S. 499–505
- [52] EHRENHOFER, A. ; WALLMERSPERGER, T.: Adjustable Fluid and Particle Permeation through Hydrogel Composite Membranes. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 29 (3) (2017), S. 310–322
- [53] EHRENHOFER, A. ; WALLMERSPERGER, T.: Hydrogels for engineering: Normalization of swelling due to arbitrary stimulus. In: *Proc. SPIE 10163, Electroactive Polymer Actuators and Devices XIX* Bd. 10163, 2017, S. 11–15
- [54] EHRENHOFER, A. ; WALLMERSPERGER, T. ; RICHTER, A. : Simulation of controllable permeation in PNIPAAm coated membranes. In: *Proc. SPIE 9800, Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2016* Bd. 980016, 2016, S. 1–13
- [55] FORCHHEIMER, P.: Wasserbewegung durch Boden. In: *Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, Düsseldorf* 45 (1901)
- [56] FOREST, S.: Homogenization methods and mechanics of generalized continua-part 2. In: *Theoretical and applied mechanics* (2002), Nr. 28-29, S. 113–144

- [57] FRAIDENRAICH, N. ; CASTRO VILELA, O. de ; SANTOS VIANA, M. dos ; GORDON, J. M.: Improved analytic modeling and experimental validation for brackish-water reverse-osmosis desalination. In: *Desalination* 380 (2016), S. 60–65
- [58] FRANK, P. ; SCHREITER, J. ; PASCHEW, G. ; VOIGT, A. ; RICHTER, A.: Membrane Isolated Chemo-Fluidic Volume Phase Transition Transistor (MIS-CVPT). In: *PLOS ONE* 11 (2016), Nr. 8, S. e0161024
- [59] FRANZEN, P.: Zum Einfluß der Porengeometrie auf den Druckverlust bei der Durchströmung von Porensystemen. In: *Rheologica Acta* 18 (1979), Nr. 3, S. 392–423
- [60] FRÖHLICH, J.: *Large-Eddy-Simulation turbulenter Strömungen*. 1. Aufl. Wiesbaden: Teubner, 2006
- [61] FROST, S. ; ULBRICHT, M.: Thermo-responsive ultrafiltration membranes for the switchable permeation and fractionation of nanoparticles. In: *Journal of Membrane Science* 448 (2013), S. 1–11
- [62] GALANTE, S. ; LUCANTONIO, A. ; NARDINOCCHI, P.: The multiplicative decomposition of the deformation gradient in the multiphysics modeling of ionic polymers. In: *International Journal of Non-Linear Mechanics* 51 (2013), S. 112–120
- [63] GEORGE, S. C. ; THOMAS, S.: Transport phenomena through polymeric systems. In: *Progress in Polymer Science* 26 (2001), S. 985–1017
- [64] GERLACH, G. ; ARNDT, K.-F.: *Hydrogel Sensors and Actuators: Engineering and Technology*. Bd. 6. Springer, 2009
- [65] GÖLDNER, H. ; SÄHN, S. ; ALTENBACH, J. ; ESCHKE, K. ; GARZ, K. F.: *Lehrbuch Höhere Festigkeitslehre - Band 1*. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1970
- [66] GOLDBERG, M.: The packing of equal circles in a square. In: *Mathematics Magazine* 43 (1970), Nr. 1, S. 24–30
- [67] GOLDMAN, D. E.: Potential, impedance, and rectification in membranes. In: *The Journal of General Physiology* 27 (1943), Nr. 1, S. 37–60
- [68] GOSSETT, D. R. ; TSE, H. T. K. ; LEE, S. A. ; YING, Y. ; LINDGREN, A. G. ; YANG, O. O. ; RAO, J. ; CLARK, A. T. ; DI CARLO, D.: Hydrodynamic stretching of single cells for large population mechanical phenotyping. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109 (2012), S. 7630–7635

- [69] GOSSETT, D. R. ; WEAVER, W. M. ; MACH, A. J. ; HUR, S. C. ; TSE, H. T. K. ; LEE, W. ; AMINI, H. ; DI CARLO, D.: Label-free cell separation and sorting in microfluidic systems. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (2010), S. 3249–3267
- [70] GRAHAM, R. L. ; LUBACHEVSKY, B. D.: Repeated patterns of dense packings of equal disks in a square. In: *The Electronic Journal of Combinatorics* 3 (1996), S. 1–17
- [71] GROSS, D. ; HAUGER, W. ; WRIGGERS, P.: *Technische Mechanik 4: Hydromechanik, Elemente der Höheren Mechanik, Numerische Methoden*. Springer, 2014
- [72] HAUPT, P.: On the mathematical modelling of material behavior in continuum mechanics. In: *Acta Mechanica* 100 (1993), S. 129–154
- [73] HAUPT, P.: *Continuum mechanics and theory of materials*. Springer Science & Business Media, 2013
- [74] HE, X. ; LEO, D. J. ; AKLE, B.: Multi-scale modeling of ion transport in high-strain ionomers with conducting powder electrodes. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 25 (2014), S. 1196–1210
- [75] HEIMBURG, T.: Mechanical aspects of membrane thermodynamics. Estimation of the mechanical properties of lipid membranes close to the chain melting transition from calorimetry. In: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* 1415 (1998), Nr. 1, S. 147–162
- [76] HÄFNER, S. ; FRANK, P. ; RICHTER, A.: Smart hydrogels as microfluidic storage elements with sampling readout functionality in discontinuous microfluidic systems. In: *Lab on a Chip* - (2016), S. –. – Akzeptanz nach Minor Revisions in Aussicht gestellt
- [77] HIDALGO, A. ; LEÓN, G. ; GÓMEZ, M. ; MURCIA, M. ; GÓMEZ, E. ; GÓMEZ, J.: Application of the Spiegler–Kedem–Kachalsky model to the removal of 4-chlorophenol by different nanofiltration membranes. In: *Desalination* 315 (2013), S. 70–75
- [78] HODGKIN, A. L.: The ionic basis of electrical activity in nerve and muscle. In: *Biological Reviews* 26 (1951), S. 339–409
- [79] HODGKIN, A. L. ; HUXLEY, A. F. ; KATZ, B.: Measurement of current-voltage relations in the membrane of the giant axon of Loligo. In: *Journal of Physiology* 116 (4) (1952), S. 424–448

- [80] HOLZAPFEL, G. A.: *Nonlinear Solid Mechanics: A continuum approach for engineering*. John Wiley & Sons, Inc., 2000
- [81] HOOKE, R.: *Micrographia*. The Royal Society of London, 1664
- [82] HOU, G. ; WANG, J. ; LAYTON, A.: Numerical methods for fluid-structure interaction - A review. In: *Communications in Computational Physics* 12 (2012), Nr. 2, S. 337–377
- [83] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: Metallic materials-Tensile testing - Part 1: Method of test at room temperature. 2009. – Standard
- [84] IONOV, L.: Hydrogel-based actuators: possibilities and limitations. In: *Materials Today* 17 (2014), Nr. 10, S. 494–503
- [85] ISRAELACHVILI, J. N.: *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011
- [86] ITO, Y. ; OCHIAI, Y. ; PARK, Y. S. ; IMANISHI, Y.: pH-Sensitive Gating by Conformational Change of a Polypeptide Brush Grafted onto a Porous Polymer Membrane. In: *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997), Nr. 7, S. 1619–1623
- [87] JANSSEN, P. ; BARON, M. ; ANDERSON, P. ; BLAWZDZIEWICZ, J. ; LOEWENBERG, M. ; WAJNRYB, E.: Collective dynamics of confined rigid spheres and deformable drops. In: *Soft Matter* 8 (2012), Nr. 28, S. 7495–7506
- [88] JELKMANN, W. ; SCHMIDT, R. F. (Hrsg.) ; LANG, F. (Hrsg.) ; HECKMANN, M. (Hrsg.): *Physiologie des Menschen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. – 477–502 S.
- [89] KALRA, A. ; GARDE, S. ; HUMMER, G.: Osmotic water transport through carbon nanotube membranes. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 100 (2003), S. 10175–10180
- [90] KIDD, B. A. ; HOFFMAN, G. ; ZIMMERMAN, N. ; LI, L. ; MORGAN, J. W. ; GLOWE, P. K. ; BOTWIN, G. J. ; PAREKH, S. ; BABIC, N. ; DOUST, M. W. u. a.: Evaluation of direct-to-consumer low-volume lab tests in healthy adults. In: *The Journal of Clinical Investigation* 126 (2016), Nr. 5, S. 1734–1744
- [91] KIRBY, B. J.: *Micro-and Nanoscale Fluid Mechanics: Transport in Microfluidic Devices*. Cambridge University Press, 2010

- [92] KLEIN, B.: *Leichtbau-Konstruktion: Berechnungsgrundlagen und Gestaltung*. Springer-Verlag, 2013
- [93] KOLTZENBURG, S. ; MASKOS, M. ; NUYKEN, O. ; HUGHES, K. ; KOLTZENBURG, S.: *Polymer Chemistry*. Springer, 2017
- [94] KOTER, S.: Determination of the parameters of the Spiegler-Kedem-Katchalsky model for nanofiltration of single electrolyte solutions. In: *Desalination* 198 (2006), S. 335–345
- [95] KRAUSE, A. ; ZSCHOCH, S. ; ROHN, M. ; HEMPEL, C. ; RICHTER, A. ; APPELHANS, D. ; VOIT, B.: Swelling behavior of bisensitive interpenetrating polymer networks for microfluidic applications. In: *Soft matter* 12 (25) (2016), S. 5529–5536
- [96] KRISHNA, R. ; WESSELINGH, J.: The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. In: *Chemical Engineering Science* 52 (1997), S. 861–911
- [97] KROH, C. ; WUCHRER, R. ; GÜNTHER, M. ; HÄRTLING, T. ; GERLACH, G.: Evaluation of the pH-sensitive swelling of a hydrogel by means of a plasmonic sensor substrate. In: *Journal of Sensors and Sensor Systems* 7 (2018), S. 51–55
- [98] LALIA, B. S. ; KOCHKODAN, V. ; HASHAIKEH, R. ; HILAL, N.: A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. In: *Desalination* 326 (2013), S. 77–95
- [99] LAU, W. J. ; ISMAIL, A. F. ; MISDAN, N. ; KASSIM, M. A.: A recent progress in thin film composite membrane: A review. In: *Desalination* 287 (2012), S. 190–199
- [100] LAUKE, B. ; SCHULTRICH, B.: Deformation behaviour of short-fibre reinforced materials with debonding interfaces. In: *Fibre Science and Technology* 19 (1983), S. 111–126
- [101] LEICHSENRING, P.: *Modellierung und Simulation elektroaktiver Polymergele mittels der Theorie Poröser Medien*, Technische Universität Dresden, Diss., 2017
- [102] LEICHSENRING, P. ; WALLMERSPERGER, T.: Modeling and simulation of the chemically induced swelling behavior of anionic polyelectrolyte gels by applying the theory of porous media. In: *Smart Materials and Structures* 26 (2017), Nr. 3, S. 1–15

- [103] LIU, Y. ; ZHAO, M. ; BERGBREITER, D. E. ; CROOKS, R. M.: pH-switchable, ultra-thin permselective membranes prepared from multilayer polymer composites. In: *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997), S. 8720–8721
- [104] LONSDALE, H. ; MERTEN, U. ; RILEY, R.: Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965), S. 1341–1362
- [105] MAHLBERG, R. ; GILLES, A. ; LÄSCH, A.: *Hämatologie: Theorie und Praxis für medizinische Assistenzberufe*. Wiley-VCH, 2004. – 173–174 S.
- [106] MEHDIZADEH, H. ; DICKSON, J. M.: Evaluation of surface force-pore flow and modified surface force-pore flow models for reverse osmosis transport. In: *Chemical engineering communications* 103 (1991), S. 65–82
- [107] MEHNER, P. J. ; ALLERDISSEN, M. ; HAEFNER, S. ; VOIGT, A. ; MARSCHNER, U. ; RICHTER, A.: Modeling the closing behavior of a smart hydrogel micro-valve. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* (2017), S. 1045389X17742726
- [108] MILLER, M. B. ; BASSLER, B. L.: Quorum sensing in bacteria. In: *Annual Reviews in Microbiology* 55 (2001), S. 165–199
- [109] MILTENYI, S. ; MÜLLER, W. ; WEICHEL, W. ; RADBRUCH, A.: High gradient magnetic cell separation with MACS. In: *Cytometry Part A* 11 (1990), S. 231–238
- [110] MITCHELL, H. T. ; SCHULTZ, S. A. ; COSTANZO, P. J. ; MARTINEZ, A. W.: Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels for storage and delivery of reagents to paper-based Analytical devices. In: *Chromatography* 2 (2015), S. 436–451
- [111] MOHAMMAD, A. W. ; TEOW, Y. ; ANG, W. ; CHUNG, Y. ; OATLEY-RADCLIFFE, D. ; HILAL, N.: Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. In: *Desalination* 356 (2015), S. 226–254
- [112] NAGLE, J. F. ; TRISTRAM-NAGLE, S.: Structure of lipid bilayers. In: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Biomembranes* 1469 (2000), Nr. 3, S. 159–195
- [113] NAGRATH, S. ; SEQUIST, L. V. ; MAHESWARAN, S. ; BELL, D. W. ; IRIMIA, D. ; ULKUS, L. ; SMITH, M. R. ; KWAK, E. L. ; DIGUMARTHY, S. ; MUZIKANSKY, A. u. a.: Isolation of rare circulating tumour cells in cancer patients by microchip technology. In: *Nature* 450 (2007), Nr. 7173, S. 1235–1239

- [114] NAJEM, J. S. ; DUNLAP, M. D. ; ROWE, I. D. ; FREEMAN, E. C. ; GRANT, J. W. ; SUKHAREV, S. ; LEO, D. J.: Activation of bacterial channel MscL in mechanically stimulated droplet interface bilayers. In: *Nature Scientific Reports* 5 (2015), S. 1–11
- [115] NIEDL, R. R. ; BETA, C.: Hydrogel-driven paper-based microfluidics. In: *Lab on a Chip* 15 (2015), Nr. 11, S. 2452–2459
- [116] NOETHER, E.: Invariante variationsprobleme. In: *Nachrichten der Königlischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* (1918), S. 235–257
- [117] NOETHER, E.: Invariant variation problems. In: *Transport Theory and Statistical Physics* 1 (1971), Nr. 3, S. 186–207
- [118] NOURSE, M. B. ; ENGEL, K. ; ANEKAL, S. G. ; BAILEY, J. A. ; BHATTA, P. ; BHAVE, D. P. ; CHANDRASEKARAN, S. ; CHEN, Y. ; CHOW, S. ; DAS, U. u. a.: Engineering of a miniaturized, robotic clinical laboratory. In: *Bioengineering & Translational Medicine* 3 (2018), Nr. 1, S. 58–70
- [119] ODENBACH, S.: *Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications*. Bd. 594. Springer, 2008
- [120] OLSVIK, O. ; POPOVIC, T. ; SKJERVE, E. ; CUDJOE, K. S. ; HORNES, E. ; UGELSTAD, J. ; UHLEN, M.: Magnetic separation techniques in diagnostic microbiology. In: *Clinical microbiology reviews* 7 (1994), Nr. 1, S. 43–54
- [121] ONSAGER, L.: The Motion of Ions: Principles and Concepts. In: *Science* 166 (1969), S. 1359–1364
- [122] OTTO, O. ; ROSENDAHL, P. ; MIETKE, A. ; GOLFIER, S. ; HEROLD, C. ; KLAUE, D. ; GIRARDO, S. ; PAGLIARA, S. ; EKPENYONG, A. ; JACOBI, A. u. a.: Real-time deformability cytometry: On-the-fly cell mechanical phenotyping. In: *Nature methods* 12 (2015), Nr. 3, S. 199–202
- [123] PARK, Y. S. ; ITO, Y. ; IMANISHI, Y.: Permeation Control through Porous Membranes Immobilized with Thermosensitive Polymer. In: *Langmuir* 14 (1998), S. 910–914
- [124] PASCHEW, G. ; SCHREITER, J. ; VOIGT, A. ; PINI, C. ; CHÁVEZ, J. P. ; ALLERDISSEN, M. ; MARSCHNER, U. ; SIEGMUND, S. ; SCHÜFFNY, R. ; JÜLICHER, F. u. a.: Autonomous Chemical Oscillator Circuit Based on Bidirectional Chemical-Microfluidic Coupling. In: *Advanced Materials Technologies* 1 (2016), S. 1–6

- [125] PICALLO, C. B. ; GRAVELLE, S. ; JOLY, L. ; CHARLAIX, E. ; BOCQUET, L.: Nanofluidic osmotic diodes: Theory and molecular dynamics simulations. In: *Physical review letters* 111 (2013), Nr. 24, S. 1–5
- [126] QIAO, R. ; ALURU, N. R.: Charge Inversion and Flow Reversal in a Nanochannel Electro-osmotic Flow. In: *PhyS. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 198301
- [127] REIMANN, F. ; STRANCALI, S.: Kritische und methodische Bemerkungen zur Bestimmung der Größe und Form der Erythrozyten. In: *Blut* 6 (1960), Nr. 3, S. 151–172
- [128] RICHTER, A. ; KUCKLING, D. ; HOWITZ, S. ; GEHRING, T. ; ARNDT, K.-F.: Electronically controllable microvalves based on smart hydrogels: Magnitudes and potential applications. In: *Journal of Microelectromechanical Systems* 12 (2003), Oct, S. 748–753
- [129] RONEL, S. H. ; D'ANDREA, M. J. ; HASHIGUCHI, H. ; KLOMP, G. F. ; DOBELLE, W. H.: Macroporous hydrogel membranes for a hybrid artificial pancreas. I. Synthesis and chamber fabrication. In: *Journal of Biomedical Materials Research* 17 (1983), Nr. 5, S. 855–864
- [130] ROUX, B. ; ALLEN, T. ; BERNECHE, S. ; IM, W.: Theoretical and computational models of biological ion channels. In: *Quarterly reviews of biophysics* 37 (2004), Nr. 01, S. 15–103
- [131] SANTHOSH, C. ; DANESHVAR, E. ; KOLLU, P. ; PERÄNIEMI, S. ; GRACE, A. N. ; BHATNAGAR, A. : Magnetic SiO₂ CoFe₂O₄ nanoparticles decorated on graphene oxide as efficient adsorbents for the removal of anionic pollutants from water. In: *Chemical Engineering Journal* 322 (2017), S. 472–487
- [132] SARLES, S. A. ; LEO, D. J.: Regulated attachment method for reconstituting lipid bilayers of prescribed size within flexible substrates. In: *Analytical chemistry* 82 (2010), Nr. 3, S. 959–966
- [133] SATTERFIELD, M. B. ; MAJSZTRIK, P. W. ; OTA, H. ; BENZIGER, J. B. ; BOCARSLY, A. B.: Mechanical properties of Nafion and titania/Nafion composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 44 (2006), Nr. 16, S. 2327–2345
- [134] SCHEPELINA, O. ; ZHAROV, I.: PNIPAAm-modified nanoporous colloidal films with positive and negative temperature gating. In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 25, S. 12704–12709

- [135] SEUSS, M. ; SCHMOLKE, W. ; DRECHSLER, A. ; FERY, A. ; SEIFFERT, S.: Core-Shell Microgels with Switchable Elasticity at Constant Interfacial Interaction. In: *ACS applied materials & interfaces* 8 (2016), Nr. 25, S. 16317–16327
- [136] SHANNON, M. A. ; BOHN, P. W. ; ELIMELECH, M. ; GEORGIADIS, J. G. ; MARIÑAS, B. J. ; MAYES, A. M.: Science and technology for water purification in the coming decades. In: *Nature* 452 (2008), Nr. 7185, S. 301–310
- [137] SHEN, Y.-X. ; SABOE, P. O. ; SINES, I. T. ; ERBAKAN, M. ; KUMAR, M.: Biomimetic membranes: A review. In: *Journal of Membrane Science* 454 (2014), S. 359–381
- [138] SHIELDS, C. W. ; REYES, C. D. ; LÓPEZ, G. P.: Microfluidic cell sorting: A review of the advances in the separation of cells from debulking to rare cell isolation. In: *Lab on a Chip* 15 (2015), Nr. 5, S. 1230–1249
- [139] SHIRONO, K. ; TATSUMI, N. ; DAIGUJI, H.: Molecular Simulation of Ion Transport in Silica Nanopores. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009), Nr. 4, S. 1041–1047
- [140] SHUM, H. C. ; ABATE, A. R. ; LEE, D. ; STUDART, A. R. ; WANG, B. ; CHEN, C.-H. ; THIELE, J. ; SHAH, R. K. ; KRUMMEL, A. ; WEITZ, D. A.: Droplet microfluidics for fabrication of non-spherical particles. In: *Macromolecular rapid communications* 31 (2010), Nr. 2, S. 108–118
- [141] SINGER, S. J. ; NICOLSON, G. L.: The fluid mosaic model of the structure of cell membranes. In: *Science* 175 (1972), Nr. 4023, S. 720–731
- [142] SOARES, C. A. M. ; SOARES, C. M. M. ; FREITAS, M. J.: *Mechanics of composite materials and structures*. Bd. 361. Springer Science & Business Media, 1999
- [143] SOBCZYK, M.: *Modellierung und Simulation von Hydrogelen und hydrogelbasierten Schichtsystemen*, Technische Universität Dresden, Diss., 2017
- [144] SOBCZYK, M. ; WALLMERSPERGER, T.: Modeling and simulation of the electrochemical behavior of chemically stimulated polyelectrolyte hydrogel layer composites. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 27(13) (2016), S. 1725–1737
- [145] SONG, L.: Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: Mechanisms and modeling of membrane fouling. In: *Journal of Membrane Science* 139 (1998), Nr. 2, S. 183–200

- [146] SONG, W. ; XIA, F. ; BAI, Y. ; LIU, F. ; SUN, T. ; JIANG, L.: Controllable water permeation on a poly (N-isopropylacrylamide)-modified nanostructured copper mesh film. In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 1, S. 327–331
- [147] SPURK, J. ; AKSEL, N.: *Strömungslehre - Einführung in die Theorie der Strömungen*. Springer-Verlag Heidelberg, 2010
- [148] SQUIRES, T. M. ; QUAKE, S. R.: Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. In: *Reviews of modern physics* 77 (2005), Nr. 3, S. 977–1026
- [149] STARK, D. J. B.: *Measuring Dynamic Membrane Mechanical Properties Using a Combined Microfabricated Magnetic Force Transducer-Microaspiration System*, Rice University Houston, Diss., 2011
- [150] STIESS, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie 1*. Springer-Verlag, 2008
- [151] TOKAREV, I. ; MINKO, S.: Stimuli-responsive hydrogel thin films. In: *Soft Matter* 5 (2009), Nr. 3, S. 511–524
- [152] TRINH, Q. T. ; GERLACH, G. ; SORBER, J. ; ARNDT, K.-F.: Hydrogel-based piezoresistive pH sensors: Design, simulation and output characteristics. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 117 (2006), Nr. 1, S. 17–26
- [153] TRISTRAM-NAGLE, S. ; PETRACHE, H. I. ; NAGLE, J. F.: Structure and interactions of fully hydrated dioleoylphosphatidylcholine bilayers. In: *Biophysical journal* 75 (1998), Nr. 2, S. 917–925
- [154] TU, B. ; CHEN, M. ; XIE, Y. ; ZHANG, L. ; EISENBERG, B. ; LU, B.: A parallel finite element simulator for ion transport through three-dimensional ion channel systems. In: *Journal of Computational Chemistry* 34 (2013), Nr. 24, S. 2065–2078
- [155] ULBRICHT, M.: Advanced functional polymer membranes. In: *Polymer* 47 (2006), Nr. 7, S. 2217–2262
- [156] ULBRICHT, V.: *Skript zur Vorlesung Kontinuumsmechanik*, 2012
- [157] VLASSIOUK, I. ; PARK, C.-D. ; VAIL, S. A. ; GUST, D. ; SMIRNOV, S.: Control of nanopore wetting by a photochromic spiropyran: A light-controlled valve and electrical switch. In: *Nano letters* 6 (2006), Nr. 5, S. 1013–1017
- [158] VLASSIOUK, I. ; SIWY, Z. S.: Nanofluidic Diode. In: *Nano Letters* 7 (2007), Nr. 3, S. 552–556

- [159] VLASSIOUK, I. ; SMIRNOV, S. ; SIWY, Z.: Ionic Selectivity of Single Nanochannels. In: *Nano Letters* 8 (2008), Nr. 7, S. 1978–1985
- [160] VOETS, T. ; DROOGMANS, G. ; WISSENBACH, U. ; JANSSENS, A. ; FLOCKERZI, V. ; NILIUS, B.: The principle of temperature-dependent gating in cold- and heat-sensitive TRP channels. In: *Nature* 430 (2004), S. 748–54
- [161] VOIGT, A. ; MARSCHNER, U. ; RICHTER, A.: Multiphysics equivalent circuit of a thermally controlled hydrogel microvalve. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 28 (2017), Nr. 16, S. 2265–2274
- [162] WAKEMAN, R.: Visualization of cake formation in cross-flow microfiltration. In: *Chemical engineering research & design* 72 (1994), Nr. 4, S. 530–540
- [163] WALLMERSPERGER, T. ; ATTARAN, A. ; KELLER, K. ; BRUMMUND, J. ; GUENTHER, M. ; GERLACH, G.: Modeling and Simulation of Hydrogels for the Application as Bending Actuators. In: SADOWSKI, G. (Hrsg.) ; RICHTER, W. (Hrsg.): *Intelligent Hydrogels* Bd. 140. Springer International Publishing, 2013, S. 189–204
- [164] WALLMERSPERGER, T.: *Modellierung und Simulation stimulierbarer polyelektrolytischer Gele*, Universität Stuttgart, Diss., 2003
- [165] WALLMERSPERGER, T.: *Electroactive Materials: Fundamentals, Modeling, Simulation and Experiments*, Universität Stuttgart, Habil., 2010
- [166] WALLMERSPERGER, T. ; BALLHAUSE, D.: Coupled chemo-electro-mechanical finite element simulation of hydrogels: II. Electrical stimulation. In: *Smart Materials and Structures* 17 (2008), Nr. 4, S. 045012
- [167] WANG, J. ; DLAMINI, D. S. ; MISHRA, A. K. ; PENDERGAST, M. T. M. ; WONG, M. C. ; MAMBA, B. B. ; FREGER, V. ; VERLIEFDE, A. R. ; HOEK, E. M.: A critical review of transport through osmotic membranes. In: *Journal of Membrane Science* 454 (2014), S. 516–537
- [168] WANG, P. ; CHUNG, T.-S.: Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. In: *Journal of Membrane Science* 474 (2015), S. 39–56
- [169] WEN, L. ; MA, J. ; TIAN, Y. ; ZHAI, J. ; JIANG, L.: A Photo-induced, and Chemical-Driven, Smart-Gating Nanochannel. In: *Small* 8 (2012), Nr. 6, S. 838–842

- [170] WHITESIDES, G. M.: The 'right' size in nanobiotechnology. In: *Nature biotechnology* 21 (2003), Nr. 10, S. 1161–1165
- [171] WHITESIDES, G. M.: The origins and the future of microfluidics. In: *Nature* 442 (2006), Nr. 7101, S. 368–373
- [172] WIBISONO, Y. ; CORNELISSEN, E. ; KEMPERMAN, A. ; MEER, W. Van d. ; NIJMEIJER, K.: Two-phase flow in membrane processes: A technology with a future. In: *Journal of membrane science* 453 (2014), S. 566–602
- [173] WIJMANS, J. ; BAKER, R.: The solution-diffusion model: A review. In: *Journal of Membrane Science* 107 (1995), S. 1–21
- [174] WU, F. ; FENG, L. ; ZHANG, L.: Rejection prediction of isopropylantipyrene and antipyrene by nanofiltration membranes based on the Spiegler-Kedem-Katchalsky model. In: *Desalination* 362 (2015), S. 11–17
- [175] XU, Y. ; GHAG, O. ; REIMANN, M. ; SITTERLE, P. ; CHATTERJEE, P. ; NOFEN, E. ; YU, H. ; JIANG, H. ; DAI, L. L.: Development of visible-light responsive and mechanically enhanced smart UCST interpenetrating network hydrogels. In: *Soft matter* 14 (2018), Nr. 1, S. 151–160
- [176] YAMADA, M. ; SEKI, M.: Hydrodynamic filtration for on-chip particle concentration and classification utilizing microfluidics. In: *Lab on a Chip* 5 (2005), Nr. 11, S. 1233–1239
- [177] YANG, M. ; CHU, L.-Y. ; LI, Y. ; ZHAO, X.-J. ; SONG, H. ; CHEN, W.-M.: Thermo-Responsive Gating Characteristics of Poly (N-isopropylacrylamide)-Grafted Membranes. In: *Chemical engineering & technology* 29 (2006), Nr. 5, S. 631–636
- [178] YAROSHCHUK, A. E.: The role of imperfections in the solute transfer in nanofiltration. In: *Journal of membrane science* 239 (2004), Nr. 1, S. 9–15

A Modellierungshintergrund

Im vorliegenden Anhang wird zunächst auf die Kinematik (A.1), die Bilanzen (A.2) und das Materialverhalten (A.3) eingegangen. Darauf folgend wird auf die Herleitung der NAVIER-STOKES-Gleichungen dargestellt (A.4). Zuletzt werden die Gleichungssätze der klassischen Laminattheorie (A.5) aufgezeigt. Darauf folgen in Anhang B experimentelle Hintergründe zum untersuchten Membransystem und in Anhang C Hintergründe zu den durchgeführten Simulationen.

Anmerkungen zur Notation In der vorliegenden Arbeit wird in großen Teilen die Indexnotation verwendet [156]. Dabei bezeichnet $x_i = x_1, x_2, x_3$ für $i = 1, 2, 3$ bzw. $x_i = x, y, z$. Ableitungen nach der Koordinate x_k werden als $(\cdot)_{,k}$ dargestellt. Sofern nicht explizit anderweitig aufgeführt, gilt die EINSTEINSche Summenkonvention, d. h. über in einem Produkt doppelt auftretende Indices wird summiert. Dies entfällt bei eingeklammerten Indices, zum Beispiel $(\cdot)^{(\alpha)}$. Es wird vereinbart, dass die Koordinaten eines Tensors kurz als Tensor bezeichnet werden, also zum Beispiel die Koordinate der Geschwindigkeit v_i als Geschwindigkeit.

A.1 Kinematik finiter Deformationen für Hydrogele

Im vorliegenden Abschnitt soll die Bewegungs- und Deformationsbeschreibung dargestellt und für die Herleitung der Feldgleichungen des Hydrogels – zusammen mit den entsprechenden Gleichgewichtsbilanzen und Materialbeschreibung – refe-

renzierbar gemacht werden. Die grundlegenden Erklärungen sind in Abschnitt 1.1.1 dargestellt.

Die Menge der materiellen Punkte wird im \mathcal{R}^3 abgebildet und mithilfe eines Koordinatensystems – in diesem Fall kartesisch mit der Basis $\{x_k\}$ und den zugehörigen Einheitsvektoren \underline{e}_k für $k = x, y, z$ – messbar gemacht. Damit ist die Lage eines materiellen Punktes zum Zeitpunkt t beschreibbar durch den Vektor $\underline{x}(t)$.

Je nach Definition des Koordinatensystems im Bezug auf den (i) bewegten Körper oder auf den (ii) äußeren – vom betrachteten Körper unabhängigen – Raum unterscheidet man verschiedene Beschreibungen, siehe Abbildung A.1.

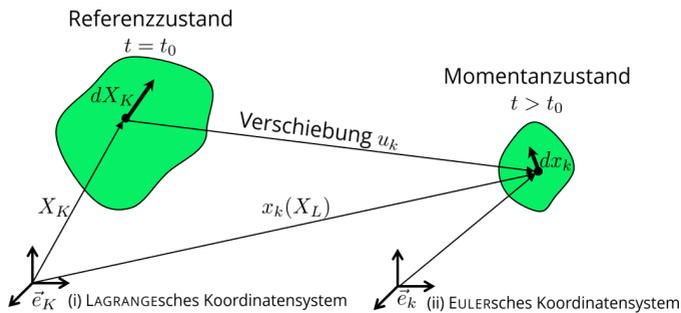


Abbildung A.1: Verschiebungsbeschreibung mit den Koordinatensystemen beider Betrachtungsweisen.

LAGRANGESche
Betrachtungsweise

Bei der (i) LAGRANGESchen Betrachtungsweise, die besonders im Bereich der Festkörpermechanik verwendet wird, ist die Verschiebung einzelner Punkte ausschlaggebend [6]. Sie wird auch als materielle oder referenzbezogene Betrachtungsweise bezeichnet, da die einem materiellen Punkt X_K zugeordneten Eigen-

schaften dem Teilchen folgen. Das LAGRANGESCHE Koordinatensystem ist somit im Referenzzustand definiert und bewegt sich mit diesen Teilchen.

Die (ii) EULERSCHE Betrachtungsweise wird insbesondere in der Fluidmechanik präferiert, da die Herkunft der Fluidteilchen (und damit die Verschiebung derselbigen) nicht relevant ist [147]. Die Eigenschaften werden in diesem Fall einem Ort x_k zugeordnet. Die EULERSCHE Betrachtungsweise wird daher auch als räumliche oder lokale Betrachtungsweise bezeichnet.

EULERSCHE
Betrachtungsweise

Ändert ein materieller Punkt – zum Beispiel aufgrund der Aktuierung des aktiven Materials – seine Lage, kann dies in der Zustandsformulierung mithilfe des (materiellen) Deformationsgradienten

Deformationsgradient

$$F_{kK} = \frac{dx_k(X_M, t)}{dX_K} \quad (\text{A.1})$$

dargestellt werden. Er beschreibt die Transformationen von Linien-, Flächen und Volumenelementen vom Referenzzustand in den Momentanzustand. Unterscheiden sich zwei Deformationen ausschließlich durch eine Translation, so ist F_{kK} gleich. Wenn keine Verzerrungen auftreten ergibt sich $F_{kK} = \delta_{kK}$. Da dieser entstehende Wert nicht besonders anschaulich ist, wurden Verzerrungsmaße entwickelt, die im verformungsfreien Zustand Null ergeben [6]. Mit dem rechten CAUCHY-GREEN Deformationstensor $C_{KL} = F_{kK}F_{kL}$ ergibt sich beispielsweise das LAGRANGE-GREENSche Verzerrungsmaß

$$E_{KL} = \frac{1}{2}(C_{KL} - \delta_{KL}) = \frac{1}{2}(u_{K,L} + u_{L,K} + u_{M,K}u_{M,L}). \quad (\text{A.2})$$

Andere Verzerrungsmaße sind zum Beispiel die logarithmische HENCKY-Dehnung

HENCKY-Dehnung

$$\varepsilon_{KL}^H = \frac{1}{2} \ln(C_{KL}), \quad (\text{A.3})$$

welche auch mit dem linken CAUCHY-GREEN Deformationstensor $B_{kl} = F_{kK} F_{lK}$ als räumliche HENCKY-Dehnung in EULERSCHER Betrachtungsweise definiert werden kann und in der Entwicklung des erweiterten Temperatur-Expansions-Modells (Abschnitt 4.2.1) verwendet wird.

$$\varepsilon_{kl}^H = \frac{1}{2} \ln(B_{kl}) = \frac{1}{2} \ln(F_{kK} F_{lK}). \quad (\text{A.4})$$

Für kleine Deformationsgradienten entfällt der quadratische Term in Gleichung (A.2) und es entsteht die technische Dehnung

Technische Dehnung

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2}(u_{k,l} + u_{l,k}). \quad (\text{A.5})$$

Materielle Zeitableitung und REYNOLDS Transportheorem Die materielle Zeitableitung D/Dt bzw. $(\dot{\cdot})$ beschreibt die zeitliche Änderung einer physikalischen Größe für den Fall, dass sich das zugehörige materielle Teilchen nicht ändert. Die Definition der materiellen Zeitableitung ist Teil der Kinematik, da sie die Wirkung der Zeitabhängigkeit von Koordinatensystemen aus den Gegebenheiten der Geometrie darstellt. Dies ist nur in EULERSCHER Betrachtungsweise der Fall. Bei der Bildung der Ableitung einer Größe f muss neben der Zeitabhängigkeit auch die Abhängig-

keit der Koordinate x im totalen Differential berücksichtigt werden

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial t} dt \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \underbrace{\frac{dx}{dt}}_{=v} + \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (\text{A.7})$$

Neben der lokalen Zeitableitung $\partial f/\partial t$ entsteht ein *konvektiver Term*, welcher die Geschwindigkeit v und den örtlichen Gradienten $\partial f/\partial x$ enthält.

Dies lässt sich auch über das REYNOLDS-Transporttheorem (RTT) beschreiben: Bei der Zeitableitung einer tensorwertigen Größe, welche durch die Dichte Ψ über einem (möglicherweise zeitveränderlichen) Volumen dV zusammengesetzt ist, muss dieses Volumen ebenfalls zeitlich abgeleitet werden:

$$\frac{D}{Dt} \int_V \Psi(x_k, t) dV = \int_V \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x_k, t) dV + \int_A n_k [\Psi(x_k, t) v_k(x_k, t)] dA. \quad (\text{A.8})$$

Wird das RTT auf die Massebilanz (Abschnitt 1.1.2) angewendet, ergibt sich die Kontinuitätsgleichung für ein strömendes Fluid

$$\frac{D}{Dt} dm = \frac{D}{Dt} (\rho dv) = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_0 dV) = 0 \quad \xrightarrow{\text{RTT}} \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho + (\rho v_k)_{,k} = 0 \quad (\text{A.9})$$

Sie wird in der Fluidmechanik (Abschnitt 1.2) als Teil der NAVIER-STOKES-Gleichungen verwendet.

A.2 Bilanzen der Festkörpermechanik

Die Grundlagen der Bilanzierung sind in Abschnitt 1.1.2 dargestellt. An dieser Stelle wird ein kurzer Überblick über die für die vorliegende Arbeit wichtigen Bilanzen gegeben [6]. Dabei werden zum Übergang zwischen den Darstellungen (EULERSche und LAGRANGESche Betrachtungsweise, vgl. Abbildung A.1) die Shifter $\delta_{Kk} = \underline{e}_K \cdot \underline{e}_k$ eingeführt.

Massebilanz Die Massebilanz ist aus der Erhaltungsgleichung der Baryonenzahl abgeleitet und besagt, dass in einem Volumenelement die Masse konstant ist $m = \int dm = \text{konstant}$. Nutzt man dafür die allgemeine Form der Bilanzgleichung (1.2), so ergibt sich unter Wegfall der rechten Seite und unter Nutzung des REYNOLDS-Transporttheorems (siehe Anhang A.1, Gleichung (A.8))

$$\dot{m} = \frac{D}{Dt} \int_v \rho \, dv \quad \leftarrow \text{EULER} = \text{LAGRANGE} \rightarrow \quad \frac{D}{Dt} \int_V \rho_0 \, dV = 0 \quad (\text{A.10})$$

$$\int_v (\dot{\rho} + \rho v_{l,l}) \, dv \quad \leftarrow \text{EULER} = \text{LAGRANGE} \rightarrow \quad \int_V \frac{\partial \rho_0}{\partial t} \, dV = 0. \quad (\text{A.11})$$

In EULERScher Darstellung ergibt sich in lokaler Form die in der Fluidmechanik zentrale Kontinuitätsgleichung, in LAGRANGEScher Darstellung die triviale Aussage $\dot{\rho}_0 = 0$.

Impulsbilanz Der Impulsvektor p_k eines Körpers ergibt sich aus der zugehörigen Massendichte, welche die Geschwindigkeit darstellt

$$p_k = \int_m v_k dm = \int_v v_k \rho dv \quad \leftarrow \text{EULER} \stackrel{\text{LAGRANGE}}{=} \int_V v_K \rho_0 dV \delta_{Kk} \quad (\text{A.12})$$

und verbindet damit die Geschwindigkeits- und Masseverteilung [6]. Änderungen des Impulses entstehen durch Volumen- und Oberflächenkräfte mit ihren zugehörigen Dichten f_k und σ_{kl}

$$\begin{aligned} \dot{p}_k &= \int_a \sigma_{kl} n_l da + \int_v \rho f_k dv \\ &\leftarrow \text{EULER} \stackrel{\text{LAGRANGE}}{=} \left(\int_A T_{KL} N_L dA + \int_V \rho_0 \bar{f}_K dV \right) \delta_{Kk}. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Nach Umformung mithilfe von Integralsätzen ergibt sich in lokaler Betrachtung

$$\sigma_{lk,l} + f_k = 0. \quad (\text{A.14})$$

Drehimpulsbilanz Für den Gesamtdrehimpulsvektor $D_{k,O}$ der Rotation eines Körpers um den Punkt O ergibt sich analog zu den Betrachtungen der Impulsbilanz mit dem Permutationstensor ε_{klm}

$$\begin{aligned} D_{m,O} &= \int_v \rho \varepsilon_{klm} x_k v_l dv \\ &\leftarrow \text{EULER} \stackrel{\text{LAGRANGE}}{=} \left(\int_V \rho \varepsilon_{KLM} X_K v_L dV \right) \delta_{Mm}. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Änderungen des Drehimpulses entstehen aus Kraftwirkungen der Dichten, die auch für den linearen Impuls verantwortlich sind sowie in speziellen Fällen aus Momentendichten.

$$D_{m,0} = \int_v \rho \varepsilon_{klm} x_k v_l dv = \int_a \rho \varepsilon_{klm} x_k \sigma_{lj} n_j da + \int_v \rho \varepsilon_{klm} x_k f_l dv$$

← EULER = LAGRANGE →

$$\left(\int_A \rho_0 \varepsilon_{KLM} X_K T_{LJ} N_J dA + \int_V \rho_0 \varepsilon_{KLM} X_K \bar{f}_L dV \right) \delta_{Mm}. \quad (\text{A.16})$$

Ohne vorhandene Momentendichten ergibt sich die Symmetrie des CAUCHYSCHEN Spannungstensors $\sigma_{kl} = \sigma_{lk}$ bzw. des 2. PIOLA-KIRCHHOFF Spannungstensors $T_{KL} = T_{LK}$.

Erhaltungsgleichungen Ein Sonderfall der Bilanzgleichung ist der Erhaltungssatz, bei dem die lokale zeitliche Änderung einer sogenannten Erhaltungsgröße Null ist, d. h. $\dot{\Phi} = \underline{0}$. Gemäß des Satzes von EMMY NOETHER entspricht jeder kontinuierlichen Symmetrie in eines mechanischen Systems eine derartige Erhaltungsgröße [116, 117]. Als Erhaltungsgleichungen bilanziert werden können gemäß dieser Symmetrien Impuls (Translationsinvarianz des Raumes), Drehimpuls (Rotationsinvarianz des Raumes), Energie (Homogenität der Zeit) elektrische Ladung (Symmetrie der Wellenfunktionen).

NOETHER-Theorem

Erhaltungsgröße

A.3 Hyperelastisches Materialverhalten

Die Grundlagen des Materialverhaltens sind in Abschnitt 1.1.3 dargestellt. Die zugrundeliegenden Prinzipien sind (i) Determinismus, (ii) lokale Wirkung, (iii) Äquipräsens, (iv) Objektivität und (v) thermodynamische Zulässigkeit [5, 6, 72, 73, 80, 156].

Elastische Festkörper sind gemäß der Einteilung in Abbildung 1.1 ratenunabhängig und ohne Gleichgewichtshysterese. Jeder Punkt auf der Spannungs-Dehnungskurve ist damit von jedem anderen Punkt erreichbar, d. h. es existiert eine entsprechende beschreibende Funktion $T_{KL} = f(E_{KL})$. Kann diese aus einem Potential abgeleitet werden, so spricht man von Hyperelastizität. In LAGRANGESCHER Beschreibung ergibt sich in der Zustandsformulierung für den 2. PIOLA-KIRCHHOFF-Spannungstensor T_{KL}

Elastizität

Hyperelastizität

$$T_{KL} = \rho_0 \frac{\partial \phi(E_{MN}, \vartheta)}{\partial E_{KL}}, \quad (\text{A.17})$$

wobei ϕ das von den konstitutiven Variablen – hier (i) vom Verzerrungszustand E_{KL} und (ii) der Temperatur ϑ – abhängige Potential (Energiedichtefunktion) darstellt. Bei Nutzung der EULERSCHEN Beschreibungsweise enthält das Potential außerdem den Deformationsgradienten F_{kK} , welcher zur Transformation der Variablen in den Momentanzustand benötigt wird.

Konstitutive Variablen

Energiedichtefunktion

Finite Deformationen Für finite Deformationen können verschiedene Potentialfunktionen verwendet werden, zum Beispiel lineare Elastizität mit dem SAINT-VENANT-KIRCHHOFF-Modell oder nichtlineare Elastizität mit dem Neo-HOOKE-Modell [80]. Bei der

Nutzung von linear-elastischem Materialverhalten mit finiten Deformationen kann außerdem auf die räumliche HENCKY-Dehnung $\varepsilon_{kl}^H = \frac{1}{2} \ln(F_{kK} F_{lK})$ (Gleichung (A.4)) zurückgegriffen werden. Die elastischen und thermischen Dehnungen können dann linear superponiert werden, da sie bei multiplikativer Zerlegung des Deformationsgradienten [62] $F_{kK} = F^{\text{th}} F_{kK}^{\text{el}}$ in den volumetrischen Dehnungsanteil F^{th} und den inkompressiblen (isochoren) elastischen Anteil F_{kK}^{el} zu

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kl}^H &= \frac{1}{2} \ln(F_{kK} F_{lK}) = \frac{1}{2} \ln(F^{\text{th}} F_{kK}^{\text{el}} F^{\text{th}} F_{lK}^{\text{el}}) \\ &= \underbrace{\ln(F^{\text{th}})}_{\varepsilon_{kl}^{\text{H, th}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \ln(F_{kK}^{\text{el}} F_{lK}^{\text{el}})}_{\varepsilon_{kl}^{\text{H, el}}} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

führen. Für lineare Elastizität zwischen (wahrer) CAUCHY-Spannung σ_{kl} und räumlicher HENCKY-Dehnung ergibt sich damit bei Modellierung mit dem nichtlinearen¹ thermischen Expansionskoeffizienten $\beta^{\text{T, nl}}$ und der Temperaturdehnung mit $\varepsilon_{kl}^{\text{H, th}} = \beta_{kl}^{\text{T, nl}} \Delta\vartheta$

$$\sigma_{kl} = E_{klmn} \varepsilon_{mn}^{\text{H, el}} = E_{klmn} \left(\varepsilon_{mn}^{\text{H}} - \beta_{mn}^{\text{T, nl}} \Delta\vartheta \right). \quad (\text{A.19})$$

Das Anfangs-Randwertproblem aus der Bilanz der (wahren) CAUCHY-Spannungen, der Kinematik (HENCKY-Dehnungen) und dem linearelastischen Materialverhalten ist auf diese Art in Abaqus implementiert und wird für temperaturveränderliche isotropen Expansionskoeffizienten $\beta_{mn}^{\text{T, nl}} = \beta^{\text{T, nl}}(\vartheta) \delta_{mn}$ in Abschnitt 4.2.1 als Erweitertes Temperatur-Expansions-Modell verwendet.

¹Nichtlinear im Bezug auf die zugrundeliegende Kinematik (geometrisch nicht-linear), jedoch linear in Bezug auf das Materialverhalten, da direkt proportional zur Temperatur.

Kleine Verzerrungen Für kleine Verzerrungen entfällt die Unterscheidung der Betrachtungsweisen in Gleichung (A.17) und das Potential ϕ lässt sich zum Beispiel durch einen Potenzreihenansatz schreiben.

$$\begin{aligned} \rho \phi(\varepsilon_{mn}, \vartheta) = & a^{(0)} + a^{(1)} \vartheta + \dots + a_{kl}^{(2)} \varepsilon_{kl} \\ & + \frac{1}{2} a_{klmn}^{(3)} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{mn} + \dots + a_{kl}^{(4)} \varepsilon_{kl} \vartheta + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

In der linearen Elastizität werden dabei nur die konstanten und linearen Terme in ε und ϑ [156] übernommen, für die Spannung folgt

Lineare Elastizität

$$\sigma_{kl} = \rho \frac{\partial \phi(\varepsilon_{mn}, \vartheta)}{\partial \varepsilon_{kl}} = a_{kl}^{(2)} + a_{klmn}^{(3)} \varepsilon_{mn} + a_{kl}^{(4)} \vartheta. \quad (\text{A.21})$$

Durch Einführung einer Referenztemperatur $\vartheta = \vartheta_0$, in dem der Zustand dehnungsfrei ist, also $a_{kl}^{(2)} = -a_{kl}^{(4)} \vartheta_0$, ergibt sich das konstitutive Gesetz

Referenztemperatur

$$\sigma_{kl} = a_{klmn}^{(3)} \varepsilon_{mn} + a_{kl}^{(4)} (\vartheta - \vartheta_0). \quad (\text{A.22})$$

Die tensoriellen linearen Koeffizienten $a_{klmn}^{(3)} = E_{klmn}$ (Steifigkeitstensor) und $a_{kl}^{(4)}$ vor den konstitutiven Größen ε_{mn} und $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0$ bestimmen dieses Materialverhalten. Für den linearen² thermischen Expansionskoeffizienten $\alpha_{mn}^{\text{T,I}}$ und der Definition des

Koeffizienten

²Sowohl geometrisch, als auch materiell linear.

Koeffizienten als $a_{kl}^{(4)} = E_{klmn} \alpha_{mn}^{\text{T,I}}$ kann diese Gleichung umgeformt werden, es ergibt sich das HOOKESCHE Gesetz mit linear superponierten Dehnungen, welches neben der thermischen Expansion auch für andere Aktorgleichungen wie zum Beispiel Hydrogelquellung (siehe Abschnitt 4.2.1) verwendet werden kann [49,53]. Im isotropen Fall mit dem isotropen thermischen Expansionskoeffizienten $\alpha^{\text{T,I}}$ ergibt sich

$$\sigma_{kl} = E_{klmn} \underbrace{(\varepsilon_{mn} - \alpha^{\text{T,I}} \delta_{mn} \Delta\vartheta)}_{\varepsilon_{mn}^{\text{el}}}. \quad (\text{A.23})$$

Thermodynamische Zulässigkeit Die thermodynamische Zulässigkeit eines Materialmodells wird mithilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik überprüft. Dieser stellt eine Ungleichung dar und ergibt im Allgemeinen Beschränkungen für die Koeffizienten der Materialmodelle.

A.4 NAVIER-STOKES-GLEICHUNGEN IN DER MIKROFLUIDIK

Die Grundgleichungen des einphasigen Flusses [91] sind zum einen die Kontinuitätsgleichung in EULERSCHER Betrachtungsweise, welche aus der Massenbilanz hergeleitet wird

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\rho v_i)_{,i} = 0, \quad (\text{A.24})$$

wobei ρ die Dichte und v_i die Fluidgeschwindigkeiten mit $i \in [x, y, z]$ den jeweiligen Raumrichtungen darstellt. Zum Anderen ist dies die fluidische Impulsbilanz

$$\rho \frac{Dv_i}{Dt} = -p_{,i} + \sigma_{ji,j} + \rho f_i \quad (\text{A.25})$$

mit dem dynamischen Druck p , dem Spannungstensor σ_{ij} , Körperkräften f_i und der materiellen Zeitableitung D/Dt . Die NEWTONSche Spannungshypothese ist im kontinuumsmechanischen Sinne eine konstitutive Gleichung für Fluide. Es ergibt sich

$$\sigma_{ij} = \eta \left(v_{i,j} + v_{j,i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} v_{k,k} \right) + \eta' \delta_{ij} v_{k,k} \quad (\text{A.26})$$

mit der Volumenviskosität η' , welche den Widerstand des Fluids gegen Kompression darstellt. Zusammen mit der STOKESSchen Hypothese der Inkompressibilität $\eta' = 0$, werden diese Gleichungen als NAVIER-STOKES-Gleichungen bezeichnet. Sie sind gültig für NEWTONSche Flüssigkeiten und bilden ein parabolisch-elliptisches System von partiellen Differentialgleichungen.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho + (\rho v_i)_{,i} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} v_i + v_j v_{i,j} &= -\frac{1}{\rho} p_{,i} + f_i + \frac{\eta}{\rho} \left(v_{i,j} + v_{j,i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} v_{k,k} \right)_{,j} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

A.5 Klassische Laminattheorie für aktive Systeme

Die Klassische Laminattheorie basiert auf der Betrachtung einzelner Schichten in einem Laminat als geschichtete Scheiben [142]. Diese besitzen meist aufgrund ihrer geringen Höhe eine gegenüber der Zugsteifigkeit vernachlässigbare Biegesteifigkeit. Aus der Überlagerung aller Schichten ergibt sich das Gesamtverhalten des Laminats. Die mögliche Verdrehung der Lamina mit ihrem jeweiligen Schicht-Koordinatensystem im Vergleich zum globalen Koordinatensystem führt zum Auftreten zusätzlicher Kopplungsterme.

Für das vorliegende Laminat aus PET-Stützschiicht und Hydrogel-Beschichtung ist das zugehörige System in Abbildung 2.6b dargestellt. Das Gleichungssystem für jede Schicht $k = 1..N$ in VOIGT-scher Notation mit thermischer Expansion zur Bestimmung der elastischen Dehnungen $\underline{\varepsilon}^{\text{elast}}$

$$\underline{\varepsilon}^{\text{elast}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{Tx} \\ \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{Ty} \\ \varepsilon_{xy} - \varepsilon_{Txy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} - \alpha_x \Delta T \\ \frac{\partial u_y}{\partial y} - \alpha_y \Delta T \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) - \alpha_{xy} \Delta T \end{pmatrix} \quad (\text{A.28})$$

und Krümmungen (ohne Temperaturanteile, da $T = \text{konstant}$ über die Laminatdicke)

$$\underline{\kappa} = \begin{pmatrix} \kappa_{xx} \\ \kappa_{yy} \\ \kappa_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} \\ -\frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \\ -\frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial y} \end{pmatrix} \quad (\text{A.29})$$

ergibt sich mit den Schnittreaktionen in Normalrichtung $\underline{n} = (n_x, n_y, n_{xy})$ und in Biegerichtung $\underline{m} = (m_x, m_y, m_{xy})$ zu

$$\begin{pmatrix} \underline{n} \\ \underline{m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{A} & \underline{B} \\ \underline{B} & \underline{D} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\varepsilon} \\ \underline{\kappa} \end{pmatrix} - \Delta T \begin{pmatrix} \underline{A} \underline{\alpha} \\ \underline{B} \underline{\alpha} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.30})$$

Die darin enthaltenen Steifigkeitsmatrizen sind die Membran-/Scheibensteifigkeit \underline{A} , die Biege-/Plattensteifigkeit \underline{D} und die Kopplungssteifigkeit \underline{B} . Die thermischen Expansionskoeffizienten $\underline{\alpha} = (\alpha_x \alpha_y \alpha_{xy})$ in x - und y -Richtung (globales Koordinatensystem) sowie der Kopplungsfaktor α_{xy} folgen aus den Transformationsbeziehungen der Drehung einzelner Lamina im Vergleich zum globalen Koordinatensystem der Schicht. Für das vorliegende Membransystem besteht keine Richtungsabhängigkeit der Expansionskoeffizienten im Schichtkoordinatensystem, daraus folgt $\alpha_{xy} = 0$.

Steifigkeitsmatrizen

Expansionskoeffizienten

Scheiben-/Membranzustand Im mechanischen Sinne wird eine Scheibe oder Membran nur in ihre Tangentialrichtung belastet. Es ergibt sich die Membran-/Scheibensteifigkeit der k -ten Schicht zu

$$\underline{A}_{\text{total}} = \sum_k \underline{E}_k t_k = \sum_k (z_k - z_{k-1}) \underline{E}_k. \quad (\text{A.31})$$

Plattensteifigkeit Im Plattenzustand herrscht eine Biegebelastung vor. An dieser Stelle wird der Einfluss der Lamina mit dem Abstand z_{mk} von der neutralen Faser über einen STEINER-Anteil repräsentiert. Der Eigenbiegeanteil enthält die Schichtdicke t_k in der dritten Potenz und ist damit meist vernachlässigbar. Für die Plattensteifigkeit ergibt sich

$$\underline{\underline{D}} = \sum_k \frac{1}{3} (z_k^3 - z_{k-1}^3) \underline{\underline{E}}_k = \sum_k \left(\underbrace{t_k z_{mk}^2}_{\text{STEINERanteil}} + \underbrace{\frac{1}{12} t_k^3}_{\text{Eigenbiegeanteil}} \right) \underline{\underline{E}}_k. \quad (\text{A.32})$$

Kopplungssteifigkeit Bei asymmetrischem Aufbau ergibt sich eine Kopplung zwischen Scheiben- und Plattenzustand gemäß

$$\underline{\underline{B}} = \sum_k \frac{1}{2} (z_k^2 - z_{k-1}^2) \underline{\underline{E}}_k = \sum_k \underbrace{(z_k - z_{k-1})}_{\text{Dicke } t_k} \underbrace{\frac{1}{2} (z_k + z_{k-1})}_{\text{Mittenabstand } z_{mk}} \underline{\underline{E}}_k. \quad (\text{A.33})$$

Die klassische Laminattheorie wird in Abschnitt 5.3 als Vergleichswert für die Finite-Elemente-Simulationen der Abklinglänge des Poreneinflusses eingesetzt. In zukünftigen Arbeiten kann mithilfe der einzelnen Steifigkeitsanteile auch das Verhalten von asymmetrischen Verbundmembranen – zum Beispiel bei einseitig aufgebrachtter Hydrogelschicht – beschrieben werden.

B Experimenteller Hintergrund

Im Anhang B werden die Hintergründe zu den durchgeführten Experimenten dargestellt. Die Experimente werden einerseits benötigt, um Materialparameter für die Modellierung zu gewinnen, andererseits müssen die durchgeführten Simulationen auf dieser Basis validiert werden. Experimente zur Schaltbarkeit der Poren wurden am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der TU Dresden durchgeführt. Dies sind in Abschnitt B.1 die Herstellung der Proben und des Membransystems sowie die Anfertigung und Auswertung von Mikroskopiebildern (Abschnitt B.2).

B.1 Materialien und Herstellung des Membransystems

Schaltbare Einzelporen und das Membransystem wurden durch Mitarbeiter des Instituts für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der Fakultät Elektro- und Informationstechnik an der TU Dresden – insbesondere von Dipl.-Ing. Georgi Paschew mit der Unterstützung durch Dipl.-Ing. Gert Bingel und Dipl.-Chem. Marcus Tietze – hergestellt [51].

Herstellung der Proben zur freien Quellung Das Hydrogel-Material zur Herstellung der Proben für die freie Quellung besteht aus den folgenden Bestandteilen:

- Monomer: 1,25 mol/l *N*-isopropyl-acrylamid (NiPAAm)
- Vernetzer: 1,5 mol % *N,N'*-Methylenbisacrylamid
- Photoinitiator: 1 mol % 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenon (98 %)
- Lösungsmittel: Deionisiertes Wasser

Die Proben wurden in Form von Zylindern mit einem Durchmesser von 1 mm und einer Höhe von 120 μm durch proximity-Lithographie für 45 s belichtet. Die UV-Quelle hatte eine Peakwellenlänge von 365 nm und eine Intensität von 50 mW/cm². Es ergab sich vernetztes *net*-PNiPAAm, im Folgenden mit PNiPAAm abgekürzt.

Herstellung des Membransystems Die Grundlage des Membransystems ist eine Mylar (R)-Folie von 25 μm Dicke. Zur Erstellung des Membransystems wurden folgende Schritte ausgeführt:

1. In die PET-Folie wurden mithilfe von Laserablation runde Löcher mit einem Durchmesser von 290 μm eingebracht.
2. Danach wurde das Material für 60 min in einer Ozon-Atmosphäre unter UV-Belichtung aktiviert.
3. Im nächsten Schritt wurde eine 0,1 gew%ige Lösung von Adhäsions-Verstärker 3-(Dimethyl-chlorosilyl)-propyl methacrylat in Dicyclohexyl für 60 min aufgebracht.
4. Das nach demselben Rezept wie für die Proben der freien Quellung hergestellte Hydrogel wurde in einem Reaktionscontainer aus Glas-Platten und Klebefilm-Spacer polymerisiert und kovalent angebunden. Die Belichtungszeit betrug hierbei 120 s.
5. Im letzten Schritt wurde die Porenform durch Laserablation in die luftgetrocknete beschichtete Folie eingebracht.

B.2 Aufnahme und Auswertung der Mikroskopiebilder

Die Messungen der Geometrieänderung erfolgte unter einem Gegenlicht-Makroskop des Typs Leica Wild 450. Makroskope zeichnen sich gegenüber gewöhnlichen Mikroskopen dadurch aus, dass nur ein Strahlengang ohne Verkippung der Achse vorliegt, an dem direkt die Mikroskopkamera zur Aufnahme der Bilder angeschlossen ist. Die Kalibrierung erfolgte mit einem 20 mm Kalibrierungs-Normal. Zur Verbesserung der Sichtbarkeit von Kanten der frei quellenden Hydrogelproben wurden Farbfilter verwendet.

Versuchsaufbau und Bilder der freien Quellung Die zylinderförmigen PNiPAAm-Proben wurden auf ein 100 μm Borsilikatglas aufgebracht und mithilfe eines Spacers vor dem Verkippen bewahrt. Als minimale Zeit bis zum Erreichen des neuen Quellgleichgewichts wurden 25 min angenommen.

Bei den Untersuchungen der freien Quellung einer Kreisscheibe ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten zur Ermittlung des Quellgrads. Im einfachsten Falle kann der Durchmesser der Scheibe zur Berechnung der Dehnung verwendet werden. Aus Fertigungsgründen ergeben sich für die vorliegenden Hydrogelproben jedoch leicht elliptische Querschnitte. Zur Berücksichtigung der möglichen Drehungen, welche die Beobachtung derselben Richtung problematisch machen, kann stattdessen der mittlere Durchmesser zwischen großer und kleiner Hauptachse $\bar{d}^{1D} = (d^{\text{klein}} + d^{\text{groß}})/2$ verwendet werden. Genauer ist die Berechnung der Ellipsenfläche $A^{\text{Ellipse}} = \frac{\pi}{4} d^{\text{klein}} d^{\text{groß}}$ und die Um-

Ermittlung des Quellgrads

rechnung in den Durchmesser eines äquivalenten Kreises $\bar{d}^{2D} = \sqrt{d^{\text{klein}} d^{\text{groß}}}$. Ebenso kann unter Annahme isotroper Quellung das Gesamtvolumen der Probe bestimmt werden und damit die volumenmäßige Änderung in äquivalente Durchmesser umgerechnet werden. Für die vorliegenden Messkurven ergaben sich nur sehr geringe Unterschiede zwischen der Nutzung des mittleren Durchmessers \bar{d}^{1D} und der Variante über die Ellipsenfläche \bar{d}^{2D} . Zur Analyse der Fehlerfortpflanzung wurde daher die mathematisch leichter zugängliche Variante gewählt.

Für das freie Quellen von PNiPAAm – hergestellt gemäß dem Rezept in Anhang B.1 – ergeben sich Quellkurven, welche zur Kalibrierung des Temperatur-Expansions-Modells (C.1.2) verwendet werden können, siehe Abbildung B.1. Die Bilder wurden mit dem Open Source Werkzeug ImageJ ausgewertet, welches am National Institute of Health (US NIH) entwickelt wurde. Die Auflösung der Bilder betrug hierbei 4 975 750 px/m.

Bildauswertung

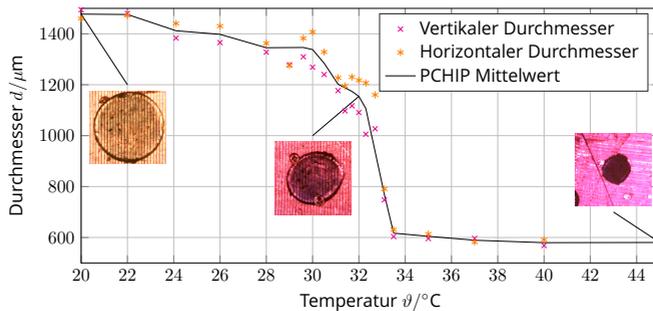


Abbildung B.1: Experimentelle Daten zur Kalibrierung des Temperatur-Expansions-Modells.

Versuchsaufbau und Bilder des Membransystems Die initiale Geometrie für die Simulationen in Abschnitt 5.1 ist in Abbildung B.2 dargestellt. Die Originaldaten dazu wurden in [51] veröffentlicht.

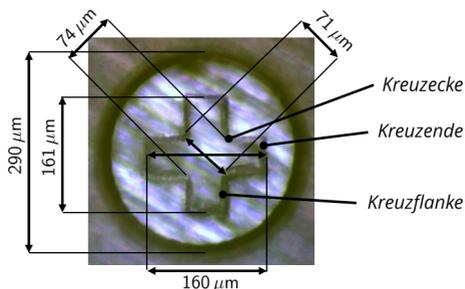


Abbildung B.2: Mikroskopieaufnahme der Pore im Grundzustand bei Referenztemperatur $\vartheta_{\text{ref}} = 32^\circ\text{C}$ mit den eingetragenen Bezeichnungen von Kreuzecke, -flanke und -ende [51].

Zur Erstellung der Mikroskopiebilder der schaltbaren Membran wurde die Hydrogel-Verbundfolie direkt auf eine Aluminiumoberfläche aufgebracht, die durch ein Julabo F25 Kryostat auf Temperatur gehalten wurde. Zur Erstellung der Kavität zur Messung wurde ein $200\ \mu\text{m}$ Spacer und eine Glasplatte verwendet, sodass die Membranfolie nicht in direktem Kontakt mit dem Glas war.

Messaufbau

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Qtemp 600 thermocouple device mit einem Messfehler von $\pm 0.1\ \text{K}$. Als Zeit zur Einstellung eines neuen Gleichgewichts wurden 10 min gewählt. Vorläufige Studien hatten gezeigt, dass bei 20 und 40 min kein Unterschied im Quellzustand erkennbar war. Zwischen 23°C und 27°C wurden $2\ \text{K}$ Temperaturschritte verwendet, zwischen 27°C

Temperaturmessung

und 35 °C wurde auf 0,5 K-Schritte verringert. Bei höheren Temperaturen wurden wieder 2 K-Schritte verwendet.

Als Startpunkt für die Bildauswertung wurde der dehnungsfreie Referenzzustand bei $\vartheta_{\text{ref}} = 32 \text{ °C}$ identifiziert. In dieser entspricht die gequollene Geometrie der ursprünglich durch Laserablation eingebrachten Zielgeometrie (Kreuz). Die Bilder wurden ebenfalls mit ImageJ ausgewertet, Die Auflösung der Bilder betrug hierbei 2 266 180 px/m.

Bildauswertung

C Simulationstechnischer Hintergrund

Im Anhang zum Simulations-Kapitel 5 werden neben zusätzlichen Simulationsergebnissen auch analytische Vergleichsrechnungen dargestellt. Zunächst wird auf die Implementierung des Temperatur-Expansions-Modells in Abaqus und dessen Kalibrierung eingegangen (Abschnitt C.1). Darauf folgend werden die analytischen Ergebnisse der Kreispore (Abschnitt C.2) und des Kompositporensystems (Abschnitt C.4) dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls wird in Abschnitt C.5 und Simulationsergebnisse der Membranmechanik in Abschnitt C.6 aufgezeigt.

C.1 Implementierung des Temperatur-Expansions-Modells

Im vorliegenden Abschnitt wird darauf eingegangen, wie das Temperatur-Expansions-Modell (Abschnitt 4.2.1) für die Simulation des Öffnens und Schließens der Membranporen (Abschnitt 5.1) praktisch umgesetzt wird. Dabei wird zunächst auf die Realisierung des thermoelastischen Verhaltens in Abaqus eingegangen, siehe Abschnitt C.1.1. Darauf folgend wird die Kalibrierung des Modells mit experimentellen Daten für das lineare (C.1.2) und nichtlineare (C.1.3) Modell behandelt. Außerdem wird die Fehlerrechnung der Modellparameter dargestellt (C.1.4).

C.1.1 Thermische Expansion in Abaqus

Das thermische Expansionsverhalten (siehe Abschnitt A.3) ist in der vorliegenden Abaqus-Version 6.14 standardmäßig auf zwei

*EXPANSION

Arten implementiert. In der klassischen Variante *EXPANSION werden absolute thermische Dehnungen verwendet, siehe Abbildung C.1. Die berechnete Dehnung für eine Temperatur ϑ ergibt sich zu

$$\varepsilon^t(\vartheta) = \alpha(\vartheta)(\vartheta - \vartheta^{\text{ref}}) - \alpha(\vartheta^{\text{init}})(\vartheta^{\text{init}} - \vartheta^{\text{ref}}). \quad (\text{C.1})$$

Der zweite Term entfällt, wenn als initiale Temperatur ϑ^{init} der Simulation die Referenztemperatur ϑ^{ref} genutzt wird.

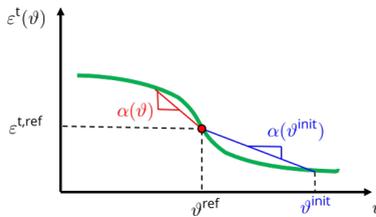


Abbildung C.1: Berechnung der Dehnungen aus den Temperaturunterschieden mit entsprechendem Expansionskoeffizienten.

*UEXPAN

Neben der klassischen Variante kann alternativ auch die User Subroutine *UEXPAN mit inkrementellen Dehnungen $d\vartheta^t = \bar{\alpha} d\vartheta$ verwendet werden. Die dabei genutzten Expansionskoeffizienten werden dann entsprechend aus der Ableitung der Temperatur-Dehnungskurve gewonnen.

Die Liste der Expansionskoeffizienten $\alpha(\vartheta)$ wird in der Materialdefinition hinterlegt. Bei Kombination mit elastischem Verhalten werden die Dehnungen gemäß Gleichung (A.23) linear superponiert.

Superposition

Dies ist ebenso bei nichtlinearer Kinematik der Fall, bei der die nichtlinearen HENCKY-Dehnungen für mechanische und thermische Belastung superponiert werden. Dies ist möglich, da es sich bei der HENCKY-Dehnung um ein logarithmisches Maß handelt, siehe Anhang A.3.

C.1.2 Kalibrierung und Verifizierung des Temperatur-Expansions-Modells

Die freie Quellung einer scheibenförmigen Probe wurde gemäß Abschnitt B.2 als Durchmesser-Temperatur-Kurve $d(\vartheta)$ aufgenommen und in technische Dehnungen $\varepsilon(\vartheta)$ umgeformt. Hieraus lässt sich der Verlauf des temperaturabhängigen Expansionskoeffizienten

$$\alpha(\vartheta) = \frac{\Delta\varepsilon(\vartheta)}{\Delta\vartheta} \quad (\text{C.2})$$

für das lineare Temperatur-Expansions-Modell berechnen, siehe Abbildung C.2.

Simulationen an einer kugelförmigen Probe in Abaqus mit dem Temperatur-Expansions-Modell (TEM, Abschnitt 4.2.1) ergaben, dass der Durchmesser gemäß Abbildung C.5 verläuft. Die exakte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten deutet auf eine korrekte Implementierung hin.

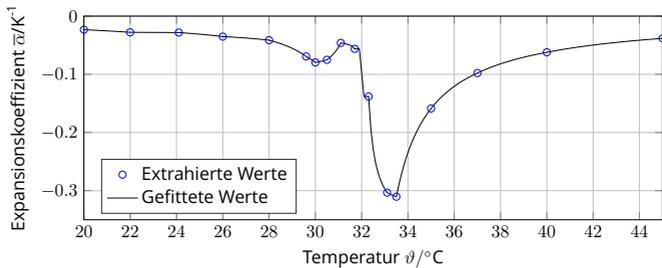
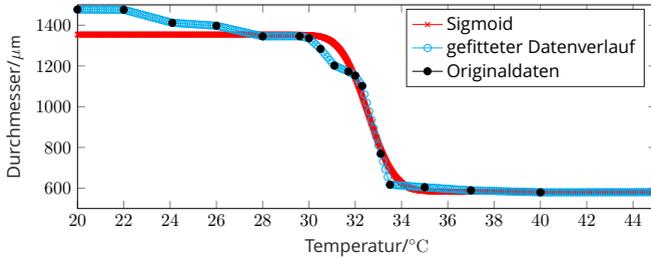


Abbildung C.2: Aus den experimentellen Daten kalibrierter Verlauf des thermischen Expansionskoeffizienten (linear).

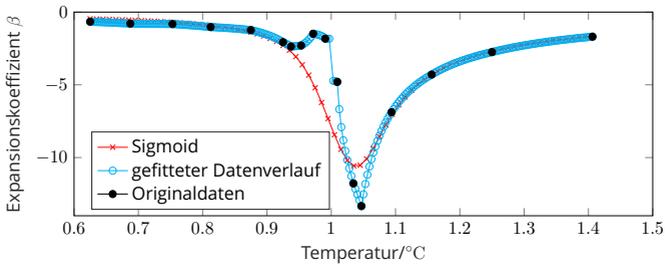
C.1.3 Kalibrierung und Verifizierung des nichtlinearen Modells an Experimentaldaten

An denselben experimentellen Daten für PNiPAAm kann auch das nichtlineare erweiterte Temperatur-Expansions-Modell (NETEM) kalibriert werden [53]. Die kalibrierten nichtlinearen Expansionskoeffizienten β mit verschiedenen Referenzpunkten sind in Abbildung C.3 dargestellt. Der nichtlineare Ansatz lässt sich gemäß Abbildung C.4 rechnerisch überprüfen.

Zum Nachweis der korrekten Implementierung des NETEM in Abaqus wurden Testrechnungen durchgeführt. Ein Vergleich des freien Quellens einer Probe mit einem Ausgangsdurchmesser bei $\vartheta_{\text{ref}} = 32^\circ\text{C}$ gemäß den Originaldaten (Abbildung B.1) mit Simulationen auf Basis des TEM und des NETEM ist in Abbildung C.5 dargestellt. Die dargestellten Verläufe zeigen, dass das vorgegebene Quellungsverhalten in der Analogie der thermischen Expansion von Abaqus korrekt implementiert wurde und damit



(a) Daten zur Extraktion des Expansionskoeffizienten



(b) Expansionskoeffizienten

Abbildung C.3: Mit dem nichtlinearen Temperaturexpansionsmodell (normalisiert) abgeleitete Ausdehnungskoeffizienten.

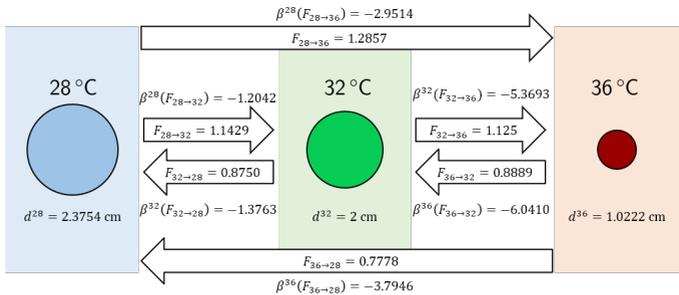


Abbildung C.4: Überprüfung des nichtlinearen Temperaturexpansionsmodells (normalisiert) mit verschiedenen Temperaturstufen.

die folgenden Simulationen mit diesem Modell das Quellverhalten ebenfalls korrekt wiedergeben. Die zugehörigen Abaqus-Simulationsdateien werden im Sinne von Open Data bereitgestellt.

C.1.4 Fehlerrechnung

Die Bildauswertung in Abschnitt B.2 mithilfe von ImageJ kann mit der Genauigkeit von ± 5 Pixeln erfolgen, da die Kanten des Hydrogels nicht klar erkennbar sind. Umgerechnet mit dem Maßstab, ergibt sich ein Messfehler im Durchmesser von $\pm 2.21 \mu\text{m}$. Die Temperatureinstellung erfolgt mit dem zufälligen Fehler von $\pm 1\text{K}$. Mithilfe der GAUSSSchen Fehlerfortpflanzung lässt sich der mittlere Fehler des Expansionskoeffizienten bestimmen, siehe Abbildung C.6.

Durch die Division in der Bestimmung des Expansionskoeffizienten in Gleichung (C.2) ergeben sich große Abweichungen in der Nähe des Referenzpunktes. Diese haben aber aufgrund der geringen Differenztemperatur bei Bestimmung der thermischen

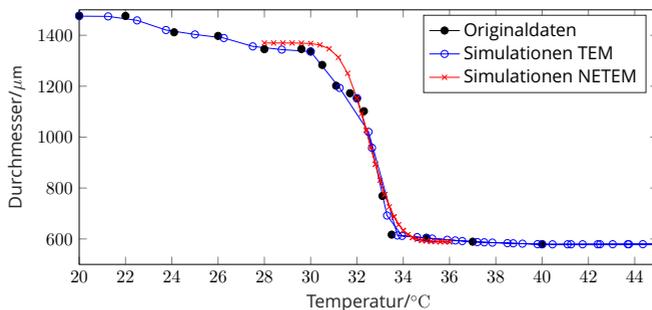


Abbildung C.5: Überprüfung der korrekten Implementierung des TEM und des NETEM: Für das TEM wurde der gefittete Verlauf wieder halten, für das NETEM entsteht ein sigmoider Verlauf gemäß der Vorgabe in Abbildung C.3.

Dehnung nur einen sehr geringen Einfluss auf die aus der Simulation folgenden Dehnungen.

C.2 Rotations-scheibenproblem der Kreispore

Die Differentialgleichung des eindimensionalen Scheibenproblems unter Temperatureinfluss ergibt sich gemäß BALKE [13] zu

$$\left[\frac{1}{r} (r u_r)' \right]' = (1 + \nu) \alpha(T) (\Delta T)'. \quad (\text{C.3})$$

Hierbei bezeichnet r die radiale Laufkoordinate gemäß Abbildung C.7, ν die Querkontraktionszahl und $\alpha(T)$ den temperaturabhängigen Expansionskoeffizienten, welcher mit der Temperaturdifferenz ΔT beaufschlagt wird.

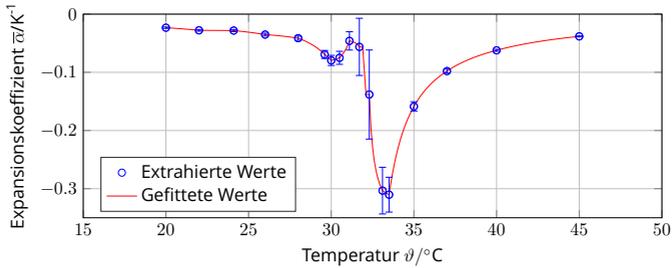


Abbildung C.6: Darstellung des mittleren Fehlers im Verlauf des Expansionskoeffizienten.

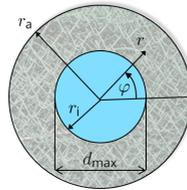


Abbildung C.7: Darstellung der äußerlich eingespannten Lochkreisscheibe mit Laufkoordinate r , Außendurchmesser r_a , Innendurchmesser r_i und maximalem Passagedurchmesser d_{\max} gemäß [54].

Die Lösung dieser Differentialgleichung und die abgeleitete Radialspannung unter Annahme des Ebenen Spannungszustandes (ESZ) ergibt sich zu

$$u_r = \frac{K_2 (\nu + 1)}{E r} - \frac{K_1 r (\nu - 1)}{E} - \frac{\alpha(T) \Delta T (r_i^2 - r^2) (\nu + 1)}{2 r} \quad (\text{C.4})$$

$$\sigma_r = K_1 - \frac{K_2}{r^2} + \frac{\alpha(T) \Delta T E (r_i^2 - r^2)}{2 r^2}, \quad (\text{C.5})$$

wobei E der Elastizitätsmodul ist. Durch Einsetzen der Randbedingungen (i) äußere Einspannung $u_r(r = r_a) = 0$ und (ii) innerer freier Rand $\sigma_r(r = r_i) = 0$ ergibt sich für die Integrationskonstanten K_1, K_2

$$K_1 = -\frac{\alpha(T) \Delta T E (r_a^2 - r_i^2) (\nu + 1)}{2 (\nu r_i^2 - \nu r_a^2 + r_a^2 + r_i^2)} \quad (\text{C.6})$$

$$K_2 = -\frac{\alpha(T) \Delta T E r_i^2 (r_a^2 - r_i^2) (\nu + 1)}{2 (\nu r_i^2 - \nu r_a^2 + r_a^2 + r_i^2)}. \quad (\text{C.7})$$

Die spezielle Lösung der Differentialgleichung ergibt sich somit zu

$$u_r(r) = -\frac{\alpha(T) \Delta T r_i^2 (r_a^2 - r^2) (\nu + 1)}{r (\nu r_i^2 - \nu r_a^2 + r_a^2 + r_i^2)} \quad (\text{C.8})$$

$$\sigma_r(r) = \frac{\alpha(T) \Delta T E r_a^2 (r_i^2 - r^2)}{r^2 (\nu r_i^2 - \nu r_a^2 + r_a^2 + r_i^2)} \quad (\text{C.9})$$

$$\sigma_\varphi(r) = -\frac{\alpha(T) \Delta T E r_a^2 (r_i^2 + r^2)}{r^2 (\nu r_i^2 - \nu r_a^2 + r_a^2 + r_i^2)}. \quad (\text{C.10})$$

An dieser Stelle kann beobachtet werden, dass im Rahmen dieser Theorie (Scheibenzustand, ESZ, kleine Verformungen) die Verschiebung des Innenrands unabhängig vom Elastizitätsmodul des Materials ist. Sie ist somit eine reine Geometriegröße und direkt proportional zur Temperaturdehnung $\alpha \Delta T$. In den Spannungen ergibt sich jedoch ein Einfluss des Elastizitätsmoduls.

Die Anwendung auf das konkrete Porensystem ist in Abschnitt 5.1.2 dargestellt.

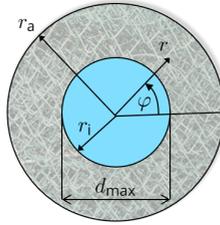
C.3 Variation des Schlankheitsfaktors bei verschiedenen Porengeometrien

Die vorliegenden Untersuchungen stellen Ergänzungen zum in Abschnitt 5.1.2 durchgeführten Vergleich der Porengeometrien dar. Kern der Untersuchungen ist hierbei die Änderung des Schlankheitsfaktors λ , womit eine Variation der Porengeometrien erreicht werden kann. Der Schlankheitsfaktor ist für jede Form entsprechend definiert, die zugehörige Definition der Größen ist in Abbildung C.8 dargestellt. Für Fall I: Kreispore ist keine Variation der Schlankheit möglich.

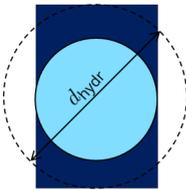
Die analytische Herleitung der hydraulischen Durchmesser und Verhältnisse wurde mithilfe der symbolischen Toolbox von Matlab durchgeführt. Die zugehörigen Skripte sind im Rahmen von Open Data veröffentlicht.

Fall II: Rechteckspore Die Rechteckspore stellt einen allgemeinen Parallelepipiped dar, ein Spezialfall davon ist das Quadrat. Aufgrund der großen Unterschiede zwischen dieser quadratischen Form und langgezogenen Rechtecken werden diese in den Simulationen von Abschnitt 5.1.2 separat betrachtet. Der hydraulische Durchmesser d_H und der Schlankheitsfaktor $\lambda_{\text{Rechteck}}$ mit Breite b und Höhe h ergeben sich für diese Geometrie zu

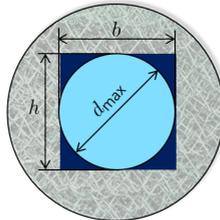
$$d_H = 4 \frac{b h}{2b + 2h} \quad \lambda_{\text{Rechteck}} = \frac{b}{h}. \quad (\text{C.11})$$



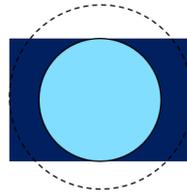
(a) Kreispore



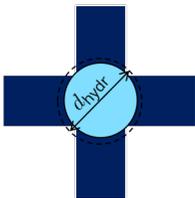
(b) $\lambda_{\text{Rechteck}} < 1$



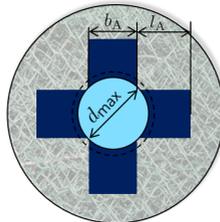
(c) $\lambda_{\text{Rechteck}} = \frac{b}{h} = 1$



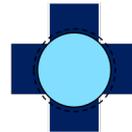
(d) $\lambda_{\text{Rechteck}} > 1$



(e) $\lambda_{\text{Kreuz}} < 1$



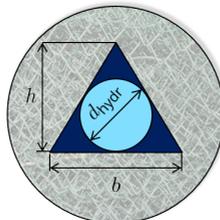
(f) $\lambda_{\text{Kreuz}} = \frac{b_A}{l_A} = 1$



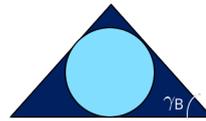
(g) $\lambda_{\text{Kreuz}} > 1$



(h) $\lambda_{\text{Dreieck}} < 2/\sqrt{3}$

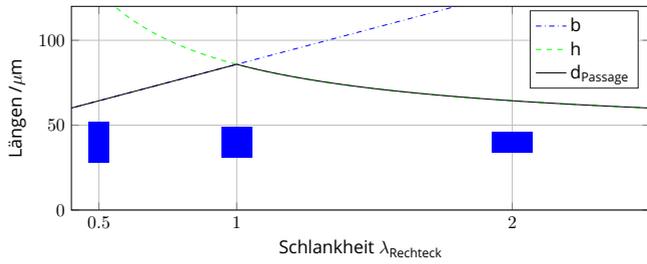


(i) $\lambda_{\text{Dreieck}} = \frac{b}{h} =$

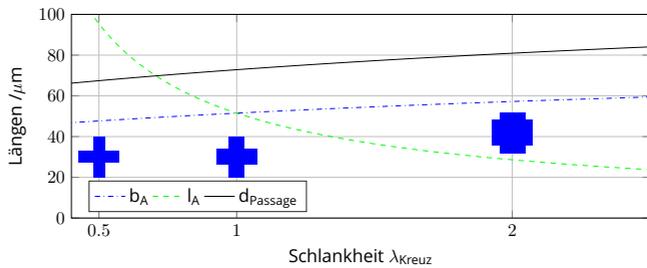


(j) $\lambda_{\text{Dreieck}} > 2/\sqrt{3}$

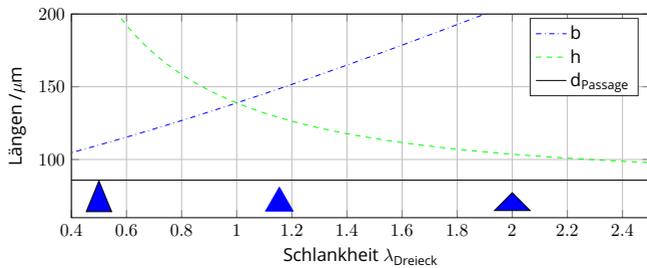
Abbildung C.8: Darstellung der untersuchten Porenformen mit ihren entsprechenden Schlankheitsdefinitionen.



(a) Verlauf des Schlankheitsparameters der Rechteckspore.



(b) Verlauf des Schlankheitsparameters der Kreuzspore.



(c) Verlauf des Schlankheitsparameters der Dreieckspore.

Abbildung C.9: Schlankheitsvariation

In Abbildung C.9a sind diese Faktoren sowie die Abhängigkeit voneinander dargestellt. Dabei wurde d_H konstant gehalten, während der Schlankheitsfaktor $\lambda_{\text{Rechteck}}$ variiert wurde.

Fall III: Kreuzpore Die Kreuzpore lässt sich als Überlagerung von zwei senkrecht zueinander stehender Rechtecksporen verstehen und weist damit ähnliche Eigenschaften auf. Der Schlankheitsparameter λ_{Kreuz} ist an dieser Stelle ebenso wie der hydraulische Durchmesser über die Armlänge l_A und Armbreite b_A (siehe Abbildung C.8f) definiert

$$d_H = 4 \frac{4 b_A l_A + b_A^2}{4 b_A + 8 l_A} \quad \lambda_{\text{Kreuz}} = \frac{b_A}{l_A}. \quad (\text{C.12})$$

Für $l_A \rightarrow 0$ und somit $\lambda_{\text{Kreuz}} \rightarrow \infty$ ergibt sich eine Quadratform. Durch die überkreuzte Anordnung der Rechtecke ergibt sich im Überlappungsgebiet eine quadratische Form, welche die Passage größerer Partikel erlaubt, als dies beim einfachen Rechteck der Fall ist, siehe Abbildung C.8f. Die kritische Schlankheit, wenn dies nicht länger der Fall ist, lässt sich geometrisch zu $\lambda_{\text{Kreuz}}^{\text{kritisch}} = 2/(\sqrt{2}-1) \approx 4,83$ berechnen. Der Passagedurchmesser im Grundzustand über dem Schlankheitsfaktor bei konstantem d_H ändert sich gemäß Abbildung C.9b.

Fall IV: Dreieckspore Die Schlankheit der gleichschenkligen Dreieckspore mit dem Spitzenwinkel γ_S und dem Basiswinkel γ_B ist durch die Höhe h und Breite b des Dreiecks definiert. λ_{Dreieck} und der hydraulische Durchmesser ergeben sich entsprechend zu

$$\lambda_{\text{Dreieck}} = \frac{b}{h} \quad d_h = \frac{4b^2}{\lambda_{\text{Dreieck}} \left(2b + \frac{2b}{\lambda_{\text{Dreieck}}} \right)}. \quad (\text{C.13})$$

Für $\lambda_{\text{Dreieck}} = 2/\sqrt{3} = 1,1547$ handelt es sich um ein gleichseitiges Dreieck. Unter Beibehaltung des hydraulischen Durchmessers und Variation der Schlankheit ergab sich ein konstanter Passagedurchmesser d_{Passage} , siehe Abbildung C.9c. Dabei ist zu beachten, dass das Dreieck flächenmäßig entsprechend größer wird, um bei kleiner werdendem λ_{Dreieck} eine ausreichend große Basislänge b zur Beibehaltung von d_{Passage} zu ermöglichen. Die Höhe h divergiert dabei. Für größer werdendes λ_{Dreieck} ist dies umgekehrt.

Variation von λ_{Dreieck}

Fazit der Schlankheitsvariation Die Variation des Schlankheitsfaktors für die verschiedenen Porengeometrien ergibt eine Änderung der Durchströmungs- und Schaltbarkeitseigenschaften. Dabei ist ausgehend von der jeweiligen Grundform (zum Beispiel mit $\lambda = 1$) meist die Entwicklung von Teilgebieten innerhalb der Porengeometrie zu beobachten, die in Bezug auf die Strömung ungünstig sind. Dies sind zum Beispiel bei $\lambda_{\text{Dreieck}} > 2$ die langgestreckten Spitzen, in denen nur geringer Fluss vorherrscht und bei $\lambda_{\text{Kreuz}} < 0,5$ lange Kreuzarme mit geringem Durchfluss. In den vorliegenden Simulationen der Schaltbarkeit

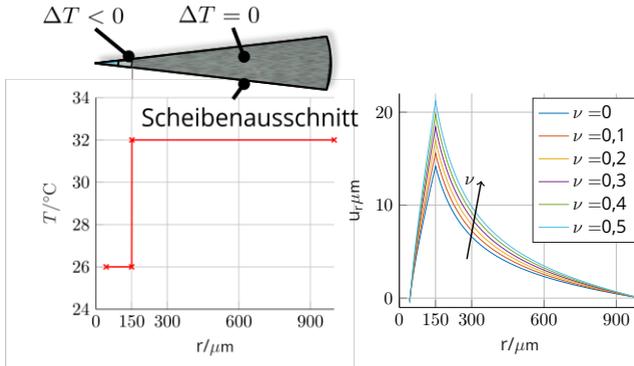
wurden deshalb – bis auf die Unterscheidung zwischen Rechteck mit $\lambda = 2$ und Quadrat mit $\lambda = 1$ – die jeweiligen Grundformen verwendet. Die vorliegenden Simulationsergebnisse ermöglichen jedoch einen Überblick über die möglichen Auswirkungen in Bezug auf Durchströmung, Blockade und Schaltbarkeit bei der Variation dieser Geometrien im Design eines schaltbaren Membransystems.

C.4 Die kreisförmige Pore im Verbundsystem

Zur Bestimmung des minimalen Abstandes zwischen zwei Poren in Abschnitt 5.3.1 wurden analytische Vorbetrachtungen mithilfe des Rotationsscheibenproblems mit lokaler Temperaturaufbringung durchgeführt. Dabei besteht das Ziel darin, anhand einer Kreispore nachzuvollziehen, wie weit der Einflussbereich des aktiven Materials ist.

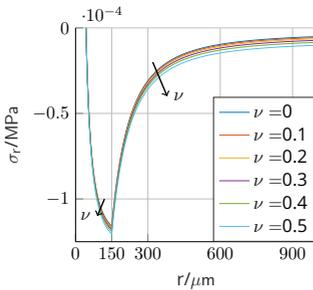
Dazu wurde das Rotationsscheibenproblem (Gleichung (C.3)) für einen allgemeinen Temperaturverlauf $\Delta T = f(r)$ aufgestellt. Im vorliegenden Fall wird eine in großem Abstand $r_{\text{Rand}} = 1 \cdot 10^3 \mu\text{m}$ allseitig eingespannte Rotationsscheibe mit einer eingebrachten Kreispore mit Innenradius $r_i = 42,9224 \mu\text{m}$ (gemäß dem gleichen hydraulischen Durchmesser in Abschnitt 5.1.2) untersucht, siehe Abbildung C.10a. Der Temperaturunterschied $\Delta T = -6 \text{ K}$ (Expansionskoeffizient gemäß Abbildung C.2 $\alpha^{\text{T},I} = 0,0352$) wird nur im Bereich $r \leq r_{\text{Einspannung}} = 150 \mu\text{m}$ eingebracht. Im vorliegenden Fall kann das System in zwei Teilsysteme mit entsprechender Übergangsbedingung aufgeteilt werden. Für $\nu = 0,2$ ergibt sich ein Verschiebungs- und Spannungsverlauf gemäß Abbildung C.10.

Rotations-
scheibenproblem

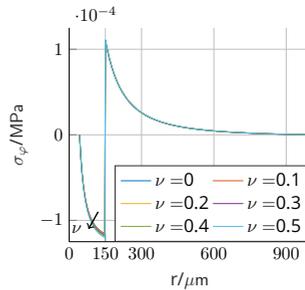


(a) Temperaturverlauf

(b) Verschiebung



(c) Radialspannung



(d) Umfangsspannung

Abbildung C.10: Verläufe der Verschiebung, Radial- und Umfangsspannung bei der Kreis-Kompositpore.

C.5 Temperaturveränderlicher Elastizitätsmodul

In der Literatur sind nur wenige experimentelle Daten zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls eines gequollenen Hydrogels vorhanden. Dazu ergibt sich die Problematik, dass die dafür eingesetzten Methoden teils konzeptionelle Schwächen aufweisen.

Bei der Messung über *nanoindentation* [27] wird ein Prüfkörper in die Hydrogelprobe gedrückt und die resultierende Kraft-Weg-Kurve zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls mithilfe des Modells der HERTZschen Pressung bestimmt. Die lokal auftretenden Effekte beim Einpressen eines Prüfkörpers in ein poröses Medium sind jedoch noch nicht ausreichend erforscht, sodass die Verwendbarkeit des Modells der HERTZschen Pressung, welches außerdem nur für kleine Verformungen definiert ist, überprüft werden muss. Außerdem muss eine klare Abgrenzung zur Oberflächenhärteprüfung getroffen werden, da dort die Einpressung zur Bestimmung der elastisch-plastischen Oberflächeneigenschaften verwendet wird und nur sehr begrenzte Aussagen über den Elastizitätsmodul zulässt.

nanoindentation

Eine Abwandlung hiervon ist die Pressung einer Kugel mit einem CANTILEVER-Aufbau. Dabei wird zum Beispiel von SEUSS et al. [135] mithilfe des Biegebalkens eines *atomic force microscope* (AFM) eine Pressung von Hydrogel-Kugeln auf Mikroebene realisiert. Der dortige Kugel-Kugel-Pressungszustand wird ebenfalls mit HERTZscher Pressung modelliert, um einen Elastizitätsmodul abzuleiten. Die von SEUSS et al. [135] bestimmten Werte wurden für die Simulationen in der vorliegenden Arbeit verwendet, siehe Abbildung C.11. Auch an dieser Stelle muss darauf hingewie-

CANTILEVER-Aufbau

sen werden, dass die Tauglichkeit des Pressungsmodells noch nicht vollständig geklärt ist. Außerdem muss geklärt werden, ob bei den verwendeten Mikrogelkugeln Abweichungen vom Bulk-Verhalten festzustellen sind. Dies ist dann der Fall, wenn die Effekte der elektrochemischen Grenzschichten das Gesamtverhalten dominieren.

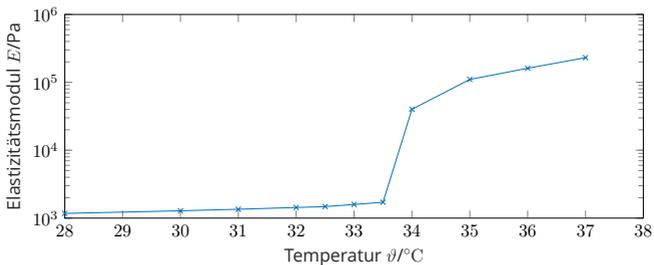


Abbildung C.11: Temperatur-veränderlicher Elastizitätsmodul von SEUSS et al. [135].

Zugversuch

In der Literatur werden außerdem Zugversuche realisiert, bei denen die Hydrogelprobe senkrecht in eine kommerzielle Zugversuchsmaschine eingespannt wird [10]. Hierbei ergibt sich das Problem, dass die Rolle der Verdunstung noch nicht vollständig geklärt ist. Außerdem kann beim Einspannen des Hydrogels bereits aufgrund der Einspannkraft Wasser verloren gehen, womit der genaue Zustand der Zugversuchprobe nicht definiert ist. In zukünftigen Arbeiten am Institut für Festkörpermechanik wird die nachvollziehbare Messung des Elastizitätsmoduls mit einer Zugversuchprobe realisiert, wobei die Probenform an Kunststoffzugversuchsproben gemäß DIN EN ISO 527 [44] angelehnt ist. Diese Probe wird in einem Wasserbad horizontal gezogen,

womit die Problematik der bisher in der Literatur vorhandenen Messmethoden abgemildert werden soll. Die aus diesen Versuchen erhaltbaren Werte sind aus ingenieurstechnischer Sicht zuverlässiger als die bisher realisierten Ergebnisse.

C.6 Vorberechnungen des Grundzustandes

Zu den Simulationen des minimalen Porenabstandes in Abschnitt 5.3.1 wurden Vor- und Zusatzuntersuchungen durchgeführt. Mithilfe der Klassischen Laminattheorie (vgl. Anhang A.5) lässt sich für einen veränderlichen Elastizitätsmodul gemäß Abbildung C.11 und für einen konstanten Elastizitätsmodul $E = 1000 \text{ Pa}$ die Spannung in der Hydrogelschicht bestimmen. Abbildung C.12 ist zu entnehmen, dass aufgrund des veränderlichen Elastizitätsmoduls bei Quellung (Abnahme der Temperatur und damit auch von F^{Stimulus}) die Druckspannung erst ansteigt bis $F^{\text{Stimulus}} \approx 0.95$ und bei größer werdender Quellung $F^{\text{Stimulus}} < 0.95$ wieder abnimmt.

Zusätzliche Berechnung mit dreidimensionalen finiten Elementen in Abaqus ergaben, dass kein Gradient der Spannung über die Höhenrichtung vorliegt. Im Rahmen der numerischen Genauigkeit ergeben sich die gleichen Spannungswerte wie bei der Berechnung mit der klassischen Laminattheorie.

Simulationen der Abklinglänge für den Porenzustand (Abbildung 5.18) mit geänderter Querkontraktionszahl ergaben, dass diese zwar einen Einfluss auf die Verschiebung und damit auch auf die Porenöffnung hat, jedoch die Abklinglänge nicht merklich beeinflusst. Bei Änderung der Schichtdicke des Hydrogels

Variation der
Querkontraktionszahl

Variation des
Schichtdicken-
verhältnisses

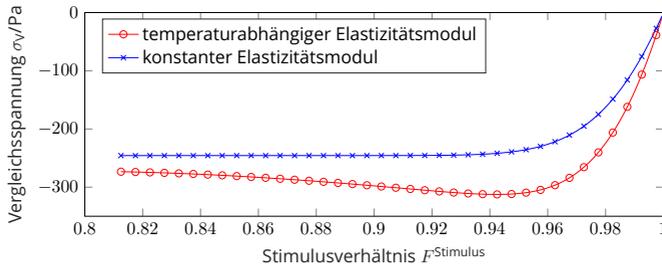


Abbildung C.12: Grundspannungszustand in der Hydrogelschicht aus Berechnungen mit der klassischen Laminattheorie jeweils mit konstantem und veränderlichem Elastizitätsmodul.

im Vergleich zur PET-Schichtdicke ergab sich in Simulationen eine Änderung des Einflussbereiches. Die Quantifizierung dieser Änderung wird in zukünftigen Arbeiten vorgenommen.