

**TRANSPORT** und  
**STRUKTURBILDUNG**  
in magnetischen Hybriden

**Tobias Lang**

---

# Transport und Strukturbildung in magnetischen Hybriden

von  
Tobias M.J. Lang

## Kurzfassung

Ein an Bedeutung gewinnender Forschungsbereich hat die Kombination von Ferrofluiden mit anderen Materialien wie Gummis oder Gelen zum Inhalt. Diese neue Klasse von Hybridmaterialien verbindet die Vorteile von Ferrofluiden mit weiteren nützlichen Eigenschaften. Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Untersuchung ebensolcher Hybriden. Dazu werden verschiedene Ferrofluide mit Vernetzern kombiniert. Die beiden zentralen Fragestellungen der Arbeit sind:

1. Ist der magnetophoretische Transport von magnetischen Nanopartikeln durch eine Gel-Matrix hindurch und bei moderaten Feldgradienten von unter  $1 \text{ T m}^{-1}$  möglich?
2. Wie wird die Normalfeld-Instabilität im Ferrofluid durch das Aufbringen einer vernetzten Schicht auf die Oberfläche, beziehungsweise durch das Vernetzen des gesamten Fluids, beeinflusst?

Bei der Vernetzung des gesamten Systems werden zwei Proben bestehend aus jeweils einem thermoreversiblen Gelator und einem Ferrofluid verwendet. Eine basiert auf Paraffinöl mit Magnetit-Partikeln (FGSEPS) und eine auf Wasser mit Kobaltferrit-Partikeln (FGP123). Bei der Vernetzung der Fluidoberfläche kommt ein esterbasiertes Ferrofluid und ein UV-Vernetzer zum Einsatz.

Zunächst werden die beiden thermoreversiblen Proben, FGSEPS und FGP123, chemisch charakterisiert. Darauf aufbauend wird eine Untersuchung ihrer rheologischen Eigenschaften durchgeführt. Es wird gezeigt, dass der thermoreversible Charakter der eingesetzten Gelatoren bei beiden Systemen eine Einstellung der gewünschten Viskosität zulässt. Bei der frequenzabhängigen Messung von Speichermodul  $G'(\omega)$  und Verlustmodul  $G''(\omega)$  zeigte sich, dass FGSEPS ein viskoelastisches Ferrofluid und FGP123 ein Ferrogel ist. Zusätzlich werden die magnetischen Eigenschaften von FGSEPS und FGP123, welche für diese Klasse von Hybridmaterialien von zentraler Bedeutung sind, charakterisiert. Aufgrund ihrer hohen Viskosität müssen bei den durchgeführten Messungen Probenhalter nicht-ellipsoidaler Geometrie verwendet werden. Um die dadurch gemachten Messfehler abschätzen und korrigieren zu können, wurden Probenhalter ellipsoidaler Geometrie entwickelt und

---

---

mit den Verwendeten verglichen. Darauf basierend ließen sich Korrekturfaktoren für die verwendeten Probenhalter ermitteln und damit die Messgenauigkeit des verwendeten Magnetometers wesentlich verbessern. Bei den Messungen der Magnetisierungskurven  $M(H_i)$  für beide Systeme stellt sich heraus, dass FGSEPS sich entsprechend einer superparamagnetischen Substanz verhält. Bei der Magnetisierungskurve  $M(H_i)$  des Ferrogels FGP123 kann ein hysteretisches Verhalten nachgewiesen werden, obwohl das zugrunde liegende Kobaltferrit-Ferrofluid superparamagnetisch ist.

Anschließend wird untersucht, inwieweit sich FGSEPS und FGP123 mittels eines magnetischen Gradientenfeldes beeinflussen lassen. Zu diesem Zwecke wird die zeitliche Veränderung der ortsabhängigen Partikelkonzentration mit Hilfe eines speziellen Röntgenverfahrens aufgelöst. Um den Einfluss des Gelators auf magnetophoretische Effekte beurteilen zu können, wird zunächst reines Ferrofluid vermessen. Dabei lässt sich eine Separation der Nanopartikel beobachten. Bei dem thermoreversiblen System FGSEPS zeigt sich, dass trotz einer starken Erhöhung der Viskosität aufgrund des Gelators eine Separation möglich ist. Auch eine teilweise Relaxation des Systems durch reine Diffusion – ohne Einfluss eines magnetischen Feldgradienten – lässt sich beobachten. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu theoretischen Überlegungen, die Längen- und Zeitskala der Prozesse betreffend. Im Gegensatz zu Ferrofluid und FGSEPS werden bei dem Ferrogel FGP123 keinerlei magnetophoretische Effekte beobachtet.

Der letzte Teil der Arbeit widmet sich der Frage, inwieweit die Bildung der Normalfeld-Instabilität durch eine Vernetzung auf der Oberfläche, beziehungsweise des gesamten Systems, beeinflussbar ist. Die beiden untersuchten Systeme sind einerseits eine Kombination des Ferrofluids mit einem UV-Vernetzer und andererseits das thermoreversible System FGSEPS. Bei der Überschichtung lässt sich die effektive Oberflächenspannung des Ferrofluids erhöhen. Das hat eine Vergrößerung der Wellenlänge des Musters  $\lambda_c$  sowie eine Erhöhung der zur Erzeugung nötigen kritischen Flussdichte  $B_c$  zur Folge. Überraschend ist das Anwachsen der Amplitude des Musters bei Überschichtung. Dieser Effekt lässt sich im Rahmen eines einfachen Modells erklären. Mit dem System FGSEPS ist es erstmalig gelungen in einem thermoreversiblen System bei  $G' > G''$  eine Normalfeld-Instabilität zu erzeugen. Die Musteramplitude und ihre Wachstumsrate werden mit steigender Viskosität des Systems kleiner. Die Wellenlänge  $\lambda_c$  steigt an und die kritische Flussdichte  $B_c$  ist unabhängig von  $G$ .

---

---

# Transport and pattern formation in magnetic hybrids

by  
Tobias M.J. Lang

## Abstract

The research concerning the combination of ferrofluids with other materials like gels or rubbers is currently gaining momentum. This new class of hybrid materials extends the advantages of ferrofluids by additional properties. The scope of this thesis is the examination of hybrids made of ferrofluids and cross-linking agents. The two central questions are:

1. Is it possible to transport magnetic particles through a gel-network in a magnetophoretic manner utilizing moderate gradient fields of less than  $1 \text{ T m}^{-1}$ ?
2. How is the Normalfield-Instability affected by introducing a cross-linking agent to the surface or to the ferrofluid as a whole respectively?

For the experiments dealing with completely cross-linked systems of a thermoreversible gelator and a ferrofluid are used. One ferrofluid is based on paraffin-oil and magnetite particles (FGSEPS) and one is based on water and cobaltferrite particles (FGP123). The studies with a cross-linked surface are conducted using a ester-based ferrofluid and an UV-active cross-linking agent.

The thesis begins with a chemical characterization of the thermoreversible samples FGSEPS and FGP123. Consequently, it is continued by a study of their rheological properties. It can be shown that the thermoreversible character of the used gelators enables one to tune the viscosity of both samples. The measurement of the storage modulus  $G'(\omega)$  and of the loss modulus  $G''(\omega)$  as a function of the frequency reveals that FGSEPS is a viscoelastic fluid and FGP123 is a gel. Additionally, the magnetic properties of both hybrids – a parameter of central importance – are classified. Due to their higher viscosity the necessary measurements can only be conducted with sample holders of non-ellipsoidal geometry. To get an estimation of the errors of this setup, sample holders with spherical geometry are produced and comparative measurements are carried out. Thereby it was possible to determine correction factors for the used sample holders and the accuracy of the magnetometer setup could be improved significantly. The

---

---

measured magnetization curve  $M(H_i)$  for FGSEPS shows, that it follows the expected behaviour of a superparamagnetic material. The one for FGP123 however reveals a hysteretic behaviour, although FGP123 is based on a ferrofluid behaving superparamagnetically.

Subsequently, the question whether or not FGSEPS and FGP123 can be manipulated by means of a magnetic gradient field is addressed. The measurements are carried out using a specialized X-ray method. This allows for the detection of the spatiotemporal particle concentration within the samples. To quantify the impact of the gelation, pure ferrofluid is measured first. A separation due to the gradient field is observed. The measurement with the thermoreversible system FGSEPS also shows a separation of the particles. Even though the viscosity is several times higher as in the case of pure ferrofluid – due to the cross-linking agent. Moreover, a relaxation of the system driven purely by diffusion – without a gradient field – can be observed. This experimental results are in contrast to theoretical considerations regarding the time and length scale of the process. On the contrary no magnetophoretic effects are observed for the ferrogel FGP123.

The final part of the thesis is dealing with the manipulation of the Normalfield-Instability using cross-linking agents. The reviewed systems are first of all the ferrofluid in combination with an UV-active cross-linking agent and secondly the thermoreversible system FGSEPS. Covering the ferrofluid with a membrane increases its effective surface tension. This results in an increased critical wavelength  $\lambda_c$  of the pattern. And in an increase of the critical flux density  $B_c$  needed to produce the pattern. Surprisingly, the amplitude of the pattern in the coated case is higher. This effect can be explained by a simple model. Using FGSEPS the Normalfield-Instability could be created in thermoreversible systems with  $G' > G''$  for the first time. The amplitude of the pattern and its growth rate decreases with increasing viscosity of the sample. The wavelength  $\lambda_c$  increased and the critical flux density  $B_c$  is independent of the viscosity.

---

# **Transport und Strukturbildung in magnetischen Hybriden**

Von der Universität Bayreuth  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

von

**Tobias M.J. Lang**

aus Regensburg

1. Gutachter: Prof. Dr. Ingo Rehberg
2. Gutachter: Prof. Dr. Werner Köhler

Tag der Einreichung: 31. Juli 2012  
Tag des Kolloquiums: 09. November 2012



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Zur Geschichte des Magnetismus . . . . .	1
1.2	Ferrofluide . . . . .	3
1.3	Der Rahmen dieser Doktorarbeit . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Ferrogele</b>	<b>9</b>
2.1	Gele . . . . .	9
2.2	Thermoreversible Gele . . . . .	12
2.2.1	Organoferrogel FGSEPS . . . . .	13
2.2.2	Hydroferrogel FGP123 . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Rheologie der Ferrogele</b>	<b>17</b>
3.1	Rheometer . . . . .	17
3.2	Komplexe Viskosität der Ferrogele . . . . .	20
3.2.1	Temperaturabhängigkeit . . . . .	21
3.2.2	Frequenzabhängigkeit . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Magnetisierung einfacher und komplexer Fluide</b>	<b>31</b>
4.1	Schwingproben-Magnetometer . . . . .	31
4.2	Probenhalter . . . . .	34
4.2.1	Pulverprobenhalter . . . . .	34
4.2.2	Flüssigprobenhalter . . . . .	37
4.3	Verwendete Proben . . . . .	39
4.4	Vergleich der verschiedenen Probenhalter . . . . .	40
4.4.1	Pulver . . . . .	40
4.4.2	Wasser . . . . .	45
4.4.3	Ferrofluid . . . . .	50
4.5	Magnetische Charakterisierung der verwendeten Ferrogele . . . . .	54
4.5.1	FGSEPS . . . . .	54
4.5.2	FGP123 . . . . .	56



<b>5</b>	<b>Magnetophorese von Ferrofluid und Gelen</b>	<b>63</b>
5.1	Versuchsaufbau . . . . .	64
5.1.1	Röntgenanlage . . . . .	64
5.1.2	Separator . . . . .	67
5.1.3	Röntgenkalibrierung . . . . .	69
5.2	Separationseigenschaften . . . . .	72
5.2.1	APG512a . . . . .	73
5.2.2	FGSEPS . . . . .	81
5.2.3	FGP123 . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Normalfeld-Instabilität in komplexen Ferrofluiden</b>	<b>89</b>
6.1	Versuchsaufbau . . . . .	90
6.2	Einfluss der Oberflächenspannung auf die Normalfeld-Instabilität .	92
6.2.1	Versuchsdurchführung . . . . .	94
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	95
6.3	Normalfeld-Instabilität im Ferrogel . . . . .	107
6.3.1	Versuchsdurchführung . . . . .	109
6.3.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>119</b>

# 1 Einleitung

„Die eine Klippe des Magnetbergs ist der Südpol, die andere ist der Nordpol!“ wusste schon Jim Knopf zu berichten. Obwohl die Existenz von Magnetbergen ins Reich der Sagen gehört, sind magnetische Phänomene der Menschheit bereits seit Jahrtausenden bekannt.

## 1.1 Zur Geschichte des Magnetismus

Die Geschichte des Magnetismus beginnt mit der Entdeckung von Magnetsteinen, einer sehr seltenen Art von natürlich magnetisiertem Magnetit. Ihre Entstehung ist immer noch nicht ganz geklärt, nach der gängigen Theorie sind sie das Produkt von Blitzen, die in Magnetit-Vorkommen eingeschlagen sind (Mills, 2004).

Die älteste schriftliche Überlieferung der magnetischen Eigenschaften von Magnetsteinen findet sich im China des 7. Jahrhunderts v. Chr., in einem Werk mit dem Titel *Guan Zhong*. Mutmaßlicher Verfasser soll ein gleichnamiger Minister des Fürsten Huan von Qi gewesen sein (de Lacheisserie, 2002 sowie Kloss, 1994 und Gernet, 1997). Auch dem griechischen Philosoph Thales von Milet, einem Zeitgenossen von Guan Zhong, wird zugeschrieben (Vowles, 1932 und de Lacheisserie, 2002), schon von den magnetischen Eigenschaften des Magnetsteins gewusst zu haben. Ob es sich tatsächlich so verhält, lässt sich nicht klären, da keine seiner Aufzeichnungen noch existieren (Encyclopædia Britannica, 2012a). Eine der frühesten Schilderungen des Versuchs der magnetischen Abschirmung findet sich im von Augustinus (1911) zwischen 314 n. Chr. und 326 n. Chr. verfassten Werk *De civitate Dei*. Dieser beschreibt dort, wie die Wechselwirkung eines Magnetsteins mit einem Stück Eisen auch durch eine Silberplatte hindurch funktioniert.

Der Vorläufer des Kompasses, bestehend aus einer Bronzeplatte und einem rotierbar darauf gelagerten magnetischen Löffel (siehe Abbildung 1.1), wurde im antiken China des 2. Jahrhunderts v. Chr. entwickelt (Kloss, 1994). Genutzt wurde er allerdings nicht als Hilfsmittel zur Navigation, sondern rein für wahrsagerische und esoterische Zwecke. Carlson (1975) vertritt die Hypothese, dass die



Abbildung 1.1: Das Modell eines chinesischen Löffel-Kompasses aus der Han Dynastie (202 v. Chr. bis 220 n. Chr.). Dieser wurde jedoch nicht zur Navigation, sondern zum Wahrsagen und für esoterische Zwecke genutzt (Das Bild stammt aus der Wikipedia (2012)).

mittelamerikanische Kultur der Olmeken den Kompass schon weit vor den Chinesen, irgendwann im Zeitraum zwischen 1400 v. Chr. bis 1000 v. Chr. gekannt hat. Diese Theorie ist nicht gesichert und wurde vielfach angezweifelt, zum Beispiel von Grove & Hirth (1976).

Von den ersten Vorläufern des Kompasses bis zu seiner Verwendung als Instrument zur Navigation dauerte es über 1000 Jahre. In China finden sich die ersten gesicherten Erwähnungen zum Ende des 11. Jahrhunderts und stammen von Shen Kuo (1031 n. Chr. bis 1095 n. Chr.). In der abendländischen Literatur wird der Kompass erstmals bei A. Neckham zum Ende des 12. Jahrhunderts erwähnt (Kloss, 1994). Bis zum Jahr 1600 wurden von Gelehrten noch Hypothesen vertreten, Berge aus Magnetstein oder der Polarstern wären für die Funktion des Kompasses verantwortlich. Die Theorie, dass die Erde als Ganzes magnetisch sei, hat Gilbert (1600) in seinem Werk *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure* veröffentlicht und begründet damit die moderne Wissenschaft des Magnetismus.

Coulomb (1785) ermittelt 1785 experimentell ein Kraftgesetz zur Anziehung und Abstoßung zwischen Magneten. Im Jahr 1820 wurden gleich drei wichtige physikalische Erkenntnisse gewonnen. Zunächst entdeckt H.C. Ørsted den Zusammenhang zwischen elektrischem und magnetischem Feld (Ørsted, 1823). A.M. Ampère erkennt, dass der Stromfluss die eigentliche Ursache des magnetischen Feldes ist. Und J.-B. Biot und F. Savart finden das nach ihnen be-

nannte Gesetz zur räumlichen Berechnung magnetischer Feldstärkeverteilungen (Kloss, 1994). Damit ist die Grundlage zum Bau von Elektromagneten geschaffen. Der erste funktionsfähige Elektromagnet wird 1825 von W. Sturgeon konstruiert (Encyclopædia Britannica, 2012b). Wissenschaftlich stellt das eine Revolution dar, da bis zu diesem Zeitpunkt nur mit Permanentmagneten experimentiert werden konnte. Und schließlich gelingt Clerk-Maxwell (1865) im Jahr 1865 die Formulierung der klassischen elektromagnetischen Theorie.

Selbstverständlich endet die Liste der Errungenschaften im Zusammenhang mit magnetischen Phänomenen damit nicht. Zu nennen wären beispielsweise die Entdeckung der Supraleitung durch Onnes (1911) oder die Entwicklung von Ferritkern-Speichern zur Datenspeicherung durch Forrester (1951). Die Grundlage für die Untersuchungen dieser Arbeit war die Entwicklung von Ferrofluiden durch Pappel (1965).

## 1.2 Ferrofluide

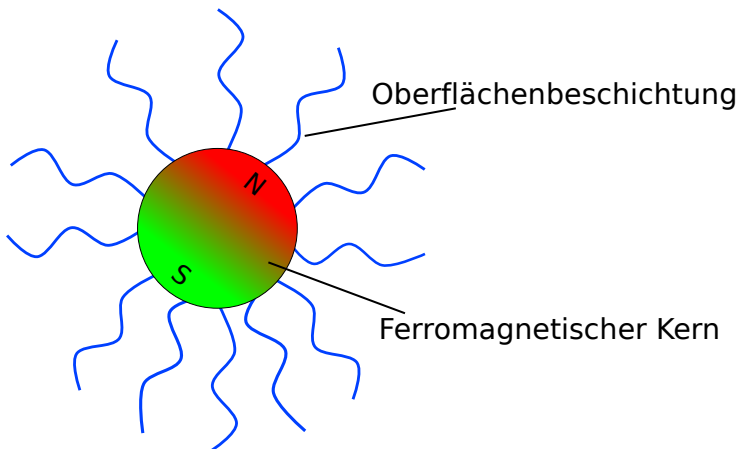


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines Ferrofluid-Partikels.

Der Term Ferrofluid bezeichnet ganz allgemein kolloidale Suspensionen aus ferromagnetischen Nanoteilchen in einer Trägerflüssigkeit (Jiles, 1991). Ferrofluide kommen nicht natürlich vor, sondern müssen künstlich hergestellt wer-

den. Die erste Synthese gelang Pappel (1965) vor über 40 Jahren. Obwohl die Nanoteilchen ferromagnetisch sind, zeigen Ferrofluide paramagnetisches Verhalten, jedoch mit einer deutlich höheren magnetischen Suszeptibilität. Flüssiger Sauerstoff, die stärkste paramagnetische Flüssigkeit, hat eine Suszeptibilität von  $\chi = 4,1 \cdot 10^{-3}$  (Fleming & Dewar, 1898). Das in dieser Arbeit verwendete Ferrofluid zum Beispiel hat eine Suszeptibilität von  $\chi_{\text{APG512a}} = 1,4$ . Aus diesem Grund bezeichnet Rosensweig (1985) sie als superparamagnetisch. Die Ferrohydrodynamik (FHD) untersucht ausgehend von Ferrofluiden die statischen und dynamischen Interaktionen derselben mit Magnetfeldern. In Abbildung 1.2 ist ein Ferrofluid-Partikel schematisch dargestellt. Die Nanoteilchen haben einen üblichen Durchmesser von 3 nm bis 30 nm. Die obere Schranke in der Größe der Teilchen ergibt sich durch zwei Forderungen. Die Partikel sollen erstens jeweils nur aus einer magnetischen Domäne bestehen und zweitens eine Sedimentation durch die thermische Anregung verhindert werden können. Die untere Schranke wird durch das superparamagnetische Limit (Skumryev *et al.*, 2003) festgelegt. Unterhalb einer gewissen Größe genügt die thermische Anregung um ein zufälliges Umdrehen des magnetischen Moments der Partikel anzuregen. Die einzelnen Partikel werden paramagnetisch, was der Forderung nach ferromagnetischen Partikeln widerspricht. Um ein Verklumpen der Partikel miteinander zu verhindern, werden sie sterisch beziehungsweise elektrostatisch stabilisiert. Bei geeigneter Wahl von Partikelgröße und Stabilisierung bilden die Partikel aufgrund der thermischen Anregung stabile Dispersionen. Ein Beispiel, welche faszinierenden Gebilde sich aus der Wechselwirkung von Ferrofluiden und Magnetfeldern ergeben können, zeigt Abbildung 1.3.

Ursprünglich wurden Ferrofluide von der NASA entwickelt. Die Motivation war, Flüssigkeiten in der Schwerelosigkeit mittels Magnetfeldern kontrollieren zu können (Pappel, 1967). So überrascht es nicht, dass Ferrofluide zunächst als Radialwellendichtung bei Satelliten verwendet wurden (Berger *et al.*, 1999). Dafür werden die Durchführungen magnetisch gemacht und so das Ferrofluid an Ort und Stelle gehalten. Bei einem Differenzdruck von 200 mbar pro Einzeldichtung lassen sich durch Kaskadierung praktisch beliebig hohe Druckdifferenzen abdichten. Deswegen reicht das Einsatzspektrum von Ferrofluid-basierten Vakuum- und Hochvakuumdichtungen mittlerweile von Satelliten über Festplatten bis hin zur Waferproduktion (Ferrotec, 2012b). Darüber hinaus existieren eine Vielzahl weiterer technischer Anwendungen. Hier sind beispielsweise Schwingungsdämpfer (Ferrotec, 2012b), die Konvektionskühlung von Hochleistungslautsprechern

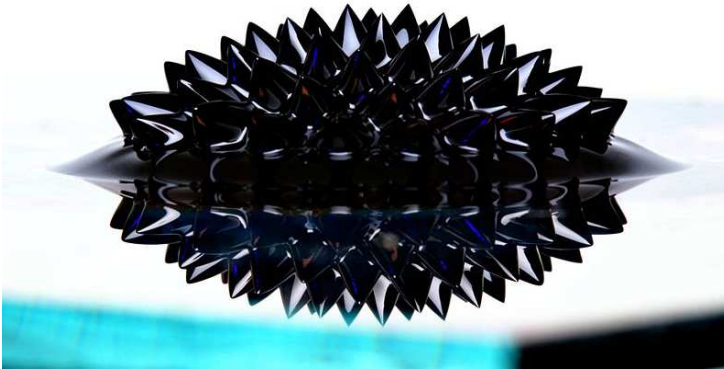


Abbildung 1.3: Die Wechselwirkung eines Ferrofluids mit einem Magnetfeld. (Das Bild stammt von Maxwell (2012)).

(Berkovski & Bashtovoy, 1996) oder die Materialtrennung (Rosensweig, 1967) zu nennen.

Neben den technischen Anwendungen wird Ferrofluid auch für medizinische Zwecke zunehmend interessant (Häfli, 1997). An der Charité Berlin (2007) werden seit 2007 Gehirntumore mit einer als NanoTherm<sup>®</sup> bezeichneten Therapie behandelt. Dazu wird das Ferrofluid direkt in den Tumor injiziert, anschließend mit Hilfe eines magnetischen Wechselfeldes erwärmt und so die Tumorzellen zerstört. Ein darauf aufbauender Forschungszweig ist das so genannte Magnetic Drug Targeting. Dessen Ziel ist es, einen an ein Ferrofluid gebundenen Wirkstoff durch Magnetfelder an die benötigte Stelle im Körper zu lenken und dort zu halten (Yue *et al.*, 2012). Dadurch ließe sich beispielsweise bei der Chemotherapie eine Verringerung der Dosierung und eine gezieltere Tumorbehandlung erreichen (Alexiou *et al.*, 2000 und Lübbe *et al.*, 2001).

Ein weiterer an Bedeutung gewinnender Forschungsbereich betrifft die Kombination von Ferrofluid mit anderen Materialien wie Gummis oder Gelen. Diese neue Klasse von Hybridmaterialien verbindet die Vorteile von Ferrofluiden mit denen von Gummis oder Gelen. Damit lassen sich beispielsweise Aktuatoren für den Einsatz in der Robotik herstellen (Zimmermann *et al.*, 2011 und Behn & Steinberger, 2012). Die Wichtigkeit und das Potential solcher Materialien wurde im April 2012 auch von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter-

strichen (DFG, 2012). Deswegen hat diese ein neues Schwerpunktprogramm mit dem Namen: „*Feldgesteuerte Partikel-Matrix-Wechselwirkungen: Erzeugung, skalenübergreifende Modellierung und Anwendung magnetischer Hybridmaterialien*“ eingerichtet.

### 1.3 Der Rahmen dieser Doktorarbeit

Auch im Rahmen dieser Dissertation werden solche Hybridmaterialien untersucht. Dazu werden verschiedene Ferrofluide mit Vernetzern kombiniert. Die beiden zentralen Fragestellungen dieser Arbeit sind:

1. Ist der magnetophoretische Transport von magnetischen Nanopartikeln durch eine Gel-Matrix hindurch und bei moderaten Feldgradienten von unter  $1 \text{ T m}^{-1}$  möglich?
2. Wie wird die Normalfeld-Instabilität im Ferrofluid durch das Aufbringen einer vernetzten Schicht auf die Oberfläche beziehungsweise durch das Vernetzen des gesamten Fluids beeinflusst?

Bei der Vernetzung des gesamten Systems werden zwei Proben bestehend aus jeweils einem thermoreversiblen Gelator und einem Ferrofluid verwendet. Eines basiert auf Paraffinöl mit Magnetit-Partikeln (FGSEPS) und eines auf Wasser mit Kobaltferrit-Partikeln (FGP123). Bei der Vernetzung der Fluidoberfläche kommt ein esterbasiertes Ferrofluid und ein UV-Vernetzer zum Einsatz. Die so geschaffenen Systeme haben neben den Eigenschaften einer reinen Flüssigkeit zusätzlich elastische Attribute und genügen damit der von De Gennes (1991) formulierten Forderung an ein komplexes Fluid.

In Kapitel 2 wird zunächst der Begriff des thermoreversiblen Ferrogels eingeführt. Des Weiteren werden die beiden thermoreversiblen Proben, FGSEPS und FGP123, chemisch charakterisiert. Darauf aufbauend findet sich in Kapitel 3 eine Untersuchung der rheologischen Eigenschaften dieser beiden Systeme. Dabei soll geklärt werden, ob es sich bei FGSEPS und FGP123 um Ferrogele oder viskoelastische Ferrofluide handelt. Kapitel 4 hat die Charakterisierung der magnetischen Merkmale von FGSEPS und FGP123 zum Inhalt. Dabei wird geprüft, wie sich die Magnetisierbarkeit von Ferrofluiden durch die Zugabe eines Vernetzers verändern lässt.

Anschließend wird in Kapitel 5 untersucht, inwieweit sich FGSEPS und FGP123 mittels eines magnetischen Gradientenfeldes beeinflussen lassen. Das dazu

durchgeführte Experiment adressiert die erste der beiden zentralen Fragestellungen. Kapitel 6 widmet sich der Frage, wie die Bildung der Normalfeld-Instabilität durch Vernetzung verändert wird. Die zwei untersuchten Systeme sind einerseits die Kombination des esterbasierten Ferrofluids und eines UV-Vernetzers und andererseits das thermoreversible System FGSEPS.





## 2 Ferrogele

Dieses Kapitel soll die Frage klären, was grundsätzlich unter einem thermoreversiblen Ferrogel zu verstehen ist und woraus die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Vertreter dieses Materials zusammengesetzt sind. Dazu wird zunächst der Begriff des Gels eingeführt und erläutert. Daran anschließend werden die beiden verwendeten thermoreversiblen Ferrogele vorgestellt.

### 2.1 Gele

„*Was ist ein Gel?*“ Der Begriff selbst leitet sich aus dem Lateinischen ab (*Gelatum*: Gefrorenes), wurde von Graham (1861) geprägt und macht eine Aussage über das gewünschte Fließverhalten. Im allgemeinen Sprachgebrauch haben wir eine sehr gute Vorstellung davon, was ein Gel ist. Es finden sich von der Götterspeise bis hin zur Zahnpasta viele Beispiele aus dem täglichen Leben, für Produkte, denen wir gelartiges Verhalten unterstellen.

Abseits des umgangssprachlichen Verständnisses ist es jedoch nicht mehr ganz so einfach zu bestimmen, ob es sich bei einem vorliegenden Stoff um ein Gel handelt oder nicht. So charakterisierte zum Beispiel Hermans (1949) Materialien als Gele, welche die drei nachfolgenden Eigenschaften erfüllen. Er schreibt:

(...) we shall assign the term gel to systems characterized by the following points:

- (a) they are coherent colloid disperse systems of at least two components;
- (b) they exhibit mechanical properties characteristic of the solid state;
- (c) both the dispersed component and the dispersion medium extend themselves continuously throughout the whole system  
(...)

Die erste Bedingung besteht darin, dass es sich um kolloidale Mehr-Komponenten-Systeme handeln muss. Die kolloidale Komponente ist verantwortlich für die Gelation. Jedoch wird keine Aussage über das Mischungsverhältnis dieser Komponenten gemacht. Die Zweite spricht das physikalische Verhalten an, und verlangt, dass ein Gel analog zu einem Festkörper zu reagieren hat. Eine genaue Erklärung, welche Eigenschaften als charakteristisch angesehen werden, fehlt jedoch. Die dritte Forderung legt ausdrücklich den makroskopischen Aufbau fest. Beide Komponenten setzen sich kontinuierlich durch das gesamte System fort. Hierbei stellt sich die Frage, was genau kontinuierlich bedeutet. Ist zum Beispiel Goldrubinglas – die einzelnen Goldpartikel bilden im Glas eine kolloidale Suspension – als Gel zu bezeichnen oder nicht? Legt man die Definition von Hermans (1949) zu Grunde, so müsste diese Frage mit einem Ja beantwortet werden, auch wenn es dem alltäglichen Bild eines Gels widerspricht.

Almdal *et al.* (1993) versuchen die Unzulänglichkeiten der Charakterisierung von Hermans (1949) auszuräumen, und kennzeichnen ein System als Gel, wenn es folgende phänomenologischen Eigenschaften aufweist:

- (1) A gel is a soft, solid or solid-like material of two or more components, one of which is a liquid, present in substantial quantity.
- (2) Solid-like gels are characterized by the absence of an equilibrium modulus, by a storage modulus,  $G'(\omega)$ , which exhibits a pronounced plateau extending to times at least of the order of seconds, and by a loss modulus,  $G''(\omega)$ , which is considerably smaller than the storage modulus in the plateau region.

Einig sind sich Almdal *et al.* (1993) und Hermans (1949) in dem Punkt, dass es sich bei Gelen um Mehr-Komponenten-Systeme handelt. Allerdings verlangen Almdal *et al.* (1993), dass die Hauptkomponente eine Flüssigkeit sein muss. Im Gegensatz zu Hermans (1949) machen Almdal *et al.* (1993) keine explizite Forderung den makroskopischen Aufbau betreffen, verlangen also keine kontinuierliche Ausdehnung der Komponenten durch die Probe. Der zweite Punkt stellt eine Bedingung das rheologische Verhalten eines Gels betreffend auf. Das Vorhandensein eines Plateaus im Speichermodul wurde schon von Burchard & Ross-Murphy (1990) als operative Definition eines Gels vorgeschlagen. Nicht befriedigend beantwortet wird hierbei die Frage, für welchen Frequenzbereich diese gilt. Bei oben stehender Charakterisierung von Almdal *et al.* (1993) wird dieser Bereich durch die Angabe *at least of the order of seconds* zumindest eingegrenzt.

Burchard & Ross-Murphy (1990) thematisierten die Frequenzabhängigkeit gar nicht.

Aufbauend auf diesen beiden Charakterisierungen wird im Rahmen dieser Arbeit ein System als Gel bezeichnet, welches die nachfolgend angegebenen Eigenschaften und Kennzeichen aufweist. Die Forderungen den Speicher- und den Verlustmodul betreffend finden sich bei Brand *et al.* (2011):

- I. Ein Mehr-Komponenten-System aus mindestens einer Flüssigkeit und einem darin gelösten Gelator.
- II. Im gelartigen Zustand verhalten sich der Speicher- und der Verlustmodul für  $\omega \rightarrow 0$  gemäß

$$\begin{aligned} G' &= G_P \\ G'' &= \omega\eta. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Das Verhalten im gelartigen Zustand entspricht dabei dem des Kelvin-Voigt Modells (Barnes, 2000). Das System geliert, wenn sich das Verhalten von Speicher- und Verlustmodul von dem eines flüssigen Zustandes, dem so genannten Sol, hin zu dem in Punkt II. angegebenen ändert. Im Sol-Zustand verhalten sich der Speicher- und der Verlustmodul für  $\omega \rightarrow 0$  gemäß (Brand *et al.*, 2011)

$$\begin{aligned} G' &= \omega^2\eta\tau \\ G'' &= \omega\eta. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die Betrachtung der Rheologie im Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$  stellt sicher, dass sich das System im Gleichgewicht befindet. Der Vorteil gegenüber den von Almdal *et al.* (1993) und Hermans (1949) angegebenen Charakterisierungen liegt in der klaren Definition der rheologischen Eigenschaften von Speicher- und Verlustmodul. Aus experimenteller Sicht ist diese Definition nicht ganz befriedigend, da sich das Verhalten von  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$  immer nur für  $\omega \ll 1$  untersuchen lässt und auf den Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$  extrapoliert werden muss. Je nach Messdauer kann solch eine Extrapolation zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Auf einer Zeitskala von 100 Millionen Jahren fließen sogar die Kontinentalplatten und es kommt zur Neu- und Umbildung ganzer Kontinente (Mitchell *et al.*, 2012).

### 2.2 Thermoreversible Gele

Nachdem geklärt wurde, was im Rahmen dieser Arbeit als Gel verstanden wird, lassen sich Gele in verschiedene Klassen strukturieren. Die wohl am weitesten Verbreitete ist die von Flory (1986) vorgeschlagene. Er teilt diese, basierend auf ihren strukturellen Eigenschaften, in vier Klassen ein:

- I. Geordnete lamellare Strukturen
- II. Kovalente Polymernetzwerke
- III. Netzwerke geformt aus physikalischen Aggregaten
- IV. Partikuläre, ungeordnete Strukturen.

Betrachtet man diese Einteilung, so gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten für einen Gelator ein Netzwerk auszubilden. Entweder handelt es sich um ein chemisches Netzwerk, bei dem die Vernetzungspunkte mittels kovalenten Bindungen geknüpft werden. Die Gelation ist irreversibel in dem Sinne, dass zerstörte netzwerkbildende, kovalente Bindungen zerstört bleiben und nicht erneut gebildet werden. Oder aber es liegt ein physikalisches Netzwerk vor. Hierbei werden die Vernetzungspunkte über Aggregationskräfte gebildet. Die Bindungsarten beruhen unter anderem auf van-der-Waals Kräften, Dipol-Dipol Wechselwirkung oder Wasserstoff-Brücken. Die so entstandenen physikalischen Netzwerke können reversibel oder irreversibel sein. Im Falle von reversiblen Netzwerken ist es möglich, zwischen dem unvernetzten flüssigen Sol-Zustand und dem vernetzten Gel-Zustand zu wechseln. Je nach Art des Auslösers spricht man beispielsweise von thermo-, pH- oder UV-reversiblen Gelen. Das rheologische Verhalten ändert sich wie durch die Gleichungen (2.1) und (2.2) beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit werden solche reversiblen Gelatoren eingesetzt. Die in den nächsten beiden Absätzen vorgestellten und für die Messungen verwendeten Proben wurden von M. Krekhova an der Universität Bayreuth am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II hergestellt. Bei Schmalz *et al.* (2001), Lattermann & Krekhova (2006), Krekhova *et al.* (2010b) sowie Krekhova *et al.* (2010a) finden sich alle für die Synthetisierung nötigen Details. Streng genommen handelt es sich bei den Proben um Drei-Komponenten-Systeme, bestehend aus dem kolloidalen Gelator, den Ferrofluid-Partikeln und der Trägerflüssigkeit. Die hier betrachteten Systeme gelieren mittels des beigefügten Gelators und nicht aufgrund der im Ferrofluid enthaltenen Nanoteilchen. Da die Gelation über die Temperatur gesteuert wird und als flüssige Komponente Ferrofluid zum Einsatz

kommt, werden die Systeme als thermoreversible Ferrogele bezeichnet. Aufgrund ihres thermoreversiblen Charakters lässt sich der Vernetzungsgrad über die Temperatur (zum Beispiel mittels eines Wasserbades) beeinflussen. Inwieweit sich damit die komplexe Viskosität dieser Ferrogele kontrollieren lässt, wird in Kapitel 3.2 untersucht und diskutiert.

### 2.2.1 Organoferrogel FGSEPS

Das diesem Ferrogel zu Grunde liegende Ferrofluid besteht aus Magnetit-Partikeln ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) – mit Natriumzitat gegen Agglomeration stabilisiert. Das kommerziell erhältliche Paraffinöl A 50B von Total Deutschland GmbH dient als Trägerflüssigkeit. Als Gelator wurde das am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II hergestellte Triblock-Copolymer  $\text{S}_8\text{EP}_{71}\text{S}_{21}^{121}$  (Styrol-Ethylen-Co-Propylen-Styrol) verwendet. Das Ferrogel besteht aus einer Kombination von 30 gew% Magnetit-Partikeln und 3 gew% Gelator, bezogen auf die Trägerflüssigkeit. Unter Berücksichtigung der Dichten von Magnetit ( $\rho_{\text{Magnetit}} = 5,15 \text{ g cm}^{-3}$  Lide (2009)) und A 50B ( $\rho_{\text{A50B}} = 0,83 \text{ g cm}^{-3}$  Total Lubrificants (2010)) ergibt sich daraus eine Konzentration der Magnetit-Partikel von 6,4 vol%. Das Gel wird im Weiteren als FGSEPS bezeichnet.

Um seine Dichte zu ermitteln, wird eine Kugel aus FGSEPS gefertigt und in einer Salzlösung in einen Schwebezustand gebracht. Anschließend wird mittels einer Spritze direkt ober- und unterhalb der schwebenden Kugel aus FGSEPS eine Probe der Salzlösung genommen. Die Dichte der beiden Proben wird mit Hilfe eines Dichtemessgeräts DMA 4100 von Anton Paar Co. bestimmt. Über Mittelwertbildung ergibt sich damit eine Dichte  $\rho_{\text{FGSEPS}}(20^\circ\text{C}) = (1,040 \pm 0,050) \text{ g cm}^{-3}$ . Eine genaue Beschreibung des Verfahrens findet bei Gollwitzer *et al.* (2008b). Da die Bestimmung der Dichte durch Lufteinschlüsse in der Kugel verfälscht werden kann, wird ein Fehler von 5 % angenommen.

FGSEPS ist somit ein Zwei-Komponenten-System aus Ferrofluid und Gelator und genügt damit der oben formulierten, ersten Anforderung an ein Gel. Abbildung 2.1 zeigt ein Gefrierschnitt-TEM-Bild des Ferrogels. Die dunklen Punkte markieren die Magnetit-Partikel und zeigen netzwerkartig verbundene Cluster von Nanopartikeln. Nicht zu erkennen sind die Trägerflüssigkeit und die Gelatorpartikel, welche sich in den hellen Bereichen dazwischen befinden. Eine Analyse der TEM-Bilder gibt Aufschluss über die Größenverteilung der Magnetit-Partikel.

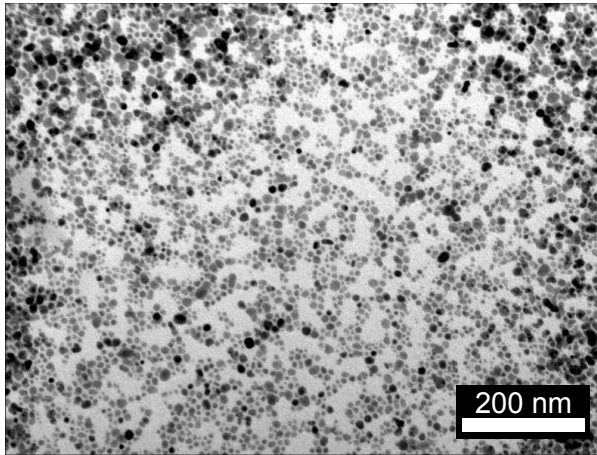


Abbildung 2.1: TEM-Bild von FGSEPS. Die dunklen Punkte sind Magnetit-Nanopartikel (Das Bild stammt von Krehova (2011)).

Krehova & Lattermann (2008) geben folgenden mittleren Durchmesser der Partikel an

$$\bar{d}_{\text{Magnetit}} = (8,0 \pm 1,5) \text{ nm}. \quad (2.3)$$

Allerdings findet sich kein Hinweis darauf, wie sie diesen Wert aus den TEM-Bildern extrahiert haben. Hier besteht die Vermutung, dass die Bestimmung des mittleren Durchmessers händisch und ohne eine klare Definition, was der Durchmesser eines beliebig geformten Partikels sein soll, durchgeführt wurde. Das rheologische Verhalten, betreffend Speichermodul  $G'(\omega)$  und Verlustmodul  $G''(\omega)$ , wird in Kapitel 3.2 analysiert und erläutert. Erst danach lässt sich sagen, ob es sich bei FGSEPS um eine Ferrogel im Sinne der oben angegebenen Charakterisierung handelt oder nicht.

### 2.2.2 Hydroferrogel FGP123

Das dem Hydroferrogel zu Grunde liegende Ferrofluid wird hergestellt aus Kobaltferrit-Nanopartikeln ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Die Stabilisierung erfolgt elektrostatisch mit Tetramethylammoniumzitat. Wasser dient als Trägerflüssigkeit. Es kommt der Gelator Pluronic<sup>®</sup> P123, erhältlich bei Sigma-Aldrich, zum Einsatz. Das Ferrogel

besteht aus einer Kombination von 7,5 gew% Kobaltferrit-Partikeln und 38 gew% Gelator, bezogen auf die Trägerflüssigkeit. Analog zum Vorgehen bei FGSEPS lässt sich wieder die Volumenkonzentration berechnen. Ausgehend von den Dichten von Kobaltferrit ( $\rho_{\text{Kobaltferrit}} = 5,3 \text{ g cm}^{-3}$  (Lide, 2009)) sowie Pluronic P123 ( $\rho_{\text{P123}} = 1,04 \text{ g cm}^{-3}$  (BASF, 2009)) und Wasser ergibt sich eine Konzentration der Kobaltferrit-Partikel von 1,5 vol%. Im Weiteren wird dieses Gel als FGP123 bezeichnet.

Wie bei FGSEPS wird auch hier die Dichte mittels Schweben eines Ferrogele-Balls in einer Salzlösung bestimmt. Damit ergibt sich eine Dichte des Hydroferrogels von  $\rho_{\text{FGP123}}(20^\circ\text{C}) = (1,214 \pm 0,060) \text{ kg m}^{-3}$ . Als Fehler werden wieder 5% angenommen.

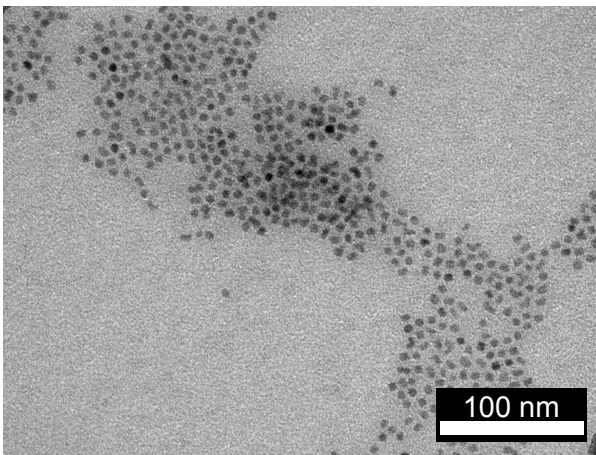


Abbildung 2.2: TEM-Bild einer eingetrockneten FGP123-Probe (Das Bild stammt von Krekhova (2011)).

Da es sich wieder um ein Zwei-Komponenten-System bestehend aus Gelator und Ferrofluid handelt, genügt auch FGP123 der ersten charakteristischen Anforderung an ein Gel. Technisch war die Aufnahme eines Gefrierschnitt-TEM-Bildes an der Universität Bayreuth nicht möglich. FGP123 ist bei  $0^\circ\text{C}$  flüssig und bei Raumtemperatur gelartig (Vergleiche Kapitel 3.2.1). Ein Einfrieren gelartiger Proben ohne die Gelation teilweise wieder rückgängig zu machen ist nicht gelungen. In Abbildung 2.2 ist deswegen das TEM-Bild einer eingetrockneten



FGP123-Probe dargestellt. Auch hier haben Krekhova *et al.* (2010a) einen mittleren Durchmesser der Kobaltferrit-Partikel von

$$\bar{d}_{\text{Kobaltferrit}} = (12,0 \pm 3,0) \text{ nm} \quad (2.4)$$

extrahiert. Wieder, ohne das Verfahren zu erläutern. Die Anordnung der eingetrockneten Kobaltferrit-Nanopartikel gibt keinen Aufschluss über die mikroskopische Struktur von FGP123. Um diese aufzulösen, wurden von M. Krekhova an FGP123 Kleinwinkelröntgenstreu-Messungen (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) am ESRF in Grenoble durchgeführt. Bis zum Druck dieser Arbeit lag keine vollständige Auswertung der Messdaten vor. Krekhova (2011) spricht von dem Vorhandensein einer netzwerkartigen Struktur in der FGP123-Probe, ohne diese aber genauer charakterisieren zu können.

Die nötigen Messungen zur Bestimmung von  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$  werden, wie für FGSEPS auch, im Kapitel 3.2 durchgeführt und diskutiert.

## 3 Rheologie der Ferrogele

Die Rheologie untersucht die Gesetzmäßigkeiten des Fließens von Flüssigkeiten, Festkörpern und kolloidalen Systemen unter der Einwirkung äußerer Kräfte (Gehm, 1998). Der Begriff Rheologie leitet sich aus dem Griechischen ab (*Panta rhei*: Alles fließt) und wurde in den 1920er Jahren von E.C. Bingham geprägt (Reiner, 1964). Bingham (1922) hatte sich davor schon sehr ausführlich mit dem Fließverhalten von Stoffen beschäftigt und Ende der 1920er Jahre zusammen mit Reiner (1964) die Rheologie als eigenständige wissenschaftliche Disziplin etabliert.

### 3.1 Rheometer

Für die rheologische Charakterisierung der thermoreversiblen Systeme FGSEPS und FGP123 wird das in Abbildung 3.1 dargestellte Rheometer Physica MCR 301 (Anton Paar, 2004d) von Anton Paar gebraucht. Als Messsystem kommt ein Kegel-Platte Aufbau zum Einsatz. Der Kegel mit der Bezeichnungen CP50-1 (Anton Paar, 2004a) hat hierbei einen Durchmesser  $D = 49,960\text{mm}$  einen Winkel  $\alpha = 1,008^\circ$  sowie einen minimalen Messspalt an der Kegelspitze  $d = 51\ \mu\text{m}$ . Die verwendete Messplatte P-PTD200 (Anton Paar, 2004c) besitzt eine Temperatursteuerung mittels Peltier-Element und erlaubt damit eine Regelung der Temperatur der Messzelle im Bereich von  $(-40,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$  bis  $(200,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$ . Um eine zusätzliche Temperaturstabilisierung der Messzelle zu erreichen und mögliche Temperaturgradienten in der Probe zu minimieren (Vergleiche hierzu Ferguson & Kembłowski (1991)), wird eine temperierte Abdeckhaube vom Typ H-PTD200 (Anton Paar, 2004b) benutzt. Diese kann im gleichen Temperaturbereich wie die Messplatte betrieben werden.

Bei Newtonschen beziehungsweise rein viskosen Flüssigkeiten liegt ein einfacher linearer Zusammenhang zwischen Schubspannung  $\tau$  und Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  vor (Vergleiche zum Beispiel Barnes, 2000 oder Coussot, 2005).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3.1)$$



Abbildung 3.1: Rheometer Physica MCR 301 der Firma Anton Paar. Das Bild zeigt die Konfiguration mit dem verwendeten Kegel-Platte-Messsystem und der Abdeckhaube zur Temperaturstabilisierung (schwarz, Bildmitte).

Die Proportionalitätskonstante  $\eta$  wird als dynamische Viskosität bezeichnet und beschreibt den Widerstand, welchen die Flüssigkeit dem Fluss entgegensetzt.

Bei Flüssigkeiten, die nicht mehr dieser einfachen Gesetzmäßigkeit folgen, spricht man von Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten (Mezger, 2011). Diese haben neben der viskosen zusätzlich eine elastische Komponente. Zur Analyse solcher Stoffe lassen sich Oszillationsrheometer einsetzen (Gehm, 1998). Hierbei wird der zu untersuchende Stoff mit einer oszillierenden sinusförmigen Bewegung mit einer geringen Amplitude und einer kleinen Frequenz angeregt. Klein bedeutet in diesem Sinne, dass keine permanente Umordnung der Teilchen innerhalb des Stoffes auftritt (Ferguson & Kębłowski, 1991 sowie Malkin & Isayev, 2006 und Larson, 1999). Die Scherverformung  $\gamma$  ist damit gegeben durch

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t). \quad (3.2)$$

$\gamma_A$  steht für die maximale Deformationsamplitude und  $\omega$  für die Kreisfrequenz der Anregung. Betrachtet man unter dieser Voraussetzung die Schubspannung  $\tau$ , so zeigt sich ganz allgemein eine Phasenverschiebung  $\delta$

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta).$$

Die Phasenverschiebung  $\delta$  lässt sich in drei Fälle einteilen:

$\delta = 0^\circ$	Idealer, elastischer Stoff
$0^\circ < \delta < 90^\circ$	Viskoelastischer Stoff
$\delta = 90^\circ$	Idealer, viskoser Stoff.

Der Zusammenhang zwischen Schubspannung  $\tau$  und Scherverformung  $\gamma$  wird durch das Hooksche Gesetz beschrieben

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = G' + i \cdot G''.$$

$G^*$  ist der komplexe Schubmodul. Er setzt sich zusammen aus dem Speichermodul  $G'$ , welcher die elastische Komponente des Fluids wiedergibt, und dem Verlustmodul  $G''$ , der die viskose Komponente beschreibt.  $G'$  ist ein Maß für die im System gespeicherte Deformationsenergie. Diese steht nach der Entlastung der Probe wieder vollständig zur Verfügung.  $G''$  hingegen ist ein Maß für den durch Belastung in der Probe dissipierten Teil der Deformationsenergie.

In Kombination lassen sich die Schubspannung  $\tau$  und die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  analog zu Gleichung (3.1) darstellen als

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*}{i \cdot \omega} = \frac{1}{i \cdot \omega} (G' + G''). \quad (3.3)$$

$\eta^*$  bezeichnet die komplexe Viskosität des Stoffes. Analog zur dynamischen Viskosität  $\eta$  ist sie ein Maß für den viskoelastischen Widerstand, den der Stoff einem Fluss entgegensetzt.

Das zum Einsatz gebrachte Rheometer misst oszillatorisch und im so genannten Controlled Shear Deformation Modus (CSD-Modus). Dabei wird eine Scherverformung  $\gamma(t)$ , wie in Gleichung (3.2) angegeben, mit bekannten und festen  $\gamma_A$  und  $\omega$  vorgegeben. Bestimmt wird das resultierende Drehmoment

$$M(t) = M_A \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta).$$

Dabei sind die Amplitude des Drehmoments  $M_A$  und die Phasenverschiebung  $\delta$  die zwei unabhängigen Messgrößen. Die Speicher- und Verlustmodule  $G'$  und  $G''$  ergeben sich im Falle der verwendeten Kegel-Platte-Geometrie damit zu (Ferguson & Kembłowski, 1991 und Gehm, 1998)

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos(\delta) = \frac{3\alpha M'}{2\pi R^3} \\ G'' &= \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \sin(\delta) = \frac{3}{\alpha} M'' 2\pi R^3. \end{aligned} \quad (3.4)$$

$M'$  und  $M''$  sind der Real- und der Imaginärteil des gemessenen Drehmoments,  $\alpha$  der Öffnungswinkel und  $R$  der Radius des Kegel-Platte-Aufbaus (Hier ist  $\alpha = 1,008^\circ$  und  $2 \cdot R = 49,960\text{mm}$ ).

## 3.2 Komplexe Viskosität der Ferrogele

Nach Klärung der messtechnischen Grundlagen werden in diesem Abschnitt die rheometrischen Messungen an den beiden thermoreversiblen Proben FGSEPS und FGP123 vorgestellt. Zunächst wird die Temperaturabhängigkeit der Gelationsprozesse untersucht und die Frage geklärt, inwieweit sich durch Veränderung der Umgebungstemperatur die Viskosität der beiden Systeme beeinflussen lässt.

Im Anschluss daran wird die Frequenzabhängigkeit der Proben gemessen und überprüft, ob diese der in Kapitel 2.1 angegebenen Charakterisierung entspricht und es sich in diesem Sinne um Gele handelt oder nicht.

### 3.2.1 Temperaturabhängigkeit

Als Anregungsfrequenz wird in beiden Fällen  $f = 1$  Hz verwendet. Das Messprotokoll ist für beide Proben dasselbe. Zu Beginn wird die Probenkammer auf die gewünschte Messtemperatur eingestellt und dem System 180 s Zeit gegeben auf diese eingestellte Temperatur zu relaxieren. Anschließend werden die Phasenverschiebung  $\delta$  und das Drehmoment  $M_A$  bei oszillatorischer Anregung der Probe und einer Mittelungszeit von 60 s gemessen. Daraus lassen sich Speicher- und Verlustmodul, wie in Gleichung (3.4) angegeben, berechnen.

### FGSEPS

In Abbildung 3.2 ist für FGSEPS die temperaturabhängige Messung von Speichermodul und Verlustmodul aufgetragen. Hierbei wurde die Temperatur ausgehend von  $70^\circ\text{C}$  schrittweise gesenkt. Der Kreuzungspunkt von  $G'$  und  $G''$  bei  $T = 50^\circ\text{C}$  markiert den Übergang im rheologischen Verhalten des Systems. Oberhalb von  $50^\circ\text{C}$  lässt sich ein vom Verlustmodul dominiertes viskoses beziehungsweise viskoelastisches Verhalten beobachten, bei Temperaturen unterhalb von  $50^\circ\text{C}$  ein vom Speichermodul dominiertes elastisches.

Die Betrachtung der Absolutwerte von Speicher- und Verlustmodul zeigt auch, dass das System selbst im vom Speichermodul  $G'$  dominierten Bereich mit Werten von unter 1 kPa noch sehr weich ist. Das steht im Kontrast zu anderen, elastischen Systemen, bei welchen der Speichermodul durchaus Werte über 100 kPa erreichen kann (Mezger, 2000).

### FGP123

Wie in Kapitel 2.2.2 erwähnt, setzt sich FGP123 aus einem wasserbasierten Kobaltferrit-Ferrofluid und Pluronic P123 als Gelator zusammen. P123 ist ein Triblock-Copolymer vom ABA-Typ. Beim Erreichen einer kritischen Temperatur  $T_G$  bildet der Gelator Mizellen aus und das System geliert. Durch unterschiedliche

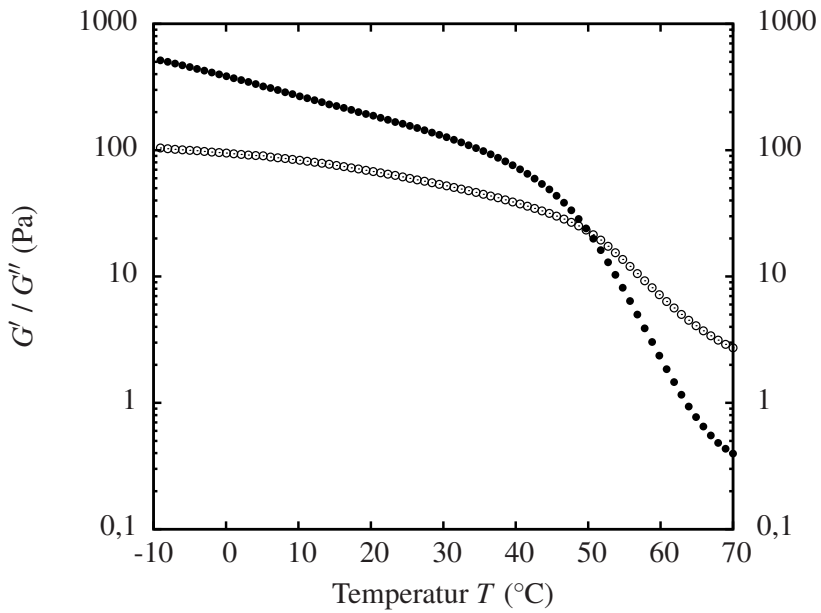


Abbildung 3.2: Messung des Speichermoduls  $G'$  (Punkte) und Verlustmoduls  $G''$  (Kreise) von FGSEPS als Funktion der Temperatur und bei einer Frequenz von 1 Hz.

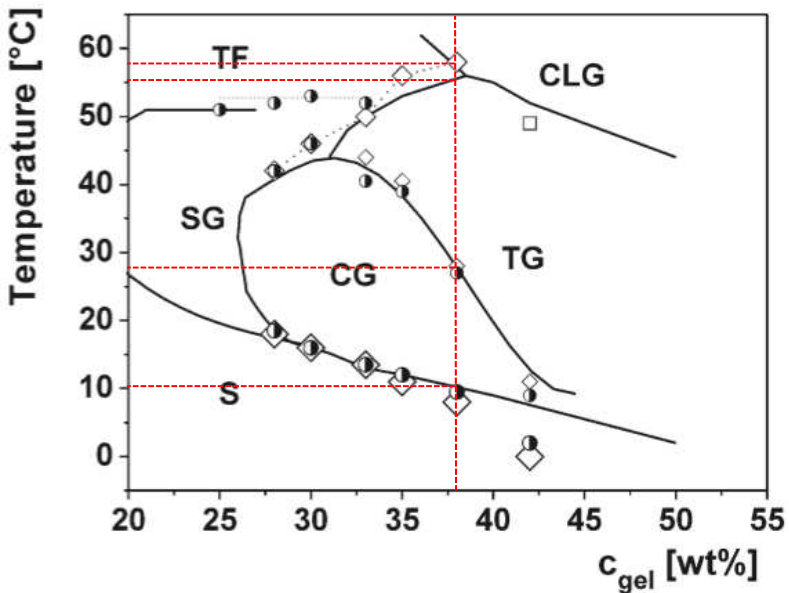


Abbildung 3.3: Phasendiagramm eines Pluronic P123 basierten Hydrogels. Aufgetragen ist die Temperatur als Funktion der Konzentration des Gelators (bezogen auf die Trägerflüssigkeit). Es lassen sich die flüssige Phase (S), weiches Gel (SG), hartes kubisches Gel (CG), trübes hexagonales Gel (TG), trübe Flüssigkeit (TF) und trübes Niedermodul-Gel unterscheiden (CLG) (Das Bild stammt aus der Arbeit von Krekhova *et al.* (2010a)). Die vertikale gestrichelte Linie markiert die für FGP123 verwendete Gelatorkonzentration. Die horizontalen gestrichelten Linien markieren die Übergangstemperaturen zwischen den verschiedenen Mesophasen.



Form und Anordnung dieser Mizellen entstehen die, im Phasendiagramm (Abbildung 3.3) eingezeichneten Mesophasen. De Gennes & Prost (1994) definieren den Begriff der Mesophase als einen Phasenzustand, der intermediär zwischen dem einer Flüssigkeit und dem eines Festkörpers liegt. Es existiert eine Reihe von Untersuchungen zum Phasenverhalten von Pluronic P123 (Wanka *et al.*, 1994; Mortensen, 1996), zur Adsorption an Oberflächen (Alexandridis & Hatton, 1995) und zu seinem rheologischen Verhalten (Prud'homme *et al.*, 1996; Newby *et al.*, 2009).

Im Falle von FGP123 liegt die Konzentration des Gelators Pluronic P123 bei  $c_{P123} = 38 \text{ gew } \%$ , bezogen auf die Trägerflüssigkeit. Die in Abbildung 3.3 eingezeichnete, vertikale Linie markiert diese Gelatorkonzentration, die horizontalen Linien kennzeichnen die Übergänge zwischen den Mesophasen. Wie zu erkennen ist, besitzt das reine System – ohne Ferrofluid – bei dieser Gelator-Konzentration fünf Mesophasen. Unterhalb der kritischen Gelationstemperatur  $T_G = 10^\circ\text{C}$  ist das System flüssig. Im Bereich von  $10^\circ\text{C}$  bis  $28^\circ\text{C}$  besteht das System aus einer kubischen Mesophase (sphärische Mizellen in einer kubisch flächenzentrierten Packung). Bei  $28^\circ\text{C}$  bis  $55^\circ\text{C}$  liegt eine Mesophase aus hexagonal gepackten, zylindrischen Mizellen vor. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur durchläuft das System zwei weitere Mesophasen. Zwischen  $55^\circ\text{C}$  und  $58^\circ\text{C}$  eine flüssige sowie bei Temperaturen über  $58^\circ\text{C}$  die eines weichen, trüben Gels (Chaibundit *et al.*, 2007, 2008).

In Abbildung 3.4 ist für FGP123 die temperaturabhängige Messung von Speicher- und Verlustmodul aufgetragen. Hierbei wurde die Temperatur ausgehend von  $2^\circ\text{C}$  schrittweise erhöht. Die vertikalen Linien kennzeichnen die aus Abbildung 3.3 extrahierten Übergangstemperaturen. Es zeigt sich, dass sich FGP123 unterhalb von  $10^\circ\text{C}$  im Sol-Zustand befindet und viskoses Verhalten aufweist. Bei Erreichen einer kritischen Temperatur der Gelierung  $T_G = 10^\circ\text{C}$  setzt die Gelierung des Systems ein. Zum einen wachsen Speicher- und Verlustmodul sprunghaft um mehrere Größenordnungen an. Zum anderen ist das System aufgrund von  $G' \gg G''$  vom Speichermodul dominiert, verhält sich also elastisch. Bei  $10^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$  bleibt der Speichermodul  $G'$  ungefähr konstant. Unter Berücksichtigung des Phasendiagramms aus Abbildung 3.3 liegt das System in der kubischen Mesophase vor. Bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  findet der Übergang in die hexagonale Mesophase statt. In der Messung aus Abbildung 3.4 äußert sich das in einer langsamen, kontinuierlichen Abnahme des Speichermoduls  $G'$ . Diese schreitet fort bis zu einer Temperatur von  $50^\circ$ . Im Abschnitt von  $50^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  fällt  $G'$  stärker ab, wobei das elastische Verhalten immer noch dominiert. Im Ge-

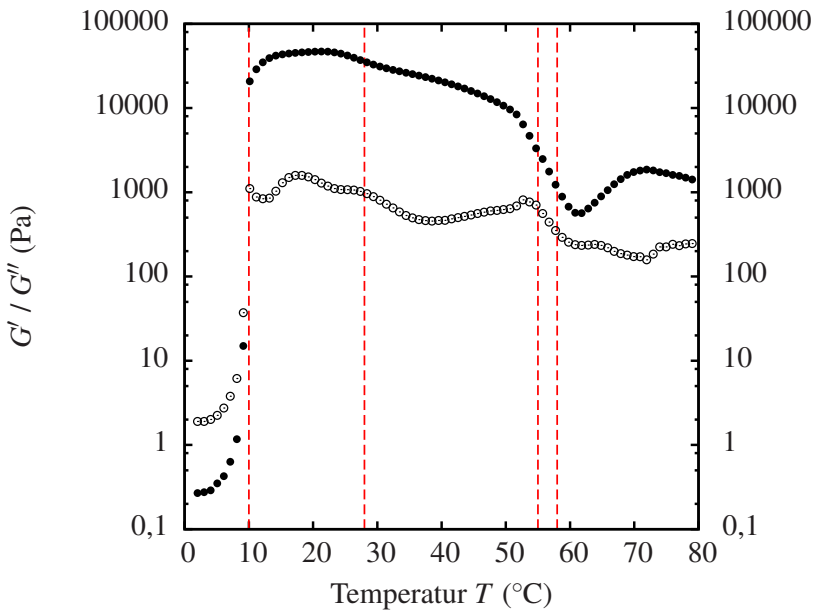


Abbildung 3.4: Messung des Speichermoduls  $G'$  (Punkte) und Verlustmoduls  $G''$  (Kreise) von FGP123 als Funktion der Temperatur und bei einer Frequenz von 1 Hz.

gensatz zum Phasenverhalten des reinen Gels scheint die Zone der so genannten trüben Flüssigkeit (TF) deutlich ausgedehnter. Hier liegt die Vermutung nahe, dass die Ferrofluid-Nanopartikel das Phasenverhalten in diesem Temperaturbereich verschieben. Oberhalb von 60 °C steigt der Speichermodul  $G'$  wieder leicht an, der Verlustmodul  $G''$  bleibt auf einem kleineren Wert. Die für das trübe Fluid (TF) und das trübe Niedermodul-Gel (CLG) charakteristische milchige Trübung (Chaibundit *et al.*, 2007) lässt sich im System FGP123 nicht beobachten. Aufgrund seines Ferrofluid-Anteils ist es im gesamten Temperaturbereich schwarz.

#### 3.2.2 Frequenzabhängigkeit

Für die Messung der Frequenzabhängigkeit wurde das Messprotokoll analog zur Temperaturabhängigkeit gestaltet. Da beim Einstellen der Anregungsfrequenz – im Gegensatz zur Temperaturänderung – keine längere Relaxationszeit nötig ist, wurde dieser Punkt beim Messprotokoll zugunsten einer längeren Mittelungszeit von 180 s weggelassen. Die Messtemperatur wird zu Beginn der Messung auf den gewünschten Wert eingestellt und während der gesamten Messung konstant geregelt. Die Frequenz  $f$  der Anregung wird auf einen Wert 0,01 Hz eingestellt und stufenweise bis auf einen Endwert von 100 Hz erhöht. Bei jedem Schritt werden die Phasenverschiebung  $\delta$  und das Drehmoment  $M_A$  gemessen. Die Berechnung der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  sowie des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$  erfolgt nach den Gleichungen (3.3) und (3.4).

#### FGSEPS

In Abbildung 3.5 sind die Messungen für FGSEPS aufgetragen. Die vertikale Linie markiert die Frequenz, bei welcher die temperaturabhängige Messung aus Abbildung 3.2 aufgenommen wurde. Ausgehend von hohen Temperaturen ergibt die Messung bei 70 °C, dass die viskose Komponente das System dominiert ( $G'' > G'$ ). Außerdem liegt aufgrund von  $G'(\omega) \rightarrow 0$  und  $|\eta^*(\omega)| \approx \text{const}$  für  $\omega \rightarrow 0$  nur ein sehr geringer Grad an Vernetzung im System vor (Vergleiche zum Beispiel Mezger (2011)). Das ist konsistent mit der temperaturabhängigen Messung aus Abbildung 3.2, welche das System bei hohen Temperaturen als viskoelastisch charakterisiert. Die beiden roten, gestrichelten und gestrichpunkteten Linien stellen eine Anpassung der Gleichung (2.2) an die Messpunkte dar. Es stellt sich heraus, dass diese das tatsächliche Verhalten von Speicher- und Verlustmodul nicht sehr gut wiedergibt. Jedoch ist dies zu erwarten, da es sich im

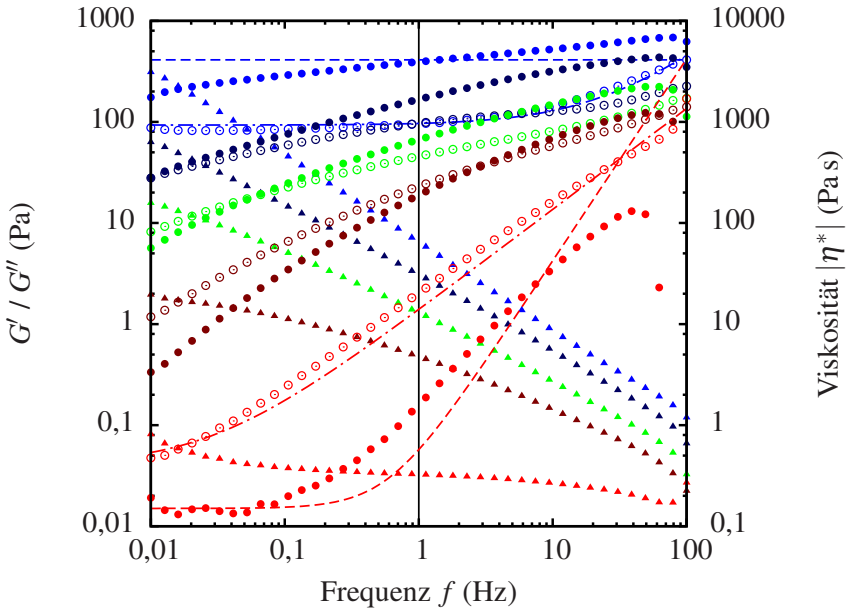


Abbildung 3.5: Messung des Speichermoduls (Punkte) und Verlustmoduls (Kreise) von FGSEPS als Funktion der Frequenz sowie der daraus berechnete Betrag der komplexen Viskosität (Dreiecke) bei verschiedenen Temperaturen (0 °C blau, 20 °C dunkelblau, 40 °C grün, 50 °C dunkelrot und 70 °C rot). Die gestrichelten ( $G'$ ) und gestrichpunkteten Linien ( $G''$ ) stellen die Anpassungen der Gleichungen (2.2)(rot) und (2.1) (blau) an die Daten dar. Die vertikale Linie markiert die Frequenz, bei welcher die in Abbildung 3.2 dargestellte temperaturabhängige Messung durchgeführt wurde.

vorliegenden Fall um eine Flüssigkeit mit einer zusätzlichen elastischen Komponente handelt.

Nach Gleichung (2.1) liegt im Falle eines Gels für den Speichermodul ein Plateau vor ( $G' = \text{const}$ ). Das System ist außerdem von der elastischen Komponente dominiert  $G' > G''$ . Betrachtet man die Messung von  $G'$  und  $G''$  bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  (blaue Symbole), so zeigt sich, dass das Verhalten des Verlustmoduls  $G''$  durch eine Anpassung der Gleichung (2.1) (gestrichpunktete Linie) korrekt wiedergegeben wird. Der Verlauf des Speichermoduls  $G'$  ist im untersuchten Frequenzbereich nicht konstant (gestrichelte Linie), sondern  $G'$  fällt für  $\omega \rightarrow 0$  weiterhin leicht ab. Aufgrund dessen ist das System FGSEPS im gesamten Temperaturbereich nicht als Gel im Sinne der in Kapitel 2.1 angegebenen Charakterisierung zu bezeichnen. Vielmehr weist es viskoelastisches Verhalten mit einem wachsenden Grad an Vernetzung auf. Um das nach Gleichung (2.1) geforderte Verhalten für ein Gel überhaupt erreichen zu können, müsste FGSEPS auf Temperaturen deutlich unter  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt werden.

	$ G^* $ (kPa)	$ \eta^* $ (kPa s)
FGSEPS ( $T = 0^\circ\text{C}$ )	0,18	3,11
FGSEPS ( $T = 20^\circ\text{C}$ )	0,04	0,63
FGSEPS ( $T = 40^\circ\text{C}$ )	0,01	0,15
Elastomere	30	k.a.
Naturgummi	300	k.a.

Tabelle 3.1: Betrag des komplexen Schubmoduls und der komplexen Viskosität von FGSEPS, gemessen bei  $f = 0,01$  Hz, im Vergleich mit zwei Literaturwerten – beide bei Raumtemperatur (Mezger, 2000).

Wie bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit von FGSEPS schon angemerkt, handelt es sich um ein sehr weiches System. In Tabelle 3.1 sind zum Vergleich die extrahierten Schubmodule bei der minimalen Frequenz von  $0,01$  Hz von FGSEPS im Vergleich mit zwei elastischen Systemen eingetragen.

#### FGP123

In Abbildung 3.6 ist die Frequenzabhängigkeit von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  für FGP123 bei zwei Temperaturen aufgetragen. Betrachtet man

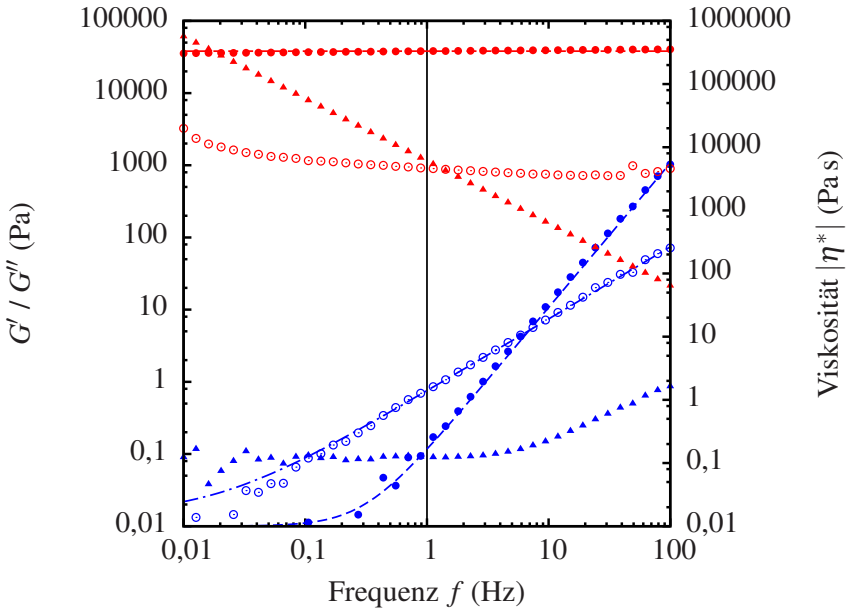


Abbildung 3.6: Messung des Speichermodul (Punkte) und Verlustmodul (Kreise) von FGP123 als Funktion der Frequenz, sowie der daraus berechneten Betrag der komplexen Viskosität (Dreiecke) bei zwei Temperaturen (6 °C blau und 20 °C rot). Die gestrichelten ( $G'$ ) und gestrichpunkteten Linien ( $G''$ ) stellen die Anpassungen der Gleichungen (2.2)(blau) und (2.1) (rot) an die Daten dar. Die vertikale Linie markiert die Frequenz, bei welcher die in Abbildung 3.4 dargestellte temperaturabhängige Messung durchgeführt wurde.

	$ G^* $ (kPa)	$ \eta^* $ (kPa s)
FGP123 ( $T = 20^\circ\text{C}$ )	36	567

Tabelle 3.2: Betrag des komplexen Schubmodul und der komplexen Viskosität von FGP123, gemessen bei einer Frequenz von 0,01 Hz.

zunächst die Messung bei  $6^\circ\text{C}$  (blaue Symbole) und die Anpassung der Gleichung (2.2) an die Daten, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung. FGP123 liegt bei dieser Temperatur im Solzustand vor. Das ist auch konsistent mit der temperaturabhängigen Messung aus Abbildung 3.4 und dem Phasendiagramm aus Abbildung 3.3. Da das Rheometer an der Auflösungsgrenze arbeitet, sind die Daten für kleine Frequenzen stark verrauscht. Die Messung bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  (rote Symbole) zeigt das für ein geliertes System typische Verhalten. Zum einen bildet sich im Speichermodul  $G'$  ein Plateau heraus, wie in Gleichung (2.1) als Forderung für ein Gel angegeben. Darüber hinaus ist  $G'' < G'$ , das elastische Verhalten dominiert. Auch der Verlauf von  $G''$ , mit einem lokalen Minimum bei steigender Frequenz, stimmt mit dem eines Gels überein (Barnes, 2000 und Mezger, 2011). Somit handelt es sich bei FGP123 – im Gegensatz zu FGSEPS – um ein Gel im Sinne der in Kapitel 2.1 angegebenen Charakterisierung.

In Tabelle 3.2 sind für die Messung bei  $20^\circ\text{C}$  die Beträge des komplexen Schubmoduls und der komplexen Viskosität bei einer minimalen Frequenz von 0,01 Hz eingetragen. Die Werte für  $0^\circ\text{C}$  sind nicht mit aufgeführt, da hier nur noch Rauschen an der Auflösungsgrenze des Rheometers gemessen wird. Ein Vergleich mit Tabelle 3.1 zeigt, dass der Wert von  $|G^*|$  in der gleichen Größenordnung wie der für Elastomere liegt.

## 4 Magnetisierung einfacher und komplexer Fluide

Die Magnetisierung der thermoreversiblen Systeme FGSEPS und FGP123 ist eine zentrale Eigenschaft dieser Klasse von Hybridmaterialien. Bei der Messung der Magnetisierung von Materialien hoher Suszeptibilität muss das Entmagnetisierungsfeld der Probe berücksichtigt werden. Nur so gelingt eine korrekte Bestimmung seines internen Magnetfeldes, welches wiederum für die Magnetisierung verantwortlich ist. Überdies ist das interne Magnetfeld nur im Falle von ellipsoidalen Proben homogen. Aus praktischen Gründen können für die magnetische Charakterisierung der untersuchten Ferrogele jedoch nur näherungsweise ellipsoidale Halter benutzt werden.

Um eine Aussage über die Güte der gewonnenen Messungen treffen zu können, werden im ersten Teil dieses Kapitels die eingesetzten Probenhalter mit solchen von sphärischer Geometrie verglichen. Dazu werden zuerst das Messsystem, die verschiedenen Probenhalter sowie die zur Abschätzung der Güte der Magnetisierungsmessungen verwendeten Proben vorgestellt. Daran anschließend folgen die Präsentation und die Diskussion der durchgeführten Experimente. Wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich bei Friedrich *et al.* (2012). Unter Beachtung der daraus gewonnenen Erkenntnisse werden im letzten Teil dieses Kapitels die in dieser Arbeit eingesetzten thermoreversiblen Systeme vorgestellt und magnetisch charakterisiert.

### 4.1 Schwingproben-Magnetometer

Eine weit verbreitete und vielseitige Methode magnetische Eigenschaften zu messen stellt ein so genanntes *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) dar. Es wurde von Foner (1956, 1959) entwickelt. VSMs lassen die zu untersuchende Probe zwischen einer Reihe von Induktionsspulen und senkrecht zu einem homogenen Magnetfeld vibrieren. Die aufgrund von magnetischer Induktion in den Spulen hervorgerufene Spannung liefert nach der Kalibrierung ein Maß für das magnetische Moment. Im Gegensatz zu anderen auf magnetischer Induktion beruhenden



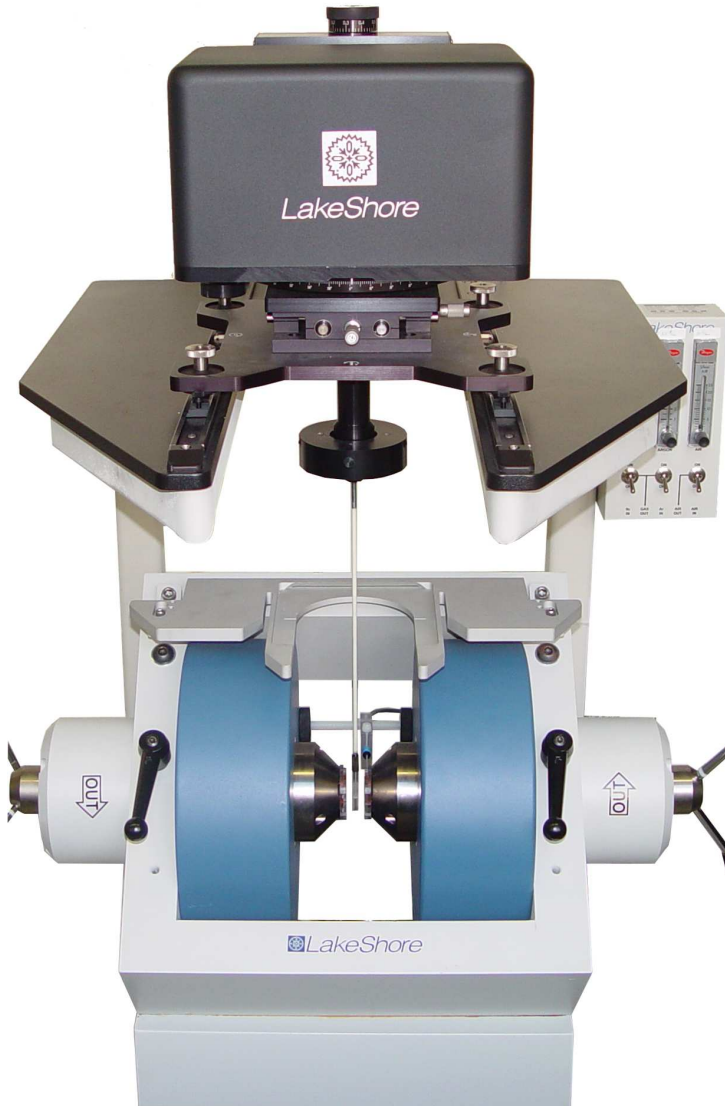


Abbildung 4.1: Das verwendete VSM Modell 7404 der Firma Lakeshore.

Magnetometern, wie zum Beispiel dem von Smith (1956) vorgestellten *Vibrating Coil Magnetometer* (VCM), gibt es zwei wichtige Unterschiede. Erstens wird tatsächlich nur die Probe vibriert und damit auch nur das Dipolfeld der Probe detektiert. Im Falle des VCM müsste, um dies zu erreichen, neben den Spulen der gesamte Aufbau mitbewegt werden. Zweitens verläuft das angelegte Feld senkrecht zur Probenachse. Da keine Bohrungen durch die felderzeugenden Magneten beziehungsweise Polschuhe nötig sind, ist die Konstruktion einfacher und das resultierende Magnetfeld homogener.

Im ursprünglich von Foner (1959) vorgeschlagenen Aufbau erfolgte die Messung des magnetischen Moments noch über Nullabgleich der induzierten Spannung mit einer zusätzlich eingebauten, bekannten Referenzprobe. Dadurch werden zwar weniger Anforderungen an das Magnetometer gestellt – insbesondere müssen weder Amplitude noch Frequenz der anregenden Schwingung zeitlich konstant sein. Allerdings muss für jeden Messpunkt ein unter Umständen zeitaufwändiger Abgleich zwischen dem Referenz- und dem Messsignal durchgeführt werden. In dem für die Messungen verwendeten, kommerziellen VSM der Firma Lakeshore (Lake Shore Cryotronics Inc., 2011) wird die in den vier Messspulen induzierte Spannung mit dem Lock-In Verfahren gemessen. Nach Kalibrierung mit einer Referenzprobe lässt sich das magnetische Moment einer Probe mit einer Genauigkeit von  $10^{-9}$  A m<sup>2</sup> bestimmen. Das setzt voraus, dass die Amplitude und die Frequenz der Anregung sowie die Phase zwischen Anregung und Messsignal nach der einmaligen Kalibrierung konstant bleiben. Die Nutzung von vier anstatt zwei Messspulen erlaubt zudem eine höhere Güte des Messsignals, wie zum Beispiel von Mallinson (1966) oder Zieba & Foner (1982) dargelegt wurde.

Für die Messungen kam das in der Abbildung 4.1 verwendete VSM 7404 der Firma Lakeshore zum Einsatz. Dieses ist zusätzlich in der Lage, das magnetische Moment temperaturabhängig zu messen, wobei das zugehörige Einbauteil nicht in der Abbildung gezeigt ist. Der bei den Messungen eingestellte Abstand zwischen den an den Polschuhen angebrachten Induktionsspulen beträgt 25 mm.

Der für diese Arbeit interessante Materialparameter ist die Magnetisierung als Funktion des internen Feldes  $M(H_i)$ . Jedoch lassen sich weder  $M$  noch  $H_i$  direkt messen. Die Magnetisierung  $\vec{M}$  wird aus dem gemessenen magnetischen Moment  $\vec{m}$  via

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (4.1)$$

berechnet, wobei  $V$  das Probenvolumen bezeichnet. Die nötige Bestimmung des Probenvolumens ist eine zweite Fehlerquelle. Die Messgenauigkeit des Proben-

volumens (circa 1  $\mu\text{l}$ ) entspricht nicht der hohen Genauigkeit des VSMs (die Auflösung beträgt  $10^{-9} \text{ A m}^2$ ). Eine ausführliche Diskussion der Volumina der Probenhalter erfolgt weiter unten. Zwischen dem internen Magnetfeld  $\vec{H}_i$  einer Probe und seiner Magnetisierung  $\vec{M}$  besteht im Allgemeinen ein komplizierter Zusammenhang. Jedoch lässt sich bei ellipsoidalen Proben das interne Magnetfeld  $\vec{H}_i$  über

$$\vec{H}_i = \vec{H} - \mathbf{D}\vec{M}(\vec{H}_i) \quad (4.2)$$

ermitteln. Wobei  $\vec{H}$  das externe Magnetfeld und  $\mathbf{D}$  der konstante Entmagnetisierungstensor sind. Für Proben, welche nur eine sehr kleine Suszeptibilität aufweisen (zum Beispiel Wasser), kann die Korrektur um  $\mathbf{D}$  vernachlässigt werden. Dies ist bei den untersuchten Ferrofluiden und Ferrogelen mit Suszeptibilitäten in der Größenordnung von  $\chi \approx 1$  jedoch nicht mehr möglich. Aus praktischen Gesichtspunkten heraus sind kugelförmige Proben besonders günstig, da der Tensor  $\mathbf{D}$  durch den Skalar  $\frac{1}{3}$  ersetzt werden kann.

### 4.2 Probenhalter

Die Messungen an den später gezeigten thermoreversiblen Systemen FGSEPS und FGP123 lassen sich aufgrund ihrer hohen Viskosität nur mit den kommerziell erhältlichen, nicht-ellipsoidalen Probenhaltern durchführen. Um eine Aussage über die Messgüte dieser Halter treffen zu können, werden sie mit solchen sphärischer Geometrie verglichen. Soweit bekannt, sind sphärische Probenhalter nicht kommerziell erhältlich, weswegen zwei solche – einer für Pulver und einer für Flüssigkeiten – von Friedrich *et al.* (2012) konstruiert und gebaut wurden. Auf diese Weise kann der Vergleich zwischen sphärischen und kommerziellen Probenhaltern für zwei unterschiedliche Klassen von Stoffen (Pulver und Fluide) durchgeführt werden.

#### 4.2.1 Pulverprobenhalter

Der kommerzielle Pulverprobenhalter (LP = Lakeshore Pulverprobenhalter) ist bei Lake Shore Cryotronics Inc. erhältlich (Artikelnummer 730931). Die Abbildung 4.2 zeigt den Halter sowie eine Skizze. Er wird aus dem Spezialkunststoff

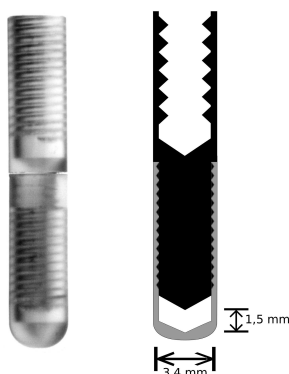


Abbildung 4.2: Bild und Skizze des kommerziellen Pulverprobenhalters von Lakeshore (LP).

Kel-F<sup>®1</sup> hergestellt. Kel-F ist beständig gegen die meisten Chemikalien, wodurch es nicht mit den Proben reagiert und leicht gereinigt werden kann. Aufgrund seiner thermischen Stabilität und einem Schmelzpunkt von 212 °C lässt es sich im gewünschten Arbeitsbereich von –10 °C bis 80 °C problemlos einsetzen.

Um ein genaues Maß des Probenkammervolumens zu bekommen, wird der Halter mit einer Flüssigkeit genau bekannter Dichte (analysereines Wasser bei Raumtemperatur) befüllt und gewogen. Leider lässt sich für diesen Halter hiermit nur eine grobe Abschätzung des Volumens anstellen. Das ist zum einen dem geringen Probenkammervolumen geschuldet, und zum anderen dem Umstand, dass das Wasser in den Gewindegängen nach oben steigt. Das gemessene Volumen beträgt  $V_{LP} = (15 \pm 5) \mu\text{L}$ . Da die Füllmenge bei Pulvern von der Packungsdichte abhängig ist, ergibt das Wiegen des Halters vor jeder einzelnen Messung nicht das Bruttovolumen. Deshalb wird das gemessene Volumen  $V_{LP}$  zur Berechnung der Magnetisierung herangezogen.

Wie in Abbildung 4.2 zu erkennen ist, hat die Probenkammer eine komplexe, rotationssymmetrische Form. Um das interne Magnetfeld nach Gleichung (4.2) berechnen zu können, ist der Entmagnetisierungstensor  $\mathbf{D}$  nötig. Aus diesem Grund wird die Form der Probenkammer durch ein oblates Rotationsellipsoid,

<sup>1</sup>Markenname der Firma 3M für PolyChlorTriFluorEthylen (PCTFE). Für die genauen Materialparameter sei auf die Materialdatenbank von Boedeker Company (2011b) verwiesen.

#### 4 Magnetisierung einfacher und komplexer Fluide

---

mit den beiden Halbachsen  $a = 1,7 \text{ mm}$  und  $b = 0,75 \text{ mm}$ , genähert. Damit lässt sich die relevante Komponente des Entmagnetisierungstensors, wie bei Osborne (1945) angegeben, über

$$D = \frac{1}{2 \left( \left( \frac{a}{b} \right)^2 - 1 \right)} \left[ \frac{\left( \frac{a}{b} \right)^2}{\sqrt{\left( \frac{a}{b} \right)^2 - 1}} \cdot \arcsin \left( \sqrt{1 - \left( \frac{b}{a} \right)^2} \right) - 1 \right]$$

zu  $D_{LP} \approx 0.22$  berechnen.

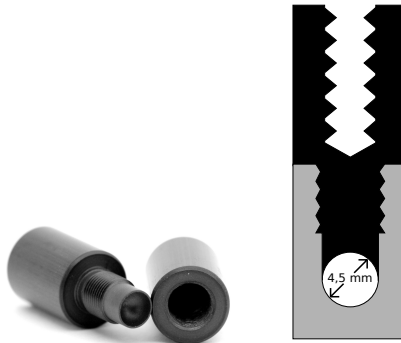


Abbildung 4.3: Bild und Skizze des selbst konstruierten Pulverprobenhalters (KP). Der durch die zwei Halbkugeln gebildete Hohlraum hat einen Durchmesser von 4,5 mm.

Der selbst gebaute Pulverprobenhalter (KP = **K**ugelförmiger **P**ulverprobenhalter) ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Der Halter wird aus Vespel<sup>®2</sup> hergestellt. Hierbei handelt es sich um einen Hochleistungskunststoff, welcher sich durch chemische Resistenz gegen eine Vielzahl von Lösungsmitteln, leichte Verarbeitbarkeit und extreme Härte auszeichnet. Gerade die letzten beiden Punkte sind wichtig, da die Kanten der gefrästen Halbkugeln zwangsweise hohen Belastungen ausgesetzt sind und nicht splintern dürfen. Des Weiteren ist Vespel dauerhaft im Temperaturbereich von  $-200 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $288 \text{ }^\circ\text{C}$  einsetzbar und überdies ausgasungsarm.

---

<sup>2</sup>Markenname der Firma DuPont für ein Polyimid (PI). Auch hier lassen sich die Materialparameter wieder in der Datenbank von Boedeker Company (2011c) einsehen.

Unter Berücksichtigung von Fertigungstoleranzen lässt sich das Volumen der Probenkammer zu  $V_{KP} = (47,7 \pm 1,3) \mu\text{L}$  berechnen. Eine unabhängige Messung mittels der Wasser-Wiege-Methode, die bei dem LP zum Einsatz kam, ist aufgrund der besonderen Geometrie nicht möglich. Analog zum LP wird hier das Volumen  $V_{KP}$  zur Berechnung der Magnetisierung verwendet.

#### 4.2.2 Flüssigprobenhalter

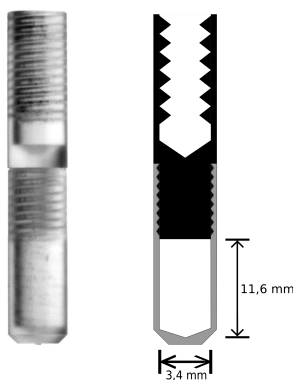


Abbildung 4.4: Bild und Skizze des kommerziellen Flüssigprobenhalters von Lakeshore (LF).

Der für die Messungen des Ferrogels genutzte Probenhalter (LF = Lakeshore Flüssigprobenhalter) ist bei Lake Shore Cryotronics Inc. erhältlich (Artikelnummer 730935). Die Abbildung 4.4 zeigt den Halter sowie eine Skizze. Er wird – wie der LP – aus dem Spezialkunststoff Kel-F hergestellt. Ein Vergleich mit Drake & Hatfield (1974) sowie DeFotis (1982) belegt, dass Kel-F seit mindestens 40 Jahren als Material und die spezielle Form des Probenhalters seit wenigstens 30 Jahren in Benutzung sind.

Auch hier wird das Volumen wieder mittels der Wasser-Wiege Methode bestimmt. Auf diese Weise ergibt sich ein Volumen von  $69 \mu\text{L}$ . Um störende Luftblasen innerhalb der Kammer zu vermeiden, ist es nötig, den Halter zu überfüllen. Dies führt zu einer zusätzlichen Menge an Flüssigkeit, die sich in den Gewingegängen befindet. Das effektive Volumen des Halters ergibt sich damit zu

#### 4 Magnetisierung einfacher und komplexer Fluide

---

$V_{LF} = (80,3 \pm 6,9) \mu\text{L}$ . Im Gegensatz zu den Pulverprobenhaltern lassen sich die Volumina der einzelnen Proben durch Wiegen messen und werden für die Berechnung der Magnetisierung herangezogen.

Wie in der Abbildung 4.4 zu erkennen, weicht die Geometrie der Probenkammer wieder von einem Rotationsellipsoid ab. Im Gegensatz zum LP wird der Hohlraum durch ein prolates Rotationsellipsoid, mit den beiden Halbachsen  $a = 1,7 \text{ mm}$  und  $b = 5,8 \text{ mm}$ , genähert. Nach Osborne (1945) lässt sich damit die relevante Komponente des Entmagnetisierungstensors über

$$D = \frac{\frac{b}{a}}{2 \left( \left( \frac{b}{a} \right)^2 - 1 \right)} \left[ \frac{b}{a} - \frac{1}{2 \sqrt{\left( \frac{b}{a} \right)^2 - 1}} \cdot \ln \left( \frac{\frac{b}{a} + \sqrt{\left( \frac{b}{a} \right)^2 - 1}}{\frac{b}{a} - \sqrt{\left( \frac{b}{a} \right)^2 - 1}} \right) \right]$$

berechnen. Es ergibt sich ein Entmagnetisierungsfaktor von  $D_{LF} \approx 0,45$ .

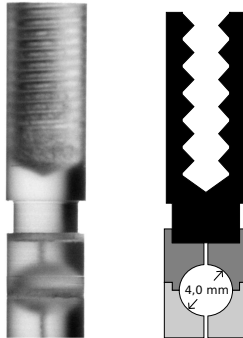


Abbildung 4.5: Bild und Skizze des selbst konstruierten Flüssigprobenhalters (KF). Der sphärische Hohlraum hat einen Durchmesser von 4,0 mm und wird durch Verkleben zweier Halbschalen (hellgrau und grau) erzeugt. Die Halterung (schwarz) kann nach dem Befüllen aufgesteckt werden.

Der selbst gebaute Flüssigprobenhalter (KF = **K**ugelförmiger **F**lüssigprobenhalter) ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Dieser wird aus Makrolon<sup>®3</sup> gefertigt. Die Wahl fiel aus zwei Gründen auf diesen Werkstoff. Einerseits lässt sich der kugel-

---

<sup>3</sup>Handelsname der Bayer AG für ein PolyCarbonat (PC). Die Materialparameter finden sich wieder in der Datenbank von Boedeker Company (2011a).

förmige Hohlraum durch das Verbinden zweier Halbschalen realisieren. Hierfür eignet sich Makrolon besonders gut, da es sich mit Hilfe von Dichlormethan rückstandsfrei verkleben lässt. Andererseits muss beim Befüllen darauf geachtet werden, dass sich keine Luftblasen mehr in der Probenkammer befinden. Makrolon ist transparent und erlaubt eine optische Kontrolle des Befüllvorgangs. Weil der Halter im Gegensatz zum LF nicht über ein Gewinde verfügt, ist diese Volumenunsicherheit ausgeschlossen. Der Hohlraum lässt sich über zwei dünne Kanäle mit einem Durchmesser von 0,5 mm und einer Länge von 1,5 mm befüllen. Anschließend werden beide Kanäle mit Tesafilm<sup>®</sup> verschlossen.

Das unter Berücksichtigung von Fertigungstoleranzen berechnete Volumen der Probenkammer plus der zwei Kanäle beträgt  $(34,1 \pm 1,0) \mu\text{L}$ . Eine Messung des Volumens über die Wasser-Wiege-Methode ergibt ein Probenvolumen von  $V_{\text{KF}} = (35,3 \pm 0,2) \mu\text{L}$  und stimmt innerhalb der Fehler mit dem berechneten Wert überein. Analog zum LF gehen die Volumina der einzelnen Proben in die Berechnung der Magnetisierung ein.

### 4.3 Verwendete Proben

Um die Probenhalter miteinander zu vergleichen, kommen drei verschiedene Substanzen – Magnetitpulver, Wasser und Ferrofluid – zum Einsatz.

Das Magnetitpulver ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ist bei der Firma Sigma-Aldrich Co. erhältlich. Es besteht aus sphärischen Nanopartikeln mit einem Durchmesser  $d < 50 \text{ nm}$  (Tacaks, 2007 und Peng & Sun, 2009).

Es wird analytisch reines Wasser, gewonnen mit einem Reinstwassersystem LaboStar<sup>™</sup> 7 TWF-DI der Firma Siemens, verwendet. Da seine Zusammensetzung sehr genau bekannt ist und es eine bekannte, sehr niedrige Suszeptibilität  $\chi_{\text{Wasser}} = -9,0238 \cdot 10^{-6}$  (Lide, 2009) hat, stellt Wasser eine ideale Referenzflüssigkeit dar.

Das Ferrofluid (APG512a von FerroTec Corp.) enthält Magnetit-Nanopartikel in einer Trägerflüssigkeit aus synthetischem Ester. Es besitzt eine hohe Anfangsuszeptibilität von  $\chi \approx 1$  und wird deswegen und aufgrund seiner Langzeitstabilität (Jahre, Gollwitzer *et al.*, 2009) als Prüfflüssigkeit gewählt. Auch basieren die beiden Ferrogele FGSEPS und FGP123 auf Ferrofluid. Aus diesem Grund eignet sich APG512a sehr gut, um die Unterschiede der Geometrien des LF und KF zu zeigen.



## 4.4 Vergleich der verschiedenen Probenhalter

In diesem Abschnitt werden die mit den vier Probenhaltern aufgenommenen Daten präsentiert. Bei der Aufnahme der Daten wird zunächst das externe Magnetfeld auf  $800 \text{ kA m}^{-1}$  eingestellt. Danach wird dieses erst stufenweise auf  $-800 \text{ kA m}^{-1}$  vermindert und anschließend wieder stufenweise auf  $800 \text{ kA m}^{-1}$  erhöht. Das externe Magnetfeld wird dabei mittels einer Hall-Sonde in einem Abstand von 9 mm zur Probe bestimmt (Lake Shore Cryotronics Inc., 2011). Bei jedem Schritt wird die parallel zum externen Feld  $\vec{H}$  liegende Komponente  $m_{\parallel}$  des magnetischen Moments  $\vec{m}$  gemessen.

### 4.4.1 Pulver

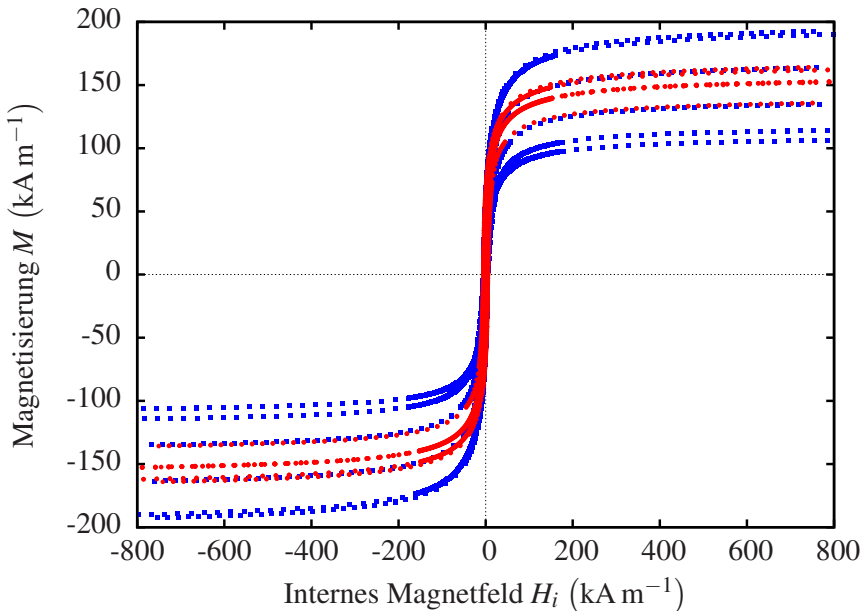


Abbildung 4.6: Vergleich der Messungen für Magnetitpulver. Aufgetragen ist die Magnetisierung als Funktion des internen Magnetfeldes, für den LP (blau) sowie den KP (rot).

Die Ergebnisse für Magnetitpulver sind in Abbildung 4.6 dargestellt, wobei die Magnetisierung als Funktion des internen Magnetfeldes aufgetragen wurde. Der Wert des internen Magnetfeldes  $H_i$  wird über

$$H_i = H - DM(H_i)$$

bestimmt. Wie oben beschrieben wird  $D = D_{LP}$  für den LP und  $D = \frac{1}{3}$  für den KP verwendet. Die Magnetisierung  $M(H_i)$  berechnet sich über

$$M = \frac{m_{||}}{V},$$

wobei  $V = V_{LP}$  für den LP beziehungsweise  $V = V_{KP}$  für den KP ist. Es zeigt sich, dass die Messungen mit dem LP im Vergleich zum KP deutlich mehr streuen. Allerdings ist auch zu erkennen, dass sich trotz der höheren Ungenauigkeit in der Magnetisierung im Falle des LP für beide Halter die selbe mittlere Magnetisierung ergibt. Die größere Streuung des LP wird vermutlich durch die kleinere Probenmenge sowie die große Unsicherheit beim Probenvolumen verursacht. Im Gegensatz zu Flüssigproben ist die Präparation bei Pulvern wesentlich komplizierter. Einerseits ist eine Überfüllung, analog zu Fluiden, nicht möglich, da überschüssiges Material nicht aus der Probenkammer gedrückt werden kann. Andererseits lässt sich eine Unterfüllung, welche sich bei Fluiden durch eine sichtbare Luftblase zeigen würde, nicht so leicht wahrnehmen. Betrachtet man beide Aspekte, so ist der KP dem LP eindeutig überlegen. Eine Unterfüllung lässt sich durch erneutes Öffnen des Halters erkennen – sichtbar als Defekt auf der aus dem Pulver gepressten sphärischen Oberfläche. Eine Überfüllung ist ausgeschlossen, da sich der KP dann nicht mehr vollständig zuschrauben lässt.

Um das hysteretische Verhalten von Magnetitpulver besser erfassen zu können, stellt Abbildung 4.7 eine Vergrößerung des Nulldurchgangs der Abbildung 4.6 dar. Bei der Messung mit der geringsten Sättigungsmagnetisierung ist die Hysterese nur sehr schwach ausgeprägt. Hier liegt der Verdacht einer Unterfüllung der Probenkammer nahe, wodurch sich das Pulver innerhalb der Probenkammer frei bewegen kann. Alle anderen Messungen zeigen eine deutliche Hysterese mit der erwarteten Eigenschaft, dass die Koerzitivität immer dieselbe ist. Dieses Verhalten spiegelt die Tatsache wider, dass im Falle von verschwindender Magnetisierung weder der Entmagnetisierungsfaktor noch das Probenvolumen eine Rolle spielen.

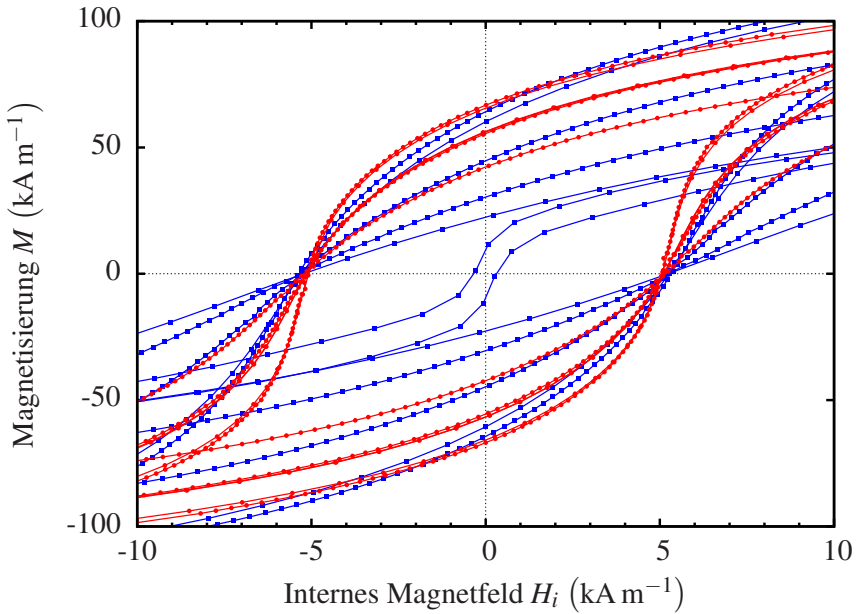


Abbildung 4.7: Vergrößerung des Nulldurchgangs aus Abbildung 4.6. Aufgetragen ist die Magnetisierung als Funktion des internen Magnetfeldes, für den LP (blau) sowie den KP (rot). Als optische Hilfe wurden die Datenpunkte mit Linien verbunden.

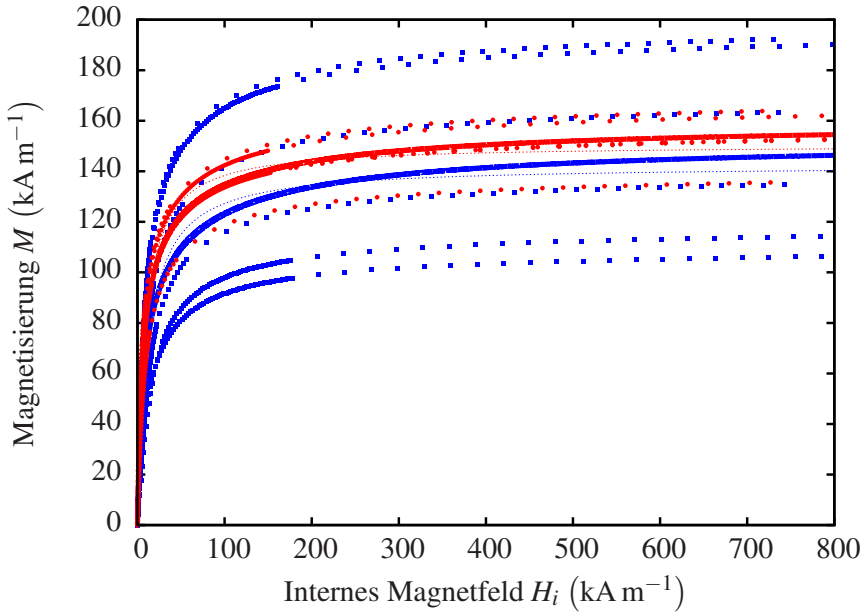


Abbildung 4.8: Magnetisierungskurven des Magnetpulvers. Aufgetragen ist die Magnetisierung pro Volumen als Funktion des internen Magnetfeldes, für den LP (blau) sowie für den KP (rot). Die durchgezogenen Linien markieren die mittels MMF2-Modell angepassten Funktionen.

Eine der einfachsten Möglichkeiten Magnetisierungskurven zu beschreiben stellt die Fröhlich-Kennelly Relation (Jiles, 1991) dar. Diese hat die Form

$$M(H) = H \left( \frac{1}{\chi_0} + \frac{H}{M_{\text{sat}}} \right).$$

Unter Vernachlässigung der Hysterese liefert eine Anpassung von Gleichung (4.4.1) an die Messdaten die mittlere initiale Suszeptibilität  $\chi_0$  und die Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat}}$ . Um die hier gewonnenen Ergebnisse mit den nachfolgend für die Flüssigprobenhalter gemachten vergleichen zu können, wird ein weiterer Ansatz gewählt. Die Magnetisierungskurven von Ferrofluiden lassen sich mit dem so genannten *second order modified mean-field model for dense ferrofluids* (MMF2) (Ivanov & Kuznetsova, 2001 und Ivanov *et al.*, 2007) nähern. Durch eine nichtlineare Anpassung dieses Modells ergeben sich die Sättigungsmagnetisierung und die initiale Suszeptibilität. Weil hysteretisches Verhalten von beiden Modellen nicht beschrieben wird, muss zuvor die mittlere Magnetisierung nach Gleichung (4.3) berechnet werden. Dabei beschreibt  $M$  den Mittelwert über vier, jeweils bei gleichem Magnetfeld aufgenommene, Datenpunkte. Dieser wird bestimmt über

$$M = \frac{M_{\text{up},H>0} + M_{\text{down},H>0} - M_{\text{up},H<0} - M_{\text{down},H<0}}{4}. \quad (4.3)$$

Die umgerechneten Daten sind in Abbildung 4.8 aufgetragen. Da hier keine hysteretischen Effekte mehr sichtbar sind, lässt sich die Anpassung mittels der Fröhlich-Kennelly Relation und des MMF2-Modells durchführen. Die angepassten Funktionen sind als gestrichelte (Fröhlich-Kennelly) und als durchgezogene Linien (MMF2) in die Abbildung mit eingezeichnet. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengetragen. Der Fehler für die Sättigungsmagnetisierung spiegelt die größte Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert wider. Der Fehler für die Anfangsuszeptibilität wird visuell über die Steigung im Nulldurchgang abgeschätzt. Der Fehler in der Sättigungsmagnetisierung als auch bei der initialen Suszeptibilität sind bei der Anpassung mit dem MMF2-Modell geringer. Die Ursache hierfür ist, dass das MMF2-Modell sowohl eine Größenverteilung der Partikel als auch die Wechselwirkung zwischen Einzelpartikeln berücksichtigt. Im Vergleich ist das MMF2-Modell der Fröhlich-Kennelly Relation überlegen.

	$M_{\text{sat}}$ (kA m <sup>-1</sup> )	$\chi_0$
LP <sub>FK</sub>	142 ± 50	12,003 ± 9
KP <sub>FK</sub>	151 ± 16	17,113 ± 3
LP <sub>MMF2</sub>	153 ± 43	17,760 ± 3
KP <sub>MMF2</sub>	159 ± 14	18,461 ± 1
Datenblatt	446	n.a.

Tabelle 4.1: Extrahierte Sättigungsmagnetisierungen und Anfangssuszeptibilitäten für Magnetpulver. Verwendet wurde die Fröhlich-Kennelly Relation (FK) und das MMF2 Modell.

Die mittlere Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat,exp}} = 156 \text{ kA m}^{-1}$  muss mit dem Literaturwert  $M_{\text{lit,exp}} = 446 \text{ kA m}^{-1}$  von Rosenzweig (1985) verglichen werden. Die Reduktion auf 35 % dieses Wertes ist teilweise auf die Packungsdichte von 42 % des Pulvers und teilweise auf Oberflächenoxidation der einzelnen Partikel zurückführbar.

Das Verhältnis der durch das MMF2-Modell angepassten Funktionen ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt, dass die mit dem LP bestimmte Sättigungsmagnetisierung im Vergleich zum KP um 5 % zu klein ist. Die Abweichung zwischen den beiden Probenhaltern nimmt bei kleinen Feldstärken zu, da hier der Einfluss des Entmagnetisierungsfaktors an Bedeutung gewinnt. Für die aufgetragenen Daten lässt sich die Abweichung durch die Verwendung eines empirischen Entmagnetisierungsfaktors  $D_{\text{LP,emp}} = 0,236$  teilweise korrigieren. Dieser Wert lässt sich unter der Bedingung, dass das Verhältnis der Anfangsuszeptibilität gleich dem Verhältnis der Sättigungsmagnetisierung sein muss, gewinnen. Mit einer Abweichung von über 10 % bei einer internen Feldstärke von  $10 \text{ kA m}^{-1}$  ist diese Korrektur dennoch unbefriedigend. Dies liegt darin begründet, dass sich die Probenkammer des LP nicht sehr gut durch ein Rotationsellipsoid nähern lässt.

#### 4.4.2 Wasser

Bei flüssigen Proben wird, wie oben beschrieben, jeweils das über Wiegen bestimmte Volumen der einzelnen Proben zur Berechnung der Magnetisierung herangezogen. Das magnetische Moment der Probe wird mit hoher Genauigkeit mit dem VSM gemessen. Damit besteht die Bestimmung der Magnetisierung aus

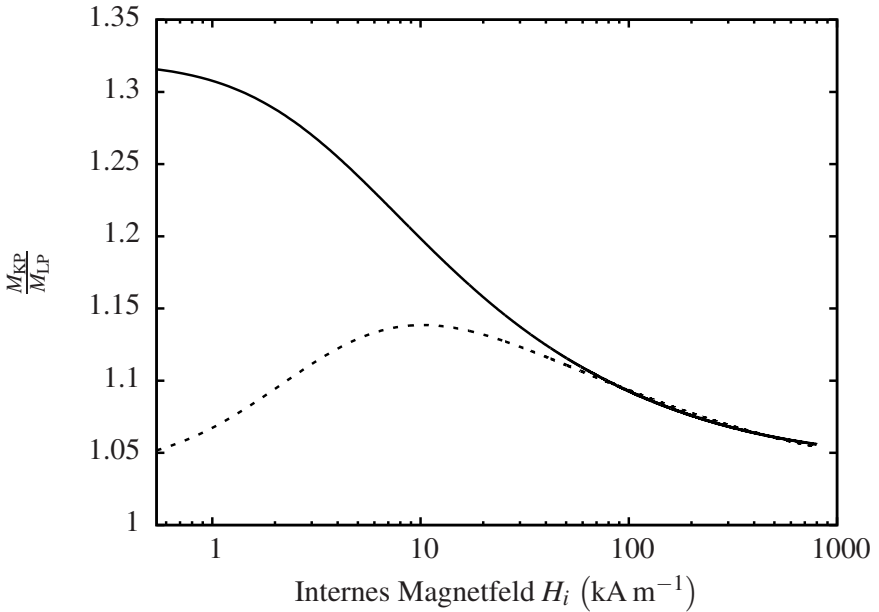


Abbildung 4.9: Das Verhältnis der, mit beiden Haltern (LP, KP) gemessenen, Magnetisierungen von Magnetitpulver. Die durchgezogene Linie basiert auf dem Entmagnetisierungsfaktor  $D_{LP}$ . Die gestrichelte Linie wurde durch Verwendung eines empirischen Entmagnetisierungsfaktors  $D_{LP,emp}$  gewonnen.

zwei unabhängigen Messungen und man erhält die Volumenmagnetisierung, wie in Gleichung (4.1) angegeben. Um im Falle der Flüssigprobenhalter diese zweistufige Messung zu überprüfen, wird Wasser als Referenzflüssigkeit mit einer sehr gut bekannten, konstanten Suszeptibilität, benutzt. Darüber hinaus lässt sich aufgrund seiner sehr kleinen Suszeptibilität das Entmagnetisierungsfeld vernachlässigen. Aufgrund dessen kann erwartet werden, dass beide Probenhalter, LF und KF, die selben Resultate liefern. Jegliche Abweichung muss den unterschiedlichen Volumina und der unterschiedlichen räumlichen Verteilung der Flüssigkeit zugeschrieben werden.

Die Ergebnisse für Wasser sind in Abbildung 4.10 gezeigt, wobei die Magnetisierung als Funktion des internen Magnetfeldes aufgetragen wurde. Der Wert des internen Magnetfeldes  $H_i$  wird analog zur Pulvermessung über die Gleichung

$$H_i = H - DM(H_i)$$

bestimmt, wobei  $D = D_{LF}$  für den LF und  $D = \frac{1}{3}$  für den KF verwendet werden. Die Magnetisierung  $M(H_i)$  ergibt sich aus

$$M = \frac{m_{\parallel} - m_{\parallel,0}}{V}.$$

Die magnetischen Momente des leeren  $m_{\parallel,0}$  und des befüllten Halters  $m_{\parallel}$  sind von der gleichen Größenordnung. Deswegen wurde bei der Berechnung um das Signal des leeren Halters korrigiert.

Die so gewonnenen Daten sind in Abbildung 4.10 - für den LF (blau) und für den KF (rot) - eingezeichnet. Um die Unterschiede beider Messungen zu verdeutlichen, werden diese Daten in Abbildung 4.11 neu aufgetragen. Hier ist die Suszeptibilität  $\chi = M/H_i$  als Funktion des internen Magnetfeldes  $H_i$  zu sehen. Dabei beschreibt  $M$  den nach Gleichung (4.3) berechneten Mittelwert von  $M$  - analog zum Vorgehen bei den Magnetitpulver-Messungen. Wie zu erkennen ist, streuen die Messungen mit dem LF weniger. Das ist teilweise dem deutlich größeren Probenvolumen des LF, teilweise dem kleineren magnetischen Moment des leeren Probenhalters geschuldet. Wichtiger jedoch ist, dass die Mittelwerte der Suszeptibilitäten beider Halter, markiert durch die Blaue (LF) und rote (KF) Gerade, deutlich voneinander abweichen. Die Mittelwerte sind in Tabelle 4.2 zusammengetragen. Die angegebenen Fehler spiegeln die größte Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert wider. Einerseits zeigt sich, dass, obwohl die Streuung bei den Messungen mit dem KF größer ist, ihr Mittelwert  $\chi_{KF}$  den Li-



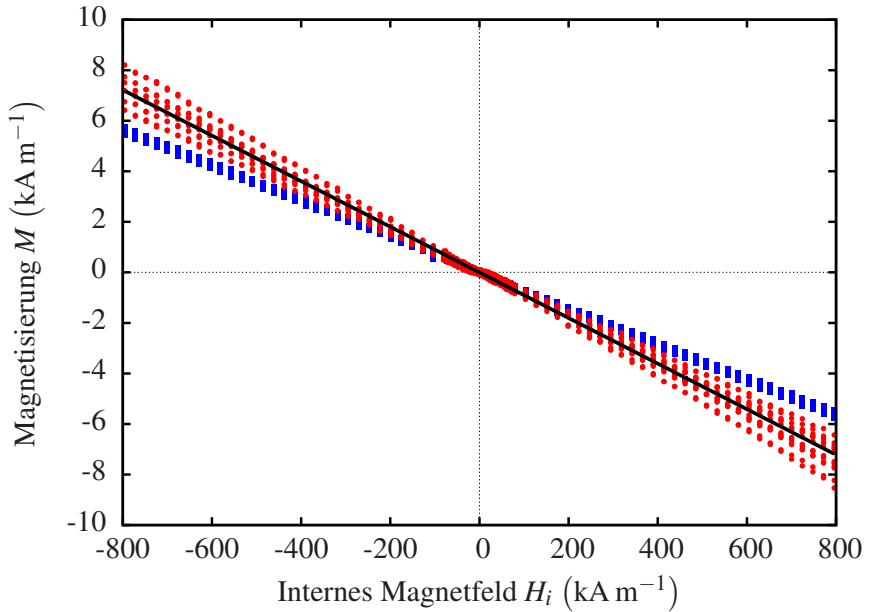


Abbildung 4.10: Vergleich der gemessenen Magnetisierungskurven von reinem Wasser. Aufgetragen ist die Magnetisierung als Funktion des internen Magnetfeldes, für den LF (blau) sowie für den KF (rot). Die durchgezogene schwarze Linie markiert den Literaturwert (Lide, 2009).

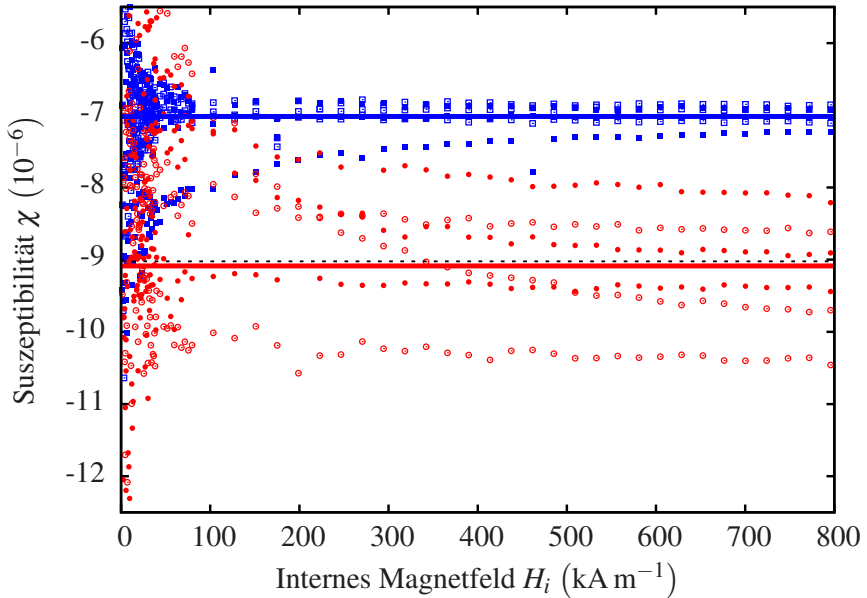


Abbildung 4.11: Vergleich der gemessenen Suszeptibilitäten von reinem Wasser. Aufgetragen ist die Suszeptibilität pro Volumen als Funktion des internen Magnetfeldes, für den LF (blau) sowie für den KF (rot). Die durchgezogene blaue und rote Linie geben jeweils den zugehörigen Mittelwert an. Die gestrichelte schwarze Linie markiert den Literaturwert (Lide, 2009).

teraturwert  $\chi_{\text{Wasser}}$  sehr gut reproduziert. Andererseits wird im Vergleich von  $\chi_{\text{LF}}$  und  $\chi_{\text{Wasser}}$  eine systematische Abweichung von 29 % deutlich. Das liegt vermutlich an der Gütefunktion des Messsystems des VSMs, wie in der Dokumentation des Messgeräts (Lake Shore Cryotronics Inc., 2011) angegeben. Für Proben, die größer sind als die Referenzprobe (Nickelkugel mit 2 mm Durchmesser von Lakeshore) nimmt dieser Effekt zu. Um ihn zu quantifizieren, wird ein Korrekturfaktor

$$Q_{\text{Halter}} = \frac{\chi_{\text{Wasser}}}{\chi_{\text{Halter}}} \quad (4.4)$$

eingeführt. Mit Hilfe von Tabelle 4.2 erhält man für den Halter von Lake Shore  $Q_{\text{LF}} = 1,29 \pm 0,10$  und für den selbstgebauten  $Q_{\text{KF}} = 0,99 \pm 0,03$ . Da  $Q_{\text{KF}}$  nicht kleiner als Eins sein kann, wird es durch  $Q_{\text{KF}} = 1$  ersetzt. Die Abweichung von Eins liegt vermutlich in der Auflösung des hier angewendeten Messverfahrens begründet.

$\chi_{\text{LF}}$	$(-7,017 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
$\chi_{\text{KF}}$	$(-9,086 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
$\chi_{\text{Wasser}}$	$-9,0238 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.2: Die aus den Wassermessungen gewonnenen Suszeptibilitäten sowie ein Literaturwert (Lide, 2009).

### 4.4.3 Ferrofluid

Nachdem die beiden Flüssigprobenhalter mit Wasser charakterisiert wurden, wird mit Hilfe des Ferrofluids der Einfluss des Entmagnetisierungsfaktors überprüft. In Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse für das Ferrofluid dargestellt. Der Graph zeigt die Magnetisierung als Funktion des internen Magnetfeldes, für den LF (blau) sowie für den KF (rot). Es wurde bis auf einen Unterschied die gleiche Datenauswertung wie bei Wasser verwendet. Da das magnetische Moment des Ferrofluids um drei Größenordnungen größer ist als das des leeren Probenhalters, kann auf die Subtraktion einer Leermessung verzichtet werden. Die Magnetisierung wird deshalb über  $M = \frac{m_{\parallel}}{V} \cdot Q_{\text{Halter}}$  berechnet.

Wie zu erwarten war, zeigen die Messungen mit beiden Probenhaltern eine hohe Magnetisierung, die in Abwesenheit des externen Feldes verschwindet. Zwar besitzen die Einzelpartikel ferromagnetische Ordnung, aber in Abwesenheit eines

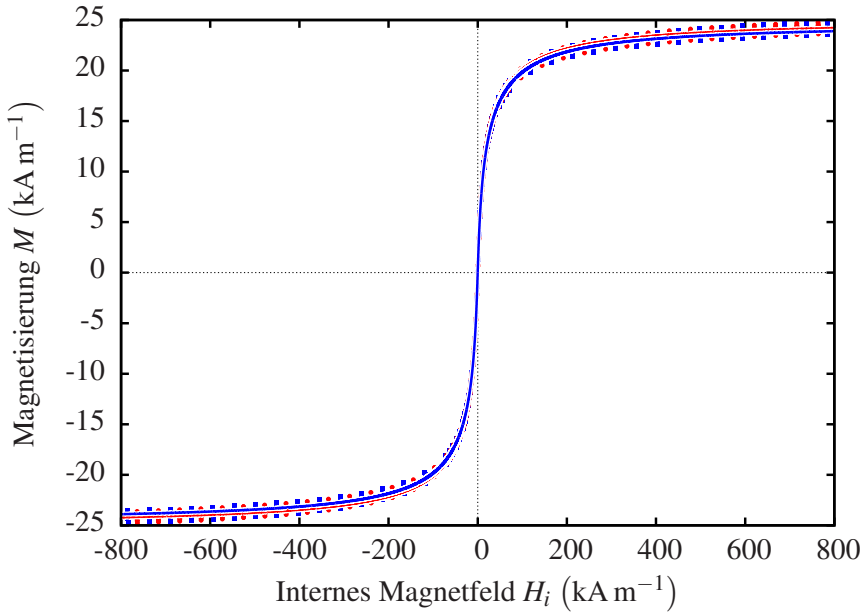


Abbildung 4.12: Vergleich der gemessenen Magnetisierungskurven des Ferrofluids. Aufgetragen ist die Magnetisierung pro Volumen als Funktion des internen Magnetfeldes, für den LF (blau) sowie für den KF (rot). Um die Lesbarkeit zu erhöhen, ist nur jeder zweite Datenpunkt gezeigt. Die durchgezogenen Linien markieren die mittels MMF2-Modell angepassten Funktionen.

#### 4 Magnetisierung einfacher und komplexer Fluide

---

	$M_{\text{sat}}$ (kA m <sup>-1</sup> )	$\chi_0$
LF	24,74 ± 0,50	1,404 ± 0,060
KF	25,05 ± 0,40	1,393 ± 0,060
Datenblatt	26,0 ± 2,6	n.a.

Tabelle 4.3: Extrahierte Sättigungsmagnetisierungen und Anfangssuszeptibilitäten für das Ferrofluid.

externen Magnetfeldes ist das über alle Partikel gemittelte magnetische Moment aufgrund von thermischen Fluktuationen Null. Nach Rosensweig (1985) spricht man hierbei von superparamagnetischem Verhalten. Es ergibt sich, dass die Streuung bei beiden Haltern von der gleichen Größenordnung ist, obwohl der KF ein kleineres Probenvolumen hat. Die in Abbildung 4.12 gezeigten Daten werden mit Hilfe des MMF2-Modells beschrieben. Dieses wurde, wie der Name *second order modified mean-field model for dense ferrofluids* andeutet, speziell für die Beschreibung von Ferrofluiden entwickelt. Die extrahierten Werte für die Sättigungsmagnetisierung sowie für die Anfangssuszeptibilität sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Der Fehler für die Sättigungsmagnetisierung spiegelt die größte Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert wieder. Der Fehler für die Anfangssuszeptibilität wird visuell über die Steigung im Nulldurchgang abgeschätzt. Unter Berücksichtigung der Fehler zeigt ein Vergleich der vom Hersteller angegebenen Sättigungsmagnetisierung eine gute Übereinstimmung mit dem mittels KF bestimmten Wert.

Um die Unterschiede zwischen den beiden Magnetisierungskurven deutlicher hervorzuheben, wurde das Verhältnis der mit dem MMF2-Modell angepassten Funktionen in Abbildung 4.13 aufgetragen. Die durchgezogene Linie weist darauf hin, dass die mit dem LF gemessene Sättigungsmagnetisierung im Vergleich zu dem KF um 1 % zu klein ist. Bei kleinen Magnetfeldern wird die Abweichung zwischen den beiden Probenhaltern deutlich stärker. Die Anfangssuszeptibilitäten weichen um 1 % in die andere Richtung ab. Dieses Verhalten ist dem Entmagnetisierungsfaktor zuzuschreiben, da dessen Einfluss für kleine Felder an Gewicht zunimmt. Daraus lässt sich schließen, dass die Messungen mit dem KF solchen mit dem LF klar überlegen sind, da Letzterer keinen wohl definierten Entmagnetisierungsfaktor besitzt. Die Messungen der später gezeigten Systeme FGSEPS und FGP123 müssen aufgrund ihrer hohen Viskosität jedoch mit dem LF durchgeführt werden. Deshalb ist es sinnvoll einen Korrekturfaktor zu bestimmen. Unter der Bedingung, dass das Verhältnis der Anfangssuszeptibilitäten gleich dem

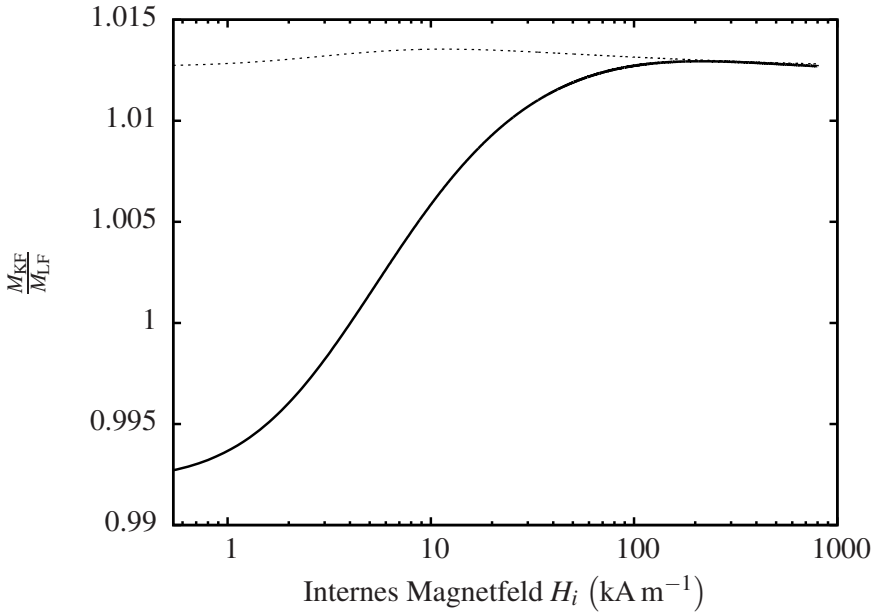


Abbildung 4.13: Das Verhältnis der mittels beider Halter (LF, KF) gemessenen Magnetisierungen von APG512a. Die durchgezogene Linie basiert auf dem Entmagnetisierungsfaktor  $D_{LF}$ . Die gestrichelte Linie wurde mit Hilfe eines empirischen Entmagnetisierungsfaktors  $D_{LF,emp}$  gewonnen.

der Sättigungsmagnetisierungen sein soll, lässt sich ein empirischer Entmagnetisierungsfaktor  $D_{\text{LF,emp}} = 0,438$  für den LF finden. Es bleibt anzumerken, dass dieses in der Abbildung 4.13 als gestrichelte Linie gezeigte, korrigierte Verhältnis immer noch eine Funktion des Magnetfeldes ist. Der Grund dafür ist, dass nur für Rotationsellipsoide konstante Entmagnetisierungsfaktoren existieren.

### 4.5 Magnetische Charakterisierung der verwendeten Ferrogele

Im folgenden Absatz werden die magnetischen Eigenschaften der beiden in dieser Arbeit verwendeten Systeme, FGSEPS und FGP123, charakterisiert. Ihre chemische Darstellung wurde in Kapitel 2.2 beschrieben, die rheologische Charakterisierung in Kapitel 3.2 besprochen. Aufgrund der im Vergleich zu Ferrofluid hohen Viskosität von FGSEPS und FGP123 bei Raumtemperatur ist eine Verwendung des sphärischen KF-Halters nicht möglich. Deshalb muss für die nachfolgenden Messungen der LF-Halter benutzt werden.

#### 4.5.1 FGSEPS

In Abbildung 4.14 ist die bei Raumtemperatur gemessene Magnetisierungskurve von FGSEPS dargestellt. Die Datenauswertung ist dieselbe wie für die Messung des Ferrofluids. Als Entmagnetisierungsfaktor wird  $D = D_{\text{LF,emp}}$  verwendet. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, verhält sich FGSEPS superparamagnetische. Über die Anpassung des MMF2-Modells von Ivanov & Kuznetsova (2001) lassen sich die Sättigungsmagnetisierung, die Anfangssuszeptibilität sowie die Volumenkonzentration der Magnetitpartikel extrahieren. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen für das Ferrofluid in Tabelle 4.4 eingetragen. Die Fehlerangaben werden, basierend auf den Messungen des Ferrofluids, abgeschätzt. Die Sättigungsmagnetisierung und die Anfangssuszeptibilität sind von gleicher Größenordnung wie bei dem Ferrofluid. Das erklärt sich durch die gleiche Volumenkonzentration  $c_{\text{vol}}$  der Magnetitpartikel. Wie in Kapitel 2.2 dargelegt ist, ergibt sich rechnerisch eine Volumenkonzentration von 6,4 %. Da bei der Bestimmung mittels des MMF2-Modells nur der magnetische Teil der Partikel – ohne die oxidierte Hülle – eingeht, ist diese Volumenkonzentration mit  $c_{\text{vol}} = 5,8\%$  geringer.

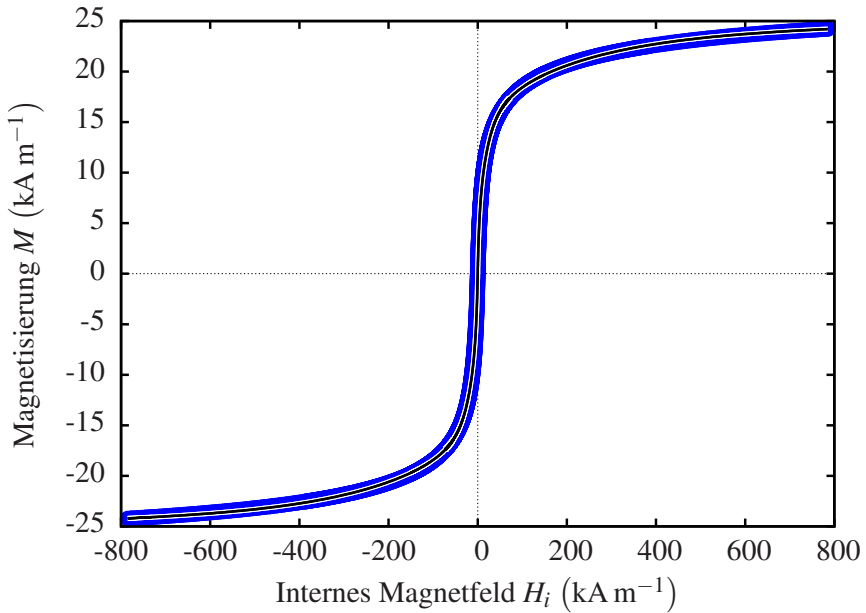


Abbildung 4.14: Magnetisierungskurve des thermoreversiblen FGSEPS gemessen bei Raumtemperatur mit dem LF (blau). Die schwarze Linie markiert die mittels MMF2-Modell angepasste Funktion.

	$M_{\text{sat}}$ ( $\text{kA m}^{-1}$ )	$\chi_0$	$c_{\text{vol}}$ vol%
FGSEPS	$26,00 \pm 0,40$	$2,120 \pm 0,060$	5,8
APG512a	$25,05 \pm 0,40$	$1,393 \pm 0,060$	5,6

Tabelle 4.4: Extrahierte und um den empirischen Entmagnetisierungsfaktor  $D_{\text{LF,emp}}$  korrigierte Sättigungsmagnetisierung, Anfangsuszeptibilität und Volumenkonzentration der Magnetitpartikel für das Ferrogel FGSEPS und das Ferrofluid im Vergleich.



### 4.5.2 FGP123

Um einen möglichen Einfluss der in Kapitel 2.2 besprochenen Mesophasen von P123 auf die magnetischen Eigenschaften von FGP123 zu untersuchen, wurden die Magnetisierungskurven als Funktion der Temperatur gemessen.

Das Messprotokoll wird im Vergleich zu Kapitel 4.4 um die Kontrolle der Temperatur erweitert und sieht wie folgt aus: Zunächst wird die gewünschte Mess-temperatur eingestellt und dem System 60 min Zeit gegeben auf den Sollwert zu relaxieren. Anschließend wird das externe Magnetfeld auf  $800 \text{ kA m}^{-1}$  eingestellt und in Folge erst stufenweise auf  $-800 \text{ kA m}^{-1}$  vermindert und danach wieder stufenweise auf  $800 \text{ kA m}^{-1}$  erhöht. Das externe Magnetfeld wird dabei mittels einer Hall-Sonde in einem Abstand von 9 mm zur Probe bestimmt (Lake Shore Cryotronics Inc., 2011). Bei jedem Schritt wird die parallel zum externen Feld  $\vec{H}$  liegende Komponente  $m_{\parallel}$  des magnetischen Moments gemessen. Die weitere Datenaufnahme und Auswertung verläuft analog zu den Messungen des Ferrofluids ab.

Abbildung 4.15 zeigt die Magnetisierungskurven von FGP123 sowie die des zu Grunde liegenden Kobaltferrit-Ferrofluids. Es ist die Magnetisierung als Funktion des internen Magnetfeldes aufgetragen. Die Reduzierung der Sättigungsmagnetisierung des Hydroferrogels (blau, grün, rot) gegenüber dem Ferrofluid (schwarz) ist auf die notwendige Verdünnung bei der Kombination mit einem Gelator zurückzuführen.

Eine Besonderheit des Kobaltferrit-Hydrogels ist sein hysteretisches Verhalten. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 4.16 eine Vergrößerung des Nulldurchgangs der Abbildung 4.15 dargestellt. Wie sich erkennen lässt, ist zwar das Ferrofluid (schwarz) superparamagnetisch, das daraus synthetisierte Ferrogel FGP123 (blau, grün, rot) zeigt jedoch eine deutliche Hysterese. Remanenz  $H_r$  und Koerzitivität  $H_c$  werden über eine lineare Regression der Datenpunkte im Nulldurchgang abgeschätzt. Mit dem selben Verfahren, das beim Magnetitpulver angewendet wurde, lässt sich auch hier wieder das MMF2-Modell an die Daten anpassen. Dazu wird wieder die mittlere Magnetisierung nach Gleichung (4.3) berechnet. Das gewonnene Ergebnis ist in Abbildung 4.17 dargestellt (die durchgezogenen Linien markieren die mittels MMF2-Modell angepassten Funktionen). Die extrahierten Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst und die angegebenen Fehler werden wie bei Tabelle 4.4 abgeschätzt. Innerhalb der Fehler ist kein Unterschied zwischen den beiden Mesophasen – Kubische (CG) bei  $20^\circ\text{C}$  und Hexagonale

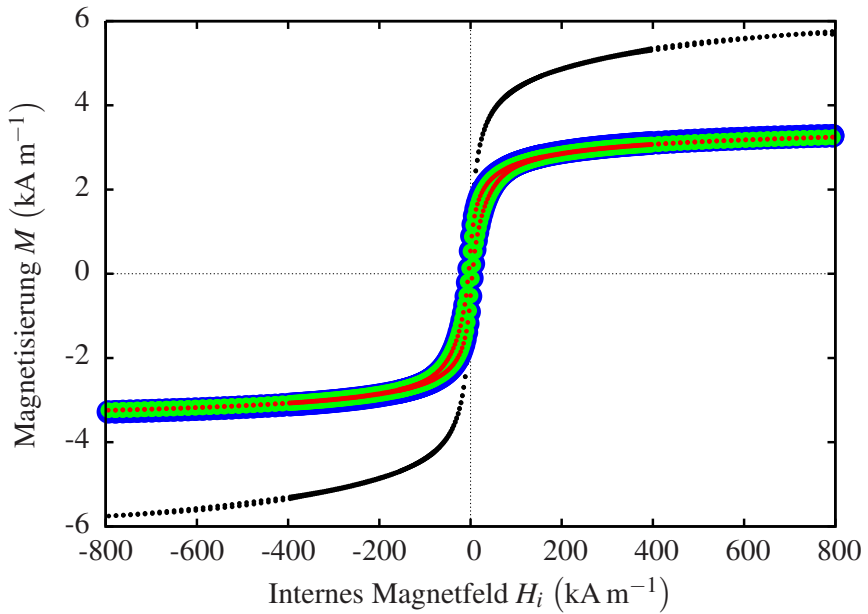


Abbildung 4.15: Magnetisierungskurven des Kobaltferrit-Ferrofluids (schwarz) sowie des darauf basierenden Ferrogels FGP123, bei den Temperaturen 10 °C (blau), 20 °C (grün) und 40 °C (rot).

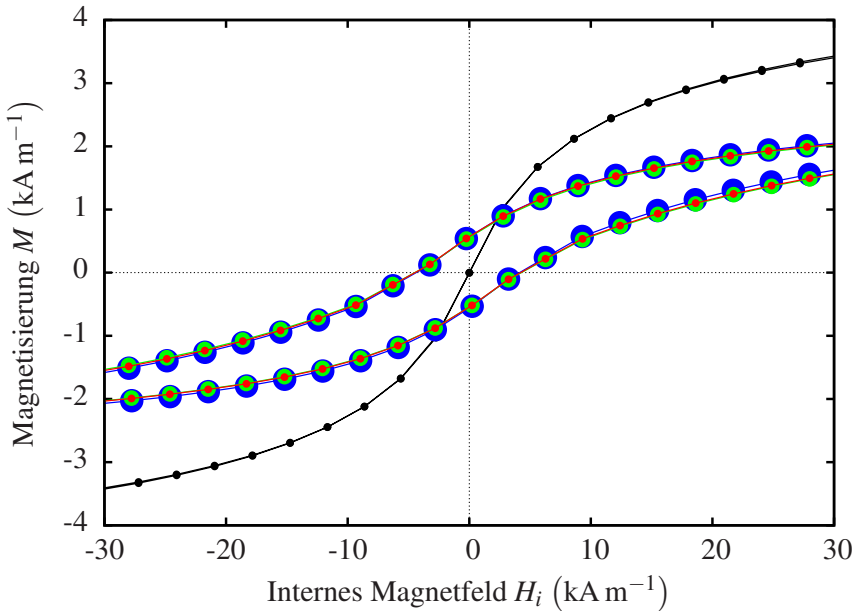


Abbildung 4.16: Vergrößerung des Nulldurchgangs aus Abbildung 4.15. Aufgetragen ist die Magnetisierung als Funktion des internen Magnetfeldes, für das Ferrofluid (schwarz) sowie für das darauf basierende Ferrogel FGP123 bei den Temperaturen 10 °C (blau), 20 °C (grün) und 40 °C (rot). Als optische Hilfe wurden die Datenpunkte mit Linien verbunden.

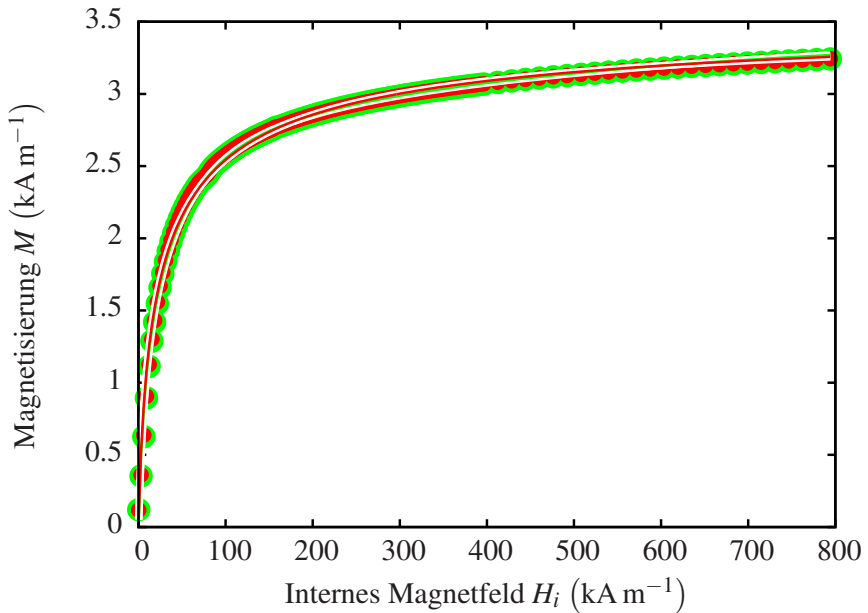


Abbildung 4.17: Magnetisierungskurven des Kobaltferrit-Hydroferrogels. Aufgetragen ist die Magnetisierung pro Volumen als Funktion des internen Magnetfeldes bei den beiden Temperaturen  $20\text{ }^\circ\text{C}$  (grün) und  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (rot). Die durchgezogenen Linien markieren die Mittels MMF2-Modell angepassten Funktionen.

#### 4 Magnetisierung einfacher und komplexer Fluide

(TG) bei 40 °C (Vergleiche Abbildung 3.3) – zu erkennen. Ein Einfluss der Meso-phasen von P123 auf die Magnetisierung von FGP123 lässt sich im untersuchten Temperaturbereich nicht bestätigen.

	$M_{\text{sat}}$ (kA m <sup>-1</sup> )	$\chi_0$	$c_{\text{vol}}$ %	$H_c$ (kA m <sup>-1</sup> )	$H_r$ (kA m <sup>-1</sup> )
20 °C	3,57 ± 0,14	0,21 ± 0,02	0,83	4,0 ± 0,5	0,4 ± 0,1
40 °C	3,53 ± 0,14	0,23 ± 0,02	0,82	4,0 ± 0,5	0,5 ± 0,1

Tabelle 4.5: Extrahierte sowie um den empirischen Entmagnetisierungsfaktor  $D_{\text{LF,emp}}$  korrigierte magnetische Kenngrößen von FGP123.

Es bleibt zu klären, wie das hysteretische Verhalten von FGP123 zustande kommt. Zwar wurde solch ein Verhalten von Monz *et al.* (2008) bei chemisch vernetzten, harten Ferrogelen und von Bender *et al.* (2011) für gelatinebasierte, weiche Ferrogele mit Nickel-Stäbchen schon beobachtet, für thermoreversible Ferrogele und sphärische Partikel aber ist dies neu. Das magnetische Moment eines Partikels relaxiert entweder brownisch (Brown, 1963) oder néelsch (Néel, 1955), je nachdem welche Relaxationszeit die kürzere ist. Die Brownsche Relaxation hängt vom hydrodynamischen Volumen  $V_{\text{hydro}}$  sowie der dynamischen Viskosität des umgebenden Fluids  $\eta$  ab. Es ergibt sich eine charakteristische Zeit von

$$\tau_B = \frac{3\eta V_{\text{hydro}}}{k_B T}.$$

Wie in Tabelle 3.2 aus Kapitel 3.2.2 angegeben ist, hat FGP123 bei einer Temperatur  $T = 293$  K eine komplexe Viskosität von  $|\eta^*| = 567$  kPa s, bei der minimal messbaren Frequenz von 0,01 Hz. Die Teilchengröße der Kobaltferrit-Partikel beträgt  $\bar{d}_{\text{Kobaltferrit}} = (12,0 \pm 3,0)$  nm (siehe Kapitel 2.2.2) und wird als Näherung des hydrodynamischen Radius herangezogen. Damit ergibt sich eine Brownsche Relaxationszeit

$$\tau_{B,\text{Kobaltferrit}} = (380 \pm 290) \text{ s}.$$

Die Messzeit liegt im Bereich von Sekunden, was bedeutet, dass die Kobaltferrit-Partikel nicht brownisch relaxieren können und somit faktisch fest an die Gel-Matrix gekoppelt sind. Die néelsche Relaxationszeit ist gegeben über

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}},$$

mit der typischen Zeitkonstante  $\tau_0$ , der Anisotropie  $K$ , dem Partikelvolumen  $V$  sowie der thermischen Energie nach Boltzmann  $k_B T$ . Laut Bean (1955) ist  $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9}$  s. Eine Angabe für die Anisotropie  $K$  findet sich bei Fortin *et al.* (2008). Sie beträgt für Magnetit  $K_{\text{Magnetit}} = 1,6 \cdot 10^4 \text{ J m}^{-3}$  und für Kobaltferrit  $K_{\text{Kobaltferrit}} = 1,23 \cdot 10^5 \text{ J m}^{-3}$ . Bei einer Temperatur  $T = 293 \text{ K}$  und für die Teilchengrößen  $\bar{d}_{\text{Magnetit}} = (8,0 \pm 1,5) \text{ nm}$  und  $\bar{d}_{\text{Kobaltferrit}} = (12,0 \pm 3,0) \text{ nm}$  ergeben sich als Néelsche Relaxationszeiten

$$\begin{aligned}\tau_{\text{N,Magnetit}} &= (2,9 \pm 1,7) \cdot 10^{-9} \text{ s} \\ \tau_{\text{N,Kobaltferrit}} &= (9 \pm 200) \cdot 10^2 \text{ s}.\end{aligned}$$

Der Fehler für die Kobaltferritpartikel ist aufgrund des Verhaltens der Exponentialfunktion so hoch. Die Néelsche Relaxationszeit ist bei den verwendeten Kobaltferrit-Partikeln unter Berücksichtigung der Fehler noch deutlich länger als die Brownsche. In Kombination wurde für den Zeitraum der Messung für das Hydroferrogel FGP123 somit eine Blockierung der Relaxation erreicht. Im Gegensatz dazu ist bei dem verwendeten thermoreversiblen FGSEPS eine Relaxation des magnetischen Moments möglich. Deswegen zeigt die in Abbildung 4.14 dargestellte Magnetisierungskurve auch superparamagnetisches Verhalten. Eine Überprüfung dieser Theorie ist leicht möglich. Es würde genügen die Partikelgröße der Kobaltferrit-Teilchen auf  $d = 10 \text{ nm}$  zu reduzieren. Dies hätte eine drastische Änderung der Relaxationszeit auf  $\tau_{\text{N,Kobaltferrit}} \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}$  zur Folge. Eine Relaxation nach Néel wäre möglich und es ist zu erwarten, dass die beobachtete Hysterese verschwindet oder zumindest kleiner wird. Auch wäre es praktikabel, die Mittelungszeit des VSMs weiter zu erhöhen. Dadurch würde den Teilchen mehr Zeit gegeben, brownisch zu relaxieren. Die Hysterese müsste kleiner werden und bei weiterer Erhöhung der Mittelungszeit ganz verschwinden.



## 5 Magnetophorese von Ferrofluid und Gelen

Setzt man ein magnetisches Fluid einem magnetischen Feldgradienten  $\nabla H$  aus, so wirkt auf die einzelnen Partikel eine magnetische Kraft in Form der Kelvin-Kraft (Landau & Lifschitz, 1985)

$$\vec{F}_m = \mu_0 \vec{m} \nabla \vec{H}, \quad (5.1)$$

wobei  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante und  $\vec{m}$  das magnetische Moment der Partikel darstellen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit des Transports von magnetischen Partikeln mittels Gradientenfeldern. In Analogie zur Elektrophorese, bei der elektrisch geladene Partikel über elektrische Felder transportiert werden, wird hier der Begriff der Magnetophorese verwendet.

Die Elektrophorese wird vor allem in der Biologie und Chemie zum Filtern von Gemischen verwendet (Siehe zum Beispiel Dunn, 1986 sowie Mosher *et al.*, 1991 und Westermeier, 2005). Für den Fall der Magnetophorese existieren eine Reihe von Untersuchungen und Vorhersagen. So lässt sich beispielsweise bei reinen Ferrofluiden eine gerichtete Diffusion magnetischer (Odenbach, 1995) wie auch nicht-magnetischer Partikel (Ivanov & Pshenichnikov, 2010) beobachten. Auch die Diffusion nicht-magnetischer kolloidaler Partikel durch magnetische Manipulation von Ferrogelen ist bekannt (AL-Baradi *et al.*, 2011).

Nicht beobachtet wurde bisher die gerichtete Diffusion von magnetischen Partikeln in Ferrogelen. Im Falle von chemisch vernetzten, harten Ferrogelen ist dies nicht weiter überraschend, da die Partikel fest in das Polymernetzwerk eingebunden sind (Török *et al.*, 2000 und Galicia *et al.*, 2009) und eine freie Bewegung somit unterbunden wird (AL-Baradi *et al.*, 2011). Ob ein magnetophoretischer Effekt bei den in dieser Arbeit untersuchten, sehr weichen, thermoreversiblen Systemen und bei Feldgradienten von unter  $1 \text{ T m}^{-1}$  nicht doch möglich ist, wird in diesem Kapitel untersucht.



### 5.1 Versuchsaufbau

Zur Analyse der magnetophoretischen Effekte in den Fluiden wird eine Röntgenanlage nach Richter & Bläsing (2001) verwendet. Mit dieser können nach geeigneter Kalibrierung Informationen über die ortsabhängige Partikelkonzentration im Fluid gewonnen werden. Des Weiteren kommt eine eigens konstruierte Messzelle zur Kontrolle von Temperatur und magnetischem Gradientenfeld zum Einsatz. Beide Versuchsteile sowie die nötige Kalibrierung der Anlage werden in den folgenden Unterkapiteln besprochen.

#### 5.1.1 Röntgenanlage

In Abbildung 5.1 ist eine Prinzipskizze der Röntgenmethode zur Untersuchung von Ferrofluiden, wie sie von Richter & Bläsing (2001) entwickelt wurde, dargestellt. Eine im Strahlengang positionierte Probe wird durchleuchtet und die vom Detektor aufgezeichnete, transmittierte Intensität  $I(x)$  in jedem Pixel hängt direkt mit der darüber liegenden Fluidhöhe  $h$  zusammen. Bei genauer Kenntnis der aufgezeichneten Röntgenintensität als Funktion der Fluidhöhe  $I(h)$  lässt sich die Umkehrfunktion  $h(I)$  berechnen und so eine dreidimensionale Oberflächenrekonstruktion der Probe erstellen. Die dazu nötige Kalibrierung wird nachfolgend in Kapitel 5.1.3 vorgestellt.

Abbildung 5.2 zeigt den für die Experimente eingesetzten Röntgenaufbau. Herzstück der Anlage ist ein Röntgengerät ISO-DEBYEFLEX 3003 der Firma Rich. Seifert in Kombination mit einem Flachbett-Röntgendetektor RID 512-400AL von PerkinElmer Optoelectronics. Das Röntgengerät hat eine maximale Ausgangsleistung von 3,5 kW (60 kV bei 80 mA). Als Anodenmaterial für die Röntgenröhre kommt Wolfram zum Einsatz. Der  $K_{\alpha}$ -Sprung von Wolfram liegt bei 59 keV (Birch & Marshall, 1979). Da die verwendete Beschleunigungsspannung maximal 55 kV beträgt, liefert die Wolfram-Anode ein kontinuierliches Strahlenspektrum ohne charakteristische Strahlenpeaks. Um sicherzustellen, dass die Röntgenstrahlen möglichst parallel auf dem Röntgendetektor auftreffen und um Abbildungsfehler zu minimieren, wird die Röntgenröhre in einem Abstand von 1,7 m über dem Detektor montiert. Dieser besteht aus einem quadratischen Array von 512x512 Photodioden mit einer totalen Kantenlänge von 204,8 mm. Dadurch ergibt sich eine laterale Auflösung von 400  $\mu\text{m}$ . Durch eine minimale Integrationszeit der Photodioden von 133,4 ms lassen sich dynamische Prozesse mit einer maximalen Framerate von 7,5 Hz aufnehmen.

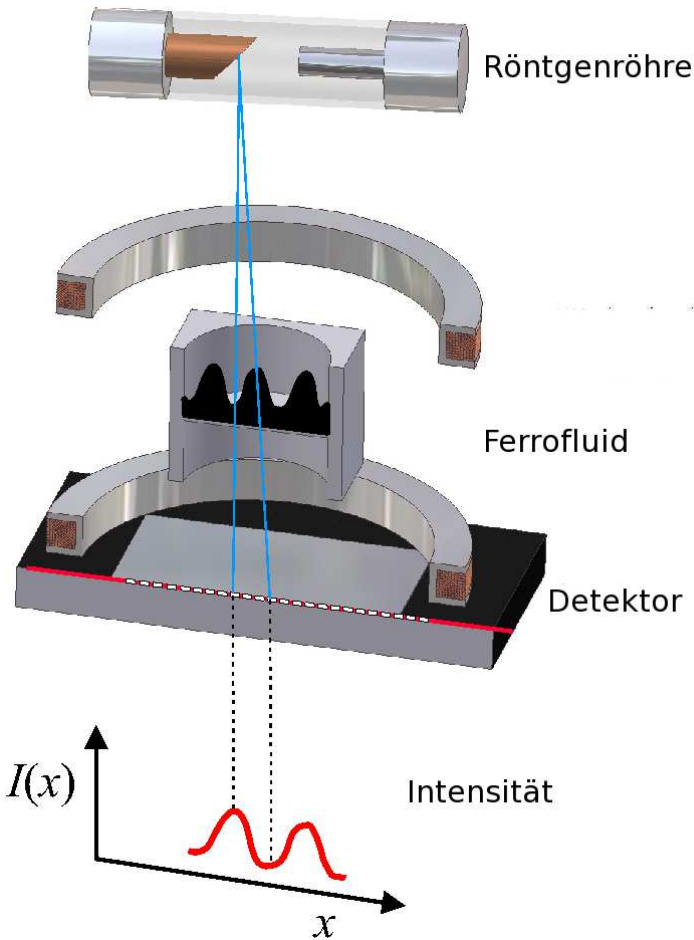


Abbildung 5.1: Funktionsskizze der verwendeten Röntgenanlage. Die Ferrofluid-Probe wird mittels Röntgenstrahlung durchleuchtet und die transmittierte Intensität von einem Flächendetektor aufgezeichnet. Bei geeigneter Kalibrierung gibt dies Aufschluss über die Menge an durchleutetem Material (Das Bild stammt von Gollwitzer (2010)).

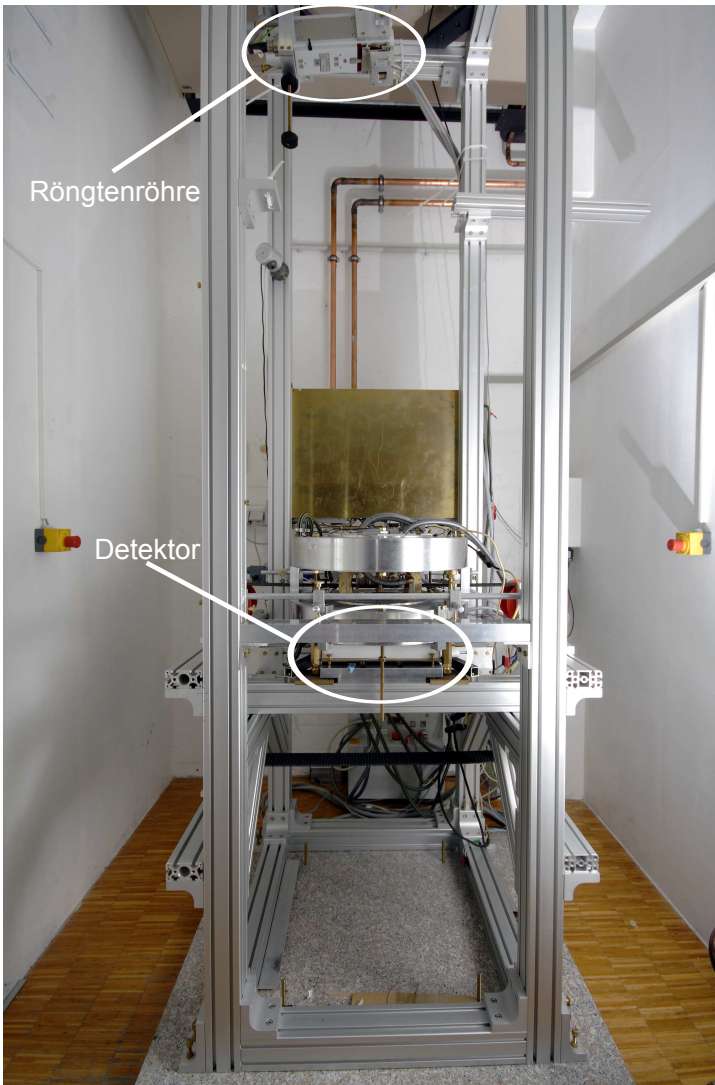


Abbildung 5.2: Bild der verwendeten Röntgenanlage. Der Abstand zwischen Röntgenröhre und Detektor beträgt 1,7 m. Der Detektor ist zum Schutz vor Flüssigkeiten in weißes Wachspapier gehüllt (Das Bild stammt von Friedrich (2011)).

### 5.1.2 Separator



Abbildung 5.3: Foto des Separator-Aufbaus mit Messzelle und Maxwell-Spulen. Die Messinganschlüsse dienen dem Anschluss von Schläuchen zur Wasserkühlung beziehungsweise -temperierung von Spulen und Messzelle. Die beiden Kabel, oben links im Bild, dienen der Stromversorgung der Spulen.

In Abbildung 5.3 ist die Messzelle inklusive der Spulen zur Erzeugung des Gradientenfeldes gezeigt. Clerk-Maxwell (1873) hat gezeigt, dass sich mit zwei Spulen ein konstanter Feldgradient erzeugen lässt, wenn sie parallel im Abstand  $d = \sqrt{3} \cdot r_{\text{Spule}}$  positioniert werden und der Stromfluss in den Spulen gegengleich erfolgt. Bei einem mittleren Radius der Spulen  $r_{\text{Spule}} = 45,04 \text{ mm}$  ergibt sich damit ein Abstand  $d = 78,01 \text{ mm}$ .

Die Messung des mit diesem Aufbau generierten Feldes ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Hierbei wurde ein Hall-Sensor auf der Mittelachse der Spulen in lateraler Richtung bewegt und das Feld als Funktion der Position  $x$  auf der lateralen Achse gemessen. Zur besseren Orientierung sind die Positionen der Spulen mit eingezeichnet. Es zeigt sich, dass die von Clerk-Maxwell (1873) vorgeschlagene Konfiguration für alle drei gemessenen Spulenströme 2 A (blau), 6 A (grün), 8 A (rot) zwischen den beiden Spulen einen konstanten Feldgradienten erzeugt. Durch das Anpassen von Geradengleichungen an die Messdaten lässt sich die

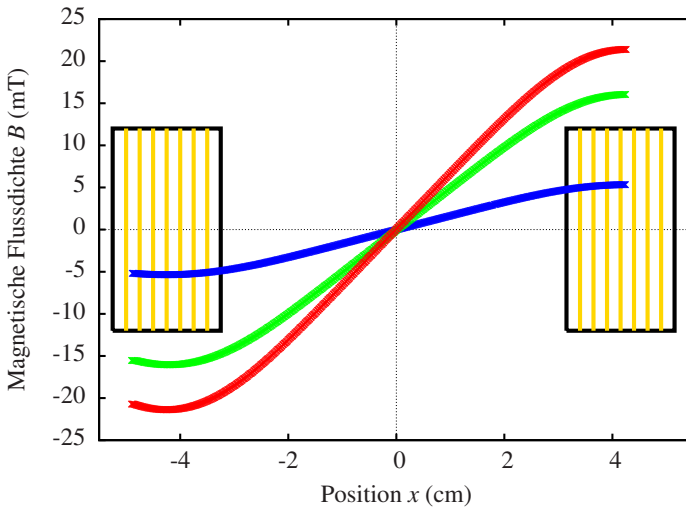


Abbildung 5.4: Kalibriermessung der Maxwell-Spulen. Aufgetragen ist die magnetische Flussdichte als Funktion der Position auf der lateralen Achse, bei 2 A (blau), 6 A (grün) und 8 A (rot) Spulenstrom. Die beide Rechtecke markieren die Position der Spulen.

magnetische Flussdichte als Funktion der Position  $x$  und des Stroms  $I$  berechnen. Bei dem maximal möglichen Strom  $I = 8 \text{ A}$  ergibt sich ein Feldgradient von  $\frac{dB_{\text{max}}}{dx} = 0,626 \text{ T m}^{-1}$ .



Abbildung 5.5: Foto und Skizze der Messzelle des Separators. Der innere Plexiglas-Zylinder dient zur Aufnahme des Ferrogels. Der Äußere erlaubt die Temperaturstabilisierung mittels eines Wasserbades.

Aufgrund der einfachen mechanischen Bearbeitbarkeit und seiner Transparenz ist die in Abbildung 5.5 dargestellte Messzelle aus Plexiglas gefertigt. Der innere Plexiglas-Zylinder dient der Aufnahme des Fluids und hat einen Innendurchmesser von 7,30 mm sowie eine Gesamtlänge von 160 mm. Daraus folgt ein Probenkammervolumen von 6,69 ml. Der für die Röntgenstrahlung sichtbare Bereich hat eine Länge von 49 mm – in der Abbildung als abgedrehter Bereich erkennbar um die Röntgenabsorption zu minimieren. Die Messröhre ist vollständig verschließbar und durch die Konstruktion mittels Flanschdeckel – in der Abbildung oben rechts sichtbar – ist eine blasenfreie Befüllung der Probenkammer möglich. Der äußere Plexiglas-Zylinder dient der Temperierung der Messzelle über ein Wasserbad.

### 5.1.3 Röntgenkalibrierung

Die in der Röntgenanlage gemessene, transmittierte Intensität hängt direkt mit der Dicke des durchstrahlten Fluids zusammen. Für die Kalibrierung wird eine keilförmige Rampe des zu vermessenden Fluids in der Anlage aufgenommen.

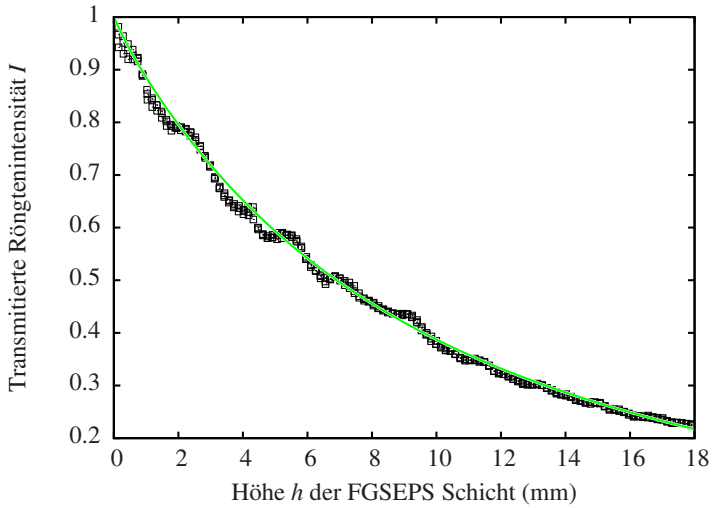


Abbildung 5.6: Transmittierte Intensität der Röntgenröhre als Funktion der Höhe für das System FGSEPS. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung von Gleichung (5.2) an die Daten dar.

Durch die bekannte Höhe lässt sich eine Zuordnung von ermittelter Röntgenintensität  $I$  zu durchstrahlter Höhe  $h$  berechnen. In Abbildung 5.6 ist das Ergebnis einer solchen Messung aufgetragen. Die leichte Wellenform in den Messdaten ist ein Präparationsartefakt, da die Rampe zum Befüllen mit Tesafilm abgeklebt werden muss und FGSEPS vermessen wurde. Bei Einbringen des 70 °C warmen FGSEPS verzieht sich dieser leicht, wodurch die Wellenform zustande kommt. Im Fall von monochromatischem Licht ließe sich die transmittierte Intensität über das Lambert-Beersche Gesetz beschreiben (Beer, 1852). Da die verwendete Röntgenröhre ein kontinuierliches Röntgenspektrum liefert, ist die transmittierte Intensität über eine unendliche Reihe gemäß

$$I(h) = I_0 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i e^{-\beta_i h} \quad (5.2)$$

gegeben. Aus praktischen Gründen wird für eine Anpassung dieser Gleichung an die Messdaten die Anzahl der Summanden auf Vier reduziert. Die durchgezogene Linie stellt das Ergebnis dieser Anpassung dar. Das Anwenden der Umkehrfunktion dieser Gleichung auf die mittels des Röntgendetektors aufgezeichnete transmittierte Intensität liefert die Höhe der Fluidschicht über jedem einzelnen Pixel. Die so gewonnenen Daten ergeben eine dreidimensionale Rekonstruktion der Fluidoberfläche. Dieses Verfahren wird in Kapitel 6 genutzt. Eine detaillierte Beschreibung der Prozedur findet sich bei Richter & Bläsing (2001) und Gollwitzer *et al.* (2007).

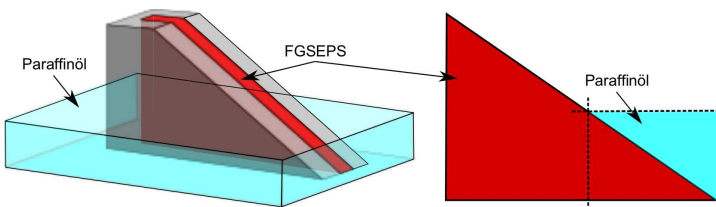


Abbildung 5.7: 3-D Skizze (links) und Seitenansicht (rechts) zur Kalibrierung der Transmissionsintensität von FGSEPS mittels Rampe in einem Bad aus Paraffinöl. Die Länge der Rampe beträgt 47 mm und die Höhe 20 mm. Die Paraffinöl-Schicht hat eine Dicke von 7,30 mm.

Für die gerade beschriebene Rekonstruktion der Oberfläche muss angenommen werden, dass die Röntgenintensität im Fluid nur von der Höhe abhängt. Die



Kalibrierung gilt nicht mehr, sollte sich die Konzentration der Nanopartikel im Fluid während einer Messung ändern. Da der Durchmesser der zylinderförmigen Messzelle und damit die Höhe der durchstrahlten Fluidschicht im vorliegenden Experiment konstant ist, sind Unterschiede in der transmittierten Intensität auf Unterschiede in der lokalen Konzentration der Fluidschicht zurückzuführen. Die Aufnahme der nötigen Kalibrierkurve geschieht ähnlich zum oben dargelegten Fall. Wie in Abbildung 5.7 dargestellt, liegt die keilförmige Rampe in einem Bad von Paraffinöl, der Trägerflüssigkeit von FGSEPS. Hierdurch ergibt sich für den unteren Teil der Rampe (gekennzeichnet durch die beiden gestrichelten Linien in der Seitenansicht) eine konstante Gesamthöhe von FGSEPS plus Paraffinöl von 7,30 mm. Diese entspricht dem Durchmesser des für die Messungen verwendeten Plexiglas-Zylinders. An den durch die beiden gestrichelten Linien markierten Teil der Messdaten wird die Gleichung (5.2) angepasst und daraus die Umkehrfunktion berechnet. Die Partikelkonzentration in der Messzelle lässt sich über die lineare Umrechnung

$$c(I) = c_{\text{vol}} \cdot \frac{h(I)}{7,30 \text{ mm}}$$

bestimmen. Hierbei ist  $c_{\text{vol}}$  die bekannte Volumenkonzentration im Fluid (siehe Tabelle 4.4).

### 5.2 Separationseigenschaften

Für die Messungen zum Separationsverhalten kommt ein Ferrofluid sowie die beiden thermoreversiblen Systeme FGSEPS und FGP123 zum Einsatz. Damit ist eine Abgrenzung zwischen reinem Fluid und den Zwei-Komponenten-Systemen Fluid plus Gelator möglich.

Die Versuchsdurchführung ist für alle drei Proben dieselbe. Zunächst wird der gesamte Messaufbau, mit Wasserbad aber ohne Probe, in der Röntgenanlage montiert und ein Referenzbild aufgenommen. Anschließend wird die Probenkammer mit dem zu untersuchenden Fluid befüllt und von beiden Seiten verschraubt. Da eine vollständige Befüllung am einfachsten für Proben im flüssigen Zustand erreicht werden kann, wird im Falle von FGSEPS die Probe dafür auf 70 °C aufgeheizt und bei FGP123 auf 0 °C abgekühlt. Nun wird die Probenkammer wieder in den Aufbau eingesetzt und dem System bei der gewünschten Messtemperatur mindestens 1 h Zeit zur Relaxation gegeben. Danach wird der Spulenstrom sprunghaft und für eine Zeitdauer  $\Delta t_{\text{Feld}}$  auf den Maximalwert  $I = 8 \text{ A}$  eingestellt,

und je nach Messdauer  $\Delta t_{\text{Feld}} = 1 \text{ h bis } 120 \text{ h}$  alle 1 min bis 10 min ein Bild mit der Röntgenanlage aufgenommen. Im Anschluss wird der Spulenstrom wiederum sprunghaft abgeschaltet und die Relaxation des Systems für die Zeitdauer  $\Delta t_{\text{Relax}}$  bei gleicher Aufnahme­frequenz dokumentiert.

### 5.2.1 APG512a

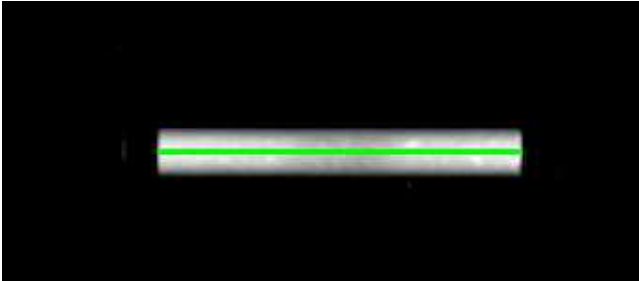


Abbildung 5.8: Linearisiertes Röntgenbild einer Separationsmessungen. Je heller das Bild ist, desto höher ist die Konzentration. Die Daten im grün markierten Bereich werden extrahiert und dienen als Basis für die weitere Auswertung.

Für die Auswertung werden die aufgenommenen Kalibrier- und Messbilder durch das zu Beginn der Messungen aufgenommene Referenzbild dividiert. Damit wird eine Korrektur der transmittierten Intensität um die Absorption des Messaufbaus erreicht. Die Röntgenbilder werden anschließend mit dem in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Verfahren umgerechnet. In Abbildung 5.8 ist exemplarisch eines dieser umgerechneten Röntgenbilder dargestellt. Der helle, rechteckige Bereich zeigt den sichtbaren Teil der Messstrecke. Die Helligkeit ist direkt proportional zur Konzentration.

### Ergebnisse

Zur weiteren Auswertung wird der Konzentrationsverlauf aus dem in Abbildung 5.8 grün markierten Bereich extrahiert. In Abbildung 5.9 sind zwei dieser Konzentrationsverläufe als Funktion der Position  $x$  aufgetragen – zu Beginn der Messung (Quadrate) und nach 100 min bei einem maximalen Feldgradienten von

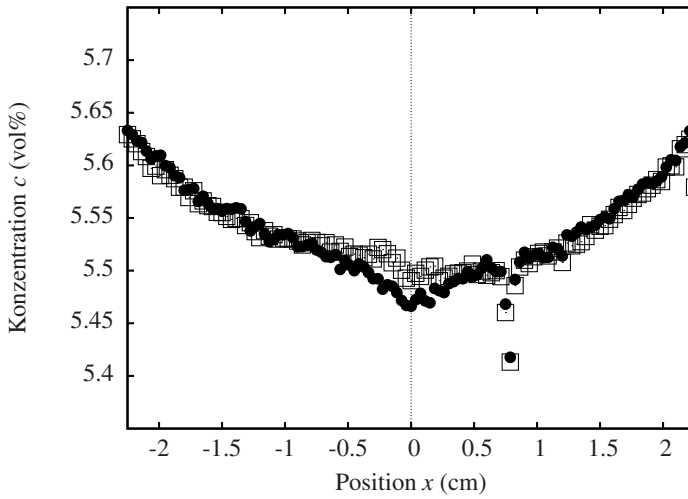


Abbildung 5.9: Separationsmessungen für APG512a, bei 20 °C nach 0 min (Quadrate) und 100 min (Kreise) bei einem maximalem Feldgradienten von  $0,626 \text{ T m}^{-1}$ .

0,626 T m<sup>-1</sup> (Kreise). Zum einen ist die Konzentration innerhalb der Messzelle nicht konstant, sondern hat in der Mitte ( $x = 0$  cm) ein Minimum ( $c \approx 5,45$  vol%) und steigt nach außen hin ( $x = \pm 2,5$  cm) auf  $c \approx 5,65$  vol% an. Woher die Symmetrie kommt, bleibt unklar. An der Messzelle selbst kann es nicht liegen, da die Position  $x = 0$  cm nicht deren Zentrum, sondern das der beiden Maxwell-Spulen darstellt (Vergleiche Abbildung 5.3). Da der Effekt schon zu Beginn der Messung bei 0 min und ohne Feldgradienten vorliegt, sind auch diese nicht ursächlich für die beobachtete Symmetrie.

Zum anderen stellt sich im zeitlichen Verlauf der Messung eine minimale Änderung der Konzentration im Bereich des Zentrums ein. Hier stellt sich die Frage, welche Längen- und Zeitskala theoretisch für die Separation zu erwarten wäre. Eine Abschätzung der Längenskala für die Separation lässt sich über eine angepasste barometrische Höhenformel anstellen. Die allgemeine Form der barometrischen Höhenformel, welche die Teilchendichte  $n(x)$  als Funktion des Ortes  $x$  in einem Potential  $\phi(x)$  beschreibt, lautet

$$n(x) = n_0 \cdot e^{-\frac{m\phi(x)}{k_B T}}. \quad (5.3)$$

Hierbei ist  $m$  die Masse eines Einzelteilchens und  $k_B T$  die thermische Energie nach Boltzmann. Die Kraftdichte auf ein Volumenelement folgt Gleichung (5.1). Zusammen mit dem Volumen eines Nanoteilchens  $V_n = \frac{4}{3}\pi r_n^3$ , der in Kapitel 4 gemessenen Magnetisierung  $M(H)$  und dem in Kapitel 5.1.2 gemessenen konstanten Feldgradienten  $\frac{dB}{dx}$  lässt sich Gleichung (5.3) auf magnetische Partikel in einem Gradientenfeld umschreiben zu

$$n(x) = n_0 \cdot e^{-\frac{M(H) \frac{dB}{dx} \frac{4}{3} \pi r_n^3 x}{k_B T}}. \quad (5.4)$$

Damit ergibt sich eine charakteristische Länge  $x_0$  von

$$x_0 = \frac{k_B T}{M(H) \frac{dB}{dx} \frac{4}{3} \pi r_n^3}. \quad (5.5)$$

Dieses Ergebnis entspricht dem von Ivanov & Pshenichnikov (2010), wobei diese einen anderen, allgemeineren Ansatz wählen. Bei einem magnetischen Feldgradienten  $\frac{dB_{\max}}{dx} = 0,626$  T m<sup>-1</sup>, einem Teilchendurchmesser  $d = 8$  nm, einer Temperatur  $T = 293$  K und unter der Annahme, dass die Magnetisierung  $M(H)$  die Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat}} = 5$  kA m<sup>-1</sup> ist, ergibt sich eine charakteristische

Länge von  $x_{0,APG512a} = 4,8$  m. Diese ist damit um zwei Größenordnungen größer als die Länge der Messstrecke von 49 mm.

Eine mögliche Abschätzung der Zeitskala, auf welcher sich die Teilchen bewegen, lässt sich auf Basis der allgemeinen Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (5.6)$$

auch als 2. Ficksches Gesetz bekannt, folgern. Dabei bezeichnet  $c$  die Teilchenkonzentration und  $D$  den Diffusionskoeffizienten. Für den Fall, dass sich zur Zeit  $t = 0$  alle Teilchen in einer dünnen Schicht  $dx$  mit Fläche  $A$  bei  $x = 0$  befinden, ergibt sich eine anfänglichen Konzentrationsverteilung von

$$c(x,t) = \begin{cases} c_0 & x = 0 \text{ und } t = 0 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.7)$$

Dann ist

$$c(x,t) = \frac{N_0}{2A\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (5.8)$$

eine Lösung von Gleichung (5.6), wobei  $N_0$  die Gesamtzahl der Teilchen bezeichnet. Der Diffusionskoeffizient  $D$  lässt sich dabei über die Stokes-Einstein-Beziehung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_n}$$

berechnen. Das mittlere Abstandsquadrat der Teilchen ergibt sich zu

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt. \quad (5.9)$$

Auflösen nach  $t$  liefert eine Abschätzung der Zeitskala, welche ein Teilchen im Mittel benötigen würden, um die Strecke  $x$  zurückzulegen. Für eine Wegstrecke  $x = 2,5$  cm und einem Diffusionskoeffizienten  $D = 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ergibt sich eine Diffusionszeit  $t_D = 2200$  a. Bei dieser Abschätzung wird der Einfluss des magnetischen Feldgradienten vollständig vernachlässigt und eine rein durch die thermische Anregung getriebene Diffusion betrachtet. Auch entspricht die tatsächliche anfängliche Konzentrationsverteilung nicht der in Gleichung (5.7) angegebenen. Jedoch lässt sich mit dieser Abschätzung zumindest die obere Grenze der Zeitskala beurteilen, auf welcher sich die Separation abspielen würde.

## Diskussion

Odenbach & Thurm (2002) führen numerische Simulationen sowie Experimente zur Separation von magnetischen Nanoteilchen bei konstanten Feldgradienten durch. Bei Berücksichtigung von Diffusion und magnetischer Kraft aufgrund eines magnetischen Feldgradienten, unter der Annahme, dass die Flüssigkeit als Ganzes in Ruhe ist und bei Vernachlässigung der Gravitation erhalten sie

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{6\pi\eta r_n} [k_B T (\nabla^2 c) - \nabla(\mu_0 V_n M(H) \nabla H c)],$$

mit der Viskosität des Fluids  $\eta$ , dem Partikelradius  $r_n$  und Partikelvolumen  $V_n$ .

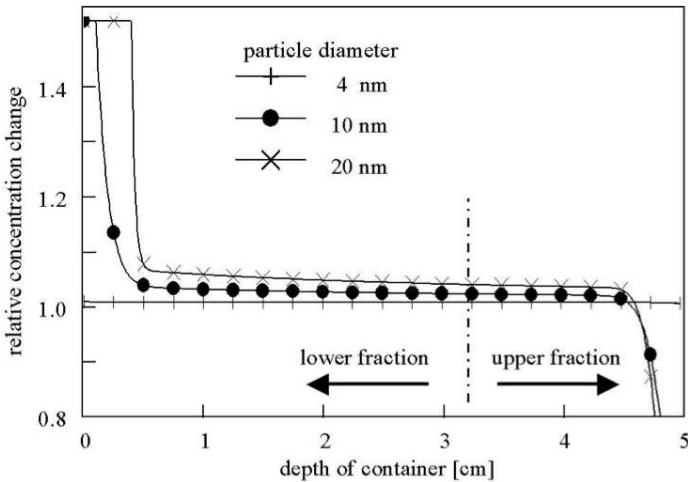


Abbildung 5.10: Numerisch berechnetes Konzentrationsprofil für drei verschiedene Partikeldurchmesser bei einer Separationszeit von 7 d. Der Feldgradient  $\nabla H = 1 \cdot 10^7 \text{ A m}^{-2}$  verläuft entlang der x-Achse (Das Bild stammt von Odenbach & Thurm (2002))

Das auf Basis dieser Gleichung gewonnene Ergebnis der numerischen Simulation für verschiedene Partikelgrößen ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Der angenommene Feldgradient beträgt  $\nabla H = 1 \cdot 10^7 \text{ A m}^{-2}$  und verläuft in Richtung der x-Achse. Der Feldgradient wirkt stärker auf die Partikel mit größerem Durch-

messer, wobei sich diese auf den Bereich hoher Feldstärken konzentrieren. Dass Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 10 nm praktisch nicht auf den Feldgradienten reagieren, führt zu einer Separation der Partikel. Die beiden mit *lower fraction* und *upper fraction* betitelten Pfeile deuten diesen Sachverhalt an. Numerisch und unter Berücksichtigung der Kelvin-Kraft ist eine Separation auf einer Zeitskala von Tagen zu erwarten. Die von Odenbach & Thurm (2002) zusätzlich durchgeführten Separations-Experimente mit dem Ferrofluid APG513a, welches dem in dieser Arbeit verwendeten APG512a ähnlich ist (Vergleiche Tabelle 5.1), bestätigen diese Vorhersage.

	$M_{\text{sat}}$ (kA m <sup>-1</sup> )	$\chi_0$	$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	$\eta$ (mPa s)
APG512a	25,05 ± 0,04	1,393 ± 0,060	1236 ± 1	120 ± 5
APG513a	32,0	1,4	1380	150

Tabelle 5.1: Vergleich der beiden Ferrofluide APG512a und APG513a. Beide bestehen aus Magnetit-Nanopartikeln mit synthetischem Ester als Trägerflüssigkeit. Die Sättigungsmagnetisierung und die initiale Suszeptibilität für APG512a wurden in Kapitel 4.4.3 gemessen, die zugehörigen Daten für die Dichte und die Viskosität stammen von Gollwitzer (2010). Die Materialparameter für APG513a sind der Veröffentlichung von Odenbach & Thurm (2002) sowie dem Datenblatt des Herstellers entnommen (Ferrotec, 2012a). Beide Quellen machen keine Angaben zum Messfehler.

Für die Experimente von Odenbach & Thurm (2002) kommt eine Messzelle von 5 cm Höhe und 300 ml Volumen zum Einsatz. Der von zwei Elektromagneten erzeugte Feldgradienten verläuft in  $z$ -Richtung und beträgt im Messvolumen  $1 \cdot 10^7$  A m<sup>-2</sup>. Die Konzentration der Magnetit-Partikel wird an drei Punkten in der Messzelle mittels Induktionsspulen bestimmt. Die Auflösung ist damit deutlich geringer als bei der in dieser Arbeit genutzten Röntgen-Methode.

In Abbildung 5.11 ist ein Vergleich der Ergebnisse von Odenbach & Thurm (2002) (Abbildung 5.11a) mit der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messung (Abbildung 5.11b) dargestellt. In Abbildung 5.11a ist die Differenz der Abweichung der Ferrofluid-Konzentration in der Nähe der Elektromagneten von der Mitte der Probenkammer gezeigt. Eine Auftragung der relativen Konzentrationsänderung  $\frac{c(t)}{c_0}$  wäre wünschenswert, allerdings haben Odenbach & Thurm (2002) die Volumenkonzentration der verwendeten Probe nicht angegeben. In Abbildung 5.11b ist der Quotient aus gemessener und anfänglicher Konzentration der Magnetitpartikel in der Mitte der Probenkammer bei  $x = 0$  (Vergleiche Abbildung 5.9) aufgetragen. Als Fehler wird die Differenz der beiden Datenpunkte bei

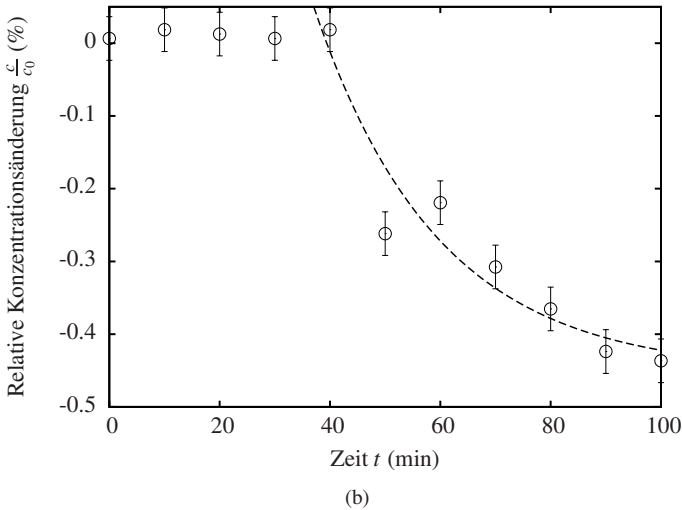
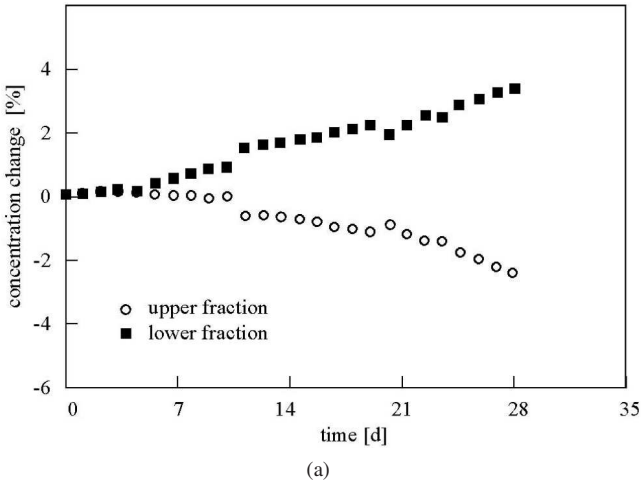


Abbildung 5.11: Relative Konzentrationsänderung für Ferrofluid als Funktion der Zeit. (a) zeigt die Messung von Odenbach & Thurm (2002) (bei einem Feldgradienten von  $\nabla H = 1 \cdot 10^7 \text{ A m}^{-2}$ ). (b) zeigt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messung (an der Stelle  $x = 0 \text{ cm}$  in der Probenkammer und bei einem maximalen Feldgradienten von  $\nabla H = 5 \cdot 10^5 \text{ A m}^{-2}$ ). Die gestrichelte Linie stellt die Anpassung einer Exponentialfunktion an die Messdaten für  $t \geq 40 \text{ min}$  dar. Zu beachten ist, dass die Achsenskalierungen für die beiden Diagramme unterschiedlich sind.



$t = 50$  min und  $t = 60$  min angenommen. Zu beachten ist, dass die Achsenskalierungen für die beiden Diagramme nicht dieselben sind. Bei den Messungen von Odenbach & Thurm (2002) geschieht die Separation auf einer Zeitskala von Tagen, wobei sich nach 30 Tagen eine Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Messpunkten in der Probenkammer von 6 % einstellt. Eine Sättigung der Separation ist auch nach einer Messdauer von 30 Tagen nicht erkennbar. Im Gegensatz hierzu passiert bei der in Abbildung 5.11b gezeigten Messung die Separation auf einer Zeitskala von Minuten, allerdings mit einer relativen Konzentrationsänderung von weniger als 1 %. Des Weiteren scheint das System mit einer gewissen Verzögerung auf den angelegten Feldgradienten zu reagieren. Eine messbare Änderung der Konzentration ist erst nach einer Zeitdauer von 40 min zu erkennen. Dann jedoch fällt die Konzentration rapide ab. Es lässt sich eine Exponentialfunktion der Form

$$c_{\text{rel}}(t) = \frac{c(t)}{c_0} = c_{\infty} + e^{-\frac{t-t_0}{t_0}}$$

an die Messdaten für  $t \geq 40$  min anpassen. Demnach wäre die Sättigungskonzentration ( $t \rightarrow \infty$ ) in der Mitte der Probenkammer ( $x = 0$  cm) um  $(-0,45 \pm 0,08)$  % geringer als zu Beginn der Messung. Die charakteristische Zeitskala beträgt  $t_0 = (22 \pm 10)$  min. Das für  $t \rightarrow \infty$  Partikel in der Mitte der Probenkammer zurückbleiben und sich keine absolute Sättigungskonzentration  $c(x = 0, t = \infty) = 0$  einstellt, ist aufgrund der Randbedingungen zu erwarten. Für ein unendlich ausgedehntes System ist mit einer vollständigen Partikel-Entarmung des inneren Bereiches zu rechnen.

Insgesamt ist der Vergleich mit dem Experiment von Odenbach & Thurm (2002) schwierig. Die beiden Zeitskalen sind sehr unterschiedlich. Die räumliche und zeitliche Auflösung der Messung von Odenbach & Thurm (2002) ist geringer. Außerdem macht die Auftragung der Konzentrationsänderung ohne Kenntniss der Volumenkonzentration eine Interpretation schwierig. Es ist möglich, dass der in Abbildung 5.11b beobachtete, schnelle Separationsprozess auch im Experiment von Odenbach & Thurm (2002) auftritt, jedoch nicht aufgelöst wurde. Um eine bessere Vergleichbarkeit der beiden Experimente zu erreichen, ist es nötig, die Messdauer der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Separationsexperimente auf 30 Tage zu erhöhen. Aus praktischen Gründen konnte diese Messung jedoch nicht durchgeführt werden.

### 5.2.2 FGSEPS

In diesem Unterkapitel werden die mit dem thermoreversiblen System FGSEPS gemachten Separationsexperimente vorgestellt. Die Auswertung der Messdaten geschieht analog zu der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Methode. Es wurden Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen  $T$  durchgeführt. Für die Temperatur von  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt die Messdauer  $\Delta t_{\text{Feld}} = 600\text{ min}$  und für die beiden Temperaturen  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  jeweils  $\Delta t_{\text{Feld}} = 900\text{ min}$ .

#### Ergebnisse und Diskussion

In der Abbildung 5.12 sind die gemessenen Konzentrationsverläufe als Funktion der Position  $x$  aufgetragen. Die zeitliche Entwicklung ist über die Farbe kodiert. Die Temperaturen wurden im Hinblick auf das in Kapitel 3.2.1 diskutierte Diagramm zum temperaturabhängigen Verhalten von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  (Abbildung 3.2) gewählt. Ziel war es, für den Übergang von  $G' < G''$  nach  $G' > G''$  das Separationsverhalten zu untersuchen. Wie sich zeigt, ist bereits bei einer Temperatur von  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  und nach einer Messdauer von  $900\text{ min}$  keine Separation mehr beobachtbar. Für die beiden Messungen bei  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  hingegen zeigt sich eine deutliche Separation, die mit sinkender Temperatur, das heißt mit steigender Viskosität, abnimmt. Die vergleichsweise starken Schwankungen in der lokalen Konzentration bei der Messung bei  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind auf Inhomogenitäten in der Probe zurückzuführen. Bei den anderen beiden Messungen wurde dieses Problem durch einen Wechsel der Probe beseitigt. Wie schon bei dem weiter oben durchgeführten Versuch mit Ferrofluid weist auch diese Messung eine Verarmung in der Konzentration des zentralen Bereiches ( $x = 0\text{ cm}$ ) der Probenkammer auf. Da das System aufgrund der in Kapitel 3.2 gemessenen und im Vergleich zu Ferrofluid deutlich höheren Viskosität langsamer auf den angelegten Feldgradienten reagiert, wird auch die charakteristische Separationszeit länger.

In Abbildung 5.13 ist, analog zum Vorgehen für Abbildung 5.11, die relative Konzentrationsänderung von FGSEPS als Funktion der Zeit aufgetragen und zwar für die drei gemessenen Temperaturen  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  (rot) und  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (grün) und  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  (blau). Bei einer Temperatur von  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigt sich während der Messzeit von  $900\text{ min}$  keine Separation. Bei den anderen beiden Messungen lässt sich dasselbe Separationsverhalten wie für das Ferrofluid (Siehe Abbildung 5.11b) beobachten. Das System reagiert mit einer gewissen Verzögerung auf den angelegten Feldgradienten, wobei diese Verzögerung mit sinkender Temperatur, das heißt mit

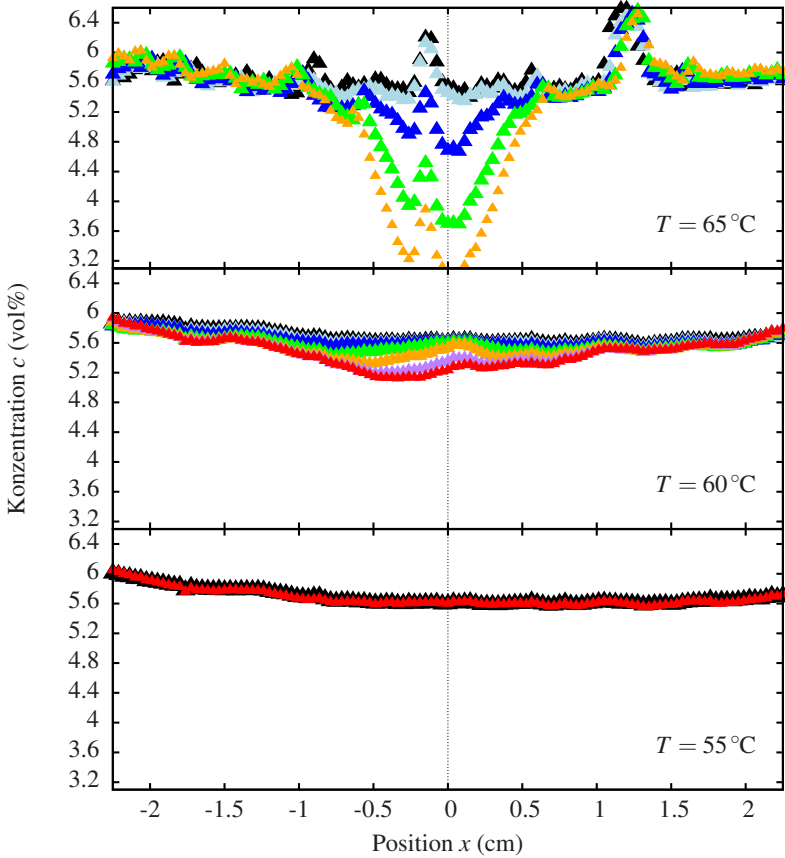


Abbildung 5.12: Separationsmessungen für FGSEPS bei drei verschiedenen Temperaturen. Die Farben kodieren die Zeit, welche sich die Probe bereits im Gradientenfeld befindet: 0 min (schwarz), 100 min (hellblau), 200 min (dunkelblau), 400 min (grün), 600 min (orange), 800 min (purpur), 900 min (rot).

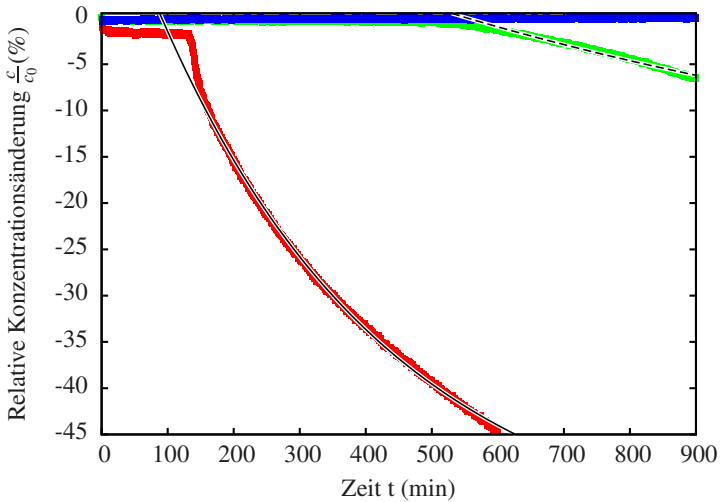


Abbildung 5.13: Relative Konzentrationsänderung für FGSEPS als Funktion der Zeit an der Stelle  $x = 0$  cm in der Probenkammer und für die Temperaturen 65 °C (rot), 60 °C (grün) und 55 °C (blau). Die durchgezogene und gestrichelte Linie stellt jeweils die Anpassung einer Exponentialfunktion an die Messdaten dar.

steigender Viskosität, anwächst. Analog zum Vorgehen beim Ferrofluid wird eine Exponentialfunktion der Form

$$c_{\text{rel}}(t) = \frac{c(t)}{c_0} = c_\infty + e^{-\frac{t-t_0}{\tau_0}}$$

an die Messdaten angepasst. Die Ergebnisse dieser Anpassung, zusammen mit den weiter oben für Ferrofluid bestimmten, sowie den in Kapitel 3.2.1 gemessenen komplexen Viskositäten von FGSEPS, sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

	$c_\infty$ (%)	$t_0$ (min)	$ \eta^* $ (mPa s)
APG512a ( $T = 20^\circ\text{C}$ )	$-0,45 \pm 0,08$	$22 \pm 10$	120
FGSEPS ( $T = 60^\circ\text{C}$ )	$-57 \pm 1$	$350 \pm 3$	660
FGSEPS ( $T = 65^\circ\text{C}$ )	$-22 \pm 4$	$1030 \pm 205$	1200

Tabelle 5.2: Die über Anpassung einer Exponentialfunktion gewonnen Parameter  $c_\infty$  und  $t_0$  für die Separation von FGSEPS und APG512a. Die zugehörigen komplexen Viskositäten wurden in Kapitel 3.2.1 gemessen.

Die gleichzeitige Betrachtung von FGSEPS und APG512a ist insofern möglich, da beide Systeme ölbasiert sind und Magnetit-Nanopartikel der gleichen Volumenkonzentration enthalten (Vergleiche Tabelle 4.4). Ein Vergleich der charakteristischen Zeit  $t_0$  mit dem Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  legt einen nicht-trivialen Zusammenhang zwischen den beiden Größen nahe. Wie dieser genau aussieht ist ungeklärt, genau wie die schon bei den Separationsversuchen mit Ferrofluid gemachten Beobachtungen der zeitlichen Verzögerung der Separation. Auch die Ursache, warum sich bei, im Vergleich zu den Experimenten von Odenbach & Thurm (2002), deutlich geringeren Feldgradienten eine Separation des Systems im Bereich von Minuten und Stunden, nicht aber Tagen und Wochen einstellt, ist unbekannt.

In Abbildung 5.14 sind die zur Abbildung 5.12 gehörenden Relaxationsmessungen dargestellt. Das heißt, es sind die nach dem Abschalten des Spulenstromes gemessenen Konzentrationsverläufe als Funktion der Position  $x$  aufgetragen. Die zeitliche Entwicklung ist über die Farbe kodiert. Bei den Temperaturen  $60^\circ\text{C}$  und  $55^\circ\text{C}$  findet keine messbare Änderung des Konzentrationsverlaufs statt. Bei einer Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  findet eine teilweise Relaxation des Systems, das heißt, ein Ansteigen der Konzentration, im vorher verarmten Bereich der Probenkammer,

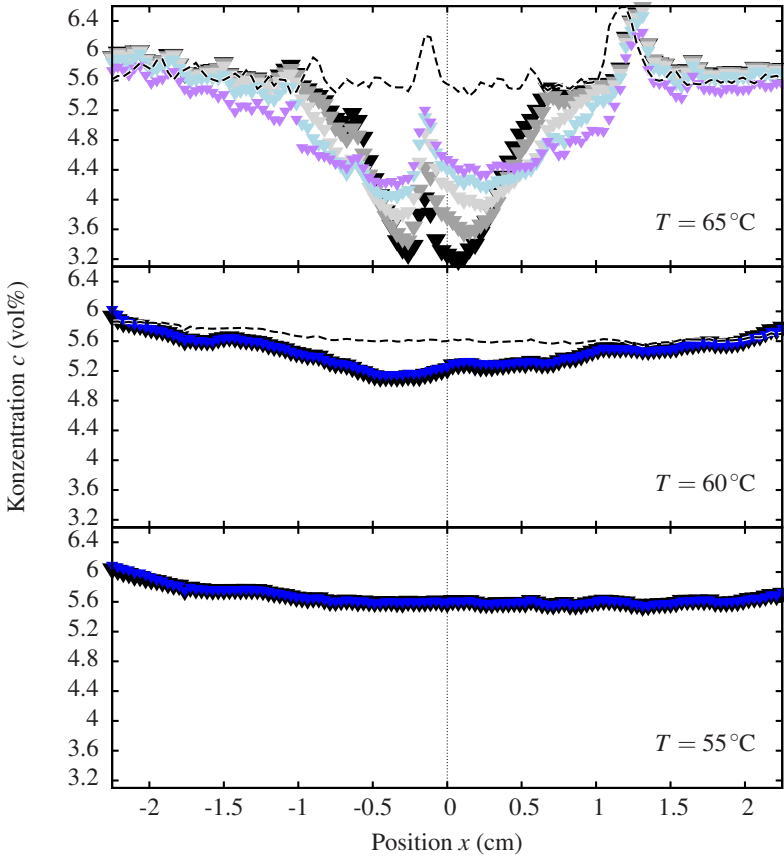


Abbildung 5.14: Separationsmessungen für FGSEPS, bei drei verschiedenen Temperaturen. Die Farben kodieren die Zeit, welche das Gradientenfeld bereits ausgeschaltet ist: 0 min (schwarz), 5 min (dunkelgrau), 25 min (hellgrau), 100 min (hellblau), 200 min (dunkelblau), und 800 min (purpur). Die gestrichelten Linien markieren den anfänglichen Konzentrationsverlauf vor Beginn der Messung (siehe Abbildung 5.12).

statt. Allerdings wird während der Messdauer die ursprünglich vorliegende Konzentration (welche durch die gestrichelte Linie angedeutet ist) nicht mehr erreicht.

Da hier der Fall reiner Diffusion vorliegt, lassen sich die charakteristische Länge und die charakteristische Zeit über die in Kapitel 5.2.1 hergeleiteten Gleichungen (5.5) und (5.9) berechnen. Bei einer Temperatur von  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , einem Teilchendurchmesser  $\bar{d}_{\text{Magnetit}} = (8,0 \pm 1,5)\text{ nm}$  und einer Viskosität von  $1200\text{ mPa s}$  (Vergleiche Tabelle 5.2) erhält man eine charakteristische Länge von  $x_0 = 1,4\text{ m}$  sowie eine charakteristische Zeit der Diffusion von  $t_D = 33\text{ ka}$ . Diese Werte stehen in deutlichem Kontrast zum Ergebnis der Messung. Dort geschieht die Relaxation innerhalb weniger Millimeter und auf einer Zeitskala von Minuten. Zu erwarten ist diese extreme Abweichung nicht und es ist unbekannt, wo die Ursache hierfür liegt.

### 5.2.3 FGP123

In diesem Unterkapitel werden die mit dem thermoreversiblen System FGP123 durchgeführten Separationsexperimente vorgestellt. Die Auswertung der Messdaten geschieht analog zu der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Methode.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Separationsmessungen mit FGP123 sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Es sind wieder die gemessenen Konzentrationsverläufe als Funktion der Position  $x$  aufgetragen. Die Temperaturen wurden mit Hinblick auf die in Kapitel 3.2.1 diskutierte Diagramme zum Phasenverhalten (Abbildung 3.3) und zum temperaturabhängigen Verhalten von Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  (Abbildung 3.4) gewählt. Bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  liegt die so genannte *harte kubische Gelphase* (CG), bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  die *trübe hexagonale Gelphase* (TG) vor. Bei den Temperaturen  $48\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $54\text{ }^\circ\text{C}$  hat die Viskosität von FGP123 ein lokales Minimum. Die Messdauer bei den Temperaturen  $20\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $52\text{ }^\circ\text{C}$  beträgt  $360\text{ min}$ . In diesem Zeitraum findet keine messbare Konzentrationsänderung statt. Die Änderung der Konzentration für die Messung bei  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$  an der Position  $x = 2\text{ cm}$  ist auf eine Luftblase im umschließenden Wasserbad zurückzuführen. Bei einer Temperatur von  $54\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine Langzeitseparationsmessung von  $7200\text{ min}$  Dauer durchgeführt. Hier ist die Viskosität von FGP123 besonders niedrig (Vergleiche Abbildung 3.4). Es zeigt sich keine messbare Konzentrationsänderung.

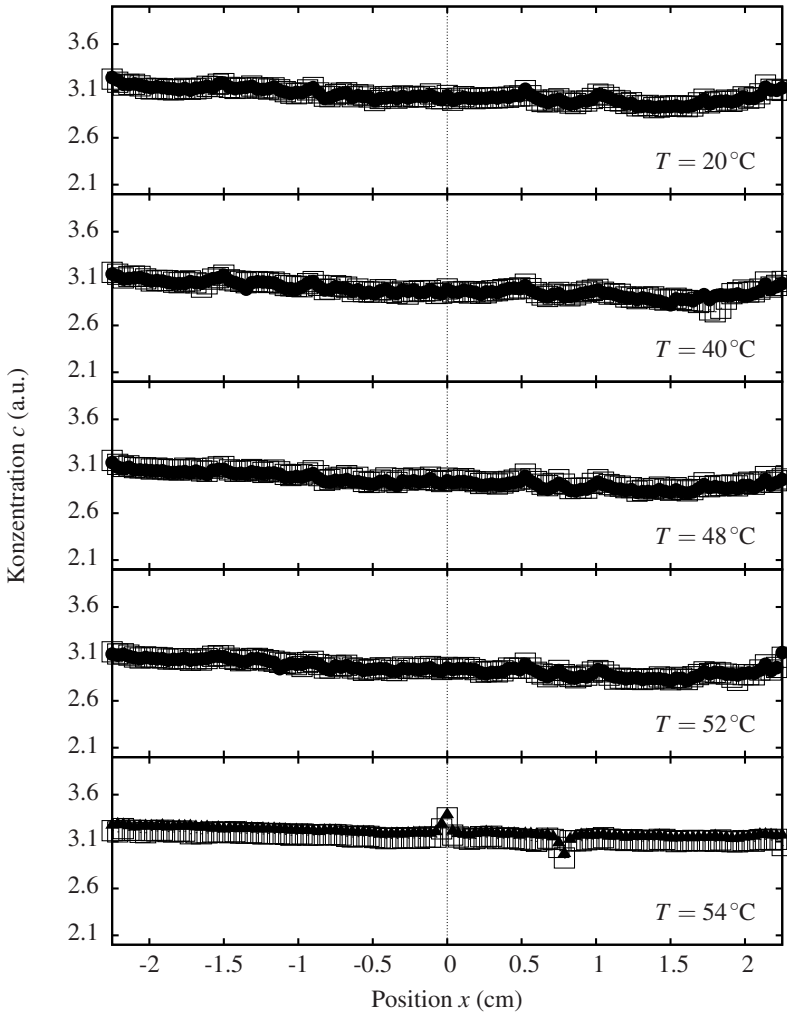


Abbildung 5.15: Separationsmessungen für FGP123 bei fünf verschiedenen Temperaturen und jeweils nach 0 min (Quadrate) und 360 min (Kreise) bei maximalem Feldgradienten. Die Messung bei  $54^\circ\text{C}$  zeigt das System nach 0 min (Quadrate) und 7200 min (Dreiecke) bei maximalem Feldgradienten von  $0,626\text{ T m}^{-1}$ .



Für das thermoreversible System FGP123 ist auf den untersuchten Zeitskalen von bis zu fünf Tagen keine Separation beobachtet worden. Analog zu den Messungen des magnetischen Moments von FGP123 in Kapitel 4.5.2 zeigt sich, dass die Kobaltferrit-Partikel sehr fest in die durch den Gelator erzeugte Matrix eingebettet sind. Wie sich das System für höhere Feldgradienten und deutlich längere Messzeiten verhalten würde ließ sich im Rahmen dieser Arbeit nicht klären.

## 6 Normalfeld-Instabilität in komplexen Ferrofluiden



Abbildung 6.1: Die Normalfeld-Instabilität im Ferrofluid (Das Bild stammt von Gollwitzer (2010)).

Wird ein Ferrofluid einem zur Fluidoberfläche senkrechten, homogenen Magnetfeld ausgesetzt, so reagiert das Ferrofluid bei Überschreiten einer kritischen Feldstärke mit der Bildung eines Musters. In Abbildung 6.1 ist eine Aufnahme eines solchen Musters dargestellt. Diese so genannte Normalfeld-Instabilität wurde von Cowley & Rosensweig (1967) erstmalig beobachtet, weshalb sie auch als Rosensweig-Instabilität bezeichnet wird. Sie entsteht aufgrund der Wechselwirkung von Gravitation, Oberflächenspannung und magnetischer Feldenergie. Sowohl die zur Erzeugung der Normalfeld-Instabilität nötige kritische Feldstärke, wie auch die sich einstellende charakteristische Wellenlänge sind vom Fluid abhängig. Bei einer zusätzlichen elastischen Komponente der Oberfläche, in Form einer Überschichtung derselben mit einem elastischen Film, hat Bashtovoi (1978)

eine deutliche Erhöhung der charakteristischen Wellenlänge der Normalfeld-Instabilität, in Abhängigkeit der Elastizität des Films, vorhergesagt. Bei einer Erweiterung der elastischen Komponente auf das gesamte Fluid, also für den Fall eines Ferrogels, erwarten Bohlius *et al.* (2006a), dass die charakteristische Wellenlänge von der Elastizität unabhängig ist, bei gleichzeitiger Erhöhung der kritischen Feldstärke der Normalfeld-Instabilität.

Von experimenteller Seite ist unter anderem die Dynamik der Normalfeld-Instabilität von Interesse. Die Doktorarbeit von Knieling (2009) beschäftigt sich vor allem mit der Bestimmung der Wachstumsraten der Normalfeld-Instabilität bei reinen Ferrofluiden. Daran anschließend hat sich Gollwitzer (2010) in seiner Doktorarbeit unter anderem mit der Messung der Wachstumsrate bei hochviskossem Ferrofluid und darüber hinaus mit dem Erzeugen der Normalfeld-Instabilität in einem thermoreversiblen System befasst. Seine Untersuchungen beschränken sich auf den Fall, bei welchem der Speichermodul  $G'$  kleiner ist als der Verlustmodul  $G''$  (Vergleiche Kapitel 3.2). Auch ist das verwendete Aspektverhältnis von Systemgröße  $d$  zu Musterwellenlänge  $\lambda$  mit  $\Gamma = d/\lambda \approx 5$  klein.

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Normalfeld-Instabilität an komplexen Ferrofluiden vorgestellt. Dabei sollen die Vorhersagen von Bashtovoi (1978) und Bohlius *et al.* (2006a) experimentell überprüft und die Arbeiten von Knieling (2009) und Gollwitzer (2010) um die Aspekte komplexer Fluide und elastisch-dominiertes Systeme ( $G' > G''$ ) bei deutlich größerem Aspektverhältnis  $\Gamma$  erweitert werden. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich zum einen um eine Kombination aus dem Ferrofluid und einem UV-Vernetzer. Hierdurch lässt sich das von Bashtovoi (1978) diskutierte System realisieren. Zum anderen dient das thermoreversible FGSEPS dazu, den Einfluss einer viskoelastischen Komponente auf die Normalfeld-Instabilität zu untersuchen.

### 6.1 Versuchsaufbau

Für die Bildgebung wird die in Kapitel 5.1.1 vorgestellte Röntgenanlage verwendet. Als Messzelle kommt der in Abbildung 6.2 dargestellte, von Gollwitzer *et al.* (2010) realisierte, Aufbau zum Einsatz. Das Kernstück besteht aus einem achteckigen Aluminiumgefäß mit einer Kantenlänge von 77 mm. Eine kreisförmige Ausparung in der Mitte des Gefäßes mit einem Durchmesser von 140 mm und einer Tiefe von 30 mm dient der Aufnahme der Fluide. Um die Röntgenabsorption

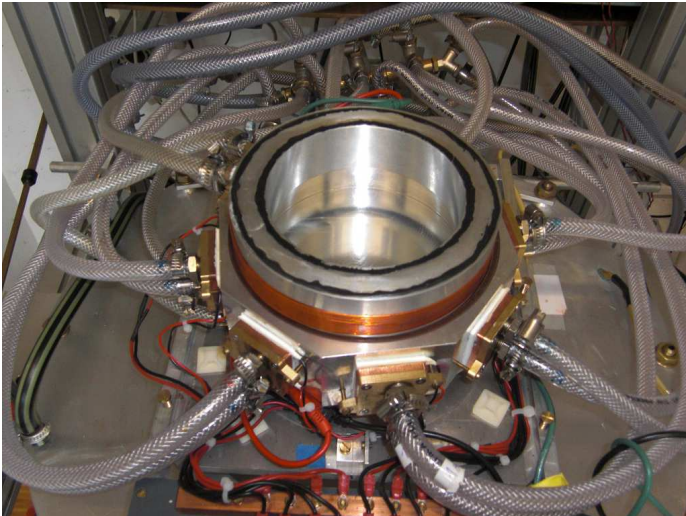


Abbildung 6.2: Messzelle zur Untersuchung komplexer Ferrofluide. Zur Felderzeugung wird ein Helmholtz-Spulenpaar verwendet (Bildmitte). Die Temperaturstabilisierung wird mittels acht, symmetrisch um das Aluminiumgefäß angebrachten, Peltierelementen erreicht. Die Schläuche dienen zur Wasserkühlung der Spulen und Peltierelemente.

auf ein Minimum zu reduzieren, beträgt die Bodenstärke des Aluminiumgefäßes unterhalb der Messzelle 2 mm. Die Temperierung geschieht mittels acht Peltierelementen. Durch aktive Regelung lässt sich so ein Temperaturbereich von  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei einer maximalen Genauigkeit von 5 mK abdecken. Der Ist-Wert für die Temperatur-Regelstrecke wird an der Unterseite des Gefäßes mit einem Pt100-Widerstand bestimmt. Ein Helmholtz-Spulenpaar generiert das zur Erzeugung der Normalfeld-Instabilität nötige Magnetfeld. Der Innendurchmesser der Spulen beträgt 120 mm und ist damit geringfügig kleiner als der Innendurchmesser des Gefäßes. Ein Treiben der Normalfeld-Instabilität aufgrund eines Sprunges in der Magnetisierung beim Übergang vom Aluminiumgefäß in das Fluid, wie von Richter & Barashenkov (2005) beschrieben, wird so unterbunden. Eine solche, als magnetische Rampe bezeichnete, Konfiguration wurde schon von Knieling *et al.* (2010) realisiert.

### 6.2 Einfluss der Oberflächenspannung auf die Normalfeld-Instabilität

Die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Normalfeld-Instabilität lassen sich über eine lineare Stabilitätsanalyse, wie im Buch von Rosensweig (1985) durchgeführt, herleiten. Der Übersichtlichkeit wegen werden nachfolgend die wichtigsten Ergebnisse wiedergegeben.

Zunächst wird eine Konfiguration angenommen, in der der untere Halbraum ( $z < 0$ ) ist mit einer magnetischen Flüssigkeit ( $M > 0$ ) gefüllt. Der obere Halbraum ( $z > 0$ ) besteht aus einer nicht-magnetischen Phase und kann als Vakuum betrachtet werden. Die Stabilitätsanalyse ergibt, dass die kritische Wellenzahl  $k$  des Musters durch

$$k_c = \sqrt{\frac{\rho g}{\sigma}} \quad (6.1)$$

gegeben ist. Sie hängt nicht von den magnetischen Eigenschaften der Flüssigkeit, sondern nur von ihrer Dichte  $\rho$  und Oberflächenspannung  $\sigma$  sowie der Erdbeschleunigung  $g$  ab. Im Falle eines hexagonalen Musters der Normalfeld-Instabilität ergibt sich ein Abstand  $d$  zweier Musterspitzen (im Weiteren auch Rosensweig-Stacheln genannt) von  $d = \frac{4\pi}{\sqrt{3}k}$ . Darüber hinaus zeigt sich, dass ei-

ne kritische Magnetisierung  $M_c$  existiert, ab der sich die Normalfeld-Instabilität ausbildet. Diese ist gegeben durch

$$M_c^2 = \frac{2}{\mu_0} \left( 1 + \frac{\mu_0}{\mu} \right) \cdot \sqrt{\rho g \sigma}. \quad (6.2)$$

Dabei bezeichnet  $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ m kg s}^{-2} \text{ A}^{-2}$  die magnetische Feldkonstante und  $\mu$  die Permeabilität der magnetischen Flüssigkeit.

Erweitert man dieses Modell insoweit, dass anstatt eines Vakuums ein nicht-magnetisches Fluid den oberen Halbraum ( $z > 0$ ) füllt, so ändern sich Wellenzahl  $k_c$  und kritische Magnetisierung  $M_c$  zu

$$\begin{aligned} k_c &= \sqrt{\frac{\Delta \rho g}{\Delta \sigma}} \\ M_c^2 &= \frac{2}{\mu_0} \left( 1 + \frac{1}{r_0} \right) \cdot \sqrt{g \Delta \rho \cdot \Delta \sigma}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Hierbei ist  $\Delta \rho = \rho_1 - \rho_2$ , der Dichteunterschied und  $\Delta \sigma = \sigma_1 - \sigma_2$  der Unterschied der Oberflächenspannungen der beiden Fluide sowie  $r_0 = \sqrt{\frac{\mu_c \mu_t}{\mu_0^2}}$ . Wobei  $\mu_c = \frac{B}{H}$  und  $\mu_t = \frac{\partial B}{\partial H}$  die Sehnen- beziehungsweise die Tangentenpermeabilität am Punkte der kritischen Magnetisierung sind, wie in Abbildung 6.3 angedeutet. Bei bekannter Magnetisierungskurve  $M(H_i)$ , Oberflächenspannung  $\Delta \sigma$  und Dichte  $\Delta \rho$  lassen sich die kritische Magnetisierung  $M_c$  und die kritische Flussdichte  $B_c$  numerisch bestimmen.

Nach Gleichung (6.3) besteht ein inverser Zusammenhang zwischen der kritischen Wellenzahl und der Oberflächenspannung. Bei gezielter Variation der Oberflächenspannung lässt sich die kritische Wellenzahl der Normalfeld-Instabilität ändern. Wie oben angesprochen, hat Bashtovoi (1978) für den Fall von einem mit einer elastischen Membran überschichteten Ferrofluid eine drastische Verringerung der kritischen Wellenzahl in Abhängigkeit der Elastizität der Membran vorhergesagt. Um diese Vorhersage überprüfen zu können, wird die Oberfläche des Ferrofluids mit einem dünnen Film eines UV-vernetzenden Silikons, Zipcone™UA, Index Matching UV Cure Silicone, überschichtet. Der Vernetzungsgrad des Silikons lässt sich über die Belichtungszeit kontrolliert erhöhen und somit eine elastische Membran auf der Oberfläche des Ferrofluids erzeugen. Der Fehler, welcher durch Vergleich der linearen Vorhersage von Bashtovoi (1978) mit dem

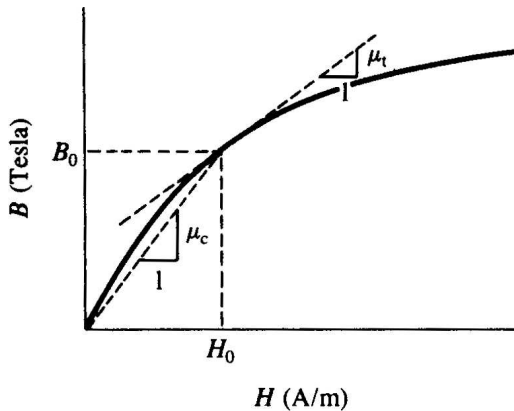


Abbildung 6.3: Zur Definition von Sehnen- und Tangentenpermeabilität aus Gleichung (6.3) (Dieses Bild wurde dem Buch von Rosensweig (1985) entnommen).

realen, nicht-linearen Experiment gemacht wird, lässt sich teilweise kompensieren. Friedrichs & Engel (2001) haben gezeigt, dass nicht-lineare Effekte durch geeignete Wahl der Schichtdicke des Ferrofluids ( $d_{\text{Ferrofluid}} > \lambda_c$ ) unterdrückt werden können.

### 6.2.1 Versuchsdurchführung

Abweichend vom oben beschriebenen Versuchsaufbau werden die Experimente mit Ferrofluid und Vernetzer nicht in der großen Schale des Aluminiumgefäßes, sondern in einer darin stehenden Petrischale durchgeführt. Der Grund dafür ist, dass das Ferrofluid nach Vernetzung infolge der vernetzten Anteile nicht wieder genutzt werden kann. Die hohen Kosten des Ferrofluids und die daraus resultierende begrenzte Menge an verfügbarem Fluid machen diese Maßnahme notwendig. Die verwendete Petrischale ist aus Glas, hat einen Durchmesser  $d = 115$  mm und eine Höhe  $h = 15$  mm. Aufgrund der Geometrie kann die magnetische Rampe nicht genutzt werden. Für die Vernetzung kommt eine UV-Lampe UVAHAND 250 GS BL von Dr. Hönle AG (2011) zum Einsatz, welche ein Wellenlängenspektrum im Bereich von 300 nm bis 400 nm liefert. Sie wird in einer Distanz von 20 cm oberhalb der Fluidoberfläche installiert, um eine gleichmäßige Aus-

leuchtung der Oberfläche zu gewährleisten. Die Strahlungsintensität bei diesem Abstand beträgt  $20 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Zunächst wird die Schale zur Hälfte mit dem Ferrofluid befüllt – das entspricht einer Höhe von  $h_{\text{APG512a}} = 8 \text{ mm}$  beziehungsweise einem Volumen von  $83 \text{ ml}$ . Nun wird sprunghaft eine magnetische Flussdichte  $B = 30 \text{ mT}$ , welche deutlich über der kritischen Flussdichte  $B_{c,\text{APG512a}} = 15,88 \text{ mT}$  (Beetz *et al.*, 2008) liegt, eingestellt. Die sich bildende Normalfeld-Instabilität wird mittels des Röntgenverfahrens bei einer Abtastrate von  $7 \text{ Hz}$  für  $200 \text{ s}$  aufgenommen.

Nach Abschalten des Magnetfeldes wird eine  $50 \mu\text{m}$  dicke Photovernetzerschicht (entspricht  $0,51 \text{ ml}$ ) auf das Ferrofluid aufgebracht. Die Dichten von Ferrofluid und des Vernetzers betragen  $\rho_{\text{APG512a}} = 1,236 \text{ g cm}^{-3}$  beziehungsweise  $\rho_{\text{Zipcone}} = 1,100 \text{ g cm}^{-3}$ . Durch den Dichteunterschied und den Umstand, dass sich das esterbasierte Ferrofluid und der silikonhaltige Vernetzer nicht mischen, ist sichergestellt, dass der Vernetzer auf dem Ferrofluid schwimmt und die gewünschte elastische Membranen ausbilden kann. Anschließend wird für eine Zeitdauer  $\Delta t_B$  vernetzt und bei denselben Parametern wie für das reine Ferrofluid eine erneute Messung der Normalfeld-Instabilität vorgenommen.

### 6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 6.4 sind die aus den aufgenommenen Röntgenbildern rekonstruierten Oberflächen nach  $200 \text{ s}$  bei überkritischer Flussdichte  $B > B_c$  (links) und die daraus berechnete 2D-Fouriertransformation (rechts, mit logarithmischer z-Achse) dargestellt. Die Rekonstruktion der Oberfläche wird nach dem in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Fluidhöhe beziehungsweise die Amplitude der Fouriertransformierten sind zur besseren Sichtbarkeit farbkodiert (blau = kleine Amplitude, rot = große Amplitude). Für die Berechnung der Fouriertransformierten werden die Röntgendaten zunächst mittels eines Hamming-Fensters

$$w(x,y) = \begin{cases} \left(0,54 + 0,46 \cdot \cos\left(\frac{\pi\sqrt{x^2+y^2}}{r}\right)\right)^2 & x^2 + y^2 \leq r^2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (6.4)$$

mit einem Radius  $r = 49 \text{ mm}$  gefiltert. Daran anschließend wird eine 2D-FFT durchgeführt und das Ergebnis für die Darstellung in den Abbildung 6.4 (a) – (g) logarithmiert.



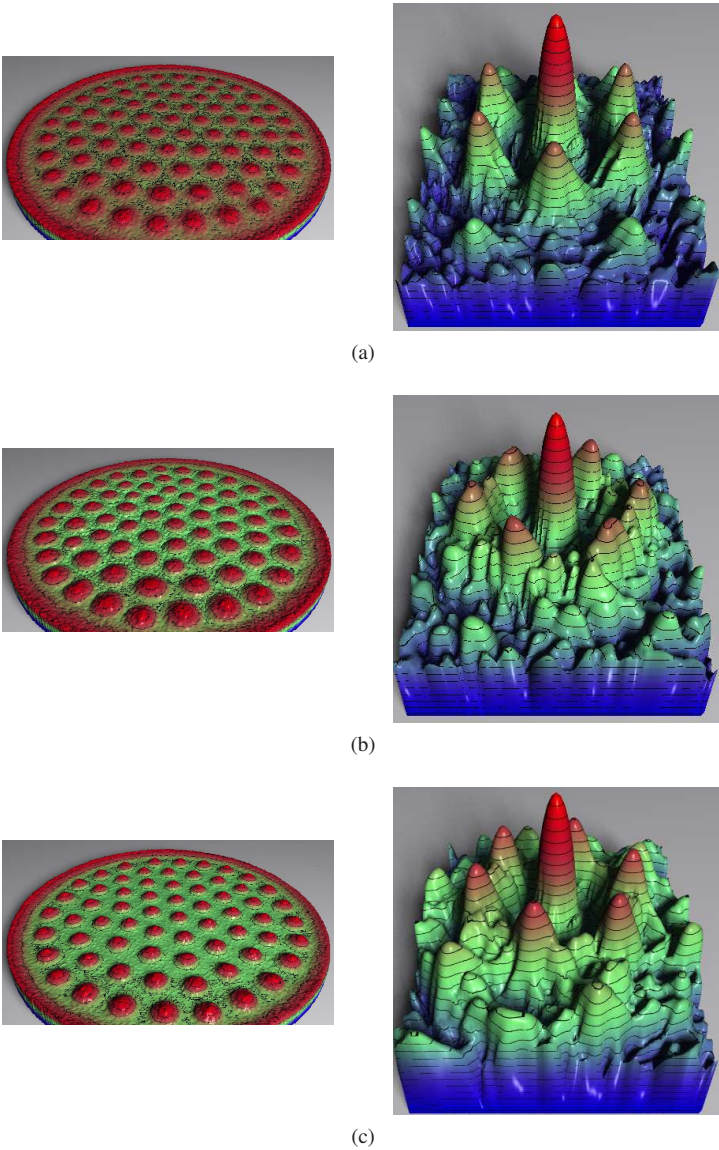
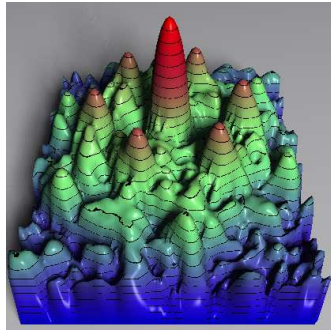
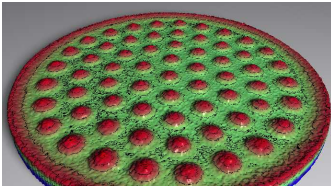
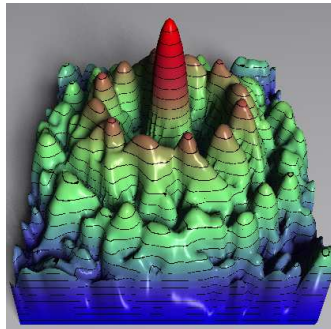
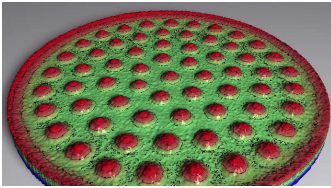


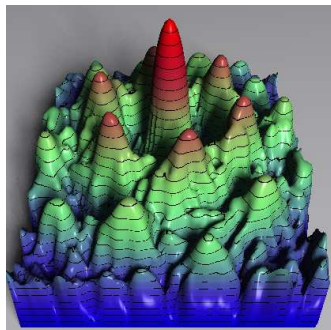
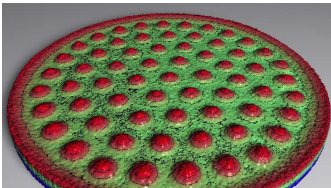
Abbildung 6.4: Aus den Röntgendaten rekonstruierte Oberfläche der Normalfeld-Instabilität (links) und die daraus berechnete zweidimensionale Fouriertransformation (rechts, mit logarithmischer z-Achse). Reines Ferrofluid (a). Ferrofluid mit Vernetzer (b). Nach 70 min Vernetzung (c).



(d)



(e)



(f)

Abbildung 6.4: Aus den Röntgendaten rekonstruierte Oberfläche der Normalfeld-Instabilität (links) und die daraus berechnete zweidimensionale Fouriertransformation (rechts, mit logarithmischer z-Achse). Nach 80 min Vernetzung (d). Nach 130 min Vernetzung (e). Nach 200 min Vernetzung (f).

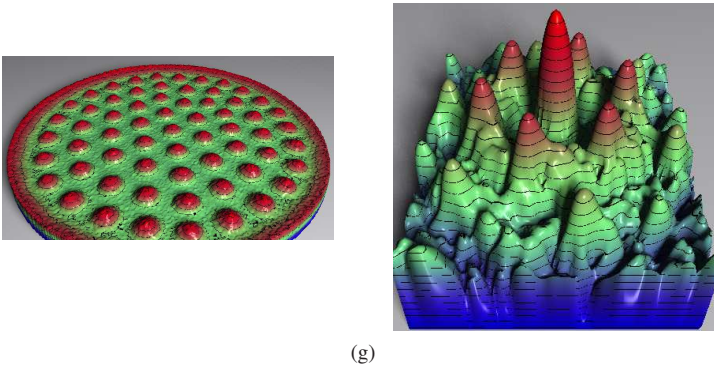


Abbildung 6.4: Aus den Röntgendaten rekonstruierte Oberfläche der Normalfeld-Instabilität (links) und die daraus berechnete zweidimensionale Fouriertransformation (rechts, mit logarithmischer z-Achse). Nach 250 min Vernetzung (g).

Bei allen Rekonstruktionen der Oberfläche 6.4a – 6.4g ist ein Ring bei maximalem Radius zu erkennen. Dies liegt an der Störung durch den Rand, da die Schale kleiner ist als die verwendeten Spulen und dort ein Sprung in der Magnetisierung auftritt. Ansonsten zeigt keine Aufnahme der Normalfeld-Instabilität eine besondere Unregelmäßigkeit. Fehlstellen (Abweichung von der erwarteten hexagonalen Symmetrie) sind auf das Aspektverhältnis  $\Gamma = \frac{d}{\lambda} \approx 11$  von Schalendurchmesser zu Musterwellenlänge sowie den Sprung in der Magnetisierung am Rand der Schale zurückzuführen (Vergleiche Richter & Barashenkov (2005)). Bei zusätzlicher Betrachtung der Fouriertransformierten zeigt sich, dass die hexagonale Symmetrie bis auf zwei Ausnahmen dominant ist. Im Fall der Messung 6.4b schwimmt der Vernetzer noch unvernetzt auf dem Ferrofluid und stört das Muster. Bei der Messung 6.4e ist die Oberfläche 130 min belichtet worden, wobei sich in der Fourier-Darstellung die Anzahl der Peaks der Grundmode verdoppelt hat. Im Falle dieser Messung ergibt sich das Muster durch eine Überlagerung von zwei zueinander gedrehten Hexagon-Mustern. Dieser Effekt kommt vermutlich als Störung aufgrund des Aspektverhältnisses und dem Sprung in der Magnetisierung am Rande des Behälters zustande.

Aus den in Abbildung 6.4 dargestellten Fouriertransformierten werden die Positionen der Grundmoden extrahiert und gemittelt. Das Resultat ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Dort ist die Wellenzahl  $k$  als Funktion der Belichtungszeit aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Wellenzahl mit steigender Belichtungszeit –

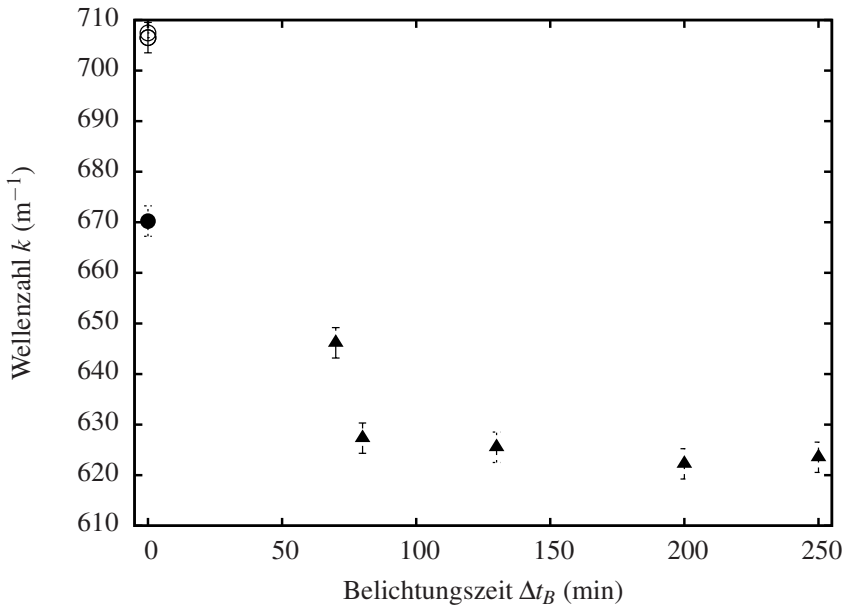


Abbildung 6.5: Entwicklung der Wellenzahl  $k$  des Ferrofluids bei zunehmender Vernetzung der Oberfläche: Kreise (reines Fluid), Punkte (Fluid mit Vernetzer, Unbelichtet), Dreiecke (Fluid mit Vernetzer, Belichtet).

also mit steigender Vernetzung der Oberfläche – abnimmt. Bei den Messungen war darüber hinaus zu beobachten, dass sich mit steigender Vernetzung die kritische magnetische Flussdichte  $B_c$  zu höheren Feldstärken verschoben hat. Der genaue Zusammenhang zwischen Vernetzung und Feldstärke wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht. Diese beiden Beobachtungen decken sich mit der aus der linearen Stabilitätsanalyse abgeleiteten Gleichung (6.3) und der Vorhersage von Bashtovoi (1978). Des Weiteren wird nach 80 min Belichtungszeit keine Änderung der Wellenzahl mehr registriert. Das bedeutet, dass die Vernetzung ab diesem Zeitpunkt weitestgehend abgeschlossen ist und die Oberflächenspannung nicht mehr anwächst. Um einen Zusammenhang zwischen Belichtungszeit  $\Delta t_B$  und Vernetzungsgrad herstellen zu können, ist eine genauere Untersuchung im Bereich von 0 min bis 70 min nötig, da hier die stärksten Änderungen auftreten.

In Tabelle 6.1 sind die in der Abbildung 6.5 aufgetragenen Wellenzahlen  $k$  und die daraus bestimmten Parameter Oberflächenspannung  $\sigma$  und Wellenlänge  $\lambda$  zusammengefasst. Hierbei wurde die hexagonale Symmetrie des Musters beachtet (Vergleiche Abbildungen 6.4a – 6.4g). Als Dichte wird  $\rho_{\text{APG512a}}$  verwendet, wobei die geringe Dichteänderung durch Aufbringen des Photovernetzers vernachlässigt wird. Davon ausgehend, dass die Vernetzung 80 min abgeschlossen ist, ergeben sich die Fehler durch die größte Abweichung von dem aus den Datenpunkten zwischen 80 min und 250 min errechneten Mittelwert.

Messung	$k \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$\sigma \text{ (mN m}^{-1}\text{)}$	$\lambda \text{ (mm)}$
APG512a	$707 \pm 3$	$24,23 \pm 0,30$	$8,88 \pm 0,04$
APG512a mit Vernetzer	$670 \pm 3$	$27,02 \pm 0,30$	$9,38 \pm 0,04$
70 min belichtet	$646 \pm 3$	$29,07 \pm 0,30$	$9,72 \pm 0,04$
80 min belichtet	$627 \pm 3$	$30,85 \pm 0,30$	$10,02 \pm 0,04$
130 min belichtet	$626 \pm 3$	$31,02 \pm 0,30$	$10,05 \pm 0,04$
200 min belichtet	$622 \pm 3$	$31,35 \pm 0,30$	$10,10 \pm 0,04$
250 min belichtet	$624 \pm 3$	$31,22 \pm 0,30$	$10,07 \pm 0,04$

Tabelle 6.1: Aus den Fouriertransformierten Oberflächen extrahierte Wellenzahlen, Oberflächenspannungen und Wellenlängen für Ferrofluid mit Vernetzer.

Basierend auf der Arbeit von Bashtovoi (1978) lässt sich eine Abschätzung der Elastizität der vernetzten Membran machen. Er findet für die Wellenzahl  $k$  eines überschichteten Ferrofluids folgenden Zusammenhang

$$k = \frac{1}{\sqrt[4]{3}} \cdot \sqrt[4]{\frac{\Delta\rho g}{D}}. \quad (6.5)$$

Dabei ist  $\Delta\rho$  der Dichteunterschied zwischen magnetischem Fluid und überschichtetem, nicht-magnetischem Fluid (der elastische Film wird als masselos betrachtet),  $g$  die Schwerebeschleunigung und  $D$  die elastische Steifigkeit oder Biegesteifigkeit des Films. Sie errechnet sich über

$$D = \frac{l_0^3 \cdot E}{12} \cdot (1 - \nu^2), \quad (6.6)$$

wobei  $l_0$  die Dicke der elastischen Schicht,  $E$  der Elastizitätsmodul und  $\nu$  die Poissonzahl bezeichnen. Bei einer Schichtdicke  $l_0 = 50\mu\text{m}$ , einem Dichteunterschied  $\Delta\rho = 1000\text{kg m}^{-3}$  und einer angenommenen Poissonzahl  $\nu = 0,5$  ergibt sich bei einer Wellenzahl  $k = 620\text{m}^{-1}$  (Vergleiche Tabelle 6.1) ein Elastizitätsmodul  $E \approx 0,003\text{GPa}$ . Weillepp *et al.* (1999) haben bei schwach vernetzten flüssigkristallinen Elastomeren vergleichbare Elastizitätsmodule in der Größenordnung von  $E \approx 0,05\text{GPa}$  gefunden. Dagegen haben aus dem Alltag bekannte Stoffe, wie zum Beispiel High Density PolyEthylen (HDPE),  $E_{\text{HDPE}} \approx 0,8\text{GPa}$ , oder Weichgummi,  $E_{\text{Gummi}} \approx 0,1\text{GPa}$  (Lide, 2009), Elastizitätsmodule, welche um ein vielfaches größer sind. Da der Hersteller des Photovernetzers keine Angaben zur Elastizität des UV-Vernetzers macht, ist ein weitergehender Vergleich mit dem Modell von Bashtovoi (1978) nicht möglich. Eine Messung mit Hilfe des in Kapitel 3.1 vorgestellten Rheometers war technisch nicht möglich.

Da die Entstehung der Normalfeld-Instabilität mit einer Abstrakte von 7 Hz aufgezeichnet worden ist, lässt sich neben der Veränderung der Wellenzahl als Funktion der Vernetzungszeit auch die zeitliche Entwicklung der Musteramplitude untersuchen. Hierzu werden die Positionen aller Stacheln in den Röntgenbildern detektiert. Die Höhe in Millimetern wird danach über die in Kapitel 5.1.3 beschriebene Kalibrierung berechnet und anschließend die mittlere, effektive Stachelhöhe als Funktion der Zeit bestimmt, das heißt der Mittelwert über alle Stacheln. Da das Ferrofluid maximal 200 s einem überkritischen Feld ausgesetzt war, ist keine Separation von Partikel und Trägerfluid in den Stacheln zu erwarten (Ver-

gleiche Kapitel 5.2.1). Die detektierte Höhe der Ferrofluidstacheln entspricht der tatsächlichen.

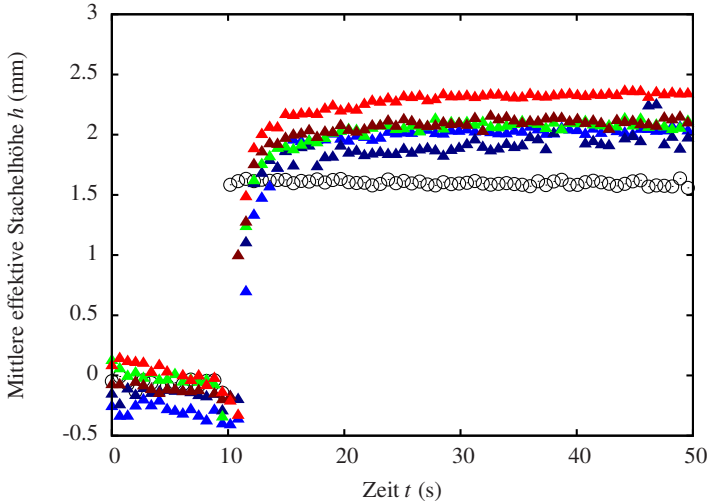


Abbildung 6.6: Zeitliche Entwicklung der mittleren Stachelhöhe bei zunehmender Vernetzung der Oberfläche: Kreise (reines Fluid) und Dreiecke (nach Überschichtung mit UV-Netzter und Belichtung). Die Farbe kodiert die Belichtungszeit  $\Delta t_B$ : 70 min (hellblau), 80 min (dunkelblau), 130 min (grün), 200 min (dunkelrot) und 250 min (rot).

In Abbildung 6.5 ist das Ergebnis dieser Auswertung aufgetragen, korrigiert um die Fluidhöhe vor Einschalten eines überkritischen Feldes. Es zeigt sich, dass sich die Entwicklung der Normalfeld-Instabilität bei dem reinen Ferrofluid innerhalb einer Zeit  $\Delta t$  kleiner der Abtastzeit von  $\frac{1}{7\text{Hz}}$  vollzieht. Im Gegensatz hierzu benötigt das Muster im vernetzten Fall einige Sekunden, bis es voll ausgebildet ist. Der Anstieg passiert monoton mit der Vernetzungszeit  $\Delta t_B$ . Das starke Rauschen für  $t < 10\text{s}$  ist durch den Algorithmus bedingt, mit welchem die Ferrofluidstacheln detektiert werden und hat keine weitere Bedeutung.

Die zeitliche Entwicklung der Musteramplitude der Normalfeld-Instabilität bei einer deutlich höheren Abtastrate hat Knieling (2009) untersucht. Dabei kam eine lineare Anordnung von 32 Hall-Sensoren zum Einsatz, welche mit einer Abtastrate von 7 kHz und bei einer lateralen Auflösung von 3,2 mm arbeitet. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Hierbei sind zwei Punkte zu

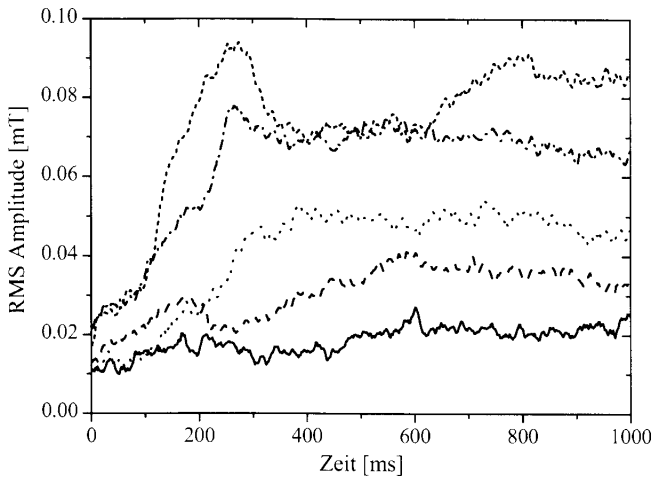


Abbildung 6.7: Aus der Doktorarbeit von Knieling (2009): Zeitliche Entwicklung der Musteramplitude für das Ferrofluid APG J12 bei zunehmender superkritischer magnetischer Flussdichte  $B$ . Die Achsenskalierung ist nicht dieselbe wie bei Abbildung 6.6. Der auf der Ordinate aufgetragene Wert entspricht einer effektiven Höhe der Musteramplitude.



beachten. Zum einen ist die Skalierung der Abszisse unterschiedlich zu der in Abbildung 6.6. Zum anderen ist auf der Ordinate nicht die tatsächliche Stachelhöhe aufgetragen, sondern der quadratische Mittelwert der Signale der Hall-Sensoren. Aufgrund der sinusförmigen Auslenkung der Oberfläche durch die Normalfeld-Instabilität entspricht das einer effektiven Höhe der Musteramplitude. Es zeigt sich, dass der qualitative Verlauf mit dem von Bohlius *et al.* (2011) beschriebenen übereinstimmt. Das von Knieling (2009) verwendete Ferrofluid APG J12 hat eine zu dem in dieser Arbeit genutzten APG512a vergleichbare Oberflächenspannung von  $\sigma = 28,89 \text{ mN m}^{-1}$ . Seine Viskosität ist mit  $\eta = 46,9 \text{ mPa s}$  jedoch um den Faktor 2,5 kleiner als bei APG512a.

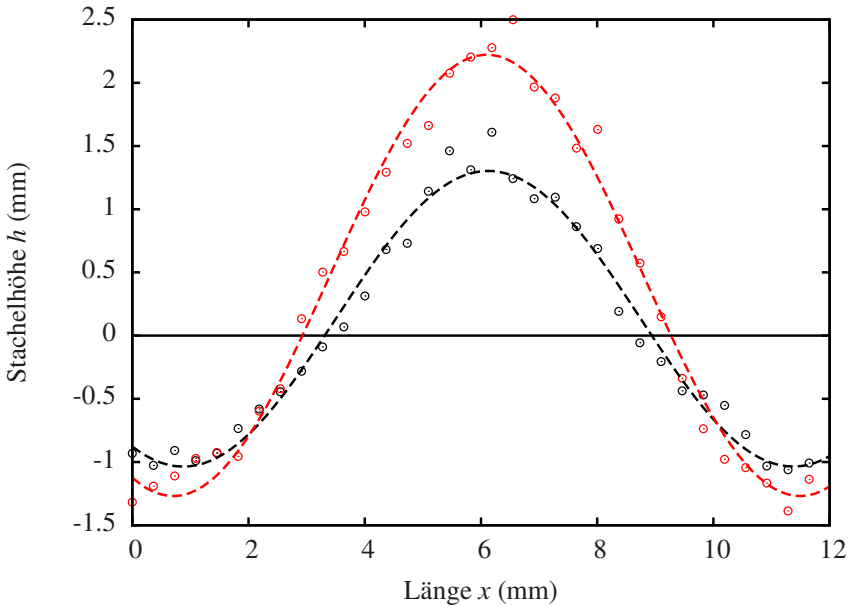


Abbildung 6.8: Vergleich des Stachelprofils eines reinen Ferrofluids (schwarz) und nach einer Vernetzungzeit von 250 min (rot). Die durchgezogene schwarze Linie markiert die ursprüngliche, flache Oberfläche. Die gestrichelten Linien markieren an die Daten angepasste Cosinus-Funktionen.

Neben der Dynamik des reinen Ferrofluids fällt besonders auf, dass für den vernetzten Fall die mittlere effektive Stachelhöhe höher ist, als für den unvernnetz-

ten. Dieser Sachverhalt ist zusätzlich in Abbildung 6.8 hervorgehoben. Dort ist ein Schnitt durch zwei Ferrofluid-Stacheln dargestellt: von reinem Ferrofluid und im gleichen Experiment nach Aufbringen des Vernetzers bei einer maximalen Belichtungszeit  $\Delta t_B = 250 \text{ min}$ . Die horizontale schwarze Linie markiert die ursprüngliche Fluidoberfläche. Es zeigt sich, dass die Höhe im Falle des Ferrofluids deutlich kleiner ist als bei Vernetzung. Das Anpassen eines Cosinus der Form

$$A(x) = A_0 \cdot \cos(k \cdot (x - x_0)) + C_0 \quad (6.7)$$

liefert die beiden eingezeichneten, gestrichelten Kurven. Ein Vergleich mit Tabelle 6.1 zeigt, dass im Falle des roten Profils die Wellenzahl um 10 % niedriger ist, als beim schwarzen. Die über Anpassung des Cosinus gefundene Amplitude  $A_0$  des Stachels wächst aber gleichzeitig von 1,17 mm (schwarz) auf 1,75 mm (rot) an. Bedingt durch die steifere Oberfläche ist eine höhere Kraft erforderlich, um die Normalfeld-Instabilität auszubilden. Gleichzeitig verschiebt sich die kritische Flusssdichte  $B_c$  zu höheren Werten. Deshalb ist eigentlich zu erwarten, dass die Amplitude kleiner wird.

Dass diese Beobachtung zwar der Intuition widerstrebt, jedoch zumindest im Rahmen eines einfachen Modells nicht im Widerspruch zu den physikalischen Gesetzmäßigkeiten steht, soll die nachfolgende Überlegung zeigen. Für die Betrachtung wird der Kontrollparameter

$$\varepsilon(H, \sigma) = \frac{H^2}{H_c(\sigma)^2} - 1 \quad (6.8)$$

eingeführt, wobei  $H$  das angelegte Magnetfeld und  $H_c$  das kritische Magnetfeld der Normalfeld-Instabilität sind. Das kritische Magnetfeld  $H_c$

$$H_c^2 = \text{const} \cdot \sqrt{g\rho\sigma}$$

hängt nur von der Schwerebeschleunigung  $g$  sowie Dichte  $\rho$  und der Oberflächenspannung  $\sigma$  des Fluids ab. Für die weitere Betrachtung soll nur  $\sigma$  variiert werden. Nun lässt sich die tatsächliche Höhe  $h(\varepsilon)$  der Rosensweig-Stacheln unter Zuhilfenahme der kritischen Wellenlänge

$$\lambda_c = 2\pi \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$$

als eine dimensionslose Höhe  $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H}(\varepsilon) = \frac{h(\varepsilon)}{\lambda_c} \quad (6.9)$$

ausdrücken. Der Verlauf dieser dimensionslosen Höhe  $\mathcal{H}(\varepsilon)$  als Funktion von

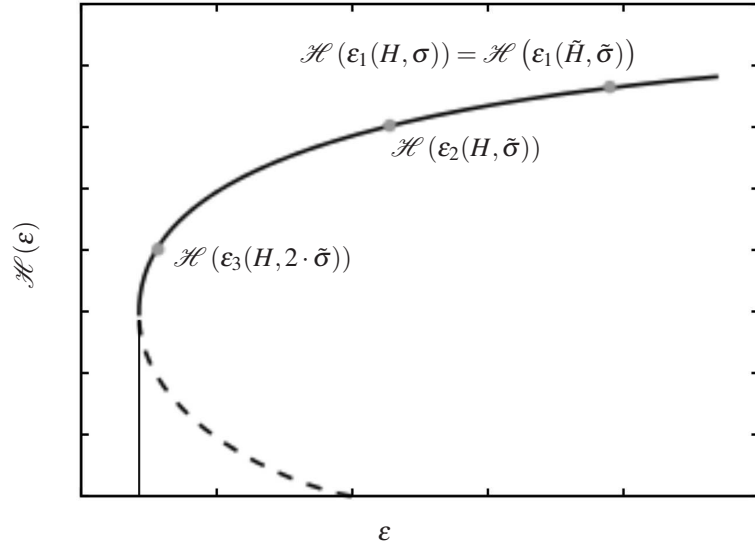


Abbildung 6.9: Qualitative Skizze der Entwicklung der dimensionslosen Höhe  $\mathcal{H}(\varepsilon)$  der Rosensweig-Stacheln. Die durchgezogene Linie zeigt den stabilen Ast, die gestrichelte den instabilen. Zur Vereinfachung wird auf die Darstellung von hysteretischen Effekten sowie die Unterscheidung von Kamm-, Quadrat- und Hexagonmustern verzichtet.

$\varepsilon$  ist in Abbildung 6.9 dargestellt, wobei zur Vereinfachung auf die Darstellung von hysteretischen Effekten sowie die Unterscheidung von Kamm-, Quadrat- und Hexagonmustern verzichtet wurde. Ansonsten folgt die Kurve dem erwarteten Verlauf einer transkritischen Bifurkation, wie er zum Beispiel von Gailītis (1977) oder Friedrichs & Engel (2001) diskutiert wurde.

Wird die Oberflächenspannung auf  $\tilde{\sigma} = 4\sigma$  erhöht, wachsen gleichzeitig das kritische Feld auf  $\tilde{H}_c = 4H_c$  und die kritische Wellenlänge auf  $\tilde{\lambda}_c = 2\lambda$  an.

Hält man nun den Kontrollparameter  $\varepsilon_1 = \varepsilon(H, \sigma) = \varepsilon(\tilde{H}, \tilde{\sigma})$  konstant, so bleibt trotz der unterschiedlichen Oberflächenspannungen auch die dimensionslose Höhe  $\mathcal{H}(\varepsilon_1)$  konstant. Für das Magnetfeld folgt daraus  $\tilde{H} = 4H$  und nach diesem Modell bedeutet eine Vervierfachung der Oberflächenspannung  $\sigma$  eine Verdopplung der tatsächlichen Höhe  $h(\varepsilon)$  der Stacheln – betrachtet bei konstantem Kontrollparameter  $\varepsilon_1$ .

Im vorliegenden Experiment wurde jedoch das tatsächlich angelegt Feld  $H$  nicht erhöht, sondern konstant gehalten. Damit verringert sich der Kontrollparameter  $\varepsilon$ , je nachdem wie stark die Oberfläche vernetzt wird. Drei Möglichkeiten für den Kontrollparameter  $\varepsilon_3 < \varepsilon_2 < \varepsilon_1$  sind in Abbildung 6.9 eingetragen. Ob das Verhältnis

$$\begin{aligned} \frac{h(\varepsilon_2)}{h(\varepsilon_1)} &= \frac{\mathcal{H}(\varepsilon_2(H, \tilde{\sigma}))}{\mathcal{H}(\varepsilon_1(H, \sigma))} \cdot \frac{\tilde{\lambda}_c}{\lambda_c} \\ \frac{h(\varepsilon_3)}{h(\varepsilon_1)} &= \frac{\mathcal{H}(\varepsilon_3(H, 2 \cdot \tilde{\sigma}))}{\mathcal{H}(\varepsilon_1(H, \sigma))} \cdot \frac{\sqrt{2} \cdot \tilde{\lambda}_c}{\lambda_c} \end{aligned} \quad (6.10)$$

größer oder kleiner Eins ist, hängt ganz entscheidend davon ab, wie verschieden  $\mathcal{H}(\varepsilon_2)$  beziehungsweise  $\mathcal{H}(\varepsilon_3)$  von  $\mathcal{H}(\varepsilon_1)$  ist. Da durch die Vergrößerung der Oberflächenspannung  $\frac{\tilde{\lambda}_c}{\lambda_c} > 1$  gilt, ist für den Fall  $\mathcal{H}(\varepsilon_2(H, \tilde{\sigma})) \approx \mathcal{H}(\varepsilon_1(H, \sigma))$  durchaus ein Verhältnis  $\frac{h(\varepsilon_2)}{h(\varepsilon_1)}$  möglich.

Um das Verhalten jedoch genauer erklären zu können, ist zusätzliche Modellbildung nötig. Für den Fall eines mit einer elastischen Membran überschichteten Ferrofluids gibt es, die Entwicklung der Amplitude der Normalfeld-Instabilität betreffend, bis dato keine theoretischen Vorhersagen.

### 6.3 Normalfeld-Instabilität im Ferrogel

Im vorhergehenden Abschnitt war nur die auf der Oberfläche des Fluids schwimmende Membran elastisch. Anhand des thermoreversiblen Systems FGSEPS wird der Aspekt einer elastischen Komponente auf das ganze System ausgedehnt. Dieses Unterkapitel untersucht, inwiefern sich dadurch das Verhalten der Normalfeld-Instabilität – wie in der Aufnahme in Abbildung 6.10 gezeigt – ändert.



Abbildung 6.10: Die Normalfeld-Instabilität von FGSEPS bei einer Temperatur von 40 °C und einer magnetischen Flussdichte  $B = 26$  mT.

Eine erweiterte Betrachtung der linearen Stabilitätsanalyse aus dem Buch von Rosensweig (1985) findet sich bei Bohlius *et al.* (2006a). Sie betrachten ein isotropes Ferrogel unter Berücksichtigung einer elastischen Komponente und finden eine kritische Wellenzahl  $k$  sowie eine kritische Magnetisierung  $M_c$

$$\begin{aligned}
 k_c &= \sqrt{\frac{\Delta\rho g}{\sigma}} \\
 M_c^2 &= 2 \frac{1 + \mu_0 \mu}{\mu_0 \mu} \cdot \left( \sqrt{g \Delta\rho \cdot \sigma} + G \right). \quad (6.11)
 \end{aligned}$$

Hierbei ist  $G$  der Schubmodul des Materials (Vergleiche Tabelle 3.1). Die kritische Magnetisierung – und damit auch die kritische Flussdichte  $B_c$  – nehmen bei steigendem Schubmodul aufgrund der höheren Oberflächensteifigkeit zu. Die Wellenzahl  $k_c$  ist unabhängig von einer elastischen Komponente und soll sich genau wie für das in Kapitel 6.2 diskutierte reine Ferrofluid verhalten. Gollwitzer *et al.* (2008a) kombinieren die Ergebnisse aus Gleichung (6.11) mit Gleichung (6.3) um Proben mit nichtlinearer Magnetisierungskurve  $M(H_i)$  beschreiben zu können. Damit folgt für die kritische Magnetisierung

$$M_c^2 = \frac{2}{\mu_0} \left( 1 + \frac{1}{r_0} \right) \left( \sqrt{g \Delta\rho \cdot \sigma} + G \right). \quad (6.12)$$

$r_0$  entspricht der in Gleichung (6.3) angegebenen Definition.

### 6.3.1 Versuchsdurchführung

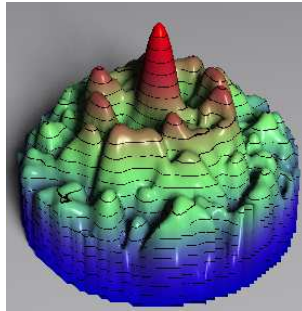
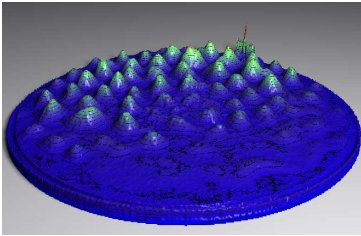
Im Gegensatz zu den Untersuchungen zur Oberflächenveretzung sind keine Änderungen am im Abschnitt 6.1 beschriebenen Aufbau nötig. Für die Messungen stehen 75 ml FGSEPS zur Verfügung. In Kombination mit einem Durchmesser von 140 mm für das Messgefäß ergibt sich eine Schichtdicke von FGSEPS von  $d = 4,9$  mm.

Da FGSEPS bei Raumtemperatur gelartig ist, wird die Temperatur vor jeder Messung auf 70 °C geregelt, die Probe unter Rühren aufgeschmolzen und eine Stunde gewartet, bis sich eine plane Oberfläche gebildet hat. Daran anschließend wird die gewünschte Messtemperatur  $T$  eingestellt und dem System nochmalig eine Stunde Zeit gegeben, auf diese Temperatur  $T$  zu relaxieren. Danach wird sprunghaft eine magnetische Flussdichte  $B = 26$  mT eingestellt und die sich bildende Normalfeld-Instabilität mittels des Röntgenverfahrens bei einer Abtastrate von maximal 2,5 Hz und für eine variable Zeitdauer  $\Delta t_{\text{Feld}} = 1$  h bis 24 h aufgenommen. Dann wird das Magnetfeld wieder sprunghaft abgeschaltet und die Relaxation des Systems für eine Zeitdauer  $\Delta t_{\text{Relax}} = \Delta t_{\text{Feld}}$  aufgenommen.

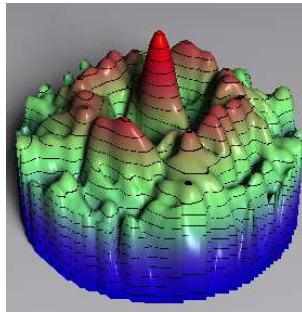
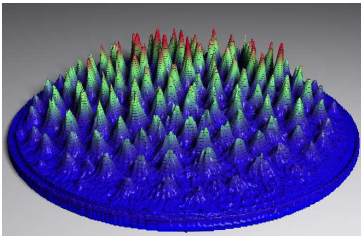
Der genaue Wert der kritischen Flussdichte  $B_c$  für das Ferrogel ist nicht bekannt. Die gewählte magnetische Flussdichte  $B = 26$  mT stellt den Maximalwert dar, mit dem die Helmholtz-Spulen ohne Überhitzung dauerhaft betrieben werden können. Eine theoretische Abschätzung von  $B_c$  als Funktion von Speichermodul  $G'$  und Temperatur  $T$  findet sich weiter unten.

### 6.3.2 Ergebnisse und Diskussion

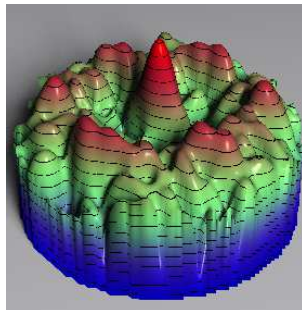
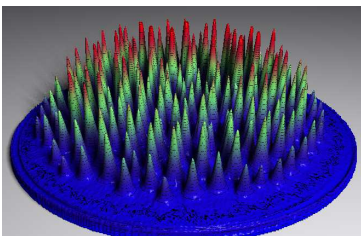
In Abbildung 6.11 sind, exemplarisch für drei der durchgeführten Messungen, die aus den aufgenommenen Röntgenbildern rekonstruierten Oberflächen (links) nach 1 h (6.11c und 6.11b) beziehungsweise nach 24 h (6.11a) bei einer magnetischen Flussdichte  $B = 26$  mT und die daraus berechnete 2D-Fouriertransformation (rechts, mit logarithmischer z-Achse) dargestellt. Die Fluidhöhe beziehungsweise die Amplitude der Fouriertransformation sind zur besseren Lesbarkeit farbkodiert (blau = kleine Amplitude, rot = große Amplitude). Die Datenauswertung ist dieselbe wie bei den Experimenten zur Oberflächenvernetzung (Vergleiche Kapitel 6.2.2). Der bei der Berechnung der Fouriertransformierten benutzte Radius des Hamming-Fensters beträgt aufgrund der veränderten Geometrie  $r = 54,25$  mm.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 6.11: Aus den Röntgendaten rekonstruierte Oberfläche der Normalfeld-Instabilität (links) und die daraus berechnete zweidimensionale Fouriertransformation (rechts, mit logarithmischer z-Achse) von FGSEPS. Bei 35 °C nach 24 h (a). Bei 50 °C (b) und 56 °C (c) nach 1 h.

Augenscheinlich lässt sich bei allen drei Temperaturen eine mehr oder weniger ausgeprägte Normalfeld-Instabilität beobachten. Ein Vergleich der Entwicklung des Musters aus den Abbildungen zeigt, dass die höhere Viskosität bei Absenkung der Temperatur der Wachstumsrate stark entgegenwirkt. Hierzu sei auch auf die in Abbildung 3.2 präsentierte Messung des Speicher- und Verlustmoduls von FGSEPS verwiesen. Darüber hinaus sind bei allen drei Messungen die Stacheln im hinteren Bereich der Schale höher als vorne. Das ist vermutlich auf eine leichte Inhomogenität in der Magnetitverteilung zurückzuführen. Bei der Oberfläche aus Abbildung 6.11c, teilweise auch bei in Abbildung 6.11b, sticht besonders die sehr hohe und spitze Form der Rosensweig-Stacheln ins Auge. Dies ist durch die in Kapitel 5.2.2 untersuchte Wanderung der Magnetit-Partikel im Feldgradienten erklärbar. Da aufgrund der inhomogenen Verteilung des Magnetits die, in Kapitel 5.1.3 beschriebene, Höhenkalibrierung nicht mehr korrekt ist, werden die Stacheln höher dargestellt als sie in Wirklichkeit sind. Eine Umrechnung auf die tatsächliche Höhe ist aufgrund der Überlagerung dieses Effekts mit dem des Stachelwachstums nicht möglich. In Abbildung 6.12 ist exemplarisch die Rekonstruktion der Oberfläche nach der Relaxationszeit  $\Delta t_{\text{Relax}}$  gezeigt. Hier hat die Fluidoberfläche wieder überall dieselbe Höhe. Es liegen also keine Inhomogenitäten in der Magnetitverteilung mehr vor. Das bedeutet, dass der Separationseffekt, im Gegensatz zu den in Kapitel 5.2.2 gemachten Beobachtungen, vollständig reversibel ist.

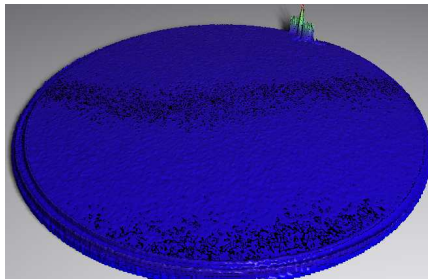


Abbildung 6.12: Vollständig relaxierte Ferrogel-Oberfläche nach einem Messdurchlauf.

Die Spitzen hinten rechts sind an den auf den an der Unterseite der Schale angebrachten Pt100-Widerstand zurückzuführen.

Aus den in Abbildung 6.11 dargestellten Messungen lässt sich schließen, dass bei allen untersuchten Temperaturen für die kritische Flussdichte  $B_c < B = 26 \text{ mT}$



gilt. Theoretisch sollte für die benötigte kritische Magnetisierung  $M_c$  und die kritische Flussdichte  $B_c$  der in Gleichung (6.12) wiedergegebene Zusammenhang gelten. Als Schubmodul  $G$  wird der in Abschnitt 3.2.1 bei 1 Hz bestimmte temperaturabhängige Speichermodul  $G'$  verwendet. Die Dichte  $\rho$  wurde bei Raumtemperatur zu  $\rho_{FGSEPS} = 1,040 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt. Die Oberflächenspannung von FGSEPS lässt sich nicht direkt messen, da eine Tensiometer-Messung aus offensichtlichen Gründen nicht möglich ist. Der zu Grunde liegende Gelator ist nicht oberflächenaktiv. Deshalb wird, analog zum Vorgehen von Gollwitzer *et al.* (2008a), die Oberflächenspannung des verwendeten Paraffin-basierten Trägerfluids A 50B angenommen. Diese beträgt  $\sigma_{A50B} = 28,7 \text{ mN m}^{-1}$ . In Verbindung mit der, in Kapitel 4.5.1, gemessenen Magnetisierung lässt sich so die kritische Flussdichte  $B_c$  als Funktion des Speichermoduls beziehungsweise der dazu gehörigen Temperatur berechnen. In Tabelle 6.2 sind diese Ergebnisse zusammengefasst. Es zeigt sich, dass  $B_{c,theo} < B = 26 \text{ mT}$  nur für  $G' = 6 \text{ Pa}$  gilt. Bei den

Temperatur $T$ (°C)	Speichermodul $G'$ (Pa)	$B_{c,theo}$ (mT)
n.a.	0	14,86
56	6,0	18,58
50	24,05	30,58
35	101,1	174,98

Tabelle 6.2: Über Gleichung (6.12) bestimmte kritische Flussdichte  $B_{c,theo}$  für verschiedene Speichermodule  $G'$  von FGSEPS.

anderen beiden Speichermodulen  $G'$  ist die nach Gleichung (6.12) theoretisch vorhergesagte, kritische Flussdichte um bis zu eine Größenordnung größer, als die tatsächlich Gefundene. Da sich aber auch bei den zu diesen Speichermodulen korrespondierenden Temperaturen die Normalfeld-Instabilität ausbildet, passt die Berechnung nach Gleichung (6.12) nicht zu dem vorliegenden System. Die gleiche Beobachtung, auch für ein thermoreversibles System auf Paraffinöl-Basis, haben Gollwitzer *et al.* (2008a) gemacht. In beiden Fällen liegt ein System vor, welches, im Gegensatz zu den Annahmen von Bohlius *et al.* (2006b), keine Hook'sche Elastizität zeigt. Nach Gleichung 6.12 divergiert  $B_c$  für einen kritischen Wert des Schermoduls

$$G_c = \frac{\mu_0}{4} M_{\text{sat}}^2 - \sqrt{\rho g \sigma} = 195,26 \text{ Pa.}$$

Hier wurde für die Sättigungsmagnetisierung der Wert  $M_{\text{sat}} = 26,00 \text{ kA m}^{-1}$  verwendet, was einer Temperatur  $T = 19,03 \text{ °C}$  entspricht. Aufgrund der langen Re-

laxationszeiten von Tagen konnten – im Kontrast zu Gollwitzer *et al.* (2008a) – um diese Temperatur herum keine Messungen durchgeführt werden. Jedoch deutet die starke Diskrepanz von  $B_{c,theo}$  zu  $B$  bei 35 °C darauf hin, dass sich für FGSEPS der Verlauf von  $B_c$  als Funktion der Temperatur analog zu dem von Gollwitzer *et al.* (2008a) untersuchten System verhält und sich wenig bis gar nicht durch den Verlustmodul  $G'$  beeinflussen lässt. In Abbildung 6.13 ist zum Vergleich das Ergebniss der von Gollwitzer *et al.* (2008a) durchgeführten Messung dargestellt.

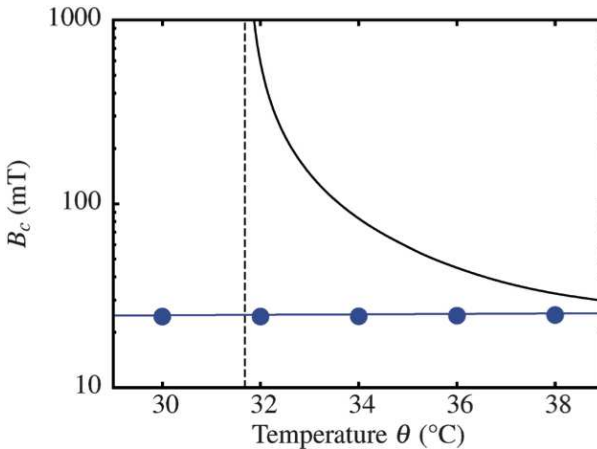


Abbildung 6.13: Vergleich der nach Gleichung (6.12) erwarteten kritischen Flussdichte (schwarze Linie) und der experimentell gemessenen (blaue Punkte). Die blaue Linie gibt den theoretisch erwarteten Verlauf für ein Ferrofluid wieder. Die vertikal gestrichelte Linie markiert die theoretisch erwartete Asymptote (Dieses Bild wurde von Gollwitzer *et al.* (2008a) übernommen).

Aus den in Abbildung 6.11 dargestellten Fouriertransformierten ist zu erkennen, dass sich bei allen drei Messungen kein regelmäßiges hexagonales Muster bildet. Die Unregelmäßigkeit nimmt mit steigender Viskosität – also geringerer Temperatur – zu. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Muster noch im Entstehen ist und lediglich ein Transient beobachtet wird.

Die aus den Fouriertransformierten extrahierten Wellenzahlen als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 6.14 aufgetragen (neben den in Abbildung 6.11

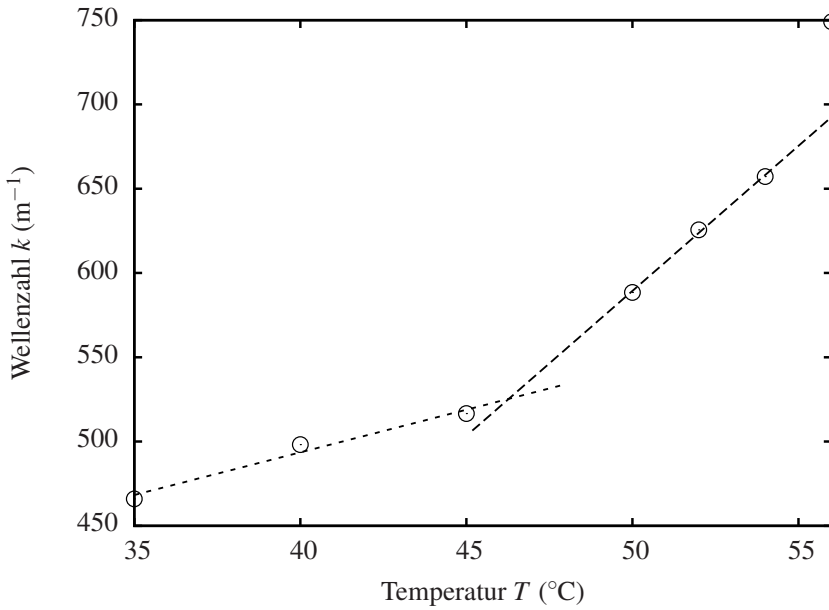


Abbildung 6.14: Entwicklung der Wellenzahl  $k$  von FGSEPS als Funktion der Temperatur.

exemplarisch dargestellten Messungen noch für alle weiteren gemessenen Temperaturen). Es zeigt sich, dass mit sinkender Temperatur – und damit ansteigender Elastizität des Ferrogels – die Wellenzahl stark abnimmt. Das überrascht insofern, da die Wellenzahl  $k_c$  nach Gleichung (6.11) gar nicht von der Elastizität des Ferrogels abhängen sollte. Es lassen sich zwei Bereiche mit unterschiedlich ausgeprägter Änderung der Wellenzahl als Funktion der Temperatur identifizieren. Zur genaueren Quantifizierung wurde an die Messpunkte in den Bereichen zwischen 35 °C bis 50 °C sowie 50 °C bis 54 °C jeweils eine Gerade angepasst. Der Messpunkt bei 56 °C wurde aufgrund der starken Störung des Musters durch die feldinduzierte Inhomogenität in der Magnetitverteilung außer Acht gelassen. Damit ergeben sich die Steigungen  $m_{35^\circ\text{C bis }50^\circ\text{C}} = 5,06\text{m}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  sowie  $m_{50^\circ\text{C bis }54^\circ\text{C}} = 17,20\text{m}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Die Änderung der Steigung in Abhängigkeit der Temperatur korrespondiert mit dem in Kapitel 3.2.2 untersuchten rheologischen Verhalten. Abbildung 3.5 zeigt, dass bei 50 °C der Übergang von einem elastisch-dominierten ( $G' > G''$ ) zu einem viskos-dominierten ( $G' < G''$ ) System passiert. Allerdings kann die Möglichkeit, dass es sich hier um eine Messartefakt handelt, nicht ausgeschlossen werden. Das Muster ist – wie oben angesprochen – nicht im Gleichgewichtszustand. Aufgrund der langen Relaxationszeiten konnte das Erreichen desselben experimentell nicht realisiert werden.

Temperatur $T$ (°C)	$k$ (m <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (mN m <sup>-1</sup> )
35	466 ± 47	46,70 ± 4,60
40	498 ± 50	41,09 ± 4,10
45	517 ± 52	38,22 ± 3,80
50	588 ± 59	29,45 ± 2,90
52	626 ± 63	26,06 ± 2,60
54	657 ± 66	23,61 ± 2,30
56	749 ± 75	18,18 ± 2,00

Tabelle 6.3: Aus den Fouriertransformierten extrahierte Wellenzahlen und Oberflächenspannungen für FGSEPS.

In Tabelle 6.3 sind die extrahierten Wellenzahlen  $k$  für die verschiedenen Temperaturen sowie die darüber berechneten Oberflächenspannungen  $\sigma$  angegeben. Hierbei ist zu beachten, dass die Muster, insbesondere für Temperaturen  $T < 50^\circ\text{C}$ , keine hexagonale Symmetrie mehr aufweisen und teilweise noch nicht vollständig ausgebildet sind. Auch werden Veränderungen des Volumens und eine damit einhergehende Veränderung der Dichte vernachlässigt. Es wird von einer

konstanten Dichte  $\rho_{\text{FGSEPS}} = 1,040 \text{ g cm}^{-3}$  ausgegangen. Bei den in der Tabelle gemachten Angaben handelt es sich vielmehr um Abschätzungen der Größenordnung, als um exakte Messungen der Wellenzahlen und Oberflächenspannungen. Als Fehler werden 10 % veranschlagt.

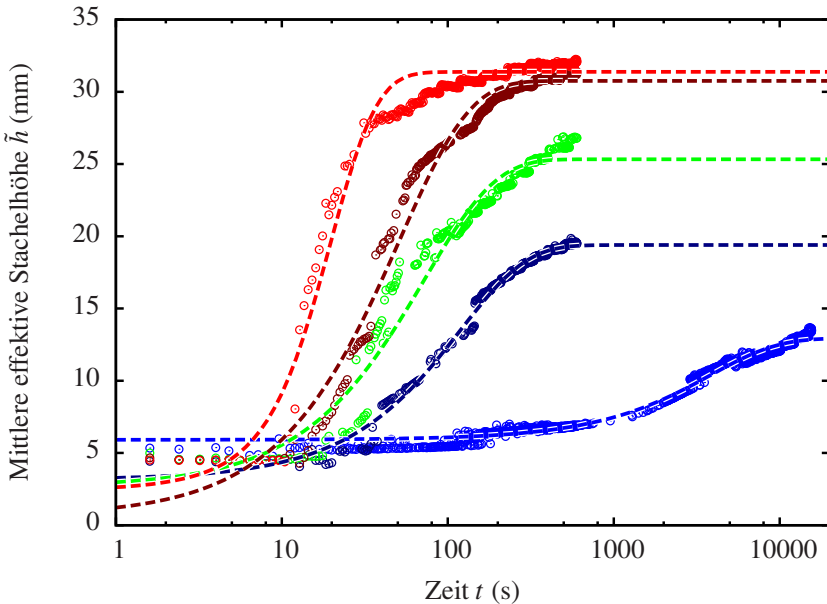


Abbildung 6.15: Zeitliche Entwicklung der mittlere Stachelhöhe von FGSEPS als Funktion der Temperatur. Die Farben kodieren die Temperatur: 35 °C (hellblau), 50 °C (dunkelblau), 52 °C (grün), 54 °C (dunkelrot) und 56 °C (rot).

In Abbildung 6.15 ist, analog zum Vorgehen bei den Experimenten zur Oberflächenvernetzung, die zeitliche Entwicklung der mittleren effektiven Stachelhöhe dargestellt. In diesem Falle ist zu berücksichtigen, dass bei Temperaturen über 50 °C die gemessene Stachelhöhe, bedingt durch den magnetophoretischen Effekt (Vergleiche Kapitel 5.2.2), nicht mit der tatsächlichen übereinstimmt. Die Kurven für 45 °C und 40 °C fehlen. Hier hat der Algorithmus zur Detektion der Stacheln zu viele Fehler produziert um noch eine aussagekräftige Datenlage gewährleisten zu können.

Das Wachstum der Stachelhöhe ist zu Beginn langsam, gefolgt von einer Periode starken Wachstums. Für lange Zeiten nimmt das Wachstum wieder ab und nähert sich sehr langsam (im Vergleich zum Beginn des Stachelwachstums) einem asymptotischen Endwert. Die Asymptoten für kleine und große Zeiten werden asymmetrisch erreicht. Um diesen Sachverhalt quantitativ zu beschreiben, wird eine so genannte Gompertz-Funktion (Gompertz, 1832) benutzt. Diese ist, im Gegensatz zu beispielsweise einer logistischen Funktion, in der Lage dieses Asymmetrie-Verhalten zu erfassen.

$$y(t) = y_0 + a \cdot e^{b \cdot e^{-ct}}. \tag{6.13}$$

Hierbei bezeichnet  $a$  die Asymptote für  $t \rightarrow \infty$ ,  $b$  die Verschiebung in der Zeit  $t$  und  $c$  die Wachstumsrate. Interessant sind vor allem die Asymptote  $a$ , welche die maximale Höhe der Ferrogel-Stacheln angibt und die Wachstumsrate  $c$ . Die in die Abbildung eingezeichneten gestrichelten Linien stellen eine Anpassung dieser Funktion an die Daten dar. In Tabelle 6.4 sind die Werte für die verschiedenen Temperaturen zusammengefasst. Neben der starken Verringerung der

Temperatur $T$ (°C)	Asymptote $a$ (mm)	Wachstumsrate $c$ (s <sup>-1</sup> )
35	$22,593 \pm 6,406$	$-0,00029 \pm 0,00001$
50	$42,119 \pm 6,417$	$-0,00982 \pm 0,00022$
52	$270 \pm 761$	$-0,01421 \pm 0,00098$
54	$273 \pm 317$	$-0,02033 \pm 0,00072$
56	$29,6 \pm 0,6$	$-0,10390 \pm 0,00343$

Tabelle 6.4: Extrahierte Wellenzahlen, Oberflächenspannungen und Wellenlängen für FGSEPS.

Wachstumsrate  $c$  bei steigender Viskosität nimmt auch die Asymptote  $a$ , also die maximale Höhe der Rosensweig-Stacheln, ab. Dieser Zusammenhang wurde von Bohlius *et al.* (2006b) vorhergesagt und lässt sich hier experimentell bestätigen.

Die Untersuchung des Ferrogels FGP123 war nicht möglich, da es nicht gelungen ist, im System FGP123 eine Normalfeld-Instabilität zu erzeugen. Ob dies an der, im Vergleich zu FGSEPS, sehr hohen Viskosität liegt oder andere Gründe hat, kann nicht abschließend beantwortet werden. Sicher ist, dass ein mögliches Ausbilden der Normalfeld-Instabilität durch die hohe Viskosität allein schon Tage bis Wochen brauchen würde, um erkennbar zu sein. Aus offensichtlichen Gründen ist damit eine experimentelle Untersuchung nicht möglich.



## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde untersucht, wie sich durch Zugabe eines Vernetzers das Verhalten von Ferrofluid manipulieren lässt. Die beiden zentralen Fragestellungen waren:

1. Ist der magnetophoretische Transport von magnetischen Nanopartikeln durch eine Gel-Matrix hindurch und bei moderaten Feldgradienten von unter  $1 \text{ T m}^{-1}$  möglich?
2. Wie wird die Normalfeld-Instabilität im Ferrofluid durch das Aufbringen einer vernetzten Schicht auf die Oberfläche beziehungsweise durch das Vernetzen des gesamten Fluids beeinflusst?

Bei der Vernetzung des gesamten Systems wurden zwei Proben bestehend aus jeweils einem thermoreversiblen Gelator und einem Ferrofluid – eines auf Paraffinöl-Basis mit Magnetit-Partikeln (FGSEPS) und eines auf Wasser-Basis mit Kobaltferrit-Partikeln (FGP123) – verwendet. Bei der Vernetzung der Fluidoberfläche kam ein ölbasiertes Ferrofluid und ein UV-Vernetzer zum Einsatz.

In Kapitel 2 wurden die beiden thermoreversiblen Proben, FGSEPS und FGP123, chemisch charakterisiert. Darauf aufbauend beschäftigte sich Kapitel 3 mit der Untersuchung ihrer rheologischen Eigenschaften. Es konnte gezeigt werden, dass der thermoreversible Charakter der verwendeten Gelatoren bei beiden Systemen eine Einstellung der gewünschten Viskosität zulässt. Bei der frequenzabhängigen Messung von Speichermodul  $G'(\omega)$  und Verlustmodul  $G''(\omega)$  zeigte sich, dass FGSEPS ein viskoelastisches Ferrofluid und FGP123 ein Ferrogel ist. Kapitel 4 hatte die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von FGSEPS und FGP123 zum Inhalt. Aufgrund ihrer hohen Viskosität mussten bei den durchgeführten Magnetometer-Messungen Probenhalter nicht-ellipsoidaler Geometrie verwendet werden. Um die dadurch gemachten Messfehler abschätzen und korrigieren zu können, wurden Probenhaltern ellipsoidaler Geometrie entwickelt und mit den verwendeten verglichen. Darauf basierend ließen sich Korrekturfaktoren für die verwendeten Probenhalter ermitteln und damit die Messgenauigkeit des verwendeten Magnetometers wesentlich verbessern. Bei den Messungen der Magnetisierungskurven  $M(H_i)$  für beide Systeme stellte sich heraus, dass FGSEPS



dem erwarteten Verhalten einer superparamagnetischen Substanz folgt. Bei der Magnetisierungskurve  $M(H_i)$  des Ferrogels FGP123 konnte ein hysteretisches Verhalten nachgewiesen werden und dass das zu Grunde liegende Kobaltferrit-Ferrofluid superparamagnetisch ist. Damit ist FGP123 das erste thermoreversible Ferrogel, welches ein hysteretisches Verhalten in seiner Magnetisierung zeigt. Durch die Gelation ist eine Blockierung der Brownschen Relaxation erreicht worden. Die Néelsche Relaxationszeit der Kobaltferrit-Partikel liegt bei  $\tau_{N, \text{Kobaltferrit}} = (9 \pm 200) \cdot 10^2 \text{ s}$  und ist deutlich länger als die Messdauer.

Kapitel 5 untersuchte, inwieweit sich FGSEPS und FGP123 mittels eines magnetischen Gradientenfeldes beeinflussen lassen. Die Bestimmung der ortsabhängigen Partikelkonzentration gelang mit Hilfe eines speziellen Röntgenverfahrens. Um den Einfluss des Gelators auf magnetophoretische Effekte beurteilen zu können, wurde zunächst reines Ferrofluid vermessen. Dabei ließ sich eine Separation der Nanopartikel in der Größenordnung von 1 % beobachten. Im Gegensatz dazu stehen theoretische Überlegungen zur Längen- und Zeitskala. Nach diesen sollte das Experiment keine Separation zeigen. Auch der Vergleich mit einem ähnlichen Experiment der Gruppe von Odenbach steht im Kontrast zu den gewonnenen Ergebnissen. Bei dem thermoreversiblen System FGSEPS zeigte sich, dass trotz einer starken Erhöhung der Viskosität aufgrund des Gelators eine Separation möglich ist. Auch eine teilweise Relaxation des Systems durch reine Diffusion – ohne Einfluss eines magnetischen Feldgradienten – ließ sich beobachten. Auch hier steht die beobachtete Längen- und Zeitskala wieder in deutlichem Widerspruch zu den theoretisch erwarteten. Insgesamt fehlt eine theoretische Erklärung, welche die bei dem Ferrofluid und bei FGSEPS gemessene Separation erklären könnte. Im Gegensatz zu diesen beiden Fluiden ist bei dem Ferrogel FGP123 keinerlei Separation beobachtet worden.

Das Kapitel 6 widmete sich der Frage, inwieweit die Bildung der Normalfeld-Instabilität durch eine Vernetzung auf der Oberfläche beziehungsweise des gesamten Systems beeinflussbar ist. Die beiden untersuchten Systeme waren einerseits eine Kombination des Ferrofluids mit einem UV-Vernetzer und andererseits das thermoreversible System FGSEPS. Bei der Überschichtung ließ sich die effektive Oberflächenspannung erhöhen. Das resultierte in einer Vergrößerung der Wellenlänge des Musters  $\lambda_c$  der Normalfeld-Instabilität sowie in einer Erhöhung der zur Erzeugung nötigen kritischen Flussdichte  $B_c$ . Überraschend war ein Anwachsen der Amplitude des Musters bei Überschichtung. Dieser Effekt ist im Rahmen eines einfachen Modelles erklärt worden, da noch keine vollständige theoretische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Musteramplitude und

---

Oberflächenspannung existiert. Mit dem System FGSEPS ist es erstmalig gelungen in einem thermoreversiblen System bei  $G' > G''$  eine Normalfeld-Instabilität zu erzeugen. Die Musteramplitude und ihre Wachstumsrate werden mit steigender Viskosität des Systems kleiner. Die Wellenlänge  $\lambda_c$  steigt an und die kritische Flusssdichte  $B_c$  ist unabhängig von  $G$ .



## Literaturverzeichnis

- AL-BARADI, A.M., MYKHAYLYK, O.O. & BLYTHE, H.J. 2011 Magnetic field dependence of the diffusion of single dextran molecules within a hydrogel containing magnetite nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **134**, 094901.
- ALEXANDRIDIS, P. & HATTON, T.A. 1995 Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids Surf. A* **96**, 1 – 46.
- ALEXIOU, CH., ARNOLD, W., KLEIN, R.J., PARAK, F.G., HULIN, P., BERGEMANN, CH., ERHARDT, W., WAGENPFEIL, S. & LÜBBE, A.S. 2000 Locoregional Cancer Treatment with Magnetic Drug Targeting. *Cancer Res.* **60**, 6641 – 6648.
- ALMDAL, K., DYRE, J., HVIDT, S. & KRAMER, O. 1993 Towards a Phenomenological Definition of the Term 'Gel'. *Polymer Gels and Networks* **1**, 5 – 17.
- ANTON PAAR 2004a *Measuring System Data Sheet CP50-1*. Anton Paar GmbH, Graz, Österreich.
- ANTON PAAR 2004b *Peltier Thermostated Temperature Device H-PTD200*. Anton Paar GmbH, Graz, Österreich.
- ANTON PAAR 2004c *Peltier Thermostated Temperature Device P-PTD200*. Anton Paar GmbH, Graz, Österreich.
- ANTON PAAR 2004d *Physica MCR xx1 Series – Betriebsanleitung*. Anton Paar GmbH, Graz, Österreich.
- AUGUSTINUS, A. 1911 De civitate dei. URL <http://www.unifr.ch/bkv/bucha91.htm> – Zugriffsdatum: 02.07.2012.
- BARNES, H.A. 2000 *A Handbook Of Elementary Rheology*. Wales: Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales.

- BASF 2009 Safety data sheet – Pluronic P123 Surfactant.
- BASHTOVOI, V.G. 1978 Surface stability of a magnetized liquid covered with a thin elastic film. *Magneto hydrodynamics* **14** (4), 408–410.
- BEAN, C. P. 1955 Hysteresis Loops of Mixtures of Ferromagnetic Micropowders. *J. Appl. Phys.* **26**, 1381 – 1383.
- BEER, A. 1852 Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik (Leipzig)* **86**, 78 – 88.
- BEETZ, A., GOLLWITZER, C., RICHTER, R. & REHBERG, I. 2008 Response of a ferrofluid to traveling-stripe forcing. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**.
- BEHN, C. & STEINBERGER, J. 2012 *Worm-like locomotion systems : an intermediate theoretical approach*. München: Oldenbourg.
- BENDER, P., GÜNTHER, A., TSCHÖPE, A. & BIRNINGER, R. 2011 Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with Ni nanorods as magnetic phase. *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 2055 – 2063.
- BERGER, P., ADELMAN, N.B., BECKMAN, K.J., CAMPBELL, D.J., ELLIS, A.B. & LISENSKY, G.C. 1999 Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid. *J. Chem. Edu.* **76** (7), 943 – 948.
- BERGMANN, L. & SCHAEFER, C. 2005 *Lehrbuch der Experimentalphysik, 2., überarbeitete Auflage*. Berlin: Walter de Gruyter.
- BERKOVSKI, B. & BASHTOVOY, V. 1996 *Magnetic fluids and applications handbook*, 1st Edition. New York: Begell House Inc.
- BINGHAM, E.C. 1922 *Fluidity and Plasticity*, First Edition. New York: McGraw-Hill.
- BIRCH, R. & MARSHALL, M. 1979 Computation of Bremsstrahlung X-ray Spectra and Comparison with Spectra Measured with a Ge(Li) Detector. *Phys. Med. Biol.* **24** (3), 505 – 517.
- BOEDECKER COMPANY 2011a PC material parameters. URL [http://www.boedeker.com/polyc\\_p.htm](http://www.boedeker.com/polyc_p.htm) – Zugriffsdatum: 01.12.2011.
- BOEDECKER COMPANY 2011b PCTFE material parameters. URL [http://www.boedeker.com/ptcfe\\_p.htm](http://www.boedeker.com/ptcfe_p.htm) – Zugriffsdatum: 01.12.2011.

- BOEDECKER COMPANY 2011c PI material parameters. URL [http://www.boedeker.com/vespel\\_p.htm](http://www.boedeker.com/vespel_p.htm) – Zugriffsdatum: 01.12.2011.
- BOHLIUS, S., BRAND, H.R. & PLEINER, H. 2006a Surface Waves and Rosensweig Instability in Isotropic Ferrogels. *Z. Phys. Chem.* **220**, 97 – 104.
- BOHLIUS, S., BRAND, H.R. & PLEINER, H. 2008 Rosensweig instability of ferrogel thin films or membranes. *Eur. Phys. J. E* **26**, 275 – 282.
- BOHLIUS, S., PLEINER, H. & BRAND, H.R. 2006b Pattern formation in ferrogels: analysis of the Rosensweig instability using the energy method. *J.Phys.: Condens. Matter* **18**, S2671.
- BOHLIUS, S., PLEINER, H. & BRAND, H.R. 2011 The Amplitude Equation for the Rosensweig Instability in Magnetic Fluids and Gels. *Progress of Theoretical Physics* **125** (1).
- BRAND, H.R., MARTINOTY, P. & PLEINER, H. 2011 Physical Properties of Magnetic Gels. In *Cross-Linked Liquid Crystalline Systems: From Rigid Polymer Networks to Elastomers*, chap. 18. Boca Raton, FL.: CRC Press.
- BROWN, W.F. 1963 Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. *Phys.Rev.* **130**, 1677 – 1686.
- BURCHARD, W. 1988 Physical Networks: Polymers and Gels. London: Elsevier Applied Science.
- BURCHARD, W. & ROSS-MURPHY, S.B. 1990 Introduction: Physical Gels from Synthetic and Biological Macromolecules. In *Physical Networks: Polymers and Gels*, chap. 1. London: Elsevier Applied Science.
- CARLSON, J.B. 1975 Lodestone Compass: Chinese or Olmec Primacy? *Science* **189** (4205), 753 – 760.
- CERDÁ, Ó.L. 2004 *Thermoreversible Gele von isotropen und anisotrope Flüssigkeiten mit chiralen Organogelatoren*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth.
- CHAIBUNDIT, C., RICARDO, NÁGILA M. P. S., COSTA, F. M. L. L., YEATES, S. G. & BOOTH, C. 2007 Micellization and Gelation of Mixed Copolymers P123 and F127 in Aqueous Solution. *Langmuir* **23**, 9229 – 9236.

- CHAIBUNDIT, C., RICARDO, NÁGILA M. P. S., RICARDO, NÁDJA M. P. S., COSTA, F. M. L. L., WONG, M. G. P., HERMIDA-MERINO, D., RODRIGUEZ-PEREZ, J., HAMLEY, I. W., YEATES, S. G. & BOOTH, C. 2008 Effect of Ethanol on the Micellization and Gelation of Pluronic P123. *Langmuir* **24**, 12260 – 12266.
- CHARITÉ BERLIN 2007 Charité etabliert NanoTherm® Therapie bei Rückfällen von Gehirntumoren. URL [http://www.charite.de/charite/presse/pressemitteilungen/artikel/detail/charite\\_etabliert\\_nanothermR\\_therapie\\_bei\\_rueckfaellen\\_von\\_gehirntumoren/](http://www.charite.de/charite/presse/pressemitteilungen/artikel/detail/charite_etabliert_nanothermR_therapie_bei_rueckfaellen_von_gehirntumoren/) – Zugriffsdatum: 04.07.2012, Pressemitteilung.
- CLERK-MAXWELL, J. 1865 Dynamical Theory of the Electromagnetic Field. *F.R.S.* **155**, 459 – 512.
- CLERK-MAXWELL, J. 1873 *Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford: The Clarendon Press.
- COULOMB, C.-A. 1785 *Second Mémoire sur l'Électricité et le Magnétisme*. Paris: Histoire de l'Academie royale des sciences.
- COUSSOT, P. 2005 *Rheometry of Pastes, Suspensions, And Granular Materials*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- COWLEY, M.D & ROSENSWEIG, R.E. 1967 The interfacial stability of a ferro-magnetic fluid. *J. Fluid Mech.* **30**, 671 – 688.
- DE GENNES, P.-G. 1991 SOFT MATTER. Nobel Lecture, 09.12.1991.
- DE GENNES, P.-G. & PROST, J. 1994 *The Physics of Liquid Crystals*, 2 Edition. New York: Oxford University Press.
- DE LACHEISSERIE, E. DU TRÉMOLET 2002 Magnetism, from the dawn of civilization to today. In *Magnetism – Fundamentals, Materials and Applications* (eds. E. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux & M. Schlenker), chap. 1. New York: Springer.
- DEFOTIS, G. C. 1982 Versatile sample holder assembly for a P.A.R. Foner-type vibrating sample magnetometer mated with Janis superevartemp cryostat. *Rev. Sci. Inst.* **54**, 248–249.

- DFG 2012 Feldgesteuerte Partikel-Matrix-Wechselwirkungen: Erzeugung, skalenübergreifende Modellierung und Anwendung magnetischer Hybridmaterialien. URL [http://www.dfg.de/service/presse/pressemitteilungen/2012/pressemitteilung\\_nr\\_19/index.html](http://www.dfg.de/service/presse/pressemitteilungen/2012/pressemitteilung_nr_19/index.html) – Zugriffsdatum: 04.07.2012, Pressemitteilung Nr. 19.
- DJABOUROV, M. 1991 Gelation – A Review. *Polymer Internat.* **25**, 135 – 143.
- DR. HÖNLE AG 2011 Betriebsanleitung UVAHAND 250 GS.
- DRAKE, R. F. & HATFIELD, W. E. 1974 An improved sample driven rod and sample holder for a P.A.R. Foner-type vibrating sample magnetometer. *Rev. Sci. Inst.* **45**, 858–859.
- DUNN, M.J. 1986 *Gel electrophoresis of proteins*. Bristol: Wright.
- ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA 2012a Thales of Miletus. URL <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/589798/Thales-of-Miletus> – Zugriffsdatum: 01.07.2012.
- ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA 2012b William Sturgeon. URL <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/570124/William-Sturgeon> – Zugriffsdatum: 03.07.2012.
- FERGUSON, J. & KEMBŁOWSKI, Z. 1991 *Applied Fluid Rheology*. London and New York: Elsevier Applied Science.
- FERROTEC 2012a Ferrofluid Datenblatt APG 500 Serie.
- FERROTEC 2012b Ferrotec europe. URL <http://www.ferrotec-europe.de/de/htmls/index.php> – Zugriffsdatum: 03.07.2012.
- FLEMING, J.A. & DEWAR, J. 1898 On the magnetic susceptibility of liquid oxygen. *Proc. R. Soc. London* **63**, 311 – 329.
- FLORY, P.J 1986 *Principles Of Polymer Chemistry*, 13th Edition. Ithaca and London: Cornell University Press.
- FONER, S. 1956 Vibrating sample magnetometer. *Rev. Sci. Inst.* **27**, 548.
- FONER, S. 1959 Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Rev. Sci. Inst.* **30**, 548–557.



- FORRESTER, J. 1951 Multicoordinate digital information storage device (coincident-current system).
- FORTIN, J.-P., GAZEAU, F. & WILHELM, C. 2008 Intracellular heating of living cells through Néel relaxation of magnetic nanoparticles. *Eur. Biophys. J.* **37**, 223 – 228.
- FRIEDRICH, TH. 2011 Persönliche Mitteilung.
- FRIEDRICH, TH., LANG, T., REHBERG, I. & RICHTER, R. 2012 Spherical sample holders to improve the susceptibility measurement of superparamagnetic materials. *Rev. Sci. Inst.* **83** (4), 045106.
- FRIEDRICHS, R. & ENGEL, A. 2001 Pattern and wave number selection in magnetic fluids. *PRE* **64**, 021406.
- GAILĪTIS, A. 1977 Formation of the hexagonal pattern on the surface of a ferro-magnetic fluid in an applied magnetic field. *J. Fluid Mech.* **82** (3), 401 – 413.
- GALICIA, J.A., COUSIN, F., DUBOIS, E., SANDRE, O., CABUIL, V. & PERZYNSKI, R. 2009 Static and dynamic structural probing of swollen polyacrylamide ferrogels. *Soft Matter* **5**, 2614 – 2624.
- GEHM, L. 1998 *Rheologie - Praxisorientierte Grundlagen und Glossar*. Hannover: Vincentz Verlag.
- GERNET, J. 1997 *Die chinesische Welt*. Frankfurt am Main: Suhrkamp.
- GILBERT, W. 1600 On the magnet, magnetick bodies also, and on the great magnet the earth. URL <http://www.gutenberg.org/ebooks/33810> – Zugriffsdatum: 02.07.2012.
- GOLLWITZER, CH. 2010 *Surface Deformations of Magnetic Continua in Homogeneous Fields*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth.
- GOLLWITZER, CH., KREKHOVA, M., LATTERMANN, G., REHBERG, I. & RICHTER, R. 2008a Surface instabilities and magnetic soft matter. *Soft Matter* **5**, 2093 – 20106.
- GOLLWITZER, CH., MATTHIES, G., RICHTER, R., REHBERG, I. & TOBISKA, L. 2007 The surface topography of a magnetic fluid: a quantitative comparison between experiment and numerical simulation. *J. Fluid Mech.* **571**, 455 – 474.

- GOLLWITZER, CH., REHBERG, I. & RICHTER, R. 2010 From phase space representation to amplitude equations in a pattern-forming experiment. *New J. Phys.* **12**, 093037.
- GOLLWITZER, C., SPYROPOULOS, A. N., PAPATHANASIOU, A. G., BOUDOUVIS, A. G. & RICHTER, R. 2009 The normal field instability under sidewall effects: comparison of experiments and computations. *New J. Phys.* **11**, 053016.
- GOLLWITZER, CH., TURANOV, A., KREKHOVA, M., LATTERMANN, G., REHBERG, I. & RICHTER, R. 2008*b* Measuring the deformation of a ferrogel sphere in a homogeneous magnetic field. *J. Chem. Phys.* **128**, 164709.
- GOMPERTZ, B. 1832 On the Nature of the Function Expressive of the Law of Human Mortality, and on a New Mode of Determining the Value of Life Contingencies. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **123**, 513 – 585.
- GRAHAM, TH. 1861 Liquid Diffusion Applied to Analysis. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **151**.
- GROVE, D.C. & HIRTH, K.G. 1976 Settlement and Cultural Development at Chalcatzingo. *Science* **192**, 1203 – 2010.
- HERMANS, P.H. 1949 Gels. In *Colloid Science – Reversible Systems*, 4th Reprint (ed. H.R. Kruyt), chap. XII. Amsterdam: Elsevier.
- HÄFLI, U. 1997 *Scientific and clinical applications of magnetic carriers*. New York: Plenum Press.
- IVANOV, A.O., KANTOROVICH, S.S., MENDELEV, V.S. & PYANZINA, E.S. 2006 Ferrofluid aggregation in chains under the influence of a magnetic field. *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **300**, e206 – e208.
- IVANOV, A.S. & PSHENICHNIKOV, A.F. 2010 Magnetophoresis and diffusion of colloidal particles in a thin layer of magnetic fluids. *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 2575 – 2580.
- IVANOV, A. O., KANTOROVICH, S., REZNIKOV, E., HOLM, C., PSHENICHNIKOV, A., LEBEDEV, A., CHREMOS, A. & CAMP, P. 2007 Magnetic properties of polydisperse ferrofluids: A critical comparison between experiment, theory, and computer simulation. *Physical Review E* **75**.

- IVANOV, A. O. & KUZNETSOVA, O. B. 2001 Magnetic properties of dense ferrofluids: An influence of interparticle correlations. *Physical Review E* **64**.
- JILES, D. 1991 *Introduction to magnetism and magnetic materials*, 1st Edition. London: Chapman and Hall.
- KLOSS, A. 1994 *Geschichte des Magnetismus*. Berlin: vde-verlag gmbh.
- KNIELING, H. 2009 *Magnetische und optische Messungen zur Wachstumsdynamik von Oberflächeninstabilitäten bei Ferrofluiden*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth.
- KNIELING, H., REHBERG, I. & RICHTER, R. 2010 The growth of localized states on the surface of magnetic fluids. *Physics Procedia* **9**, 199 – 204.
- KREKHOVA, M. 2011 Persönliche Mitteilung.
- KREKHOVA, M., LANG, T., RICHTER, R. & SCHMALZ, H. 2010a Thermoreversible Hydroferrogels with Tunable Mechanical Properties Utilizing Block Copolymer Mesophases As Template. *Langmuir* **26**, 19181 – 19190.
- KREKHOVA, M. & LATTERMANN, G. 2008 Thermoreversible organoferrogels: morphological, thermal and magnetic characterisation. *J. Mater. Chem.* **18**, 2842 – 2848.
- KREKHOVA, M., LATTERMANN, G., SCHMALZ, H., LANG, T. & RICHTER, R. 2010b Towards softer thermo-reversible magnetogels. *Physics Procedia* **9**, 224 – 228.
- LAKE SHORE CRYOTRONICS INC. 2011 Tech. Spezifikationen VSM 7404. URL <http://www.lakeshore.com/sys/vsm/7473ts.html> – Zugriffsdatum: 01.12.2011.
- LANDAU, L.D. & LIFSCHITZ, E.M. 1985 *Elektrodynamik der Kontinua*. Berlin: Verlag Harri Deutsch.
- LARSON, R.G. 1999 *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. New York: Oxford University Press.
- LATTERMANN, G. & KREKHOVA, M. 2006 Thermoreversible Ferrogels. *Macro. Rapid. Comm.* **27**, 1373 – 1379.

- LIDE, D. R. 2009 *CRC Handbook of chemistry and physics*, 90th Edition. Florida: CRC Press.
- LÜBBE, A.S., ALEXIOU, CH. & BERGEMANN, CH. 2001 Clinical Applications of Magnetic Drug Targeting. *Journal of Surgical Research* **95**, 200 – 206.
- MALKIN, A.YA. & ISAYEV, A.I. 2006 *Rheology - Concepts, Methods & Applications*. Toronto: ChemTec Publishing.
- MALLINSON, J. 1966 Magnetometer Coils and Reciprocity. *J. Appl. Phys.* **37**, 2514–2515.
- MAXWELL, GREGORY F. 2012 Ferrofluid Large Spikes. URL [http://vi.wikipedia.org/wiki/T%E1%BA%ADp\\_tin:Ferrofluid\\_large\\_spikes.jpg](http://vi.wikipedia.org/wiki/T%E1%BA%ADp_tin:Ferrofluid_large_spikes.jpg) – Zugriffsdatum: 04.07.2012.
- MEZGER, T.G. 2000 *Das Rheologie Handbuch*. Hannover: Vincentz Verlag.
- MEZGER, T.G. 2011 *The Rheology Handbook*, 3rd revised edition. Hannover, Germany: Vincentz Network.
- MILLS, A.A. 2004 The Lodestone: History, Physics, and Formation. *Annals of Science* **61** (3), 273 – 319.
- MITCHELL, R.N., KILIAN, T.M. & EVANS, D.A.D. 2012 Supercontinent cycles and the calculation of absolute palaeolongitude in deep time. *Nature* **482**, 208 – 211.
- MONZ, S., TSCHÖPE, A. & BIRNINGER, R. 2008 Magnetic properties of isotropic and anisotropic  $CoFe_2O_4$ -based ferrogels and their application as torsional and rotational actuators. *Phys. Rev. E* **78**, 021404–1 – 021404–7.
- MORTENSEN, K. 1996 Structural studies of aqueous solutions of PEO-PPO-PEO triblock copolymers, their micellar aggregates and mesophases; a small-angle neutron scattering study. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, A103 – A124.
- MOSHER, R.A., SAVILLE, D.A. & THORMANN, W. 1991 *The dynamics of electrophoresis*. Weinheim: Wiley-VCH.
- NEWBY, G.E., HAMLEY, I.W., KING, S.M., MARTIN, C.M. & TERRILL, N.J. 2009 Structure, rheology and shear alignment of Pluronic block copolymer mixtures. *J. Colloid Interface Sci.* **329**, 54 – 61.

- NÉEL, L. 1955 Some Theoretical Aspects of Rock-Magnetism. *Adv. Phys.* **4**, 191 – 243.
- ODENBACH, S. 1995 Convection driven by forced diffusion in magnetic fluids under the influence of strong magnetic field gradients. *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **149**, 116 – 118.
- ODENBACH, S. & THURM, S. 2002 Magnetoviscous Effects in Ferrofluids. In *Lecture Notes in Physics Monographs, M 71* (ed. S. Odenbach). Berlin: Springer-Verlag.
- ONNES, H.K. 1911 Further experiments with liquid helium. G. VI. On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* **124c**, 21 – 25.
- OSBORNE, J. A. 1945 Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid. *Phys. Rev.* **67**, 351–357.
- PAPPEL, S.S. 1965 Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. US Patent No. 3,215,572.
- PAPPEL, S.S. 1967 Liquid storage tank venting device for zero gravity environment. US Patent No. 3,295,545.
- PENG, S. & SUN, S. 2009 Chemical synthesis of monodisperse magnetic nanoparticles. *Material Matters* **4**, 14–18.
- PRUD'HOMME, R. K., WU, G. & SCHNEIDER, D. K. 1996 Structure and Rheology Studies of Poly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) Aqueous Solution. *Langmuir* **12**, 4651 – 4659.
- REINER, M. 1964 The Deborah Number. *Physics Today* **62**.
- RICHTER, R. & BARASHENKOV, I.R. 2005 Two-Dimensional Solitons on the Surface of Magnetic Fluids. *PRL* **94**, 184503.
- RICHTER, R. & BLÄSING, J. 2001 Measuring surface deformations in magnetic fluid by radioscopy. *Rev. Sci. Inst.* **72**, 1729 – 1733.
- ROSENSWEIG, R.E. 1967 Material separation using ferromagnetic liquid techniques. US Patent No. 3,483,969.

- ROSENSWEIG, R.E. 1985 *Ferrohydrodynamics*, Dover Edition 1997. New York: Dover Publications.
- SCHMALZ, H., BÖKER, A., LANGE, R., KRAUSCH, G. & ABETZ, V 2001 Synthesis and Properties of ABA and ABC Triblock Copolymers with Glassy (A), Elastomeric (B), and Crystalline (C) Blocks. *Macromolecules* **34**, 8720 – 8729.
- SKUMRYEV, V., STOYANOV, S., ZHANG, Y., HADJIPANAYIS, G., GIVORD, D. & NOGUÉS, J. 2003 Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature* **423**.
- SMITH, D. O. 1956 Development of a vibrating-coil magnetometer. *Rev. Sci. Inst.* **27**, 261–268.
- TACAKS, L. 2007 Self-propagating reactions induced by mechanical alloying. *Material Matters* **2**, 21–25.
- TOTAL LUBRIFIANTS 2010 Finavesta – Datasheet. URL [http://www.lubadmin.com/upload/produit/MultiPDF/lang\\_1/362.pdf](http://www.lubadmin.com/upload/produit/MultiPDF/lang_1/362.pdf) – Zugriffsdatum: 18.02.2012.
- TÖRÖK, GY., LEBEDEV, V.T., CSER, L. & ZRINYI, M. 2000 NSE-study of magnetic phase dynamics in poly(vinylalcohol) ferrogel. *Physica B* **276-278**, 396 – 397.
- VOWLES, H.P. 1932 Early Evolution of Power Engineering. *Isis* **17** (2).
- WANKA, G., HOFFMANN, H. & ULBRICHT, W. 1994 Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules* **27**, 4145 – 4159.
- WEILEPP, J., STEIN, P., ASSFALG, N., FINKELMANN, H., MARTINOTY, P. & BRAND, H.R. 1999 Rheological properties of mono- and polydomain liquid crystalline elastomers exhibiting a broad smectic A phase. *Europhys. Lett.* **47**, 508 – 514.
- WESTERMEIER, R. 2005 *Electrophoresis in practice*. Weinheim: Wiley-VCH.
- WIKIPEDIA 2012 Antic Chinese Compass. URL [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Antic\\_chinese\\_Compass.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Antic_chinese_Compass.jpg) – Zugriffsdatum: 02.07.2012.

- YUE, P., LEE, S., AFKHAMI, S. & RENARDY, Y. 2012 On the motion of superparamagnetic particles in magnetic drug targeting. *Acta Mechanica* **223** (3), 505 – 527.
- ZIEBA, A. & FONER, S. 1982 Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers. *Rev. Sci. Instr.* **53**, 1344–1354.
- ZIMMERMANN, K., BOHM, V. & ZEIDIS, I. 2011 Vibration-driven mobile robots based on magneto-sensitive elastomers. *Advanced Intelligent Mechatronics* pp. 730 – 735.
- ØRSTED, H.C. 1823 Ein electrisch-magnetischer Versuch. *Annalen der Physik* **73**, 273.

## **Danksagung**

Herzlich bedanken möchte ich mich bei folgenden Personen, die alle auf die ein oder andere Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Helmut Brand, Eva Frank, Thomas Friedrich, Christian Gollwitzer, Michael Heimler, Cornelia Jurka, Carmen Kehrling, Werner Köhler, Marina Krekhova, Franz-Josef und Sieglinde Lang, Christine Linser, Peter Löwel, Stephan Messlinger, Thomas Müller, Klaus Oetter, Andreas Pöhlmann, Ingo Rehberg, Reinhard Richter, Holger Schmalz, Piotr Sekowski