

# Abbildendes *Raman Deuterium Stable Isotope Probing* von Fluidgemischen in Tropfen und Mikrokanälen

Raman Deuterium Stable Isotope Imaging of Fluid Mixtures in Drops and Microchannels

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Dissertation von Alena Katharina Bell aus Dieburg

Tag der Einreichung: 03.02.2023 | Tag der Prüfung: 26.04.2023 | Darmstadt 2023 – D 17  
Referent: Prof. Dr. Robert W. Stark | Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
Institut für Materialwissenschaften  
Physics of Surfaces



Wechselseitige Beeinflussung von  
Transport- und Benetzungsvorgängen



Physics of  
Surfaces

Abbildendes *Raman Deuterium Stable Isotope Probing* von Fluidgemischen in Tropfen und Mikrokanälen

Raman Deuterium Stable Isotope Imaging of Fluid Mixtures in Drops and Microchannels

Genehmigte Dissertation von Alena Katharina Bell aus Dieburg

Referent: Prof. Dr. Robert W. Stark  
Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 03.02.2023  
Tag der Prüfung: 26.04.2023

Dissertationsort: Darmstadt, Technische Universität Darmstadt  
Jahr der Veröffentlichung 2023  
auf TUprints:

Darmstadt 2023 – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-238550](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-238550)

URL: [tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/23855](https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/23855)

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,  
E-Publishing-Service der TU Darmstadt

[tuprints.ulb.tu-darmstadt.de](https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de)  
[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Creative Commons – Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0  
International

[creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode)





Institut für Materialwissenschaften  
Technische Universität Darmstadt



Abbildendes *Raman Deuterium Stable Isotope*  
*Probing* von Fluidgemischen in Tropfen und  
Mikrokanälen

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
Dissertation

von  
Alena Katharina Bell  
aus Dieburg

Darmstadt 2023 – D 17



---

## Kurzbeschreibung

Die Verdunstung von komplexen Gemischen ist im täglichen Leben allgegenwärtig. Beim Malen, Tintenstrahldrucken und Kleben verdunsten Lösemittel, während andere relevante Bestandteile der Farbe, Tinte oder des Klebstoffs auf der Oberfläche haften bleiben. Auch wenn Flüssigkeiten auf Oberflächen (ungewollt) eintrocknen und Rückstände zurückbleiben, spielt die Verdunstung bei diesen Trocknungsprozessen eine große Rolle. Die einzelnen Komponenten verdampfen unterschiedlich schnell, wodurch sich Konzentrationsgradienten in den Gemischen bilden, die mithilfe der Ramanspektroskopie charakterisiert werden können. Werden chemisch ähnliche Substanzen untersucht, muss eine Komponente davon chemisch markiert werden, damit die Substanzen mit der Ramanspektroskopie unterschieden werden können. Diese Methode wird zum Beispiel auch beim *Raman Deuterium Stable Isotope Probing* praktiziert. Eine Art der Markierung kann die Substitution von Wasserstoffatomen durch Deuteriumatome sein. Mit dieser Arbeit konnte die *Raman Deuterium Stable Isotope Probing* Methode zur Untersuchung chemisch ähnlicher Substanzen an zwei Beispielsystemen und -versuchsaufbauten etabliert werden.

Um Mischungsverhältnisse und Mischungsverhalten von Fluiden auch in der Mikrofluidik untersuchen zu können, wurden Experimente mit Ramanspektroskopie in Mikrokanälen durchgeführt. Für die Ramanspektroskopie benötigen die verwendeten Mikrosysteme eine hohe Transparenz, weshalb eine Methode für den 3D Druck transparenter Mikrosysteme entwickelt wurde. Das Drucken transparenter Bauteile (für verschiedene Anwendungen) ist mit stereolithographischem 3D Druck möglich. Ein kommerziell erhältlicher 3D Drucker wurde modifiziert, um die Transparenz der gedruckten Bauteile zu erhöhen. Mithilfe dieser Konfiguration wurde die Transparenz der Bauteile so weit erhöht, dass sie für die Ramanspektroskopie verwendet werden können.

Durch die Kombination beider Methoden – *Raman Deuterium stable isotope probing* und transparenter 3D Druck – wurde eine Möglichkeit geschaffen, das Mischungsverhalten chemisch ähnlicher Substanzen in 3D gedruckten Mikrokanälen zu charakterisieren.





---

---

## Abstract

The evaporation of droplets of complex fluid mixtures are present in daily life. In painting, inkjet printing, and gluing the solvents evaporate while other components of the paint, ink, or glue remain applied on the surface. Even though liquids dry on surfaces undesirably and leave residues, evaporation plays a major role in this drying process. The components do not evaporate at the same rate, creating concentration gradients in the mixture that can be characterised using Raman spectroscopy. When characterising chemically similar substances one component needs to be chemically marked to distinguish them in Raman spectra. This method is used for example in Raman Deuterium stable isotope probing technique. One type of labelling can be the substitution of hydrogen atoms with deuterium atoms. With this work the Raman deuterium stable isotope probing method was demonstrated to be suitable to study chemically similar substances using two example systems and experimental setups.

In order to be able to investigate mixing ratios and mixing behaviours of fluids in microfluidics, the experiments were carried out in microchannels using Raman spectroscopy. For the characterisation via Raman spectroscopy the microchannels require a high degree of transparency; therefore a method for transparent 3D printing was developed. Printing transparent components (for various applications) is possible with stereolithographic 3D printing. A commercially available 3D printer was configured to increase the transparency of the printed components. With this configuration, the transparency of the components was increased to such an extent that they could be used for Raman spectroscopy.

By combining both methods — the Raman Deuterium stable isotope probing and transparent printing — an approach to characterise mixing behaviours of chemically similar substances in 3D printed microchannels was established.



---

---

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. Motivation .....  | 1         |
| 1.2. Struktur dieser Arbeit .....  | 2         |
| <b>I. Binäre Alkohol-Gemisch-Tropfen</b>   | <b>5</b>  |
| <b>2. Methoden und Experimentelle Details</b>                                    | <b>7</b>  |
| 2.1. Physikalische Phänomene der Benetzung und Verdunstung .....                 | 7         |
| 2.1.1. Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen .....        | 7         |
| 2.1.2. Verdunstung von Fluidtropfen .....  | 9         |
| 2.1.3. Verhalten binärer Mischungen in Fluidtropfen auf festen Oberflächen ..... | 13        |
| 2.2. Konfokale Mikroskopie .....   | 14        |
| 2.3. Ramanspektroskopie .....  | 15        |
| 2.3.1. Hintergrund zur Ramanspektroskopie .....                                  | 15        |
| 2.3.2. Strahlengang und verwendetes Gerät .....                                  | 19        |
| 2.3.3. Experimentalprotokoll – Ramanspektroskopie und Datenverarbeitung .....    | 21        |
| <b>3. Experimentelle Ergebnisse</b>  | <b>25</b> |
| 3.1. Referenzmessungen an reinen Substanzen .....                                | 25        |
| 3.1.1. Reine Tropfen – 1-Hexanol .....   | 26        |
| 3.1.2. Reine Tropfen – 1-Butanol .....   | 27        |
| 3.1.3. Reine Tropfen – 1-Butan- $d_9$ -ol .....                                  | 28        |
| 3.2. Messungen an binären Gemischen .....  | 28        |
| 3.2.1. Binäre Mischung – 1-Butanol und 1-Hexanol .....                           | 29        |
| 3.2.2. Binäre Mischung – 1-Butan- $d_9$ -ol und 1-Hexanol .....                  | 30        |
| <b>4. Zusammenfassung – Binäre Alkohol-Gemisch-Tropfen</b>                       | <b>33</b> |
| <b>II. Transparente Mikrokanäle</b>  | <b>35</b> |
| <b>5. Methoden und Experimentelle Details</b>                                    | <b>37</b> |
| 5.1. Optische Transparenz und Rauheit .....                                      | 37        |
| 5.1.1. Interaktion von Strahlung mit Materie .....                               | 37        |

|  |  |           |
|--|--|-----------|
| 5.1.2.   | Oberflächenrauheit .....   | 41        |
| 5.1.3.   | Interpretation der physikalischen Prozesse im Kontext der Oberflächenrauheit .   | 41        |
| 5.2.   | Konfokale Laserrastermikroskopie .....   | 42        |
| 5.2.1.   | Funktionsweise der Konfokalen Laserrastermikroskopie .....   | 42        |
| 5.2.2.   | Experimentalprotokoll – Konfokale Laserrastermikroskopie .....   | 42        |
| 5.3.   | UV Vis Spektroskopie .....   | 42        |
| 5.3.1.   | Funktionsweise der UV Vis Spektroskopie .....  | 42        |
| 5.3.2.   | Experimentalprotokoll – UV Vis Spektroskopie .....   | 43        |
| 5.4.   | Statistische Versuchsplanung .....   | 44        |
| 5.4.1.   | Allgemeine Grundlagen .....  | 44        |
| 5.4.2.   | Versuchspläne .....  | 49        |
| 5.4.3.   | Experimentalprotokoll – Statistische Versuchsplanung .....   | 50        |
| 5.5.   | Stereolithographischer 3D Druck .....  | 50        |
| 5.5.1.   | Hintergründe zum 3D Druck .....  | 52        |
| 5.5.2.   | Transparenter 3D Druck .....   | 52        |
| 5.6.   | Der Asiga Pico 2 <sup>HD</sup> 27 Drucker .....  | 53        |
| 5.6.1.   | Modifikationen für (Halb-) Transparenten 3D Druck .....  | 53        |
| 5.6.2.   | Druckparameter .....   | 55        |
| 5.6.3.   | Experimentalprotokoll – (Halb-) Transparenter Druck .....  | 58        |
| <hr/> <b>6. Experimentelle Ergebnisse</b>                  |  | <b>63</b> |
| 6.1.   | Ergebnisse der Statistischen Versuchsplanung .....   | 63        |
| 6.1.1.   | Konventionelle Druckerkonfiguration – Qualitätsmerkmal Transparenz .....   | 63        |
| 6.1.2.   | Bauteil-Nachbearbeitung – Konventionelle Druckerkonfiguration – Qualitätsmerkmal Transparenz .....                                 | 64        |
| 6.1.3.   | Druckerkonfiguration für transparenten Druck – Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte – Qualitätsmerkmal Transparenz .....        | 65        |
| 6.2.   | Laserrastermikroskopische Untersuchung der Bauteile .....  | 67        |
| 6.2.1.   | Konventionelle Druckerkonfiguration – Qualitätsmerkmal Oberflächenrauheit .  | 67        |
| 6.2.2.   | Druckerkonfiguration für transparenten Druck – Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte – Qualitätsmerkmal Oberflächenrauheit ..... | 68        |
| 6.3.   | Transmission der Proben gegenüber verschiedenen Wellenlängen .....   | 71        |
| 6.3.1.   | Konventionelle Druckerkonfiguration – Qualitätsmerkmal Transparenz .....   | 72        |
| 6.3.2.   | Druckerkonfiguration für transparenten Druck – Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte – Qualitätsmerkmal Transmission .....       | 73        |
| <hr/> <b>7. Zusammenfassung – Transparente Mikrokanäle</b> |  | <b>75</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>III. Konzentrationsbestimmung in transparenten Mikrokanälen</b>                   | <b>77</b>  |
| <b>8. Methoden und Experimentelle Details</b>  | <b>79</b>  |
| 8.1. Mikrofluidik .....  | 79         |
| 8.1.1. Druckgetriebene Strömung im Mikrokanal .....                                  | 80         |
| 8.1.2. Oberflächenspannungsgetriebene Strömung im Mikrokanal.....                    | 83         |
| 8.1.3. Befüllung von Kapillaren.....   | 83         |
| 8.1.4. Elektrokinetik im Kanal.....  | 84         |
| 8.1.5. Tropfen – Mikrofluidik.....   | 85         |
| 8.2. Mikromischer – Vermischung in Kanälen .....                                     | 86         |
| 8.3. Experimentalprotokoll – Herstellung und Charakterisierung von Mikrokanälen..... | 88         |
| 8.3.1. Herstellung der Mikrokanäle.....  | 88         |
| 8.3.2. Experimentalprotokoll – Ramanspektroskopie und Datenverarbeitung .....        | 89         |
| <b>9. Experimentelle Ergebnisse</b>  | <b>93</b>  |
| 9.1. Kalibrierkurve für das System H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O .....           | 93         |
| 9.2. Mischungsverhalten in Kanälen mit eckigem Querschnitt .....                     | 94         |
| 9.3. Mischungsverhalten in Kanälen mit rundem Querschnitt.....                       | 97         |
| <b>10. Zusammenfassung – Konzentrationsbestimmung in transparenten Mikrokanälen</b>  | <b>101</b> |
| <b>11. Fazit</b>   | <b>105</b> |
| <b>12. Ausblick</b>  | <b>107</b> |
| <b>IV. Anhang</b>  | <b>109</b> |
| <b>A. Auflistung der Parameter – Statistische Versuchsplanung</b>                    | <b>111</b> |
| <b>Abkürzungsverzeichnis</b>   | <b>111</b> |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>   | <b>116</b> |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>   | <b>118</b> |
| <b>Tagungsbeiträge und Publikationen</b>   | <b>121</b> |
| <b>Betreute studentische Arbeiten</b>  | <b>123</b> |

---



---

**Inhaltsverzeichnis**

---

---

**Danksagung**

---

**125**

---

---

**Akademischer Lebenslauf**

---

**127**

---

---

**Literaturverzeichnis**

---

**129**

---







---

# 1. Einleitung

---

## 1.1. Motivation

---

Die Verdunstung von reinen Flüssigkeiten und Gemischen spielt in vielen alltäglichen Situationen und Anwendungen eine große Rolle. Beispiele dafür sind der Tintenstrahldruck, die Malerei und Wandfarbe, sowie das Kleben und Putzen. [1–6] Bei allen diesen Beispielen handelt es sich nicht um reine Flüssigkeiten, sondern um (Fluid-) Gemische, deren einzelne Komponenten verschieden schnell verdunsten. Das hängt von unterschiedlichen physikalischen Stoffeigenschaften ab, wie zum Beispiel von der Oberflächenspannung, der Dichte, der Siedetemperatur und/oder dem Dampfdruck. [7–11] Aufgrund der verschiedenen Verdunstungs- und Stoffeigenschaften entstehen bei der Verdunstung innerhalb der Gemische Konzentrationsgradienten [12], die sich mithilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden messen lassen. Hierbei können zum Beispiel die folgenden Methoden angewandt werden: Partikelverfolgungsmethoden (bei Störungen auch Astigmatismus Partikelverfolgungs-Velocimetrie, engl. *Astigmatism Particle Tracking Velocimetry* (APTV)), die Kernspinresonanz-Spektroskopie, engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy* (NMR-Spektroskopie), sowie die Ramanspektroskopie. [13]

Die Ramanspektroskopie eignet sich sehr gut für derartige Messungen, da es sich dabei um eine zerstörungsfreie Methode handelt. Zudem können Materialien aller Aggregatzustände vermessen werden, ohne dass es einer Probenvorbereitung bedarf. [14] Auch benötigt es bei der Ramanspektroskopie keinen großen oder aufwändigen Versuchsaufbau wie bei der NMR-Spektroskopie und es müssen keine chemischen Marker in die Fluide eingebracht werden wie bei den Methoden zur Partikelverfolgung. Die Bestimmung der Konzentrationen innerhalb der Fluidgemische mittels Ramanspektroskopie erfolgt über Kalibrierkurven, für die definierte Mischungen vermessen, Intensitätsverhältnisse berechnet und angenähert werden. [13, 15–17] Die Besonderheit bei der Charakterisierung chemisch ähnlicher Substanzen ist, dass für die Ramanspektroskopie eine chemische Markierung angewandt werden muss. Diese besteht jedoch nicht aus Markerpartikeln, die der Substanz zugesetzt werden müssen; stattdessen werden hier die Wasserstoffatome in den Fluidmolekülen gegen Deuteriumatome ausgetauscht. Dadurch verändert sich das Schwingungsverhalten der Moleküle und die Ramanbanden verschieben sich, sodass sich dann auch chemisch ähnliche Substanzen unterscheiden lassen. [13, 18, 19] Die Verwendung deuterierter Substanzen in der Ramanspektroskopie nennt sich (engl.) *Stable Isotope Probing* (SIP) und ermöglicht in Kombination mit einem konfokalen Raman-Versuchsaufbau Tiefenschnitte durch verdunstende Tropfen in recht hoher Auflösung.

Nicht nur chemisch ähnliche Substanzen, wie zwei Alkohole, lassen sich durch die Verwendung einer deuterierten und einer protonierten Gemischkomponente ramanspektroskopisch unterscheiden, sondern auch beispielsweise Kunststoffe und Alkohole. Sollen Vermischungsexperimente in Mikrokanälen ramanspektroskopisch untersucht werden, beispielsweise an Alkohol/Wasser Gemischen [20–22], muss die Alkoholkomponente deuteriert vorliegen, da sich die Ramanspektren des Alkohols und des Kunststoffkanals sonst überlagern und nicht unterschieden werden können. [13] Um Vermischungsverhalten in Mikrokanälen mittels Ramanspektroskopie zu untersuchen, ist es notwendig, (möglichst) transparente

---

## 1. Einleitung

---

Mikrokanäle zu verwenden. Sollen diese Mikrokanäle nicht konventionell mittels weicher Lithographie hergestellt werden, sondern mittels 3D Druck, müssen am Drucker selbst Modifikationen vorgenommen werden. Der konventionelle Weg der Fertigung von Mikrosystemen funktioniert über weiche Lithographie, wobei nur das Negativ der Struktur aus Photolacken hergestellt und abgegossen wird; die abgegossene, eigentliche Struktur erhält als Unter- und Oberseite jeweils Deckgläser. [23, 24] Durch den Einsatz der Deckgläser sind die Ober- und Unterseite der Bauteile sehr transparent und eignen sich sehr gut für die Verwendung in der Mikroskopie.

Um für die Ramanspektroskopie ähnliche Voraussetzungen zu schaffen, wurde ein handelsüblicher 3D Drucker umgebaut. Im Wesentlichen beinhaltet der Umbau die Substitution der Bauplattform und der Polymerwanne gegen kratzresistente Bauteile mit glatten Oberflächen. Damit kann die Oberflächenrauheit der Bauteile und Kanäle verringert werden, wodurch deren Transparenz steigt. [25] Solche mikrofluidischen Bauteile können nicht nur verwendet werden, um das Mischungsverhalten von Fluiden zu untersuchen, sondern auch für sogenannte Labor auf einem Chip, engl. *lab-on-a chip* (LOC) Anwendungen, die in der Medizin für einfache und schnelle Testungen verwendet werden. [25, 26]

---

## 1.2. Struktur dieser Arbeit

---

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Konzentrationsmessungen mittels Ramanspektroskopie in Mikrosystemen vorzunehmen. Dabei galt es herauszufinden, ob dies zum einen in 3D gedruckten Mikrosystemen und zum anderen mit dem vorhandenen Messsystem möglich war. Die Herstellung der Mikrosysteme mittels 3D Druck galt es außerdem zunächst vor Ort zu etablieren.

Auf Basis dieser Arbeit sollten dann auch weitergehende Messungen gemacht werden, um grenzflächen-nah den Stofftransport, beispielsweise bei chemischen Reaktionen oder Verdunstung, zu beobachten und zu analysieren. Um derartige Messungen vornehmen zu können, mussten zunächst Vorarbeiten in zwei Richtungen gemacht werden.

Zum einen musste gezeigt werden, ob und ggfs. wie Konzentrationsgradienten mithilfe der Ramanspektroskopie gemessen und ausgewertet werden können. Hierbei musste auch die zeitliche und räumliche Auflösung des verwendeten Ramanmikroskopes ausgelotet werden. Um die Ergebnisse der Ramanmessungen zu validieren, wurden Messungen mittels NMR-Spektroskopie zurate gezogen. Als Beispielsystem wurde ein Gemisch chemisch ähnlicher Alkohole gewählt, bei dem allerdings die Alkohole mittels Ramanspektroskopie nicht ohne weiteres unterschieden werden konnten. Daher wurde die Deuterierung einer Komponente als chemische Markierung gewählt, was die beiden Alkohole unterscheidbar machte. Zum anderen mussten – mittels 3D Druck – Mikrosysteme mit niedriger Oberflächenrauheit hergestellt werden. Aufgrund der hohen Oberflächenrauheit bei den ersten Druckversuchen und um die Oberflächenrauheit bereits während des Druckens zu reduzieren, wurde der Druckeraufbau modifiziert, sodass die mikroskopierelevanten Flächen mit Glas und nicht mit Metall/Teflon interagierten. Zusätzlich wurden Parameterstudien vorgenommen, um die Druckparameter in verschiedenen Druckerkonfigurationen im Hinblick auf ihre Transparenz zu optimieren.

Auf Basis der Erkenntnisse aus diesen Vorarbeiten (und deren Umsetzung) konnten Ramanmessungen in Mikrosystemen vorgenommen werden. Hierbei wurde das Mischungsverhalten von Wasser und schwerem Wasser in einem Y-förmigen Mikrosystem untersucht. Dieses Verhalten wurde sowohl in eckigen Kanälen – entsprechend der konventionellen Kanalform – als auch in runden Kanälen – entsprechend eher dem biologischen Vorbild der Mikrostrukturen – mittels Ramanspektroskopie untersucht.

Alle oben beschriebenen Themen wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen. In Teil I ist das Verdunstungsverhalten binärer Fluidgemische in Tropfen beschrieben. Als Beispielsystem wurde eine Mischung der beiden Alkohole 1-Butanol und 1-Hexanol gewählt, wobei auch die deuterierte Komponente 1-Butan- $d_9$ -ol verwendet wurde. Es wurde eine Kalibrierkurve für das System aufgenommen und auf dieser Basis der zeitliche und räumliche Konzentrationsgradient über den Tropfen berechnet. [13]

Teil II befasst sich mit der Herstellung möglichst transparenter Bauteile mittels 3D Druck. Dabei musste zunächst eruiert werden, welche Möglichkeiten für die Verbesserung der Transparenz zur Verfügung standen. Als Druckmaterial wurde ein kommerziell erhältliches Resin (PlasCLEAR) der Firma Asiga verwendet, das bereits mit hoher Transparenz geliefert wird. Ein Teil der Umbaumaßnahmen am Drucker wird im Rahmen der Arbeit von Anna Fritschen weitergeführt. [25] Die Charakterisierung der Bauteile erfolgte in diesem Teil der Arbeit über konfokale Laserrastermikroskopie (KLRM) (Oberflächenrauheit) und Elektronenabsorptionsspektroskopie (UV Vis Spektroskopie) (Transmission). Anhand der Ergebnisse wurden die Druckerkonfiguration und die Druckparameter für den dritten Teil der Arbeit festgelegt. Die erforderlichen Umbauten, die dafür am Drucker vorgenommen werden mussten, und die durchgeführten Studien zur Parametersuche sind im zweiten Teil der Arbeit erklärt.

In Teil III werden die Methoden, die in den Teilen I und II etabliert wurden, zusammengeführt. Darauf aufbauend wurden Mikrokanäle mit optimierten Druckparametern und optimierter Nachbearbeitung hergestellt und dann mit der Raman SIP Methode untersucht. Es wurden Vermischungsexperimente in zwei verschiedenen Kanalgeometrien durchgeführt; die Kanalquerschnitte waren dafür zum einen eckig und zum anderen rund. Die eckigen Kanalquerschnitte entsprechen dabei den Querschnitten, wie sie normalerweise mittels weicher Lithographie hergestellt werden; die runden Kanalquerschnitte sind mit Blick auf mögliche Anwendungen in der Medizintechnik der natürlichen Geometrie angepasst.



Teil I.

# Binäre Alkohol-Gemisch-Tropfen



---

## 2. Methoden und Experimentelle Details

---

### 2.1. Physikalische Phänomene der Benetzung und Verdunstung

---

Bei der Betrachtung verdunstender Tropfen spielen verschiedene Effekte eine Rolle. Große Effekte haben die Oberflächenenergien und Oberflächenspannungen der Tropfen und Substrate, sowie deren Zusammensetzung und Umgebung. Die Verdunstung verändert sich, wenn die Substrate oder die Umgebung der Tropfen beheizt werden (verdampfende Tropfen) oder wenn diese unbeheizt bleiben (verdunstende Tropfen). Auch die Luftfeuchte oder die Anreicherung der verdunsteten Flüssigkeit in direkter Umgebung der Tropfen haben einen großen Einfluss. Bei einer gesättigten Gasphase stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Gasphase ein und die Tropfen verdunsten in dieser Zeit nicht weiter. Werden Tropfen von Fluidgemischen betrachtet, spielt sowohl deren Benetzung (Kontaktwinkel) eine Rolle, als auch die Oberflächenspannung und die Siedetemperaturen der reinen Substanzen. [27, 28]

Die Systeme, die in diesem Kapitel betrachtet werden, bestehen sowohl aus Reinstoffen als auch Gemischen der drei Komponenten 1-Butanol, 1-Butan- $d_9$ -ol und 1-Hexanol. In den Versuchen, die für diese Arbeit durchgeführt wurden, wurde stets ein offenes System betrachtet.

---

#### 2.1.1. Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen

---

Bei der Benetzung von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen (Substraten) spielen vor allem die Oberflächenenergien eine große Rolle. Wenn eine Flüssigkeit auf eine feste Oberfläche gegeben wird, kann diese entweder über die Oberfläche spreiten und diese völlig benetzen oder Tropfen ausbilden. Auch eine teilweise Benetzung kann auftreten (vgl. Abbildung 2.1). [29] Wenn eine Flüssigkeit auf einem Substrat

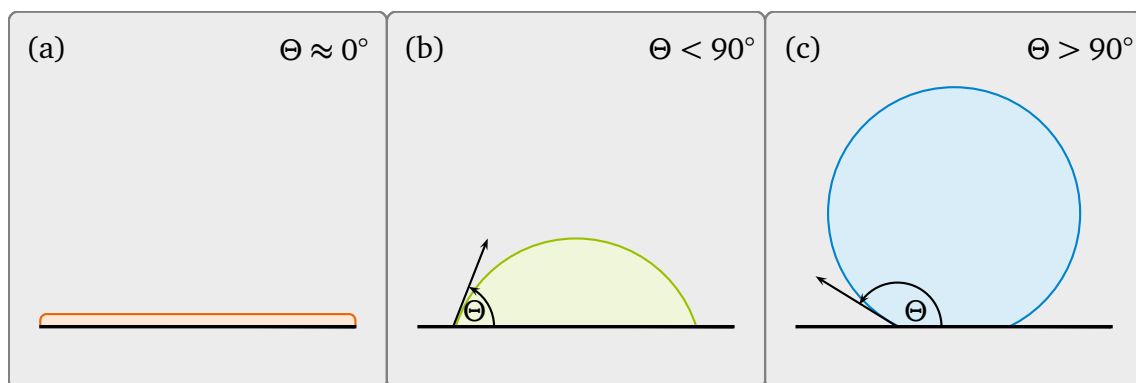


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der verschiedenen Benetzungsregime. (a) Vollständige Benetzung, Kontaktwinkel sind nicht messbar, (b) teilweise/gute Benetzung mit Kontaktwinkeln unter  $90^\circ$ , (c) schlechte bis sehr schlechte Benetzung mit Kontaktwinkeln über  $90^\circ$ .

## 2. Methoden und Experimentelle Details

einen Tropfen ausbildet, entstehen Grenzflächen an den folgenden Übergängen:

- Substrat – Umgebungsluft
- Substrat – Flüssigkeit
- Flüssigkeit – Umgebungsluft.

Die Grenze, an der alle drei Phasen zusammen kommen, wird Dreiphasenkontaktlinie genannt. An dieser Dreiphasenkontaktlinie kann der Kontaktwinkel gemessen werden. Mithilfe der Kontaktwinkelgoniometrie können die Benetzungseigenschaften verschiedener Substrat-Fluid Kombinationen betrachtet werden. Dafür werden geringe Mengen einer Flüssigkeit (2–5  $\mu\text{L}$ ) auf ein Substrat gegeben. Der Tropfen wird dann mit dem Goniometer von hinten beleuchtet und von vorne aufgenommen, sodass der Tropfen als Schattenumriss abgebildet wird. Der Versuchsaufbau beinhaltet eine Lichtquelle auf der einen und eine Kamera auf der anderen Seite (vgl. Abbildung 2.2). Dazwischen befindet sich der Tropfen auf dem Substrat mit einer Spritzeneinheit darüber.

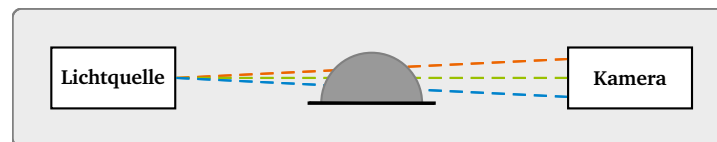


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des Kontaktwinkelgoniometrie-Versuchsaufbaus. Der Aufbau umfasst eine Lichtquelle (links), die Probe (Mitte) und eine Kamera (rechts) nacheinander aufgereiht. Der Tropfen wird von hinten angestrahlt und das Schattenbild wird aufgenommen. Eine Software berechnet Tropfenform und Kontaktwinkel anhand der Helligkeitsunterschiede des Bildes. Die Spritzeneinheit, mit der der Tropfen auf die Oberfläche gesetzt wird, ist in dieser Darstellung nicht abgebildet.

Nach dem Aufsetzen der Tropfen auf das Substrat werden Kameraaufnahmen gemacht. Der Kontaktwinkel wird anhand des Kontrastes im Kamerabild von der Software berechnet; das kann über verschiedene Näherungen erfolgen. Dabei ist die genaueste Methode die Young-Laplace-Methode, die auf der gleichnamigen Gleichung

$$\gamma_l \cdot \cos(\Theta) = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2.1)$$

beruht. Dabei ist  $\Theta$  der Kontaktwinkel und  $\gamma$  die Oberflächenenergie/Oberflächenspannung der verschiedenen Komponenten. Die Indices sind wie folgt definiert:  $s$  für Feststoff/Substrat,  $l$  für Fluid,  $sl$  für die Grenzfläche zwischen Substrat und Fluid. [30, 31] Anhand der Tropfenform und des Kontaktwinkels können Benetzung und Benetzbarkeit von Substraten und Flüssigkeiten in die folgenden Kategorien eingeordnet werden:

- vollständige Benetzbarkeit  
entspricht einem Kontaktwinkel  $\Theta \approx 0^\circ$
- teilweise/gute Benetzbarkeit  
entspricht einem Kontaktwinkel  $0^\circ < \Theta < 90^\circ$



- schlechte Benetzbarkeit  
entspricht einem Kontaktwinkel  $90^\circ < \Theta < 150^\circ$
- sehr schlechte Benetzbarkeit  
entspricht einem Kontaktwinkel  $\Theta > 150^\circ$ .

---

### 2.1.2. Verdunstung von Fluidtropfen

---

Fluidtropfen verdunsten sowohl wenn sie als freie Tropfen in der Luft vorliegen, als auch wenn sie auf feste Oberflächen oder Substrate aufgesetzt werden (engl. *sessile drop*). Unabhängig davon, ob Tropfen frei oder aufgesetzt sind, verläuft die Verdunstung in zwei Stadien. Zuerst gehen die Moleküle aus dem Fluid an der Grenzfläche in die Gasphase über. Dieser Schritt geschieht innerhalb von etwa  $10^{-10}$  s. Im zweiten Stadium diffundieren die Fluidmoleküle in der Gasphase weg vom Tropfen. Das zweite Stadium ist geschwindigkeitsbestimmend für die Verdunstung, denn es dauert etwa  $10^{-2}$  s. Der größte Widerstand bei der Verdunstung ist also die Diffusion der Fluidmoleküle in der Gasphase. [32]

---

#### Verdunstung freier Fluidtropfen

---

Bei der Untersuchung der Verdunstung freier Tropfen werden Annahmen getroffen, die für aufgesetzte Tropfen nicht gelten können. Die wichtigste Annahme ist, dass es sich bei den verdunstenden Tropfen um perfekt runde Tropfen handelt und dass sich die Konzentration der Fluidmoleküle in der Gasphase nur radial ändert. Die Konzentration in der Dampfphase lässt sich über das erste Fick'sche Gesetz

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial r} \quad (2.2)$$

berechnen. Dabei ist  $j$  die Stoffmengendichte,  $D$  die Diffusionskonstante des Dampfes in der Gasphase,  $c$  die Dampfkonzentration in der Gasphase und  $r$  die radiale Koordinate. Die Gleichung sagt aus, dass die Dampfkonzentration sich über die Gasphase verändert, während sich die Fluidmoleküle von der Seite höherer Konzentration (am Tropfen) hin zu der Seite geringerer Konzentration (weit weg vom Tropfen) bewegen. [33, 34]

Tropfen haben, unabhängig ob frei oder aufgesetzt, immer eine gekrümmte Oberfläche. Der Einfluss dieser Krümmung auf den Druckunterschied wird mit der Formel nach Young und Laplace

$$\Delta p_{ia} = p_i - p_a \quad (2.3)$$

$$= \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.4)$$

berechnet.  $\Delta p_{ia}$  ist der Druckunterschied innerhalb und außerhalb des Tropfens, während  $p_i$  und  $p_a$  die Drücke innerhalb und außerhalb des Tropfens beschreiben;  $\gamma$  ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit;  $R_1$  und  $R_2$  sind die Durchmesser des Tropfens. Es gehen dann zwei Durchmesser in die Rechnung

---

## 2. Methoden und Experimentelle Details

---

ein, wenn die Tropfen keine ideal runde Form haben. Im Fall von ideal runden Tropfen lässt sich die Gleichung zu

$$\Delta p_{ia} = \frac{2\gamma}{R} \quad (2.5)$$

$$= 2\gamma K, \quad (2.6)$$

vereinfachen, wobei  $K$  die Krümmung des Tropfens bezeichnet. [30, 35] Da in der Regel die Näherungen und Formeln für einkomponentige Systeme verwendet werden, stimmen sie für mehrkomponentige Systeme nicht völlig überein. Sie können jedoch näherungsweise verwendet werden. Der Einfluss der Krümmung der Oberfläche ist auch mit der Gleichung nach Kelvin

$$RT \ln \frac{P_0^K}{P_0} = \gamma V_m \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.7)$$

zu beschreiben. [36, 37] Die Gleichungen für den Dampfdruck, kleine Tropfen und auch Blasen in Flüssigkeiten können so näherungsweise verwendet werden. Von der Kelvin-Gleichung ausgehend ist zu erkennen, dass bei einer positiven Krümmung die Flüssigphase einen Tropfen ausbildet; der Dampfdruck ist dort höher als über einer planaren Oberfläche. Zeigt die Formel eine negative Krümmung, handelt es sich bei dem betrachteten Volumen um eine Gasblase in der Flüssigkeit. Kleine Tropfen verdunsten aufgrund des höheren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses schneller als größere Tropfen. Das gegenteilige Phänomen liegt vor, wenn sich Tropfen und Umgebung im Gleichgewicht befinden, sodass kein Konzentrationsgradient als treibende Kraft für die Verdunstung vorliegt. [36–38]

Gemäß der Fick'schen Diffusion findet in einem verdunstenden Tropfen nur diffusiver Transport durch Konzentrationsgradienten, aber keine Konvektion statt. Im verdunstenden Tropfen entstehen sogenannte Stefan-Strömungen, deren Geschwindigkeit über die Peclet-Zahl ( $Pe_D$ ) zu diffusivem Transport

$$Pe_D = \frac{Lu}{D} < 0,04 \quad (2.8)$$

berechnet wird. Dabei gilt hier die Annahme, dass der Tropfendurchmesser  $L$  auf 1 mm begrenzt ist und die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  auf 1 mm/s, sowie, dass die Peclet-Zahl  $Pe_D$  unter 0,04 liegen sollte. Dies lässt darauf schließen, dass die Diffusion die vorherrschende Rolle spielt und die Konvektion vernachlässigt werden kann. [37, 38]

---

### Verdunstung aufgesetzter Tropfen

---

Bei der Verdunstung aufgesetzter Tropfen gibt es einen grundlegenden Unterschied zur Verdunstung freier Tropfen. Es handelt sich dabei nicht um ein 1D berechenbares Problem, da in Richtung des Substrates keine Verdunstung stattfinden kann. Die Verdunstung der Tropfen erfolgt also nicht, wie bei einem freien Tropfen, isotrop.

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, kann eine Flüssigkeit eine feste Oberfläche (sehr) gut, teilweise oder schlecht/nicht benetzen. Daher bildet sich entweder ein Fluidfilm oder ein Tropfen auf der Oberfläche aus. Für die Beschreibung des Dreiphasenkontaktes an Tropfen wird die Young'sche Formel (vgl. Gleichung 2.1) verwendet, die jedoch nur im Gleichgewichtszustand gültig ist. Allerdings kann sie auch für verdunstende Tropfen weiterhin als Näherung verwendet werden. [39] In der Formel wurde eine

Linien- und Lagerkraft ergänzt, um das Kräftegleichgewicht zu vervollständigen, wie von Pericet-Cámara *et al.* gezeigt. [40] Wird ein Fluidtropfen auf eine feste Oberfläche gesetzt, wird die Substratoberfläche zur Grenzfläche. Bei der Verwendung eines elastischen Substrates dagegen kann sich die Substratoberfläche verbiegen und damit an den Tropfen anpassen. In diesem Fall sind zusätzliche Kräfte in  $z$ -Richtung einzurechnen. [35, 39, 40]

Während der Verdunstung verändert sich die Tropfenform. Diese wird beschrieben über die Tropfenhöhe, den Tropfenradius und den Kontaktwinkel. [41, 42] Unter der Annahme, dass ein Tropfen klein genug ist (2-5  $\mu\text{L}$ ), um nicht durch sein Gewicht verformt zu werden, können die Tropfenhöhe und das Volumen über die Formeln

$$H = R \tan\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (2.9)$$

$$V = \frac{1}{6} \pi H (3R^2 + H^2) \quad (2.10)$$

berechnet werden. Ob die vorher genannte Annahme getroffen werden kann, hängt von der Bond Zahl ( $Bo$ ) und der Kapillar-Zahl ( $Ca$ )

$$Bo = \frac{\rho_l g h_0 R}{\sigma} \quad (2.11)$$

$$Ca = \frac{\mu_l U}{\sigma} \quad (2.12)$$

ab.  $Ca$  bezeichnet das Verhältnis zwischen viskosen Kräften der Flüssigkeit und Oberflächenspannung,  $Bo$  dagegen das Verhältnis zwischen Gewichtskräften und Oberflächenspannung. [28, 43]

Die Verdunstung von Tropfen erfolgt in zwei verschiedenen Modi (vgl. Abbildung 2.3). Diese werden als Konstanter Kontakt-Winkel, engl. *Constant Contact Angle* (KKW) und Konstanter Kontakt-Radius, engl. *Constant Contact Radius* (KKR) bezeichnet, wobei es kein direktes Kriterium gibt, wann ein Tropfen in welchem Modus verdunstet. Der Modus ist jedoch abhängig von den Benetzungseigenschaften des Substrates. [35, 44] Verdunstet ein Tropfen im KKR Modus, verringern sich der Kontaktwinkel und die Tropfenhöhe, während der Tropfenradius konstant bleibt (vgl. Abbildung 2.3 (b)). Dies geht mit einer Fixierung der Dreiphasenkontaktlinie (engl. *pinning*) einher. Dem Effekt der Kontaktlinienfixierung liegen hydrodynamische oder molekularkinetische Effekte zugrunde. Beim hydrodynamischen Effekt verhindern die Reibung und die Viskosität des Fluids eine Kontaktlinienbewegung, während es sich beim molekularkinetischen Effekt um Adsorption und Desorption der Fluidmoleküle nahe der Kontaktlinie handelt. Beim KKW Modus ziehen sich die Tropfen zusammen, wobei der Kontaktwinkel konstant bleibt, während Tropfenhöhe und -radius abnehmen; dieses Verhalten ist in Abbildung 2.3 (c) schematisch dargestellt. [45] Wenn die Verdunstung auf einem nicht-planaren Untergrund stattfindet, z.B. auf einem Substrat mit Rillen, kommt es zu stärker und schwächer benetzten Bereichen, wodurch sich eine sogenannte Kontaktwinkelhysterese  $\Delta\Theta_{hys}$  zwischen fortschreitendem  $\Theta_{adv}$  und rückschreitendem  $\Theta_{rec}$  Kontaktwinkel ausbildet. Die Kontaktwinkelhysterese wird auch über

$$\Delta\Theta_{hys} = \Theta_{adv} - \Theta_{rec} \quad (2.13)$$

## 2. Methoden und Experimentelle Details

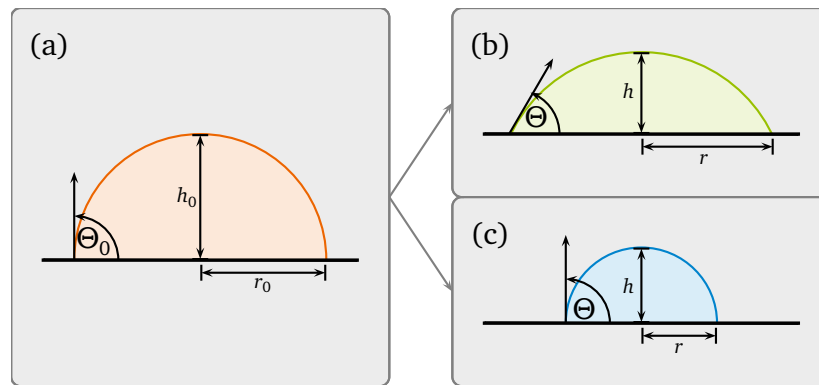


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Verdunstungsmodi. (a) Tropfen zu Beginn des Experimentes und Tropfen nach einiger Zeit der Verdunstung mit eingetragener Bemaßung (Höhe  $h$  und Radius  $r$ ) des Tropfens, sowie Tropfen (b) mit fixierter Kontaktlinie (KKR Modus) und (c) ohne fixierte Kontaktlinie (KKW Modus). Bei fixierter Kontaktlinie verändern sich die Höhe des Tropfens und der Kontaktwinkel, während bei nicht fixierter Kontaktlinie sich der Kontaktwinkel teilweise nicht verändert, dafür aber die Höhe und die Breite des Tropfens. Bei nicht fixierter Kontaktlinie kommen auch Mischformen der beiden Modi (KKR und KKW) vor.

beschrieben. Die Bewegung der Kontaktlinie erfolgt im Allgemeinen sehr langsam, jedoch kommt es zu Makrobewegungen der Kontaktlinie, wenn der Kontaktwinkel  $\Theta_{rec}$  oder  $\Theta_{adv}$  erreicht. [46] Da bei der Verdunstung von Tropfen immer Bewegung im Tropfen vorhanden ist, wird bei der Verdunstung der dynamische Kontaktwinkel betrachtet. [47]

Bei der Verdunstung durchlaufen die Tropfen in der Regel vier Stadien. Das Verhalten ist dabei unabhängig von den Benetzungseigenschaften der Substrate. Zuerst breitet sich der aufgesetzte Tropfen aus, bis der maximale Radius  $r_{max}$  erreicht wird. Als zweites verringert sich die Tropfenhöhe, bis  $\Theta_{rec}$  erreicht wird; es handelt sich hier um eine Verdunstung im KKR Modus. Im dritten Stadium verringert sich der Tropfenradius, bis  $\Theta_{adv}$  erreicht wird; es handelt sich um eine Verdunstung im KKW Modus. Am Ende, im vierten Stadium, verringern sich gleichzeitig der Kontaktwinkel, der Tropfenradius und die Tropfenhöhe, bis der Tropfen gänzlich verdunstet ist. Teilweise verdunsteten Tropfen so, dass das zweite und dritte Stadium mehrfach durchlaufen werden. Dieses Verhalten wird als *stick-slip* Verhalten bezeichnet. [48–52]

Es ist abhängig vom Kontaktwinkel, wie die Verdunstung über die Tropfenoberfläche stattfindet. Bei einem Kontaktwinkel von  $\Theta = 90^\circ$  ist die Verdunstung und somit die Dampfkonzentration über den gesamten Tropfen gleich verteilt. Die Konzentration nimmt hier radial ab, vergleichbar mit einem frei verdunstenden Tropfen.

Ist der Kontaktwinkel  $\Theta < 90^\circ$ , findet die Verdunstung vorwiegend an der Kontaktlinie statt, der Konzentrationsgradient ist hier dementsprechend stärker ausgeprägt als oberhalb eines Tropfens. Bei der umgekehrten Situation,  $\Theta > 90^\circ$ , findet die Verdunstung über die Grenzfläche eines Tropfens statt. [11, 38, 53]

### 2.1.3. Verhalten binärer Mischungen in Fluidtropfen auf festen Oberflächen

---

Bei binären Mischungen handelt es sich um Mischungen zweier Stoffe. Werden Tropfen binärer Mischungen auf Oberflächen gesetzt, kann es zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten innerhalb des Tropfens kommen. Dabei reichert sich an der Tropfenoberfläche die Komponente an, die leichter verdunstet. Diese Komponente wird als Leichtsieder bezeichnet. In der Regel hat diese Komponente zusätzlich eine geringere Dichte und eine geringere Oberflächenspannung. Die andere Komponente reichert sich im Tropfenvolumen an. Reichert sich eine Komponente an der Oberfläche an, wird dieses Verhältnis als Überschusskonzentration  $\Gamma_i$  bezeichnet, die mit

$$\Gamma_i = \frac{n_i^y}{A_S} \quad (2.14)$$

über die Stoffmenge  $n$  an der Oberfläche  $A$  berechnet werden kann. Dabei kann  $n$  ein positives oder negatives Vorzeichen haben, woran zu erkennen ist, ob die Komponente an der Oberfläche an- oder abgereichert vorliegt. Die Oberfläche wird dort definiert, wo die Konzentration des Lösemittels auf null absinkt. Außerdem kann die Oberfläche und die An- oder Abreicherung auch über die Gibbs'sche Absorptionsgleichung

$$\Gamma_2 \approx -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln\left(\frac{c_2}{c_0}\right)} \quad (2.15)$$

berechnet werden. Zur Visualisierung kann die Oberflächenspannung  $\sigma$  gegen  $\ln\left(\frac{c_2}{c_0}\right)$  aufgetragen werden, sodass anhand der Steigung in jedem Punkt der Kurve die Konzentration abgelesen werden kann. Bei einer positiven Steigung steigt die Oberflächenspannung mit zunehmender Konzentration der gelösten Komponente; dann ist  $\Gamma_2$  negativ und die Komponente ist an der Oberfläche abgereichert. Die Substanzen, die die Oberflächenspannung erhöhen, werden als oberflächeninaktiv oder kapillarinaktiv bezeichnet. Beispiele dafür sind Elektrolyte oder anorganische Salze (KCl,  $\text{KNO}_3$ ) in Wasser.

Bei einer negativen Steigung der Kurve nimmt die Oberflächenspannung mit zunehmender Konzentration des gelösten Stoffes ab. Die Substanzen werden oberflächenaktiv oder kapillaraktiv genannt; Beispiele sind Alkohole, organische Säuren, Lipide und Tenside. Bei diesen Substanzen reicht eine sehr geringe Konzentration, um die Oberflächenspannung sehr stark zu verringern. Die Substanzen sind amphiphil, der hydrophile Teil ist polar (Alkylkette) und der hydrophobe Teil ist unpolar (funktionelle Gruppen verschiedener Stoffklassen). Es zeigt sich hier also eine Anreicherung an der Oberfläche und eine Verarmung im Tropfeninneren. Die kapillaraktive Wirkung der organischen Moleküle nimmt mit zunehmender Kettenlänge der homologen Reihe zu (Regel von Traube). Fettsäuren mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen sind in Tropfen kaum noch löslich; sie sind dann nur noch an der Oberfläche angesiedelt. Im Gegensatz zu den kapillaraktiven Stoffen sind die kapillarinaktiven Stoffe wesentlich weniger effektiv. Die anorganischen Salze möchten eine vollständige Hydrathülle ausbilden, was im Tropfeninneren sehr viel besser funktioniert als an der Oberfläche. [54]

Beispiele für die Mischungen von Wasser mit Alkoholen zeigen Liu, Sefiane, sowie Shi. [21, 55–58] Danach verdunsten Mischungen aus Wasser und Methanol oder Ethanol im KKW Modus. Die Verdunstung erfolgt in drei Schritten. Zunächst lagert sich der Alkohol an der Oberfläche und an der Kontaktlinie an. Der Kontaktwinkel liegt dann näher bei dem des reinen Alkohols als bei dem von Wasser; der Alkohol ist hier der Leichtsieder und verdunstet schneller als das Wasser. Es kommt zu einer Strömung im Tropfenin-

---

## 2. Methoden und Experimentelle Details

---

neren, die jedoch langsamer abläuft als die Verdunstung. Es kommt zur Verarmung des Alkohols und der Anreicherung von Wasser an der Oberfläche. Meist ist der Kontaktwinkel von Wasser größer als der des Alkohols, sodass bei der Mischung der Kontaktwinkel größer und der Kontaktradius kleiner wird. Zuletzt diffundiert der Alkohol aus dem Tropfeninneren wieder an die Oberfläche und der Kontaktwinkel passt sich dem des Alkohols an.

Bei der Betrachtung von fixierten Tropfen ist dieses Verhalten nicht zu erkennen, da der Kontaktwinkel und das Benetzungsverhalten dann nicht mehr korrelierbar sind. Der Kontaktwinkel nimmt dann mit der Massenabnahme des Alkohols ab und es kann nicht auf eine Konzentration an der Grenzfläche geschlossen werden.

---

### 2.2. Konfokale Mikroskopie

---

Die experimentellen Aufbauten sowohl für die Ramanspektroskopie, die in Teil I, Kapitel 2.3.3, für die Analyse verwendet wurde, als auch für die KLRM (Teil II, Kapitel 5.2.2), basieren auf den Aufbauten der konfokalen Mikroskopie.

Bei der konfokalen Mikroskopie ist die Besonderheit, dass aufgrund von Lochblenden (engl. *pinholes*) das Licht immer nur aus einer Fokusebene detektiert wird. Die Auflösung in  $z$ -Richtung wird (im Vergleich zur konventionellen Hellfeldmikroskopie) erhöht. Dadurch, dass in jeder Ebene eine eigene Aufnahme gemacht und dann mithilfe von Softwares als 3D-Darstellung wieder zusammengesetzt wird, wird die Auflösung wesentlich höher. So können bei der Ramanspektroskopie Tiefschnitte und bei der KLRM 3D Bilder gemacht werden.

In der Hellfeldmikroskopie wird das Licht aus einem großen fokalen Bereich detektiert, was dann ein eher verschwommenes Bild ergibt. Bei der KLRM erfolgt die Ansteuerung der  $z$ -Ebene über einen Schrittmotor und die Rasterung der  $xy$ -Ebene über galvanisch gesteuerte Spiegel. Die Auflösung in den drei Raumrichtungen lässt sich bei der KLRM über

$$d_{x,y} \approx \frac{0.4\lambda_0}{NA} \quad (2.16)$$

$$d_z \approx \frac{1.4\lambda n}{NA^2} \quad (2.17)$$

bestimmen;  $\lambda_0$  ist dabei die einfallende Wellenlänge,  $n$  der Brechungsindex des charakterisierten Materials und  $NA$  die Numerische Apertur des verwendeten Objektivs. Außerdem können sowohl nicht-fluoreszierende als auch fluoreszierende Proben mit KLRM charakterisiert werden. [59] Der Aufbau eines konfokalen Mikroskops ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt.

Die Abbildung zeigt die Komponenten und den Strahlengang im konfokalen Mikroskop, angelehnt an die Zeichnung und Informationen aus dem "Handbuch der biologischen konfokalen Mikroskopie", sowie dem Patentschreiben von Marvin Minsky aus 1961. [60, 61]

Die Strahlung wird von der Lichtquelle (Laser) durch eine erste Lochblende geleitet. Wenn der Strahl aus der Laserquelle breiter ist als die Lochblende, wird die Strahlbreite über die Lochblende angepasst. Als nächstes geht der Laser durch einen Strahlteiler zur Objektivlinse, die das Licht auf die Probe fokussiert. In Abbildung 2.4 sind in den Farben blau, grün und orange die Strahlengänge und die zugehörigen Fokusebenen dargestellt. Das Licht geht von der Probe aus zurück durch die Linse und über den Strahlteiler zu einer zweiten Lochblende. Die Strahlung aus der Fokusebene wird weiter zum Detektor geleitet, die restliche Strahlung wird von der Lochblende blockiert. In der Abbildung sind die Strahlen über einen ge-

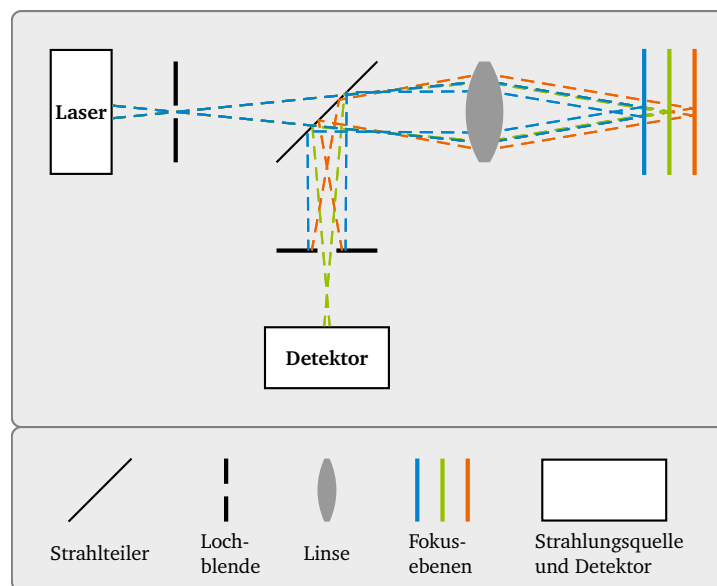


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung des Aufbaus eines konfokalen Mikroskopes, das als Grundlage für die Ramanspektroskopie und die Laserrastermikroskopie dient. Besonderheit beim konfokalen Aufbau ist, dass nur eine dünne Schicht im Fokus betrachtet wird. Die schematische Zeichnung basiert auf der Zeichnung im "Handbuch der biologischen konfokalen Mikroskopie" und dem Patentschreiben von Marvin Minsky. [60, 61]

wissen Bereich dargestellt. Der grüne Strahlengang liegt im Fokus, während der blaue und der orangene Strahlengang außerhalb des Fokus liegen und daher nicht den Detektor erreichen. [60]

## 2.3. Ramanspektroskopie

Im folgenden Kapitel werden die Hintergründe zur Ramanspektroskopie dargestellt, sowie die Grundlagen und Funktionsweisen des verwendeten Gerätes.

### 2.3.1. Hintergrund zur Ramanspektroskopie

Der Ramaneffekt wurde im Jahr 1928 von dem Inder Chandrasekhara Venkata Raman entdeckt. [62] Der Effekt an sich wurde bereits im Jahr 1923 theoretisch von Adolf Smekal entdeckt, die ersten praktischen Versuche jedoch wurden 1928 von C.V. Raman unternommen. [62, 63] Der Einfluss von Brechungsindices und Polarisation auf die Interaktion von Strahlung mit Materie wurde bereits im Jahr 1922 von Charles Galton Darwin diskutiert. [64–66]

Mit Sonnenlicht, das mithilfe eines Teleskopes, einer weiteren Linse und Filtern auf Flüssigkeiten oder deren Gasphasen fokussiert wurde, konnte C.V. Raman erkennen, dass das einfallende gefilterte Licht andersfarbig wieder abgestrahlt wird. [14, 62, 67] Nach Versuchen mit gefiltertem Sonnenlicht wurde eine Quecksilberlampe verwendet, aus deren Spektrum ein geringer Wellenlängenbereich herausgefiltert wurde. Bei den ersten Versuchen wurden zunächst nur Gase und Flüssigkeiten untersucht. [62, 67] Der

## 2. Methoden und Experimentelle Details

Unterschied von einfallendem und gestreutem Licht bei der Untersuchung verschiedener Substanzen zeigt sich in verschieden abgestrahlten Wellenlängen. Die Wellenlängenunterschiede zwischen einfallendem und emittiertem Licht werden in sogenannten Ramanspektren dargestellt. Verschiedene Substanzen erzeugen aufgrund unterschiedlich emittierter Wellenlängen charakteristische Spektren. Die Positionen der Ramanpeaks und Ramanbanden in den Spektren lassen daher auf unterschiedliche Moleküle schließen. Die Ramanspektroskopie kann auch als Fingerabdruckmethode bezeichnet und verwendet werden. [14, 62, 67] Auch die Wellenlänge und die Polarisation des einfallenden Lichtes haben einen Einfluss auf das Ramanspektrum. Die Intensitäten der Banden im Spektrum sind verschieden und hängen von den untersuchten Substanzen und von deren Aggregatzustand ab. 1928 war bereits bekannt, dass in den Ramanspektren in der Regel die Stokes Streuung zu erkennen ist. [14] Eine Abhängigkeit der emittierten Intensität und Wellenlänge vom Brechungsindex wurde 1935 von C.V. Raman und N.S. Nagendra Nath erklärt. [68]

Die Wechselwirkungen, die zwischen dem einfallenden Licht und der Materie auftreten, können elastischer oder inelastischer Natur sein. Im Fall der Ramanspektroskopie sowie der komplementären Infrarotspektroskopie werden durch die einfallende Strahlung Molekülschwingungen angeregt, deren Relaxieren und die dabei emittierte Strahlung dann im Ramanspektrum erkennbar wird. Bei den Schwingungszuständen handelt es sich dann nicht um elektronische, sondern um virtuelle Zustände. Diese virtuellen Zustände liegen energetisch unterhalb der elektronisch angeregten Zustände, wie in Abbildung 2.5 zu erkennen ist.

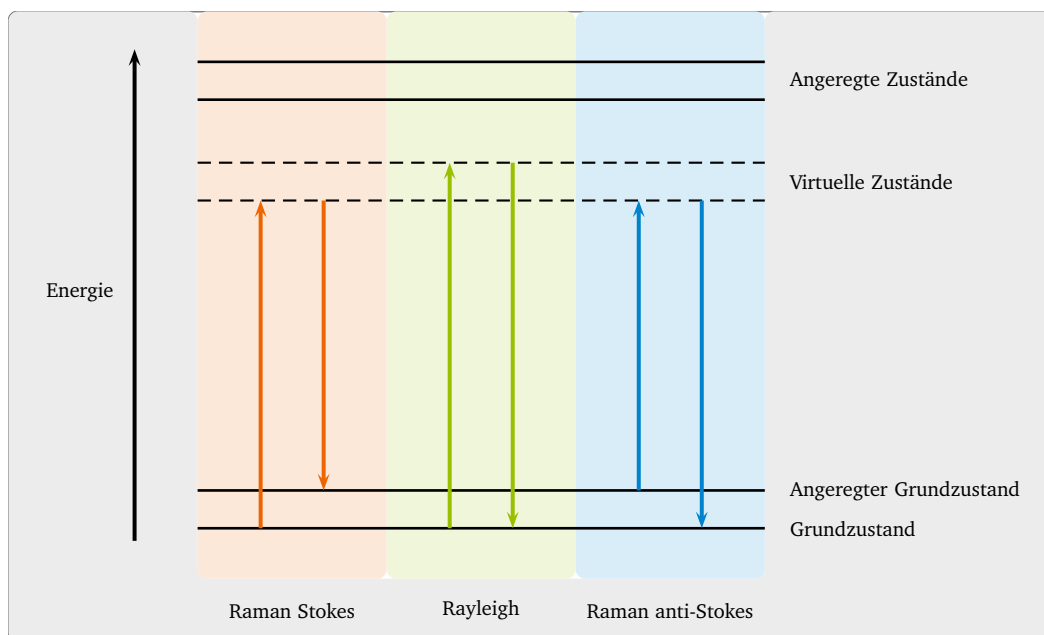


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der verschiedenen Streuungsmechanismen. Auf der linken Seite in rot: Raman Stokes Streuung, in der Mitte in grün: Rayleigh Streuung, auf der rechten Seite in blau: Raman anti-Stokes Streuung. Die Zeichnung wurde abgewandelt dargestellt aus [69–72].



Der größte Teil der Wechselwirkungen findet dabei elastisch statt. Die Wellenlänge und die Energie der emittierten Strahlung entspricht der des eingestrahnten Lichtes, wie es in den Formeln 2.18 und 2.19 dargestellt ist. Diese Art der Streuung wird Rayleighstreuung genannt.

$$\Delta E_{\text{Rayleigh}} = E_{\text{ein}} - E_{\text{aus}} = 0 \quad (2.18)$$

$$\Delta \lambda_{\text{Rayleigh}} = \lambda_{\text{ein}} - \lambda_{\text{aus}} = 0 \quad (2.19)$$

Ein geringer Anteil der Photonen wird inelastisch gestreut. Dabei wird das gestreute Licht in einer kürzeren oder längeren Wellenlänge zurückgestrahlt und ist somit energieärmer oder -reicher. Das Zurückstrahlen in einer längeren Wellenlänge wird Stokes Streuung genannt und findet in etwa  $10^{-8}$ – $10^{-6}$  Fällen statt. Die emittierte Strahlung ist bei der Stokes Streuung energieärmer als die einfallende Strahlung. Die Energiebilanz für die Stokes Streuung ist in den Formeln 2.20 und 2.21 gegeben.

$$\Delta E_{\text{Stokes}} = E_{\text{ein}} - E_{\text{aus}} > 0 \quad (2.20)$$

$$\Delta \lambda_{\text{Stokes}} = \lambda_{\text{ein}} - \lambda_{\text{aus}} < 0 \quad (2.21)$$

Der Effekt, bei dem die emittierte Strahlung eine höhere Energie aufweist als die eingestrahlte, wird anti-Stokes Streuung genannt. Im Molekül sind dann bereits vor der Bestrahlung Schwingungen angeregt, die dann aber mit den durch die Bestrahlung angeregten Schwingungen relaxieren, sodass mehr Energie abgegeben wird als eingestrahlt wurde. Auch hier ist die Energiebilanz in den folgenden Formeln 2.22 und 2.23 angegeben.

$$\Delta E_{\text{anti-Stokes}} = E_{\text{ein}} - E_{\text{aus}} < 0 \quad (2.22)$$

$$\Delta \lambda_{\text{anti-Stokes}} = \lambda_{\text{ein}} - \lambda_{\text{aus}} > 0 \quad (2.23)$$

Die anti-Stokes Streuung ist energetisch ungünstiger als die Stokes Streuung und findet wesentlich seltener statt.

Im Ramanspektrum wird die Intensität der emittierten Strahlung über der Wellenzahl aufgetragen. Die Wellenzahl  $\omega$  berechnet sich als Kehrwert der Wellenlänge  $\lambda$ , wie es in Formel 2.24 dargestellt ist.

$$\omega = \frac{1}{\lambda} \quad (2.24)$$

Allerdings ist im Spektrum nicht die Wellenzahl direkt, sondern die sogenannte Ramanverschiebung ( $\Delta\omega_{\text{Raman}}$ ) dargestellt. Diese ist die Energiedifferenz ( $\Delta E$ , Gleichung 2.25) zwischen dem virtuellen Zustand ( $E_{\text{virtuell}}$ ) und dem Grundzustand ( $E_{\text{Grund}}$ ), beziehungsweise die inverse Wellenlängendifferenz zwischen einfallender ( $\lambda_{\text{ein}}$ ) und emittierter ( $\lambda_{\text{aus}}$ ) Strahlung (vgl. Gleichung 2.26).

$$\Delta E = E_{\text{virtuell}} - E_{\text{Grund}} \quad (2.25)$$

$$\Delta\omega_{\text{Raman}} = \left( \frac{1}{\lambda_{\text{ein}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{aus}}} \right) \cdot 10^7 \quad (2.26)$$

Hier wird über den Faktor  $10^7$  die Umrechnung von der Einheit der Wellenlänge in nm, in die Einheit der Wellenzahlendifferenz (Ramanverschiebung)  $\Delta\omega_{\text{Raman}}$  in  $1/\text{cm}$ , die im Ramanspektrum dargestellt wird, vorgenommen.[69–71, 73, 74]

---

## 2. Methoden und Experimentelle Details

---

Da die Rayleigh Streuung die meisten Ereignisse zeigt und die Wellenlänge der einfallenden und emittierten Strahlung gleich ist, ist der entsprechende Peak im Ramanspektrum an der Nullposition zu finden und weist die höchste Intensität auf. Wie aus den Gleichungen hervorgeht, ist die Stokes Streuung im Bereich der positiven Ramanverschiebung und die anti-Stokes Streuung im Bereich der negativen Ramanverschiebung zu finden. [70, 75]

Ein weiteres wichtiges Merkmal der Ramanspektroskopie ist, dass die einfallende, anregende Strahlung monochromatisch ist. Die Wellenlänge ist dabei nicht auf die Anregungsenergie der untersuchten Substanzen angepasst, was aufgrund der virtuellen Zustände, in die die aktiven Moleküle angeregt werden, nicht notwendig ist. Im Gegensatz dazu steht die komplementäre Infrarotspektroskopie, bei der die Wellenlänge auf die Anregungsenergie angepasst ist. Dort wird der Bereich der verwendeten Anregungswellenlängen durchlaufen.[69]

Bei den beiden Methoden ist nicht nur die Anregung verschieden, sondern auch die angeregten Schwingungen unterscheiden sich. Bei der Infrarotspektroskopie werden asymmetrische Schwingungen aufgrund eines veränderten Dipols angeregt. Im Gegensatz dazu werden bei der Ramanspektroskopie aufgrund veränderter Polarisierbarkeit ( $\alpha$ ) symmetrische Schwingungen angeregt, wie in Formel 2.27 und 2.28 dargestellt. Der Dipol ( $\mu$ ) bleibt dabei durch die Schwingung ( $Q$ ) unverändert.[69]

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q} = 0 \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (2.28)$$

Im Fall von zweiatomigen Molekülen ergibt sich ein Sonderfall. Es ergibt sich nur eine Schwingung. Diese ist in der Regel immer ramanaktiv, muss jedoch nicht infrarotaktiv sein. Es ist zu unterscheiden, ob es sich bei den beiden Atomen um gleiche oder unterschiedliche Atome handelt. Im Fall gleicher Atome ist die Schwingung nur ramanaktiv, da kein Dipol vorhanden ist und sich bei der Schwingung auch kein Dipol ausbildet. Bei der Betrachtung unterschiedlicher Atome ist die Schwingung sowohl raman- als auch infrarotaktiv. [69, 76] In Abbildung 2.6 sind die verschiedenen Schwingungsmoden von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) schematisch und beispielhaft dargestellt.

Die Anzahl der Schwingungen, die angeregt werden können, berechnet sich über die Anzahl der Atome im Molekül über die Formel 2.29.

$$F = 3N - 6 \quad (2.29)$$

Bei der Betrachtung von linearen Molekülen verringert sich die Anzahl der Schwingungen auf

$$F = 3N - 5. \quad (2.30)$$

In den Gleichungen 2.29 und 2.30 steht  $F$  für die Anzahl der Schwingungen und  $N$  für die Anzahl der Atome im Molekül. Bei den jeweiligen Schwingungen handelt es sich dabei um Streck- schwingungen, Biegeschwingungen oder Deformationsschwingungen. [69, 76]

Die aufgenommene und emittierte Strahlung, bzw Energie, hängt von der Elektronenkonfiguration, der Atomgröße und somit von der Bindungsstärke der Moleküle ab. Die relevantesten Schwingungen für diese Arbeit sind die CH und die OH Schwingungen. Die CH Schwingungen liegen bereits im Bereich 2800–3000  $1/\text{cm}$ , die OH Schwingungen sind im Bereich 3200–3500  $1/\text{cm}$  zu finden. Diese hier beschriebenen Bindungen sind in Wasser, Polymeren und Alkoholen vorhanden. [77]

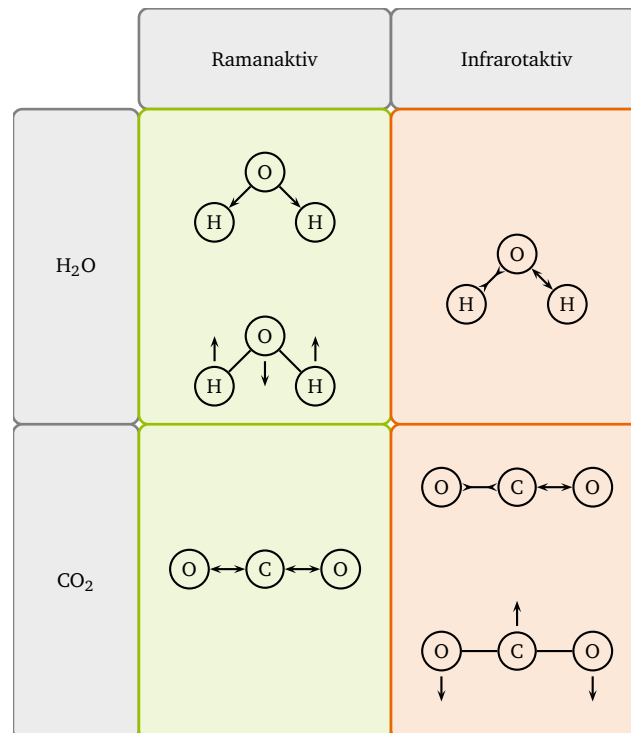


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung der ramanaktiven und infrarotaktiven Schwingungen, die bei Ramanspektroskopie und Infrarotspektroskopie angeregt werden können. Die Schwingungen sind beispielhaft an den Molekülen von Wasser und Kohlenstoffdioxid dargestellt. Die Schwingungsmodi wurden [69, 76] entnommen.

### 2.3.2. Strahlengang und verwendetes Gerät

An dieser Stelle sollen die Komponenten des Ramanmikroskopes und der Strahlengang (Abbildung 2.7) dargestellt werden.

In Abbildung 2.7 ist der Strahlengang des Ramanmikroskopes in Grün und der Strahlengang des Hellfeldmikroskopes in Orange dargestellt. Der Bereich, in dem beide Strahlengänge parallel verlaufen, ist blau unterlegt. Die relevanten Komponenten in Form von Linsen, Strahlteilern, Laserfiltern, Polarisatoren, Lochblenden (engl. *pinholes*), Spektrometern, Strahlungsquellen und Detektoren sind im Strahlengang dargestellt. Die Lochblenden sind im Versuchsaufbau jedoch nicht durch Lochblenden realisiert, sondern durch lichtleitende Fasern definierten Durchmessers.

Durch den konfokalen Aufbau werden am Ende im Spektrometer nur die eintreffenden Photonen aus einer Ebene der Probe ausgewertet. Die beiden Lochblenden, die das Licht aus den unfokussierten Ebenen abschirmen, befinden sich vor der Probe (zwischen Polarisator und Strahlteiler) und hinter der Probe (zwischen oberem Strahlteiler und Linse vor dem Spektrometer).

Als Detektor wird ein engl. *charge coupled device* (ladungsgekoppeltes Bauteil) (CCD) Sensor verwendet, der die eintreffenden Daten zeilen- und spaltenweise ausliest. Die Geschwindigkeit der vertikalen und

## 2. Methoden und Experimentelle Details

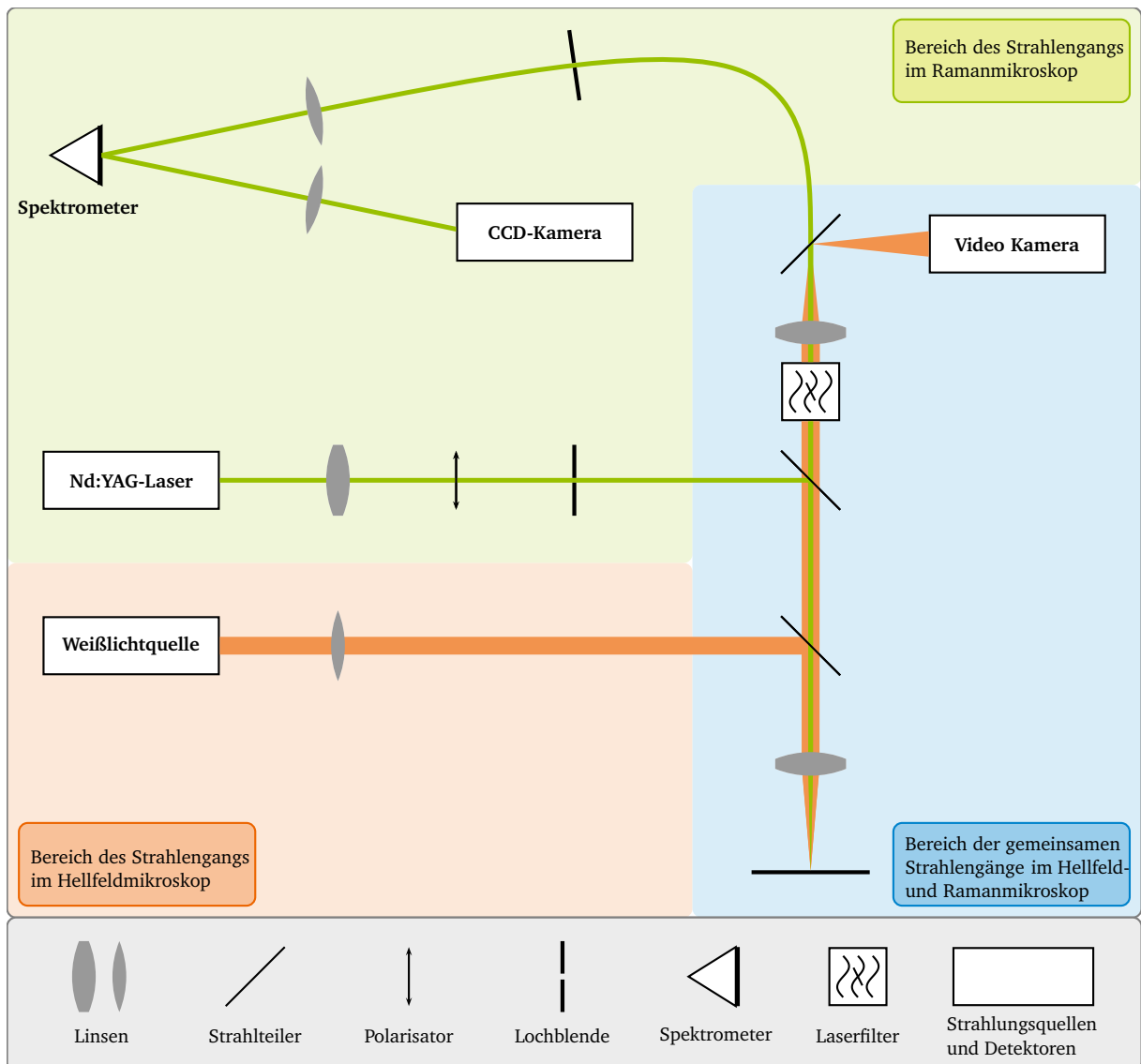


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung des Strahlengangs im Ramanmikroskop. In Orange ist der Strahlengang für die Hellfeldmikroskopie-Komponente dargestellt, in Grün der Raman-Strahlengang. Im Strahlengang sind Linsen, ein Polarisator, ein Laserfilter und verschiedene Strahlteiler und Lochblenden platziert. Das Spektrometer, die Strahlungsquellen für den Ramanlaser und das Weißlicht, sowie eine Videokamera und eine CCD-Kamera sind ebenso im Mikroskopaufbau vorhanden. Farblich hinterlegt ist in Blau der Teil mit gemeinsamem Strahlengang der Hellfeldmikroskopie-Komponente und des Ramanmikroskopes, in grün der Raman- und Laserstrahlengang und in Orange der Strahlengang des Weißlichtmikroskopes. Im grau unterlegten Bereich ist die Legende über die verschiedenen Komponenten des Strahlengangs dargestellt.

horizontalen Verschiebung bestimmt dabei die Messgeschwindigkeit. Zunächst werden die Daten in die Zeilen des CCD Sensors geschrieben, die dann vertikal nach unten verschoben werden, bevor sie horizontal weitergegeben werden. Je nachdem, wie viele Zeilen gleichzeitig beschrieben werden, verändert sich sowohl das Signal-zu-Rauschen Verhältnis, engl. *signal to noise ratio* (SRV), als auch die Auslesegeschwindigkeit selbst, da verschieden viele Zeilen gleichzeitig verschoben und kombiniert werden. In der Steuerungssoftware (Control FOUR 4.1, WITec GmbH, Ulm, Deutschland) sind drei verschiedene Optionen zum Auslesen implementiert, die für verschiedene Messkonditionen vorgesehen sind. Diese drei Optionen werden hier kurz beschrieben:

- **Low Intensity – Geringe Intensität**

Dieser Modus ist für Messungen mit geringen Intensitäten vorgesehen. Die verhältnismäßig wenigen eintreffenden und auszuwertenden Photonen werden im Detektor verstärkt, sodass die Daten ausgewertet werden können.

Ein Nachteil an diesem Modus ist, dass die Intensität, wenn bereits zu viele Photonen in den Detektor einfallen, gesättigt wird und daher kein repräsentatives Spektrum mehr ausgewertet werden kann. In der Steuerungssoftware sind als Voreinstellungen für die Geschwindigkeit in vertikaler Richtung  $4,88 \mu\text{s}$  und für die Frequenz der Verschiebung in horizontaler Richtung 3 MHz eingetragen.

- **High Intensity High Speed – Hohe Intensität, schnelle Messungen**

Dieser Modus richtet sich nach Messungen, die innerhalb kurzer Integrationszeiten bereits recht hohe Intensitäten aufzeigen. Die Messungen in diesem Modus sind die schnellsten; voreingestellt in der Software sind für die Geschwindigkeit in vertikaler Richtung  $9,68 \mu\text{s}$  und für die Frequenz der Verschiebung in horizontaler Richtung 3 MHz eingetragen.

- **High Intensity Low Noise – Hohe Intensität, geringes Rauschen**

Die Messungen in diesem Modus funktionieren am langsamsten, da die horizontale Verschiebungsfrequenz mit 0,05 MHz sehr viel langsamer ist als bei den beiden anderen Modi. Die vertikale Verschiebung ist jedoch mit 9,68 MHz genauso schnell wie bei dem Modus für hohe Intensität und schnelle Messungen.

Obwohl der *High Intensity Low Noise* Modus der langsamste Modus ist, wurde dieser für die Messungen in dieser Arbeit verwendet, da er sowohl für die Messungen der Kalibrierkurven (längere Integrationszeit, höhere Laserintensität, besseres SRV) als auch für die Messungen an Tropfen oder in Kanälen geeignet ist.

---

### 2.3.3. Experimentalprotokoll – Ramanspektroskopie und Datenverarbeitung

---

#### Ramanspektroskopie

---

Für die Experimente wurde eine binäre Mischung aus protoniertem 1-Hexanol (1-Hexanol, CAS: 111-27-3, 98 %, Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, USA) und deuteriertem Butanol (1-Butan- $d_9$ -ol, CAS: 25493-17-8, 99 %, Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, USA) in einem Verhältnis von 50:50 mol% verwendet. Die Tropfengröße zu Beginn der Experimente war  $4,2 \mu\text{L}$ . Die Tropfen wurden mit einer  $10 \mu\text{L}$  Hamilton Spritze (Hamilton Company, Nevada, USA) auf die Oberfläche gesetzt. Als Referenzexperimente wurden Messreihen mit den Reinsubstanzen und auch einer Mischung aus protoniertem 1-Butanol

---

## 2. Methoden und Experimentelle Details

---

(CAS: 71-36-3, 99 %, Alfa Aesar, Haverhill, Massachusetts, USA) und protoniertem 1-Hexanol durchgeführt.

Als Substrat für die Versuche wurde silanisiertes Glas verwendet, sodass das Glas weniger benetzende Eigenschaften aufwies als im Normalzustand. Als Silan wurde 1H,1H,2H,2H- Perfluorodecyltrichlorosilan (PFDTs, CAS: 787560-44-8, abcr GmbH, Karlsruhe, Deutschland) verwendet. Die Herstellung der Silanisierung wurde von Maximilian Hartmann übernommen und kann in der Veröffentlichung von Hartmann und Hardt nachgelesen werden. [78] Der Prozess war dabei angelehnt an die Konditionen bei Mayer *et al.* [79]

Die Ramanspektroskopischen Messungen wurden mit einem konfokalen Ramanmikroskop (alpha300R, Witec GmbH, Ulm, Deutschland) vorgenommen. Der verwendete Laser hatte eine Wellenlänge von 532 nm. Als Lochblende fungiert im verwendeten Aufbau eine lichtleitende Faser mit einem Durchmesser von 25  $\mu\text{m}$ . Diese wurde mithilfe der zugrunde liegenden Formel

$$\frac{M}{N_A} \geq \frac{\pi d_0}{v_{P_{max}} \lambda} \quad (2.31)$$

gemäß dem Benutzerhandbuch des Herstellers und den vorhandenen Lichtleitern ausgewählt. Dadurch war der Lichtleiter möglichst ideal für die verwendeten Objektive (10x/0,25 und 20x/0,4) gewählt.

Für die Ramanmessungen wurden Tropfen mit einem Volumen von 4,2  $\mu\text{L}$  auf silanisierte Glasoberflächen gegeben. Es wurden zweidimensionale Tiefenschnitte leicht abseits der Tropfenmitte gemessen. Dabei wurde die maximale Messbreite ausgenutzt, damit die Energie, die der Laserstrahl in den Tropfen einbringt, möglichst weit über den Tropfen verteilt wird, um möglichst geringe lokale wärmebedingte Strömungen im Tropfen hervorzurufen. Somit betrug die Größe der zweidimensionalen Tiefenschnitte 90x1000  $\mu\text{m}$ . Über diesen Bereich wurden insgesamt 9 x 100 Punktmessungen mit einer Integrationszeit von jeweils 0,3 s vorgenommen, die dann in zweidimensionalen Intensitätsverteilungen dargestellt wurden. Die Aufnahmen wurden zentrumsnah im Tropfen als zeitliche Serie aufgenommen. Alle Messungen wurden in einer Abbildung zusammengefügt.

Zu Beginn einer jeden Messreihe wurde eine Messung ohne Tropfen vorgenommen, in der die Substratposition bestimmt wurde. Damit konnte am Ende der Linseneffekt korrigiert werden.

---

### Datenverarbeitung

---

Die Datenverarbeitung erfolgte über die Software WITec Project FIVE 5.1 (Witec GmbH, Ulm, Deutschland). Für die Verarbeitung der Messdaten wurden zunächst sogenannte Satellitenlinien aus den Spektren entfernt und anschließend der Untergrund, abhängig von seiner Form, abgezogen. Um die Daten in dem gewünschten Teil der Spektren auszuwerten, wurden Summenfilter verwendet, sodass die Intensitäten der charakteristischen Ramanbanden der verschiedenen Substanzen unabhängig voneinander betrachtet werden konnten. Summenfilter addieren die gezählten Photonen über den gefilterten Bereich, was der Fläche unter der Kurve im gefilterten Bereich entspricht. Im Folgenden wird der aufsummierte Bereich als Integrale Intensität bezeichnet.

Für die protonierten Alkohole wurde der Filter an der charakteristischen CH und CH<sub>2</sub> Streckschwingung bei 2900 1/cm mit einer Breite von 200 1/cm gewählt. Der Filter für 1-Butan-d<sub>9</sub>-ol wurde im Bereich der charakteristischen CD und CD<sub>2</sub> Schwingung bei 2250 1/cm mit einer Breite von 200 1/cm angelegt.

Die Intensitätsverteilungen der Tiefenschnitte lassen dann bereits auf die Verteilung der Substanzen über

den Tropfen schließen. Aus diesen gefilterten Tiefenschnitte und Intensitätsverteilungen wurden dann jeweils 9 Schnitte gezogen, sodass über den gesamten Messbereich gemittelt wurde.

Im Fall der Mischung aus 1-Hexanol mit 1-Butan- $d_9$ -ol kann aus diesen Intensitätsverteilungen die Konzentration berechnet werden; hierfür wird jedoch eine Kalibrierkurve benötigt.

Die Erstellung einer Kalibrierkurve wird im Folgenden beschrieben. Zunächst wurden definierte Mischungen der Substanzen eingewogen, die als Mischungen in mol% berechnet wurden. Von den definierten Mischungen wurden dann Punktspektren im Inneren des Gemisches aufgenommen. Dafür wurde eine Laserintensität von 5 mW mit 3 Akkumulationen bei Integrationszeiten von je 5 s verwendet. Die Intensität der Ramanbanden hängt von verschiedenen Faktoren, wie der Größe des Messvolumens, der Laserintensität und der Anzahl schwingender Bindungen ab.

Im Fall von 1-Hexanol ( $I_{1\text{-Hexanol}}$ ) und 1-Butan- $d_9$ -ol ( $I_{1\text{-Butan-}d_9\text{-ol}}$ ) wurde das Intensitätsverhältnis ( $\Delta I$ ) aus 1-Butanol und 1-Hexanol berechnet, wie es in Formel 2.32 beschrieben ist.

$$\Delta I = \frac{I_{1\text{-Butan-}d_9\text{-ol}}}{I_{1\text{-Hexanol}}} \quad (2.32)$$

Für die Auftragung der eigentlichen Kalibrierkurve wurde die 1-Butan- $d_9$ -ol Konzentration über dem Intensitätsverhältnis aufgetragen. Den Messpunkten wird eine Näherung hinzugefügt, deren Gleichung dann später zur Berechnung der Konzentrationen verwendet wird. Meist handelt es sich bei der Kalibrierkurve um eine lineare Näherung, doch bei dem System 1-Butan- $d_9$ -ol und 1-Hexanol war dies nicht möglich. Daher wurde eine Näherung mit einem Polynom dritter Ordnung verwendet.

$$c_{1\text{-Butan-}d_9\text{-ol}} = a \cdot (\Delta I)^3 + b \cdot (\Delta I)^2 + c \cdot (\Delta I) + d \quad (2.33)$$

Bei der Auswertung der Messungen zur Bestimmung der Konzentration werden dann die Intensitätsverhältnisse in die Gleichung der Näherung eingesetzt, um daraus die Konzentrationen zu berechnen. Diese Berechnung wird in Formel 2.33 am Beispiel der Konzentration von 1-Butan- $d_9$ -ol in einer 1-Butan- $d_9$ -ol/1-Hexanol Mischung gezeigt, indem das Intensitätsverhältnis aus Formel 2.32 eingesetzt wurde.

Aus den Messungen zur Konzentrationsberechnung können zu der Konzentrationsverteilung nicht nur die räumlichen und zeitlichen Konzentrationsgradienten extrahiert werden, sondern auch die Tropfenhöhe. Für die Berechnung der Tropfenhöhe und den räumlichen Konzentrationsgradienten muss allerdings ein Linseneffekt mit einbezogen werden. Tropfen wirken im Strahlengang des Versuchsaufbaus wie eine Linse, da sie eine gekrümmte Oberfläche ausbilden. Die Ramanmessungen werden aufgrund des Aufbaus von oben vorgenommen. Flüssigkeiten weisen einen höheren Brechungsindex auf als die Umgebung, wodurch das eingestrahlte Licht gebrochen und der Tropfen verzerrt dargestellt wird.

Dieser Streckungs- und Verzerrungsfaktor verändert sich bei jeder Messung, da sich die Tropfenform und somit der Brechungswinkel ständig veränderte. Aus diesem Grund wurde zu Beginn einer jeden Messreihe eine Tiefenschnitt-Messung ohne Tropfen vorgenommen, um die genaue Position des Substrates zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Messung konnte dann im Nachhinein der Tropfen wieder skaliert werden, sodass die Höhe und Konzentrationsgradienten wieder angepasst werden konnten.

Bei Messungen in der Mitte der Tropfen wird der Tropfen aufgrund des senkrechten Eindringens der Strahlung und des Unterschiedes der Brechungsindices nur gestreckt, jedoch nicht verzerrt. Da die Mes-

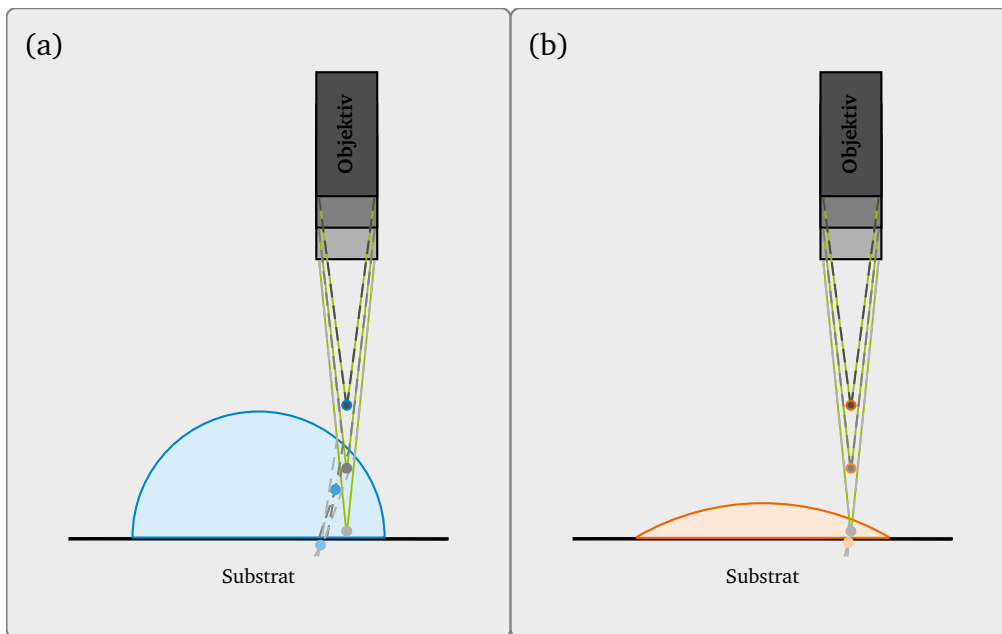


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung des Linsenproblems am Beispiel einer Linienmessung an verschiedenen Tropfengrößen. (a) Großer Tropfen (blau) wie zu Beginn der Messreihen dargestellt und (b) ein kleiner Tropfen (orange) entsprechend dem Tropfen zum Ende der Messreihe. Im oberen Teil der Abbildungen sind je drei Positionen des Objektivs in verschiedenen Graustufen dargestellt. Im unteren Bereich sind die zu messenden Punkte in der Linienmessung in den Grautönen entsprechend denen der Objektivpositionen eingezeichnet. Die Punkte, die aufgrund der Lichtbrechung im Tropfen tatsächlich gemessen wurden, sind in den Tropfenfarben mit Abstufungen der Helligkeit entsprechend denen der Objektivpositionen gezeichnet. Die Messpunkte oberhalb der Tropfen werden am eigentlichen Messpunkt gemessen, daher sind diese Punkte in Graustufen gezeichnet, die den Messpunkten entsprechen. Die idealen Strahlengänge für die Linienmessungen sind in Grün dargestellt, die Strahlengänge der tatsächlichen Messung werden als graue unterbrochene Linien gezeichnet. Darstellung angelehnt an Abbildung im Anhang zur Publikation von Bell, Kind *et al.* [13]

sungen zwar nicht im Tropfenzentrum vorgenommen wurden, doch nicht weit davon versetzt, konnte die Verzerrung in den Tiefenschnitten unbeachtet bleiben, da auch der Messbereich im Vergleich zur Verzerrung groß gewählt war.



---

### 3. Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus Versuchen mit binären, verdunstenden Tropfen dargestellt. Die Ergebnisse wurden vorwiegend von Bell, Kind, *et al.* veröffentlicht. [13] Für die Versuche wurden verschiedene Alkohole in Mischungen mittels Ramanspektroskopie und NMR-Spektroskopie untersucht. Als Alkohole wurden 1-Butanol und 1-Hexanol verwendet. Die Wahl der Alkohole ist darauf begründet, dass 1-Butanol und 1-Hexanol aufgrund ihrer Kettenlänge nicht so schnell verdunsten wie Ethanol. In der Literatur wird meist Ethanol verwendet, jedoch mussten (aufgrund der zeitlichen Auflösung beider Spektroskopiemethoden) Substanzen verwendet werden, die langsamer verdunsten. Da Ramanspektren die Schwingungen verschiedener Bindungen darstellen und die beiden Alkohole sich chemisch ähnlich sind, können die Alkohole im Spektrum kaum auseinandergelassen werden. Daher wurde das deuterierte Isotopolog des Butanols, 1-Butan- $d_9$ -ol, verwendet, bei dem alle Wasserstoffatome ausgetauscht wurden, außer dem an der Hydroxylgruppe. Dieses würde aufgrund seiner Bindung sehr schnell mit einem Wasserstoffatom des protonierten 1-Hexanols ausgetauscht werden, was die Messergebnisse verfälschen könnte. Dadurch, dass bei deuteriertem Butanol im Vergleich zu protoniertem Butanol die Wasserstoffatome gegen Deuterium ausgetauscht wurden, zeigt sich ein anderes Schwingungsverhalten, sodass der vorherrschende Peak der Substanz zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben wird. Dadurch sind die beiden Alkohole in der Ramanspektroskopie differenzierbar.

---

#### 3.1. Referenzmessungen an reinen Substanzen

---

Für die Verdunstungsversuche sind die physikalischen Eigenschaften wichtig, die in Tabelle 3.1 dargestellt sind. Relevant für die Verdunstung sind im Wesentlichen Siedetemperatur ( $T_b$ ), Dichte ( $\rho$ ) und der Dampfdruck ( $p_v$ ). Für den Versuchsaufbau und die Ramanmessungen sind auch die Brechungsindices  $n$  wichtig. Bei allen Messungen an verdunstenden Tropfen muss das Linsenproblem in Betracht gezogen werden, das bereits bei der Methodenbeschreibung erklärt wurde.

Tabelle 3.1.: Tabellarische Darstellung der physikalischen Eigenschaften (Brechungsindex  $n$ , Siedetemperatur  $T_b$ , Dichte  $\rho$  und Dampfdruck  $p_v$ ) von 1-Hexanol, 1-Butanol, sowie von 1-Butan- $d_9$ -ol. Die Daten wurden aus den Sicherheitsdatenblättern der jeweiligen Substanzen entnommen.

|  | $n$    | $T_b$ in °C | $\rho$ in g/l | $p_v$ in Pa bei 20°C |
|--|--------|-------------|---------------|----------------------|
| 1-Hexanol                                    | 1,418  | 156 – 157   | 0,814         | 93                   |
| 1-Butanol                                    | 1,399  | 117 – 118   | 0,81          | $6,67 \cdot 10^2$    |
| 1-Butan- $d_9$ -ol<br>(1-Butanol- $d_{10}$ ) | 1,3956 | 116 – 118   | 0,907         | $5 \cdot 10^2$       |

### 3. Experimentelle Ergebnisse

Aus den Daten der Messungen an den reinen Substanzen kann nur die Höhe der Tropfen an der Messposition entnommen werden, aber keine Zusammensetzungen. In den Abbildungen zur zeitlichen Abfolge der 2D Messungen sind jeweils die primären Ramanpeaks als integrierte Intensität über der Messposition in  $xz$  Ebene dargestellt. Für die protonierten Substanzen wurde dafür der Ramanpeak im Bereich 2800–3000  $1/\text{cm}$  (CH Schwingung) verwendet, für das deuterierte 1-Butan- $d_9$ -ol wurde der entsprechend verschobene Peak (CD Schwingung) im Bereich 2000–2200  $1/\text{cm}$  genutzt.

#### 3.1.1. Reine Tropfen – 1-Hexanol

Aus der zeitlichen Abfolge der Tiefschnitte ist, ohne dass der Linseneffekt korrigiert wurde, zu sehen, dass die Tropfenhöhe während der Verdunstung nicht linear abnimmt (Abb. 3.1). Der Linseneffekt zeigt sich in den Tiefschnitten vor allem daran, dass sich die Substratposition (bestimmt durch das untere Ende des Tropfens) zu verschieben scheint. Aus diesem Grund wurde zu Beginn der Messreihe eine Messung nur mit dem Substrat vorgenommen, bevor dann der Tropfen gesetzt und vermessen wurde. Der nicht lineare Verlauf der Abnahme der Tropfenhöhe zeigt sich auch bei der Berechnung nach der Korrektur des Linseneffektes (Abbildung 3.1(b)).

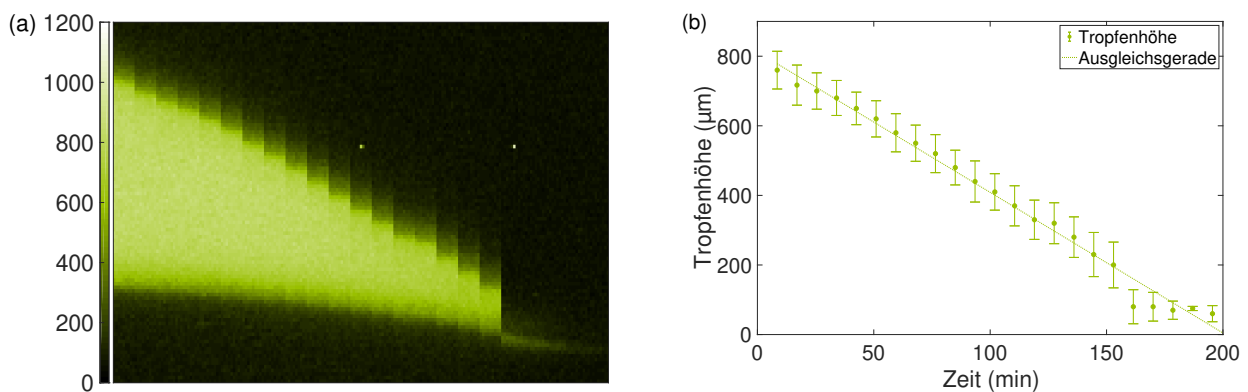


Abbildung 3.1.: Ergebnisse der Ramanmessungen an 1-Hexanol. (a) Zeitliche Abfolge der Tiefschnitte ohne Korrektur des Linseneffektes. Jeder der 23 Tiefschnitte hat die Maße  $90 \times 1000 \mu\text{m}^2$ ; die Gesamtgröße der Tiefschnitt-Abbildungen ist somit  $2070 \times 1000 \mu\text{m}^2$ . (b) Berechnete Höhe des 1-Hexanol Tropfens aus (a) über der Messzeit. Bei der Höhe in (b) wurden die Daten bereits bezüglich des Linsen Effektes korrigiert. Die Ausgleichsgerade im Graphen dient der Verdeutlichung der wellenförmigen Höhenabnahme des Tropfens.

Im Graphen der Höhe über der Zeit wurde eine zusätzliche Gerade eingetragen, um den nicht linearen Verlauf der Höhenabnahme zu verdeutlichen (vgl. 3.1 (b)). Der Tropfen verdunstet nicht in einem reinen KKR oder KKW Modus, sondern in einem gemischten *stick-slip* Modus. [80]

Diese Vermutung kann nicht mit Hilfe der Ramanspektroskopie belegt werden, da der Messbereich hierfür zu klein und die zeitliche Messauflösung für Messungen an der Dreiphasenkontaktlinie zu gering ist. Es wurden daher zusätzliche Kontaktwinkelmessungen vorgenommen, die den gesamten Tropfen abbilden. [13] Darüber wurden Tropfenhöhe, Tropfendurchmesser und Benetzungsdurchmesser ausgewertet. Diese Messungen untermauern die Vermutung der Ramanergebnisse, dass die Tropfen in einem gemisch-

ten *stick-slip* Modus verdunsten.

Auch ist beim Vergleich der Daten der Ramanmessungen mit denen der Kontaktwinkelmessungen zu erkennen, dass die Ramanmessungen zentrumsnah durchgeführt wurden, da die Tropfenhöhe zu Beginn der Experimente bei beiden Methoden im gleichen Bereich (etwa 650–750  $\mu\text{m}$ ) ist. Am Ende der Messreihe sind die Übergänge zwischen den beiden Verdunstungsmodi schneller, bis der Tropfen in allen Richtungen gleichzeitig schrumpft.

### 3.1.2. Reine Tropfen – 1-Butanol

Wie bei protoniertem 1-Hexanol (Kapitel 3.1.1) ist auch in den Daten für reine 1-Butanol Tropfen zu erkennen, dass Tropfen im Strahlengang wie eine weitere Linse wirken (Abb. 3.2(a)). Dieser Effekt zeigt sich daran, dass sich das untere Ende des Tropfens verschiebt.

Da der 1-Butanol-Tropfen sehr schnell (in etwa 30–35 min) verdunstet, ist es schwierig, das Verdunstungsverhalten in den verschiedenen Modi genau festzustellen, jedoch nimmt die Tropfenhöhe nicht linear ab. Bereits zwischen der dritten und vierten Messung verdunstete der Tropfen fast vollständig, sodass bei der vierten Messung (nach etwa 35 min) der Tropfen kaum noch auszumachen war.

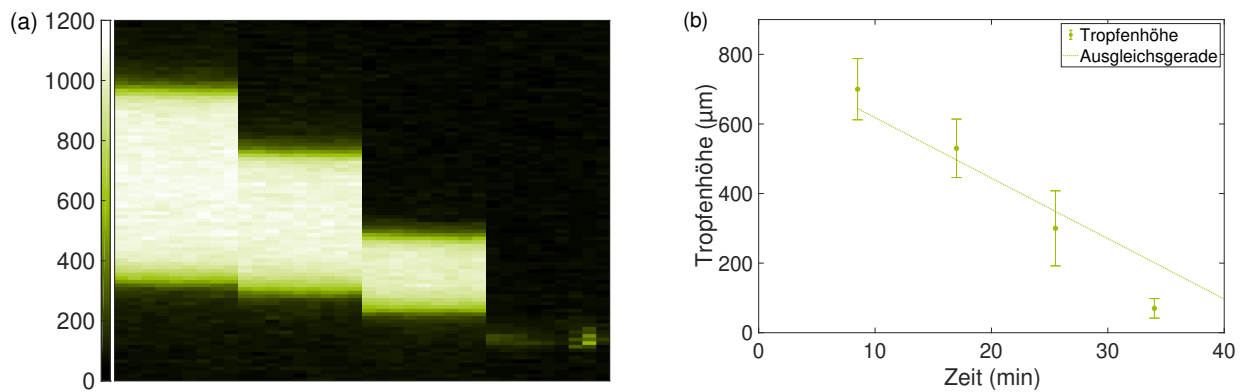


Abbildung 3.2.: Ergebnisse der Ramanmessungen an 1-Butanol. (a) Zeitliche Abfolge der Tiefenschnitte ohne Korrektur des Linseneffektes. Jeder der 4 Tiefenschnitt hat die Maße  $90 \times 1000 \mu\text{m}^2$ ; die Gesamtgröße der Tiefenschnitt-Abbildungen ist somit jeweils  $360 \times 1000 \mu\text{m}^2$ . (b) Berechnete Höhe des 1-Butanol Tropfens aus (a) über der Messzeit. Bei der Höhe in (b) wurden die Daten bezüglich des Linseneffektes korrigiert. Die Ausgleichsgerade im Graphen dient der Verdeutlichung der wellenförmigen Höhenabnahme des Tropfens.

### 3. Experimentelle Ergebnisse

#### 3.1.3. Reine Tropfen – 1-Butan- $d_9$ -ol

Auch bei der Auswertung der Ramanmessungen an der reinen Substanz 1-Butan- $d_9$ -ol ist zu erkennen, dass der Tropfen wie eine zusätzliche Linse im Strahlengang wirkt. Auch bei diesen Tropfen scheint sich die Unterseite des Tropfens zu verschieben, was von der sich verändernden Krümmung der Tropfenoberfläche abhängt (Abb.3.3(a)). Wie im Fall des protonierten 1-Butanol verdunstet der Tropfen auf einer zeitlichen Skala von 30–35 min so, dass keine genaue Angabe des Verdunstungsmodus gemacht werden kann. Es ist einzig zu erkennen, dass die Tropfenhöhe nicht linear abnimmt.

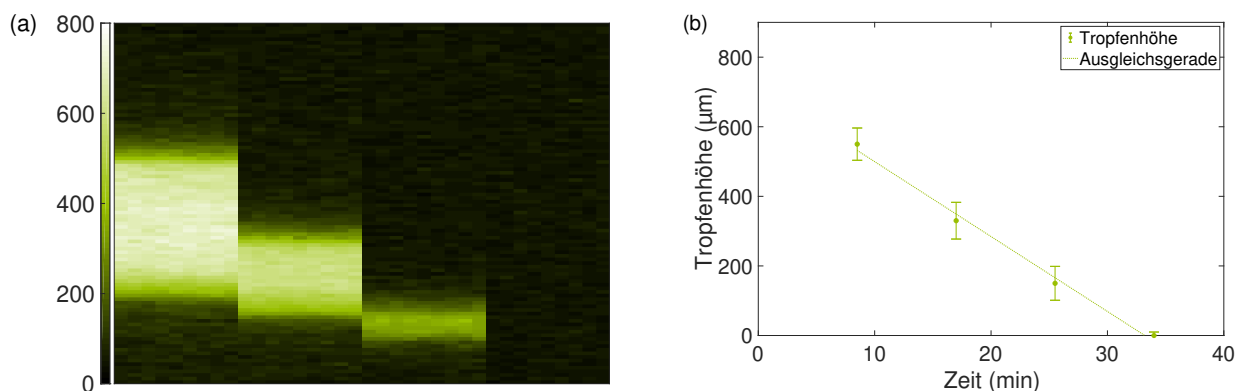


Abbildung 3.3.: Ergebnisse der Ramanmessungen an 1-Butan- $d_9$ -ol. (a) Zeitliche Abfolge der Tiefschnitte ohne Korrektur des Linseneffektes. Jeder der 4 Tiefschnitt hat die Maße  $90 \times 1000 \mu\text{m}^2$ ; die Gesamtgröße der Tiefschnitt-Abbildungen ist somit jeweils  $360 \times 1000 \mu\text{m}^2$ . (b) Berechnete Höhe des 1-Butan- $d_9$ -ol Tropfens aus (a) über der Messzeit. Bei der Höhe in (b) wurden die Daten bezüglich des Linseneffektes korrigiert. Die Ausgleichsgerade im Graphen dient der Verdeutlichung der wellenförmigen Höhenabnahme des Tropfens.

Die Daten für 1-Butan- $d_9$ -ol wurden aus dem Ramanspektrum aus dem CD Peak gezogen im Gegensatz zum CH Peak, der bei den protonierten Substanzen, 1-Butanol und 1-Hexanol, verwendet wurde. Dadurch, dass die Wasserstoffatome in den Molekülen gegen schwerere Deuteriumatome ausgetauscht wurden, verschiebt sich die Ramanbande in Richtung kleinerer Wellenzahlen. Die Intensität der CD Ramanbande scheint trotz gleicher Anregungswellenlänge und Laserintensität etwas geringer zu sein als die Intensität der CH Bande, was sich am Farbskalenbalken in Abbildung 3.3 im Vergleich zu den anderen Farbskalenbalken zeigt.

#### 3.2. Messungen an binären Gemischen

Die Untersuchung der binären Mischungen wurde genauso vorgenommen wie die der Reinstoffe. Diese wurden sowohl an der Mischung beider protonierter Reinstoffe als auch an der Mischung von protoniertem Hexanol mit deuteriertem Butanol vorgenommen. Zwar können die beiden protonierten Alkohole mittels Ramanspektroskopie nicht differenziert werden, doch da die physikalischen Eigenschaften von protoniertem und deuteriertem Butanol sich leicht unterscheiden, wurden dennoch beide Versuche durchgeführt, um eventuelle Unterschiede beobachten oder ausschließen zu können.

## 3.2.1. Binäre Mischung – 1-Butanol und 1-Hexanol

Die Mischung der beiden Substanzen 1-Butanol und 1-Hexanol wurde, wie die Reinstoffe, als Referenzmessung aufgenommen. Die Mischung hatte zu Beginn der Messungen eine Zusammensetzung von 50:50 mol%, was auch der Zusammensetzung der Mischung von 1-Butan- $d_9$ -ol und 1-Hexanol zu Beginn der Messungen entspricht. Wie bei den Reinstoffen kann die Zusammensetzung der Mischung nicht bestimmt werden, wenn beide Substanzen protoniert vorliegen. Die charakteristischen Ramanspektren sind sich in diesem Fall sehr ähnlich und die primären charakteristischen Ramanpeaks der beiden Substanzen überlagern sich. Zwar gäbe es unter Umständen die Möglichkeit, über die Fingerabdruckregion (400–1600  $1/\text{cm}$ ) des Ramanspektrums die Zusammensetzung zu berechnen, jedoch wären dafür wesentlich längere Integrationszeiten erforderlich. Durch die verlängerten Integrationszeiten würde auch die Messzeit verlängert, wodurch die zeitliche Auflösung für diese Versuche nicht ausreichen würde. Aus den Messergebnissen (Abbildung 3.4(a)) ist zu erkennen, dass auch im Fall der Mischung von 1-Butanol und 1-Hexanol der Tropfen im Strahlengang wie eine zusätzliche Linse wirkt.

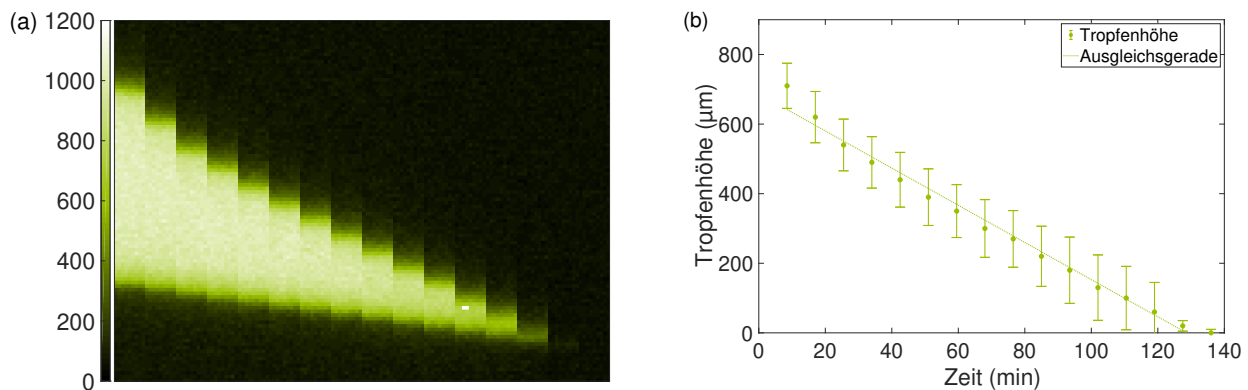


Abbildung 3.4.: Ergebnisse der Ramanmessungen an der binären Mischung von 1-Butanol und 1-Hexanol. (a) Zeitliche Abfolge der Tiefenschnitte ohne Korrektur des Linseneffektes. Jeder der 16 Tiefenschnitt hat die Maße  $90 \times 1000 \mu\text{m}^2$ ; die Gesamtgröße der Tiefenschnitt-Abbildungen ist somit jeweils  $1440 \times 1000 \mu\text{m}^2$ . (b) Berechnete Höhe des 1-Butanol Tropfens aus (a) über der Messzeit. Bei der Höhe in (b) wurden die Daten bereits bezüglich des Linseneffektes korrigiert. Die Ausgleichsgerade im Graphen dient der Verdeutlichung der nicht linearen Höhenabnahme des Tropfens.

Zusätzlich zu dem Linseneffekt ist auch zu erkennen, dass die Tropfenhöhe mit der Zeit nicht linear abnimmt (vgl. Abbildung 3.4(b)). Um dieses Verhalten leichter zu erkennen, ist im Graphen eine Ausgleichsgerade eingetragen. Der Tropfen verdunstet im kombinierten *stick-slip* Modus. Es ist zu erkennen, dass zunächst die Höhe des Tropfens abnimmt, was auf den KKR Modus zu Beginn schließen lässt. Dies lässt auch darauf schließen, dass zunächst das 1-Butanol aus dem Tropfen verdunstet, bevor dann das 1-Hexanol wie der Reinstoff verdunstet.

Die Zeit, die der Tropfen für die Verdunstung benötigt, ist im Fall der Mischung auch zwischen denen der beiden Reinstoffe zu finden. 1-Butanol benötigte etwa 30–35 min bis der gesamte Tropfen verdunstet war, 1-Hexanol dagegen etwa 210 min. Die Verdunstungszeit des Gemisches von etwa 130 min liegt wie erwartet zwischen denen der Reinstoffe.

### 3. Experimentelle Ergebnisse

#### 3.2.2. Binäre Mischung – 1-Butan- $d_9$ -ol und 1-Hexanol

Im Fall der Mischung von 1-Butan- $d_9$ -ol und 1-Hexanol können abgesehen von der Tropfenhöhe auch Mischungszusammensetzungen (lokal und zeitlich) berechnet werden. Dadurch, dass im 1-Butan- $d_9$ -ol im Vergleich zu 1-Butanol die Wasserstoffatome gegen schweren Wasserstoff, Deuterium, ausgetauscht wurden, sind die Ramanpeaks zu unterscheiden (vgl. Abbildung 3.5). Der CD Peak verschiebt sich von 2800–3000  $1/\text{cm}$  in Richtung kleinerer Ramanverschiebungen (2000–2300  $1/\text{cm}$ ).

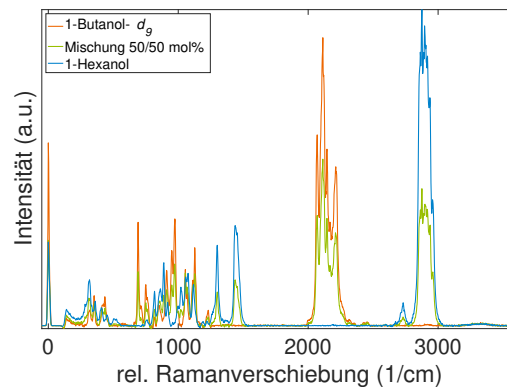


Abbildung 3.5.: Ramanspektren von 1-Butan- $d_9$ -ol und 1-Hexanol, sowie deren Mischung. Im Spektrum der Mischung sind die beiden Spektren der Reinstoffe überlagert. Je nach Zusammensetzung der Mischung ist auch das Verhältnis der primären Ramanpeaks unterschiedlich.

Im Ramanspektrum der Mischung von 1-Butan- $d_9$ -ol und 1-Hexanol sind die Spektren der beiden Reinstoffe überlagert. Das Verhältnis der beiden Peaks verändert sich mit der Zusammensetzung. Aus der integrierten Intensität der beiden primären Peaks der Reinstoffe wurden die Peakverhältnisse gebildet, mit denen dann die Kalibrierkurve (vgl. Abbildung 3.6(d)) erstellt wurde. In der Kalibrierkurve wurde die Konzentration an 1-Butan- $d_9$ -ol über dem Peak Verhältnis aufgetragen.

Nachdem die Kalibrierkurve erstellt wurde, wurde eine Messreihe zur Verdunstung der Mischungstropfen vorgenommen. In diesem Fall wurden die Ramandaten für beide Substanzen (1-Butan- $d_9$ -ol und 1-Hexanol) ausgewertet, sodass die 2D Messungen in der zeitlichen Abfolge sowohl für 1-Butan- $d_9$ -ol (Abbildung 3.6(a)) und 1-Hexanol (Abbildung 3.6(c)) dargestellt werden konnten. In jedem Pixel der Tiefenschnitte wurden die Peak Verhältnisse berechnet und die Konzentration dann über der Tropfenhöhe (Abstand vom Substrat) aufgetragen (vgl. Abbildung 3.6(e)). Der Fehlerbalken berechnet sich aus den vertikalen Querschnitten über die Tiefenschnitte.

Aus den zeitlichen Abfolgen ist bereits zu erkennen, dass sich das 1-Butan- $d_9$ -ol im Tropfen in der Nähe des Substrates anlagert und das 1-Hexanol im oberen Tropfenteil. Aus der Steigung der Konzentrationen wurden dann die lokalen Konzentrationsgradienten über die Zeit berechnet. Aus den Messdaten ist zu interpretieren, dass das 1-Butan- $d_9$ -ol als erstes aus dem Tropfen verdunstet. Aus dem Graphen der Konzentrationen über der Position bestätigt sich die Vermutung, dass sich 1-Butan- $d_9$ -ol im Tropfen in Substratnähe anlagert und dass es zuerst verdunstet, bevor dann 1-Hexanol wie der Reinstoff verdunstet. Auch aus den Berechnungen der Tropfenhöhe (vgl. Abbildung 3.6(b)) lässt sich diese Vermutung stützen, da die Tropfenhöhe zu Beginn schneller abnimmt als später. Auch bei diesen Tropfen ist der Linseneffekt

vorzufinden und die Tropfenhöhe nimmt nicht linear ab, sondern wie bei den anderen Tropfen in einem gemischten *stick-slip* Modus.

### 3. Experimentelle Ergebnisse

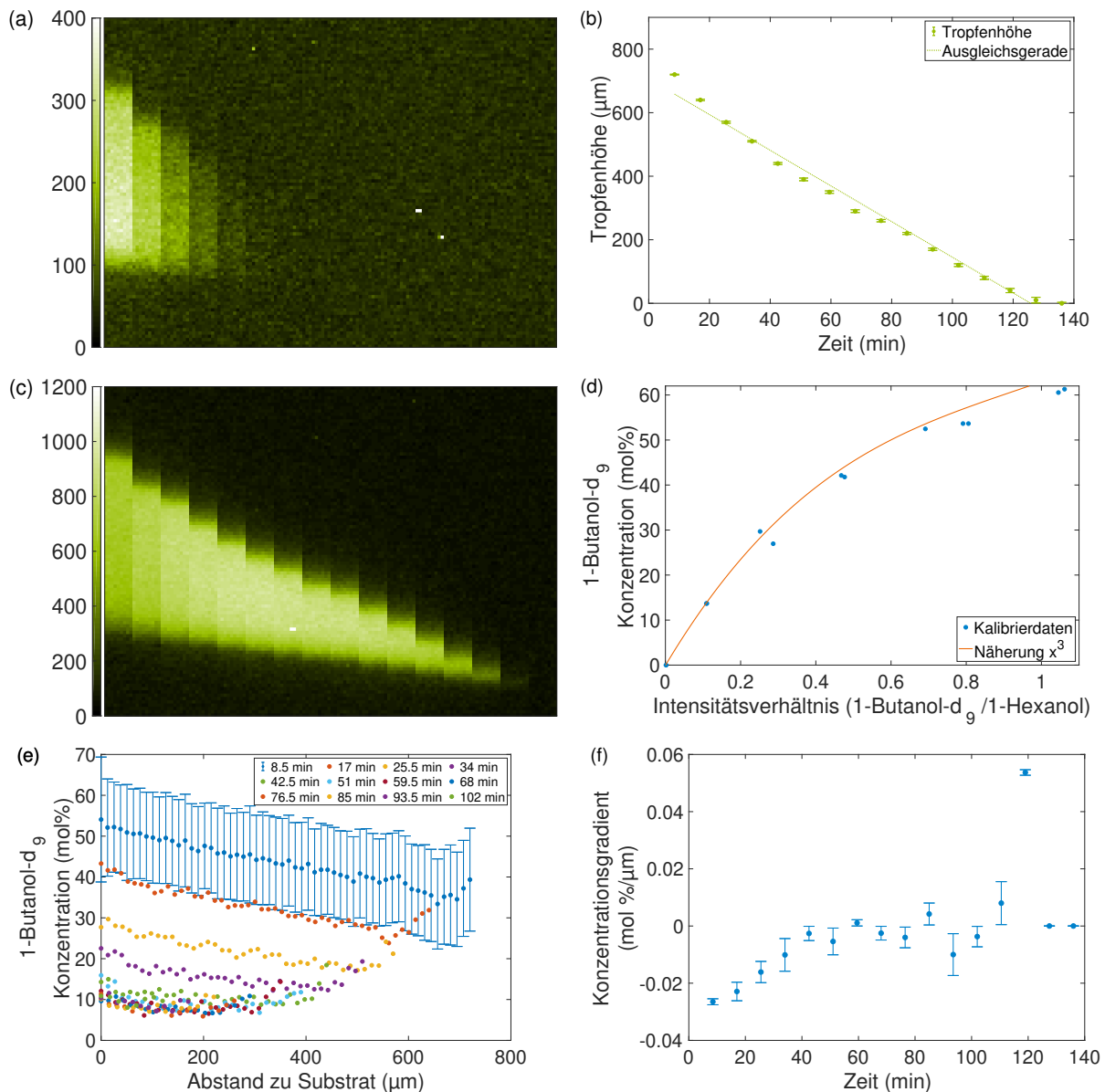


Abbildung 3.6.: Ergebnisse der Ramanmessungen an der binären Mischung von 1-Butan- $d_9$ -ol und 1-Hexanol. (a) Zeitliche Abfolge des 1-Butan- $d_9$ -ol Signals ohne Korrektur des Linseneffektes. (b) Berechnete Höhe des 1-Butan- $d_9$ -ol/1-Hexanol Tropfens aus (a) über der Messzeit. Bei der Höhe in (b) wurden die Daten bereits bezüglich des Linseneffektes korrigiert. Die Ausgleichsgerade im Graphen dient der Verdeutlichung der wellenförmigen Höhenabnahme des Tropfens. (c) Zeitliche Abfolge des 1-Hexanol Signals ohne Korrektur des Linseneffektes. (d) Berechnete Kalibrierkurve für die binäre Mischung 1-Butan- $d_9$ -ol/1-Hexanol in mol%. (e) Berechnete 1-Butan- $d_9$ -ol Konzentrationen über der Messposition. Die Kurve einer jeden Farbe entspricht einer Messung. Fehlerbalken sind nur in einer Kurve dargestellt, damit der Graph als solches lesbar bleibt; die Balken sind repräsentativ und auf alle Kurven übertragbar. (f) Konzentrationsgradienten für die 1-Butan- $d_9$ -ol Konzentration in Abhängigkeit der Messzeit. Jeder der 16 Tiefenschnitte in (a) und (c) hat die Maße  $90 \times 1000 \mu\text{m}^2$ ; die Gesamtgröße der Tiefenschnitt-Abbildungen ist somit jeweils  $1440 \times 1000 \mu\text{m}^2$ .



---

## 4. Zusammenfassung – Binäre Alkohol-Gemisch-Tropfen

Bei den Versuchen zum Verdunstungsverhalten von Tropfen reiner Substanzen und binärer Gemische mittels Ramanspektroskopie wurden verschiedene Gesichtspunkte (Tropfenhöhe, Verdunstungsmodus, Linseneffekt, Konzentrationen, Konzentrationsgradienten) in Betracht gezogen und beobachtet. Die Messungen wurden alle an Tropfen gleichen Startvolumens (4,2  $\mu\text{L}$ ) auf silanisierten Glassubstraten in einem offenen System vorgenommen. Als Modellsystem wurden für die Versuche 1-Butanol und 1-Hexanol verwendet, wobei die Komponente kürzerer Kettenlänge (1-Butanol) auch als deuterierte Komponente (1-Butan- $d_9$ -ol) verwendet wurde. Es wurden aufgrund der verschiedenen physikalischen Eigenschaften wie Kettenlänge, Dampfdruck und Dichte verschiedene Verdunstungsverhalten erwartet.

Durch die Beobachtung, dass sich die Tropfenunterseite während der Messungen scheinbar verschob, konnte darauf geschlossen werden, dass die Tropfen im Strahlengang wie eine weitere Linse wirkten. Dieser Linseneffekt, der aus der gekrümmten Tropfenoberfläche resultierte, wurde in die Datenverarbeitung und Auswertung mit einbezogen. Beim Linseneffekt wird das Licht im Tropfen gebrochen und sowohl 1D als auch 2D Messungen werden gestreckt, gestaucht und/oder verzerrt. Anstelle des erwarteten und angestrebten Rechteckes entsteht ein verzerrtes Rechteck als Tiefenschnitt.

Für die Korrektur (Streckung oder Stauchung) wurde zuerst eine Messung ohne Tropfen gemacht, um die Substratposition zu bestimmen. Die Messungen selbst wurden in der Nähe der Tropfenmitte vorgenommen, sodass der Einfluss als Verzerrung durch die Linse als gering angenommen und vernachlässigt werden konnte. Unabhängig von dem Einfluss der Tropfen als zusätzliche Linse konnte bei allen untersuchten Tropfen – Reinstoffen und binären Gemischen – festgestellt werden, dass die Verdunstung im *stick-slip* Modus stattfindet. Das bedeutet, dass die Tropfen nicht gleichmäßig kleiner werden, sondern dass sich KKW- und KKR-Modi abwechseln, bevor dann am Ende der Tropfen in allen Richtungen gleichzeitig schrumpft. Dabei war bei den Ramanmessungen zunächst nur zu beobachten, dass die Abnahme der Tropfenhöhe, die aufgrund der Tiefenschnitte berechnet wurde, nicht linear verlief. Dieses Verhalten konnte mit vergleichenden Kontaktwinkelmessungen, bei denen sowohl die Tropfenhöhe als auch die Tropfenbreite bestimmt werden kann, bestätigt werden. Beim Vergleich der Raman- und Kontaktwinkeldaten konnte auch interpretiert werden, dass die Ramanmessungen in der Nähe der Tropfenmitte gemacht wurden, da sich die berechneten Höhen der beiden Methoden entsprachen.

Das Verdunstungsverhalten der reinen Substanzen zeigte, dass zum einen 1-Butanol sehr viel schneller verdunstet (in etwa 30–35 min) als 1-Hexanol (in etwa 210 min) und zum anderen, dass in der verwendeten Mischung zuerst das 1-Butanol, bzw. 1-Butan- $d_9$ -ol, verdunstet, bevor dann 1-Hexanol vergleichbar mit dem Reinstoff verdunstet. Dieses Verhalten war zu erwarten, da 1-Hexanol im Vergleich eine höhere Siedetemperatur und einen geringen Dampfdruck aufweist. Bei der Betrachtung des Verdunstungsverhaltens des Gemisches beider protonierter Substanzen (1-Butanol und 1-Hexanol) zeigte sich, dass zu Beginn der Experimente eine schnellere Verdunstung stattfindet als im Verlauf der Messreihe. Dies war so

---

#### 4. Zusammenfassung – Binäre Alkohol-Gemisch-Tropfen

---

zu interpretieren, dass zunächst das 1-Butanol aus dem Gemisch verdunstet, bevor dann das 1-Hexanol als Reinstoff verdunstet.

Im Rahmen der Untersuchung des Gemisches 1-Butan- $d_9$ -ol/1-Hexanol konnte dieses Verhalten bestätigt werden. Nach etwa 30–35 min konnte auch im Topfen der Mischung kein 1-Butan- $d_9$ -ol mehr nachgewiesen werden. 1-Butan- $d_9$ -ol lagert sich diesen Experimenten zufolge eher an der Unterseite des Tropfens an, was sich aufgrund der höheren Dichte vermuten ließ, und verdunstet zuerst, bevor dann – wie erwartet – 1-Hexanol als Reinstoff verdunstet. Dieses Verhalten konnte sowohl aus den Abbildungen der integralen Intensität interpretiert, als auch durch die Konzentrationsberechnung (über eine Kalibrierkurve) bestimmt werden.

Teil II.

Transparente Mikrokanäle

---



---

## 5. Methoden und Experimentelle Details

---

### 5.1. Optische Transparenz und Rauheit

---

Der Zusammenhang von Oberflächenrauheit und optischer Transparenz eines Materials ist kein gesichertes Wissen; daher werden zunächst die physikalischen Grundlagen der Interaktion von Strahlung mit Materie beschrieben und dann im Zusammenhang mit Oberflächenrauheit interpretiert. Vor diesem Hintergrund werden zudem die Herausforderungen bei der Gestaltung der experimentellen Aufbauten diskutiert.

#### 5.1.1. Interaktion von Strahlung mit Materie

---

Das Prinzip der optischen Transparenz lässt sich vor allem mit Hilfe der geometrischen Optik erklären. Dafür ist zunächst wichtig zu erkennen, wie Licht mit Materie interagiert. Im Vakuum breitet sich Licht geradlinig aus und kann nicht abgelenkt werden, da es im idealen Vakuum keine Streuzentren gibt. Wird das Vakuum nun durch ein dünnes Gas ersetzt, stößt das Licht mit Gasmolekülen. Das heißt, dem Molekül wird durch den Stoß Energie übertragen, sodass es oszilliert; allerdings gibt es auch gleich wieder Energie ab. In der Regel wird die gleiche Menge an Energie eingebracht wie abgegeben, sodass es sich um einen elastischen Stoß handelt. Allerdings kann Gas nicht als isotropes Medium betrachtet werden, sodass die Gasmoleküle die Strahlung beim Stoß in zufällige Richtungen streuen. Dabei werden unterschiedliche Wellenlängen verschieden gestreut und die Intensität des Streulichtes

$$I_{\text{Streulicht}} = \frac{1}{\lambda^4} \quad (5.1)$$

ist wiederum abhängig von der Wellenlänge. Das Ausmaß der Streuung ist dabei proportional zu  $\frac{d_{\text{Streuer}}}{\lambda_{\text{in}}^n}$ , wobei  $d_{\text{Streuer}}$  der Durchmesser des Streuzentrums ist,  $\lambda_{\text{in}}$  für die einfallende Wellenlänge und  $n$  für den Brechungsindex des Materials stehen. Es ist also zu erkennen, dass Licht kürzerer Wellenlänge (blau) stärker gestreut wird als das längerer Wellenlängen (rot). Die hier beschriebene Streuung wird auch Rayleigh-Streuung genannt. [74]

Wird nun betrachtet, wie sich Licht in dichter Materie verhält, kommt es zu wesentlich mehr Streuprozessen, da sich sehr viel mehr Streuzentren in der Materie befinden. In diesem Fall wird die Streuung zu den Seiten immer geringer und verliert an Bedeutung. Dafür nimmt die Streuung in Vorwärtsrichtung an Intensität und Bedeutung zu. Weiterhin muss auch das Phänomen der Interferenz beachtet werden. Interferenz bedeutet die Überlagerung mehrerer Wellen, durch deren Überlagerung es zu Störungen der einzelnen Wellen kommt. Anhand der Summe der Beiträge der einzelnen Wellen wird bestimmt, ob es sich um konstruktive oder destruktive Interferenz handelt. Konstruktive Interferenz findet statt, wenn zwei (oder mehrere) Wellen phasengleich laufen; dann kommt es zu einer größeren Welle mit doppelter Amplitude. Bei destruktiver Interferenz wird das Gegenteil beobachtet: Wellen mit gleicher Amplitude

## 5. Methoden und Experimentelle Details

und einem Phasenversatz von  $180^\circ$  treffen aufeinander; die Wellen löschen sich aus. Es sind Mischformen der beiden Interferenz-Extreme möglich, wenn der Phasenversatz nicht  $180^\circ$  beträgt und/oder die Amplitude der Wellen nicht gleich ist, sodass die Summe der Beiträge nicht genau 0 oder doppelt so groß ist (vgl. Abbildung 5.1). [74]

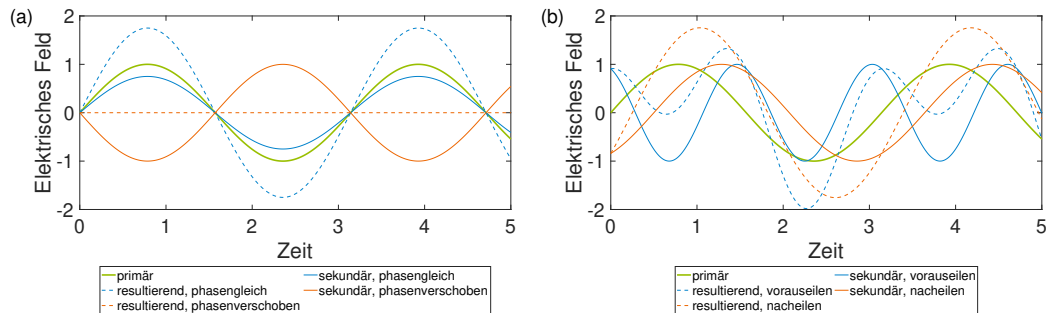


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der (a) Interferenz (orange destruktiv, blau konstruktiv) und (b) Phasenverschiebung zwischen Primär- und Sekundärwelle mit gleicher oder verschiedener Schwingungsfrequenz. Die Primärwelle ist in Grün dargestellt, die Sekundärwellen jeweils in Blau und Orange. Die resultierenden Wellen sind farbgleich mit den Sekundärwellen gestrichelt dargestellt. Angelehnt an [74].

Interferenz, Brechung und Streuung finden in Materialien verschiedener (optischer) Dichte unterschiedlich statt. Möglicherweise kommt auch der Begriff des optisch dichteren oder optisch dünneren Materials von der Dichte der Materialien. Frühere Experimente zeigten, dass der Brechungsindex in etwa proportional zur Dichte von Gasen ist. Der Schritt von Gasen zu Flüssigkeiten oder Festkörpern verändert die Packungsdichte im Vergleich zum Gas um etwa den Faktor 10. Dadurch, dass in Flüssigkeiten und Festkörpern eine nahezu gleichmäßige Anordnung der Atome und Moleküle vorliegt, sind auch wenig Störzentren vorhanden, die die Symmetrie aufbrechen würden. In diesem Fall werden die eintreffenden Wellen nur vorwärts gestreut und interferieren konstruktiv, was umso besser funktioniert, je geordneter und dichter ein Medium ist. Befinden sich Blasen, Risse und/oder Fremdstoffe im Material, wirken diese jedoch als Streuzentren und können auch eine Streuung in seitlicher Richtung hervorrufen. Eine wichtige Voraussetzung für die Vorwärtsstreuung ist, dass die Streuer nahezu kugelförmig sind. Die Streuung ist unabhängig von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung, solange die Streuer größer sind als die Wellenlänge. Das Ausmaß der Streuung hängt von der Größe der Streuzentren ab. Diese Vorwärtsstreuung wird allgemein auch als Mie-Streuung bezeichnet, wobei die oben beschriebene Rayleigh-Streuung ein Grenzfall dieser für kleine Teilchen ist. Im entgegengesetzten Fall sehr großer Streuzentren, die mindestens zehnfach so groß sind wie die Wellenlänge, können die Prinzipien der geometrischen Optik angewandt werden. [74]

Betrachten wir nun den Übergang von Licht zwischen Luft und einem optisch dichteren Medium, wie es auch beim Versuchsaufbau dieser Arbeit stattfindet. Das Licht durchläuft beim Durchqueren eines Mediums sehr viele, aufeinander folgende Streuprozesse. Nicht alle Streuprozesse laufen dabei elastisch

ab, das heißt, die Strahlung verändert ihre Energie und damit auch ihre Geschwindigkeit. Mit diesem Phänomen lässt sich der Brechungsindex

$$n = \frac{c}{v} \quad (5.2)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und der Geschwindigkeit des Lichtes im Medium  $v$  herleiten.

In Abbildung 5.2 ist zu erkennen, dass sich bei der Streuung von Licht innerhalb eines Materials die Richtung der Strahlung verändern kann. Die Änderung der Richtung kann über das Gesetz

$$n_i \cdot \sin \theta_i = n_t \cdot \sin \theta_t \quad (5.3)$$

von Willebrord Snell van Royen (Snell'sches Gesetz) in Abhängigkeit der beiden Brechungsindices und des Einfallswinkels berechnet werden. Bei unbekanntem Brechungsindex des zweiten Mediums kann dieser auch über dieses Gesetz berechnet werden. Geometrisch kann der Brechungsindex auch über den Einheitskreis bestimmt werden, wie es in Abbildung 5.2(a) dargestellt ist.

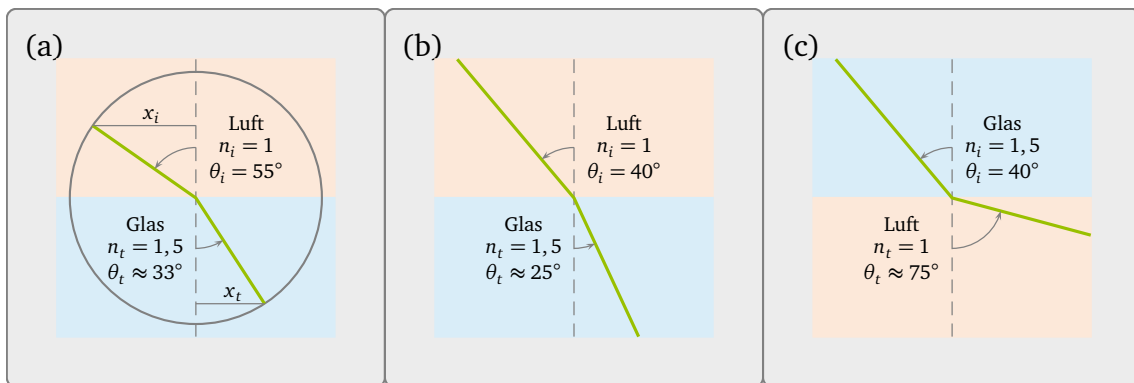


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung der Bestimmung von Brechungsindices oder Ausfallswinkeln anhand des Snell'schen Gesetzes am Beispiel von Luft (optisch dünneres Medium) und Glas (optisch dichteres Medium). (a) Darstellung des Überganges aus dem optisch dünneren in das optisch dichtere Medium am Einheitskreis ( $r = 1$ ) nach Descartes. (b) Übergang aus dem optisch dünneren in das optisch dichtere Medium und (c) aus dem optisch dichteren in das optisch dünnere Medium

Analog zum Snell'schen Gesetz lässt sich der Brechungsindex über den Einheitskreis (nach dem Schema von Descartes, vgl. Abbildung 5.2(a)) bestimmen:

$$n_i \cdot \frac{x_i}{x_t} = n_t, \quad (5.4)$$

was dem Snell'schen Gesetz entspricht, da am Einheitskreis

$$x_i = \sin \theta_i \quad (5.5)$$

$$x_t = \sin \theta_t \quad (5.6)$$

---

## 5. Methoden und Experimentelle Details

---

gilt. Übertragen auf ein System, in dem ein Strahl aus Luft in Glas übergeht, würde es dann

$$\frac{x_{Luft}}{x_{Glas}} = n_{Glas}, \quad (5.7)$$

heißten, mit  $n_{Luft} = 1$ . Aus den schematischen Darstellungen und den Berechnungen wird ersichtlich, dass Strahlung beim Eindringen von einem optisch dünneren in ein dichteres Medium zur Oberflächennormalen hin abgelenkt werden. Analog dazu wird Strahlung beim Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium von der Oberflächennormalen weg abgelenkt. Auch die Wellenlänge kann sich beim Eintritt in ein anderes Medium ändern:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n} \quad (5.8)$$

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{c}{n\nu} \quad (5.9)$$

wobei dies eher von der Frequenz als von der Wellenlänge selbst abhängig ist. Die Wellenlänge  $\lambda_0$ , auf die Bezug genommen wird, ist immer die Wellenlänge im Vakuum. [74]

Die Interaktion von Strahlung und Materie ist allerdings nicht auf die Brechung beschränkt. Beim Übergang an der Oberfläche kann Strahlung auch reflektiert oder absorbiert werden. Normalerweise liegen jedoch beide Phänomene vor, sodass die Strahlung zum Teil transmittiert (durchgelassen) und dabei abgelenkt, zum Teil reflektiert und eventuell auch zum Teil absorbiert wird. Auf die Absorption soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, jedoch auf die Reflexion und Transmission der Strahlung. Einer vollständigen Transmission am Übergang zwischen Medien steht entgegen, dass diese nur bei kontinuierlichen Medienübergängen funktioniert. Die Oberfläche von Materialien steht dem entgegen, hier ändert sich das Medium und damit die (optische) Dichte sehr abrupt. Als Größenordnung sei hier eine Breite von maximal  $\lambda/4$  genannt. Ist der Übergang dagegen kontinuierlich, mit einer Breite von mindestens  $2\lambda$ , spielt nur noch die Brechung eine Rolle, die Reflexion nicht mehr. Entsprechend der Richtung, in der die Strahlung an der Oberfläche reflektiert werden, wird von innerer (im optisch dichteren Medium an der Grenze zum optisch dünneren Medium) oder äußerer (im optisch dünneren Medium an der Grenze zum optisch dichteren Medium) Reflexion gesprochen.

Bei der Reflexion bleibt der Brechungsindex der gleiche und die Strahlen, die an der Grenzfläche in das entsprechend andere Medium übergehen würden, löschen sich gerade aus, während sich die reflektierten Wellenfronten genau konstruktiv überlagern. Der Winkel des einfallenden und des reflektierten Strahls gemessen zur Oberflächennormalen sind gleich, der Ausfallswinkel entspricht also dem Einfallswinkel (erster Teil des Reflexionsgesetzes).

Bei der Reflexion spielen auch die Abstände der verschiedenen Streuzentren zueinander und im Verhältnis zur Wellenlänge eine große Rolle. Die Streuzentren müssen entweder sehr nah beieinander liegen – was den Effekt eines Spiegels erzeugt – oder sehr weit auseinander, was einem Beugungsgitter entspricht. Hier besagt der zweite Teil des Reflexionsgesetzes, dass alle Strahlen, die bei der Reflexion und damit einhergehender Transmission eine Rolle spielen, sowie die Oberflächennormale in der sogenannten Einfallsebene liegen müssen. [74]



## 5.1.2. Oberflächenrauheit

Die Oberflächenrauheit ist eine Beschreibung der Oberfläche und der Abweichung in Form von Hügeln und Tälern normal zu einer ideal flachen Oberfläche. Abweichungen von ideal flachen Oberflächen entstehen durch Bearbeitung der Oberflächen oder stammen bereits von der Herstellung der Oberflächen. Es gibt verschiedene Parameter, mit denen die Oberflächenrauheit dargestellt werden kann. Die am weitesten verbreitete Variante ist die Beschreibung als quadratischer Rauheits-Mittelwert ( $R_q$ ),

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} z^2(x) dx}. \quad (5.10)$$

Dabei ist  $z(x)$  das gemessene Profil in Richtung  $x$  mit der Länge  $l_r$ . [81]

## 5.1.3. Interpretation der physikalischen Prozesse im Kontext der Oberflächenrauheit

Während in der Theorie die ideale, glatte Oberfläche, die oben beschrieben wurde, existieren mag, beschreibt sie nicht die Realität. Selbst sehr glatte Oberflächen zeigen in der Realität eine gewisse Rauheit. Die Reflexionsgesetze gelten auf glatten und rauen Oberflächen gleichermaßen, wobei auf glatten Oberflächen von gerichteter Reflexion und auf rauen Oberflächen von diffuser Reflexion die Rede ist (vgl. Abb. 5.3). Das Prinzip hierfür ist die Brechung des Lichtes wie bei der Reflexion. [74]

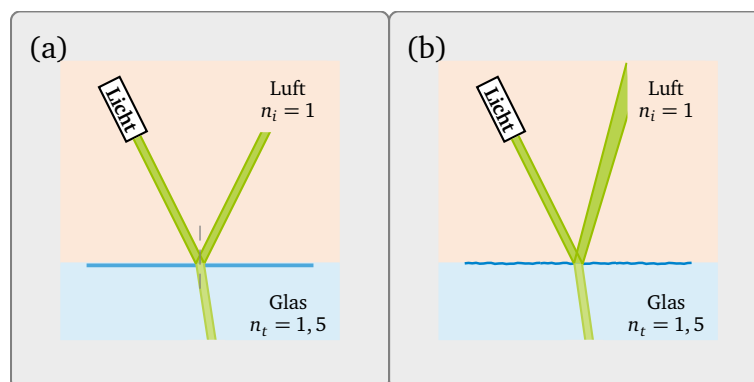


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der Reflexion an glatten und rauen Oberflächen. (a) Die Reflexion an der glatten Oberfläche findet spiegelnd und gerichtet statt; parallel einfallende Strahlen fallen auch parallel wieder aus. (b) An rauen Oberflächen werden parallel einfallende Strahlen diffus gespiegelt, sodass die ausfallenden Strahlen nicht mehr parallel verlaufen; sie verbreitern und kreuzen sich.

Werden nun diese physikalischen Grundlagen auf Ramanmessungen in Mikrokanälen übertragen, werden auch Herausforderungen ersichtlich. Im Rahmen dieser Arbeit werden 3D gedruckte Kanäle betrachtet, deren Oberfläche eine optisch sichtbare Rauheit aufweist. Für Ramanmessungen von Mischungen in Mikrokanälen müssen die Laserstrahlen die Kanaldecke zweimal durchqueren, einmal beim Übergang von Luft zum Bauteil und einmal vom Bauteil in den Kanal. An beiden verhältnismäßig rauen Grenzflächen

---

## 5. Methoden und Experimentelle Details

---

finden teilweise oder vollkommene Transmission und/oder Reflexion sowie Brechung statt. Dies kann dazu führen, dass kaum noch Ramansignale am Detektor ankommen.

Die Oberflächenrauheit wurde mithilfe der KLRM charakterisiert, die Transmission kann mithilfe der UV Vis Spektroskopie analysiert werden. Beide Methoden werden in den folgenden Kapiteln erklärt.

---

### 5.2. Konfokale Laserrastermikroskopie

---

---

#### 5.2.1. Funktionsweise der Konfokalen Laserrastermikroskopie

---

Bei der KLRM wird der Aufbau verwendet, der in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt ist. Aufgrund des konfokalen Aufbaus wird immer nur das Signal einer Fokusebene detektiert, weshalb sich die Methode dazu eignet, Probenoberflächen abzubilden und die Rauheit dieser zu bestimmen. Als Lichtquelle wird bei der KLRM, wie der Name vermuten lässt, ein Laser verwendet, mit dem die Oberfläche abgerastert und aufgenommen wird. Dabei entstehen Aufnahmen in jeder  $z$ -Ebene, die dann mithilfe von Softwares wieder zusammengesetzt werden, sodass eine 3D-Darstellung der Oberfläche entsteht. Mithilfe der Softwares können dann auch Oberflächenprofile und damit deren Rauheit bestimmt werden.

---

#### 5.2.2. Experimentalprotokoll – Konfokale Laserrastermikroskopie

---

Für die Charakterisierung der Oberflächen wurde die KLRM verwendet. Vor allem wurde mithilfe dieser Methode und der Software die Oberflächenrauheit  $R_q$  bestimmt. Es wurde ein "VK-8700 Color 3D" konfokales Laserrastermikroskop (Keyence Corporation, Osaka, Japan) mit einem roten Laser der Wellenlänge 658 nm und einem Nikon 20x-Objektiv verwendet. Um das Mikroskop zu steuern, wurde die "VK Viewer" Software (Keyence Corporation, Osaka, Japan) verwendet, für die Auswertung der Daten die "VK Analyzer" Software (Keyence Corporation, Osaka, Japan). Die Mikroskopbilder sind bei Verwendung des 20x-Objektives  $0,53 \times 0,71 \text{ mm}^2$  groß.

Nach der Aufnahme der Mikroskopbilder wurde Neigungen im Bild durch die Software heraus gerechnet. Aus den nachbearbeiteten Bildern wurden dann die Oberflächenrauheiten über den kompletten Bildbereich berechnet.

---

### 5.3. UV Vis Spektroskopie

---

---

#### 5.3.1. Funktionsweise der UV Vis Spektroskopie

---

Die UV Vis Spektroskopie, auch UV Vis Spektrophotometrie genannt, ist eine Absorptionsspektroskopie in Abhängigkeit der Wellenlänge des Lichtes. Es handelt sich um eine der ersten Methoden, die für die Untersuchung von Molekülstrukturen im Bereich der organischen Chemie im Einsatz waren. Bei der UV Vis Spektroskopie wird charakterisiert, welche Wellenlängen im UV- und sichtbaren Bereich des Lichtes von dem Analyten absorbiert werden. Es werden dabei vorwiegend funktionelle Gruppen, auch Chromophore genannt, detektiert, aber es sind auch Metallkomplexe und andere Gruppen messbar. Wie bei der Ramanspektroskopie (vgl. Kapitel 2.3) finden sich auch hier charakteristische Banden, wodurch es sich um eine qualitative Charakterisierungsmethode handelt. Der elektronische Übergang innerhalb der Moleküle findet nur dann statt, wenn die Anregungsenergie genau dem Energieunterschied zwischen den beiden elektronischen Zuständen – höchstes besetztes Molekülorbital, engl. *highest occupied molecular orbital* (HOMO), und niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl. *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) – entspricht.

*orbital* (LUMO) – entspricht.

Der Versuchsaufbau beinhaltet eine Lichtquelle für UV-Licht und sichtbares Licht, einen Polychromator und einen Detektor (Vgl. Abbildung 5.4). [82]

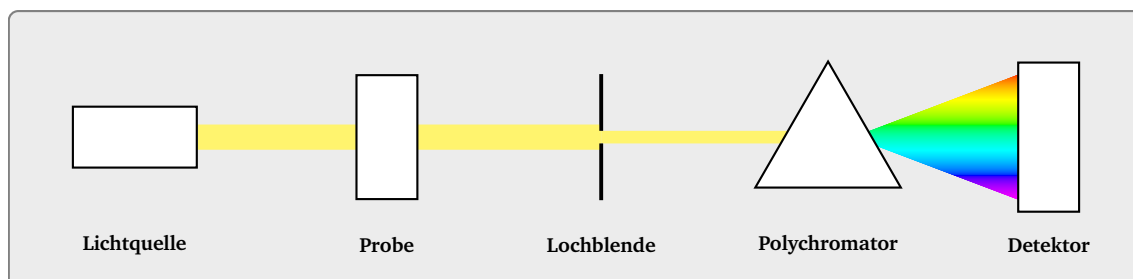


Abbildung 5.4.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für UV Vis Spektrometrie mit einer Lichtquelle für UV- und sichtbares Licht, einer Probe, einer Lochblende, einem Polychromator (Prisma) und einem Detektor.

Für Messungen wird zunächst eine Leer-Messung aufgenommen, worüber das Spektrum und die Intensität der einfallenden Wellenlänge ( $I_0$ ) bestimmt werden. Erst dann wird die Probe über die Intensität des transmittierten Lichtes ( $I$ ) charakterisiert. Die Auswertung der Messungen erfolgt über Absorptionsspektren, bei denen die Extinktion ( $A$ ) über der Wellenlänge ( $\lambda$ ) aufgetragen wird. Diese Absorption wird über das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I = I_0 \cdot \exp(-kl) = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl} \quad (5.11)$$

$$\Leftrightarrow A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (5.12)$$

in Abhängigkeit der Wellenlänge berechnet. Dabei geht es um das Verhältnis  $I_0$  und  $I$  in Abhängigkeit der Wellenlänge. Die eingerechneten Größen sind Konzentration ( $c$ ), Extinktionskoeffizient ( $\epsilon$ ) und Absorptionskoeffizient ( $k$ ), der über

$$k \approx \epsilon c \quad (5.13)$$

bestimmt werden kann. [82]

### 5.3.2. Experimentalprotokoll – UV Vis Spektroskopie

Die Charakterisierung der Transmission mittels UV Vis Spektroskopie wurde am Versuchsaufbau des Arbeitskreises von Frau Prof. Christina Thiele (Arbeitsgebiet Organische Strukturanalytik, TU Darmstadt) vorgenommen. Der Aufbau beinhaltet die Lichtquelle "AvaLight-DH-S-BAL" (Avantes, Apeldoorn, Niederlande), um den Wellenlängenbereich 200–2000 nm zu betrachten. Als Detektor wurde ein "AVASPEC-ULS3648-RS-USB2" Spektrometer (Avantes, Apeldoorn, Niederlande) verwendet. Das Gerät wurde über die Software "Avasoft8" (Avantes, Apeldoorn, Niederlande) gesteuert.

---

## 5. Methoden und Experimentelle Details

---

Für die Messungen wurden Integrationszeiten von 0,6 ms für je 100 Spektren verwendet, die über 6 Pixel gemittelt wurden. Zunächst wurde eine Dunkel- ( $I_d$ ) und eine Referenzmessung ( $I_0$ ) der Lichtquelle aufgenommen, bevor dann das eigentliche Bauteil ( $I$ ) in den Strahlengang eingebracht und vermessen wurde. Die Transmission für die Messungen wurde über die Gleichung

$$T = \frac{I - I_d}{I_0 - I_d} \quad (5.14)$$

berechnet.

Zu beachten war bei dieser Methode, dass die Bauteile (sofern sie Kanäle beinhalteten) so positioniert werden mussten, dass der Strahlengang keinen Kanal durchqueren musste. So konnte die Vergleichbarkeit der Messungen gewährleistet werden. Da bei der Messung durch Kanäle weitere (gekrümmte) Oberflächen passiert werden müssten und nur die Transmission des Materials untersucht werden sollte, wurden die Bauteile im Strahlengang entsprechend positioniert.

---

### 5.4. Statistische Versuchsplanung

---

Für die Untersuchung der Druckparameter für den 3D Druck wurde die Statistische Versuchsplanung (SVP) zurate gezogen. Die grundlegenden Aspekte dieser Methode sind im Folgenden erklärt.

---

#### 5.4.1. Allgemeine Grundlagen

---

Für die Optimierung der Druckparameter für ein möglichst transparentes Druckergebnis wurde der Ansatz der SVP gewählt. Die Vorgehensweise wird anhand der Bücher von Kevin Dunn [83] und Karl Siebertz [84] erläutert.

Das Ziel der SVP ist es, die optimalen Parameter für verschiedenste Prozesse zu finden. Dazu werden alle Parameter, die für die Optimierung in Betracht gezogen werden, in eine Studie einbezogen. Die betrachteten Parameter werden auch Faktoren genannt. Die Besonderheit bei diesem Vorgehen ist, dass die Faktoren nicht nacheinander optimiert werden, sondern ein globales Optimum gesucht wird, indem alle Faktoren gleichzeitig variiert werden. Für jeden Faktor wird ein Bereich festgelegt, in dem dieser variiert wird. Durch die Variation von  $n$  Faktoren wird ein  $n$ -dimensionaler Raum aufgespannt, in dem die optimale Parameterkombination gesucht wird. Durch verschiedene Versuche wird dann der Effekt jedes Faktors auf das Produkt gefunden sowie der Effekt von Parameterkombinationen (Wechselwirkung) festgestellt. Natürlich gibt es zusätzliche Faktoren, die mit in das Ergebnis und das betrachtete System eingehen, die jedoch nicht kontrolliert werden können oder deren Einstellung von weiteren Systemen oder Faktoren abhängt, was die Einstellung unmöglich oder sehr schwierig macht. Bei der Auswahl der Faktoren, die in die Versuchsplanung mit einbezogen werden, ist auch zu berücksichtigen, wie viele verschiedene Personen oder Abteilungen involviert sind. Bei vielen Involvierten kann die Versuchsplanung sehr unübersichtlich werden, wohingegen bei der Auswahl zu weniger Faktoren auch versehentlich einflussreiche Faktoren ausgegrenzt werden könnten. Bei der Auswertung der Versuche wird eine Messgröße (Qualitätsmerkmal) definiert, anhand derer die Auswirkungen der einzelnen Faktoren untersucht werden. Es ist auch möglich, mehrere Messgrößen zu untersuchen, die unabhängig voneinander, jedoch anhand derselben Versuchsreihe, ausgewertet werden können. [84]

Der Prozess wird am Beispiel des transparenten 3D Druckes (Abbildung 5.5) erläutert. Es wird ein System mit drei Faktoren **A**, **B** und **C** betrachtet. Aufgrund der drei betrachteten Faktoren wird ein Parameterraum in Form eines Würfels ( $n=3$ , 3D) aufgestellt und jede Dimension steht für einen Faktor. Haben nun

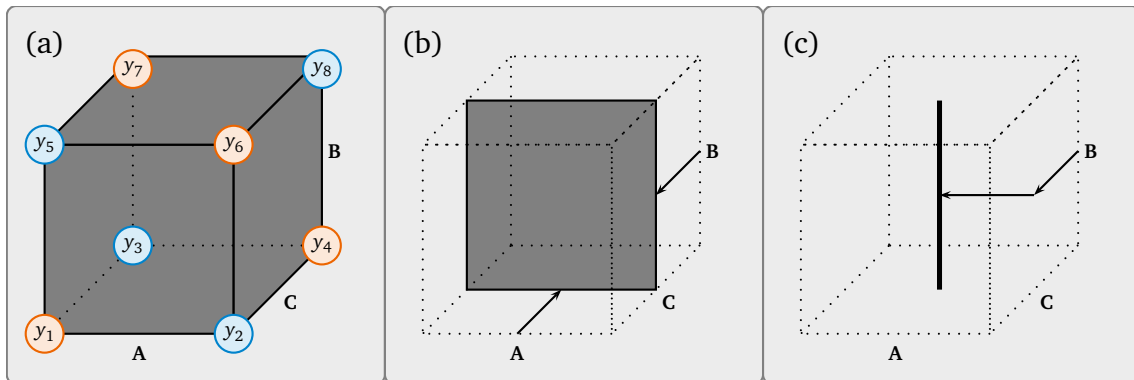


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung des *Cube Plots* mit (a) drei betrachteten Faktoren ( $n=3$ , 3D) A, B und C als vollfaktorielle Versuchsreihe. Für halbfaktorielle Versuchsreihen können die Versuche in blau oder orange gekennzeichneten Ecken des *Cube Plots* durchgeführt werden. Kollabierter Parameterraum, wenn (b) ein Parameter (C), bzw. (c) zwei Parameter (A und C) vernachlässigt werden können.

ein oder mehrere ( $x$ ) Faktoren keinen oder einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Ergebnis, können diese im weiteren Vorgehen ausgeschlossen werden. Der Parameterraum kollabiert entsprechend auf  $n-x$  Dimensionen (Abbildung 5.5 (b) und (c)).

Die Anzahl der Versuche  $n_v$ , die sich aus der Anzahl der betrachteten Faktoren  $n_f$  und den betrachteten Stufen  $n_s$  ergibt, wird über die Gleichung

$$n_v = n_s^{n_f} \quad (5.15)$$

berechnet. Werden alle Versuche durchgeführt, ist von einem vollfaktoriellen Versuchsplan die Rede. Am Beispiel von drei Faktoren ( $n_f = 3$ ) in zwei Stufen ( $n_s = 2$ ) heißt das, dass acht Versuche ( $n_v = 8$ ) gemacht werden. Dabei wird die Kombination aller Faktoren untersucht; die Stufen und Versuchsbezeichnungen werden meist kodiert dargestellt (vgl. Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1.: Zusammenstellung einer vollfaktoriellen Versuchsreihe mit drei Faktoren (A, B, C) in zwei Stufen. Die Stufen sind mit +1 und -1 kodiert. Die Versuche werden mit  $y_1 - y_8$  bezeichnet, vgl. Abbildung 5.5(a).

| A  | B  | C  | y     |
|----|----|----|-------|
| -1 | -1 | -1 | $y_1$ |
| +1 | -1 | -1 | $y_2$ |
| -1 | +1 | -1 | $y_3$ |
| +1 | +1 | -1 | $y_4$ |
| -1 | -1 | +1 | $y_5$ |
| +1 | -1 | +1 | $y_6$ |
| -1 | +1 | +1 | $y_7$ |
| +1 | +1 | +1 | $y_8$ |

## 5. Methoden und Experimentelle Details

Werden viele Faktoren untersucht, kann die Anzahl der Versuche eingegrenzt werden, indem nur Faktorkombinationen untersucht werden, die sich über den gesamten Systemraum verteilen. Am Beispiel von Abbildung 5.5(a) und Tabelle 5.1 sollten dann die Versuche gemacht werden, bei denen die Kodierungen

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{C} \quad (5.16)$$

ergeben. Dies entspricht einem teilfaktoriellen Versuchsplan mit den Versuchen  $y_2, y_3, y_5$  und  $y_8$ . Diese sind in Abbildung 5.5(a) als blaue Kreise dargestellt. Die als blaue und orangene Kreise dargestellten Versuche ergeben zusammen wieder einen vollfaktoriellen Versuchsplan.

Aus den Ergebnissen lassen sich die Haupteffekte und deren Mittelwerte berechnen, die für die weitere Berechnung der Effekte benötigt werden. Für die Mittelwerte ergibt sich dann jeweils ein Wert für die positive und die negative Stufe. Am Beispiel von Abbildung 5.5 werden die Mittelwerte (Gleichungen 5.17 – 5.22) bestimmt.

$$MW_A^+ = \frac{y_2 + y_4 + y_6 + y_8}{4} \quad (5.17)$$

$$MW_A^- = \frac{y_1 + y_3 + y_5 + y_7}{4} \quad (5.18)$$

$$MW_B^+ = \frac{y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{4} \quad (5.19)$$

$$MW_B^- = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4} \quad (5.20)$$

$$MW_C^+ = \frac{y_3 + y_4 + y_7 + y_8}{4} \quad (5.21)$$

$$MW_C^- = \frac{y_1 + y_2 + y_5 + y_6}{4} \quad (5.22)$$

Bei den Versuchen ergeben sich dann die verschiedenen Effekte der Faktoren auf das Qualitätsmerkmal. Diese Effekte ( $E_A, E_B, E_C$ ) lassen sich über die Differenz der beiden Mittelwerte des jeweiligen Faktors zur Stufe ermitteln, wie es in den folgenden Gleichungen (5.23, 5.24, 5.25) dargestellt ist.

$$E_A = MW_A^+ - MW_A^- = \frac{y_2 + y_4 + y_6 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_3 + y_5 + y_7}{4} \quad (5.23)$$

$$E_B = MW_B^+ - MW_B^- = \frac{y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4} \quad (5.24)$$

$$E_C = MW_C^+ - MW_C^- = \frac{y_3 + y_4 + y_7 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_2 + y_5 + y_6}{4} \quad (5.25)$$

Zusätzlich zur Berechnung können die Effekte auch graphisch dargestellt werden (vgl. Abbildung 5.6). Hierfür wird das Qualitätsmerkmal in der entsprechenden Einheit über den Stufen der Faktoren aufgetragen, wobei die Faktoren normiert sind über die Kodierung der Stufen. Die Werte für das Qualitätsmerkmal werden dann für jeden Faktor mit einer Geraden verbunden. Die Steigung dieser Geraden kennzeichnet den Effekt. Die Mittelwerte der Qualitätsmerkmale müssen dabei jeweils dem Gesamtmittelwert entsprechen, der im Graphen mit einer gestrichelten Linie dargestellt wird.

Sollen mehrere Qualitätsmerkmale untersucht werden, muss für jedes Qualitätsmerkmal eine eigene Berechnung und eine eigene Graphik angelegt werden.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen einzelnen Effekten (Haupteffekten) kann es auch zu Wechselwir-

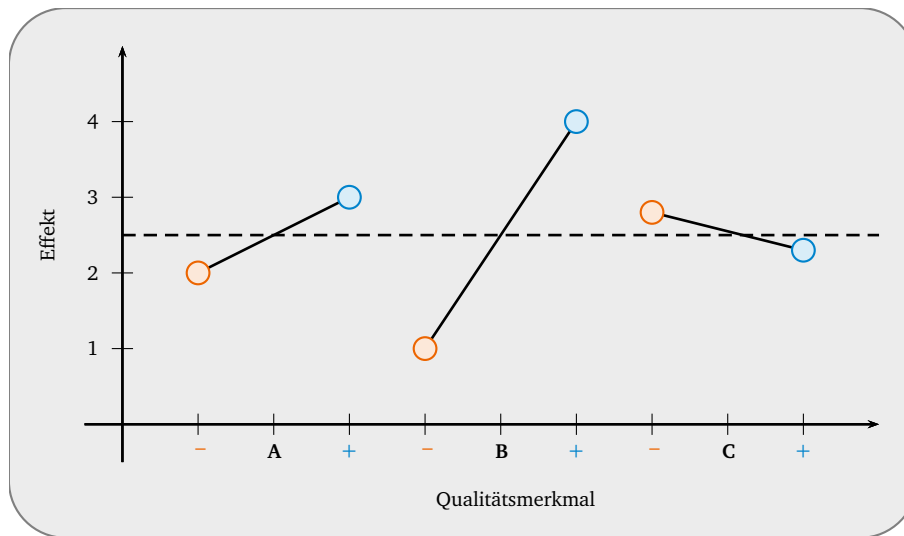


Abbildung 5.6.: Beispielhafte graphische Darstellung der Effekte der Faktoren auf die Qualitätsmerkmale. Der Wert des Effektes wird aufgetragen über dem Faktor und dessen Stufen, die über die Stufenkodierung normiert sind. Die höheren Stufen (+) werden als blaue Punkte und die niedrigeren Stufen (-) werden als orangene Punkte dargestellt. Die zusammengehörenden Effekte werden mit einer Linie verbunden. Die gestrichelte Linie markiert den allgemeinen Mittelwert, der auch der Mittelwert eines jeden Qualitätsmerkmals ist.

kungen zwischen den Faktoren kommen. Im Fall des 3D Druckes ist beispielsweise eine starke Wechselwirkung zwischen Beleuchtungsintensität und Beleuchtungsdauer zu erwarten. Es wird erwartet, dass die Beleuchtungsdauer zunehmen muss, wenn die Beleuchtungsintensität abnimmt und andersherum. Um die Wechselwirkungen zu berechnen, werden die Haupteffekte in Betracht gezogen. In einer tabellarischen Auflistung (vgl. Tabelle 5.2) ist zu erkennen, welche Kombinationen der Parameter betrachtet werden. Die Mittelwerte und Effekte werden analog zu den Haupteffekten berechnet. Die Wechselwirkungseffekte können berechnet werden in Bezug auf die Randbedingungen, wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Hierfür werden die Gleichungen

$$E_{A(B-)} = E_A - E_{AB} \quad (5.26)$$

$$E_{A(B+)} = E_A + E_{AB} \quad (5.27)$$

verwendet. Abbildung 5.7 zeigt schematisch die Wechselwirkung zwischen zwei Faktoren **A** und **B**. Dabei ist der Effekt von Faktor **B** in seinen kodierten Stufen (**B+** und **B-**) in Abhängigkeit des Faktors **A** dargestellt. Als gestrichelte Linie ist der Haupteffekt von **A** dargestellt. Allgemein gilt, dass die Wechselwirkung stärker ist, je weniger parallel die eingetragenen Wechselwirkungslinien verlaufen. Das heißt: die stärkste Wechselwirkung tritt ein, wenn sich die Linien schneiden, keine Wechselwirkung dagegen findet statt, wenn die Linien parallel verlaufen.

Werden mehrere Faktoren betrachtet, können auch weitere Wechselwirkungen auftreten. Die Wechselwirkungen höherer Stufen (z.B.  $E_{ABC}$ ) haben in der Regel weniger Einfluss auf das Qualitätsmerkmal und

## 5. Methoden und Experimentelle Details

Tabelle 5.2.: Tabellarische Auflistung der möglichen Wechselwirkungen (AB) bei zwei Faktoren (A und B), deren Stufen mit -1 und +1 kodiert sind. Die Kodierung von AB zeigt auch, ob die Wechselwirkung der beiden Faktoren auf gleicher oder ungleicher Stufe stattfindet.

| A                            | B                            | AB                            | QM              |
|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| -1                           | -1                           | +1                            | QM <sub>1</sub> |
| +1                           | -1                           | -1                            | QM <sub>2</sub> |
| -1                           | +1                           | -1                            | QM <sub>3</sub> |
| +1                           | +1                           | +1                            | QM <sub>4</sub> |
| MW <sub>A</sub> <sup>+</sup> | MW <sub>B</sub> <sup>+</sup> | MW <sub>AB</sub> <sup>+</sup> |                 |
| MW <sub>A</sub> <sup>-</sup> | MW <sub>B</sub> <sup>-</sup> | MW <sub>AB</sub> <sup>-</sup> |                 |
| E <sub>A</sub>               | E <sub>B</sub>               | E <sub>AB</sub>               |                 |

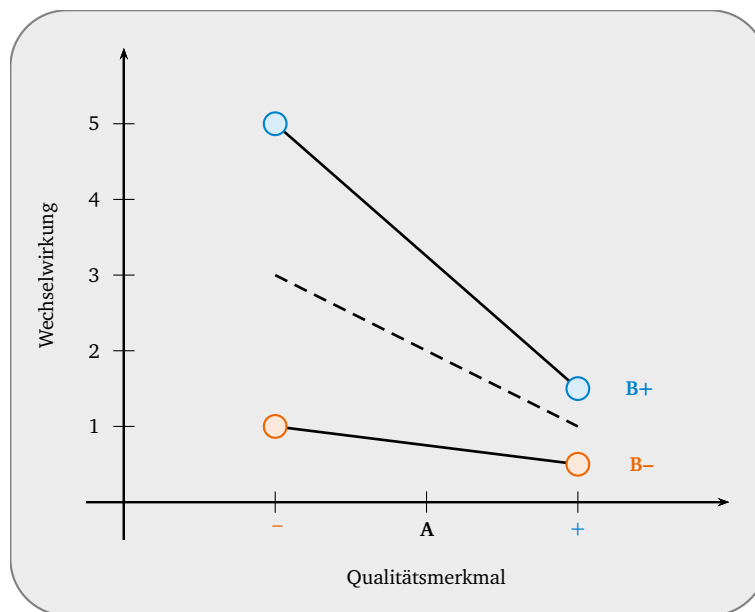


Abbildung 5.7.: Beispielhafte graphische Darstellung der Wechselwirkung zwischen den Faktoren A und B. Die Wechselwirkung ist aufgetragen in Abhängigkeit der Einstellungen von A. Die Berechnung der Effekte erfolgt über Formel 5.26 und 5.27. Die Effekte werden wieder mit einer Geraden verbunden und die gestrichelte Linie kennzeichnet den Haupteffekt von Faktor A. Die Wechselwirkungen können auch kombiniert wie in Abb. 5.6 dargestellt werden, dann wäre die Bezeichnung für den Faktor B in Abhängigkeit von Faktor A beschrieben als B x A.

können demnach meist vernachlässigt werden. Die Ergebnisse der Wechselwirkungseffekte können die Haupteffekte verstärken oder abschwächen. Dies ist in der Regel am Vorzeichen der Effekte zu erkennen; sind diese gleich, verstärken sich die Effekte; sind sie verschieden, wirken sie gegensätzlich.

Nach der Berechnung der einzelnen Effekte und Vorfaktoren entsteht eine Gleichung, die alle Effekte und Wechselwirkungen mit den Faktoren in Bezug setzt:

$$QM = y = a_0 + (a_1 \cdot A + a_2 \cdot B + a_3 \cdot C + \dots) + (b_1 \cdot AB + b_2 \cdot BC + \dots) + (c_1 \cdot ABC + \dots). \quad (5.28)$$



Gleichung 5.28 zeigt die Gleichung für ein Qualitätsmerkmal, das jedoch von mehr als den genannten drei Faktoren (A, B, C) abhängen kann. Zusätzlich zu der Berechnung und der Darstellung über die bereits erklärten Graphen, können die Ergebnisse auch mit Hilfe des Pareto Diagramm visualisiert werden. Im Pareto Diagramm (vgl. Abbildung 5.8) sind die Vorfaktoren der Haupteffekte und Wechselwirkungen als Balkendiagramm dargestellt.

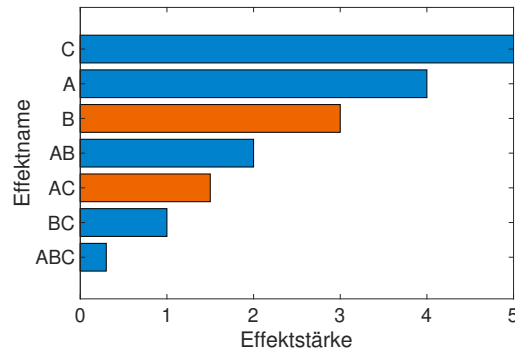


Abbildung 5.8.: Beispielhafte Darstellung eines Pareto Diagramms mit den verschiedenen Haupteffekten A, B und C, sowie den Wechselwirkungen AB, AC, BC und ABC. Der Effekt eines jeden Faktors wird als Balken dargestellt. Es wird zwischen positivem (blau) und negativem (orange) Effekt unterschieden.

#### 5.4.2. Versuchspläne

Die Erstellung von Versuchsplänen sowie die Versuchspläne selbst werden mit steigender Zahl betrachteter Faktoren beliebig kompliziert. Daher gibt es zusätzlich zu den vollfaktoriellen Versuchsplänen, die bereits im vorherigen Kapitel erklärt wurden, auch *screening* Versuchspläne (halb- oder teilfaktoriell), die zwar das Anwendungsfeld gut abdecken, jedoch mit wesentlich weniger Versuchen auskommen. Ziel ist es hier, mit einer geringen Anzahl an Versuchen möglichst wenig Informationen zu verlieren.

Bei teilfaktoriellen Versuchsreihen werden dann die Effekte addiert, sodass die Versuchstabellen entsprechend kleiner werden. Bei zweistufigen Versuchsplänen mit vier Faktoren werden vor allem die zweifachen Wechselwirkungen kombiniert. Bei mehr Faktoren werden teilweise nur noch die Haupteffekte in Betracht gezogen, die dann jedoch mit den Wechselwirkungen höherer Ordnungen kombiniert werden. Dann ist es quasi unmöglich, die Effekte wieder auseinander zu rechnen, doch es wird in der Regel angenommen, dass die Wechselwirkungen höherer Ordnung wesentlich geringere Effekte haben, sodass diese meist vernachlässigt werden – der größte Teil der Effekte ist somit den Haupteffekten zuzuteilen. Oft werden die Versuchspläne so zusammengefasst, dass nur acht – manchmal auch 16 – Versuche gemacht werden müssen; dies hat sich in der Praxis als gutes Mittelmaß erwiesen. Aus den Versuchsplänen (vgl. Tabelle 5.1 und 5.2) ergibt sich ein lineares Gleichungssystem mit der Anzahl an Spalten als Unbekannten und der Anzahl an Zeilen als Gleichungen. Dadurch entstehen unter- oder überbestimmte Gleichungssysteme für die Bestimmung der Effekte.

---

## 5. Methoden und Experimentelle Details

---

Es gibt auch die Möglichkeit, dass die Faktoren nicht linear mit dem Qualitätsmerkmal zusammenhängen. In solchen Fällen können quadratische Zuordnungen erfolgen. Die dabei entstehenden Modelle, die im linearen System vergleichbar sind mit dem *Cube Plot* (Abbildung 5.5), sind dann wesentlich komplexer und es entstehen weit mehr Modelle und Kombinationen der durchgeführten Versuche. Diese werden hier jedoch nicht diskutiert, da diese für die gemachten Versuche nicht relevant waren.

---

### 5.4.3. Experimentalprotokoll – Statistische Versuchsplanung

---

Im Rahmen der Arbeit wurden insgesamt drei SVPs durchgeführt. Dafür wurden verschiedene Parameter untersucht und unterschiedliche Anzahlen an Proben charakterisiert. Die genaue Beschreibung der SVPs erfolgt in den jeweiligen Kapiteln der experimentellen Ergebnisse (vgl. Kapitel 6.1.1, 6.1.2, 6.1.3). Als Qualitätsmerkmal wurde immer eine möglichst hohe Transmission vorgesehen, meist in Kombination mit geringer Oberflächenrauheit. Auch die Ergebnisse dieser Charakterisierungen sind in den jeweiligen Kapiteln beschrieben.

---

## 5.5. Stereolithographischer 3D Druck

---

Für diese Arbeit wurde zur Herstellung der verwendeten Kanäle der konventionelle stereolithographische 3D Druck gewählt. Der 3D Druck hat den Vorteil, dass der gesamte Herstellungsprozess der Kanäle weniger Schritte erfordert als der konventionelle Prozess über weiche Lithographie. [23, 24] Außerdem benötigt der Prozess weniger Zeit und auch weniger zusätzliche Geräte. Vor allem die verschiedenen Back-Schritte (Anbacken, Backen nach Belichtung, Ausbacken) aus der konventionellen weichen Lithographie, die bis zu mehreren Tagen dauern können, fallen beim 3D Druck weg. In einem Flussdiagramm (vgl. Abbildung 5.9) sind die verschiedenen Arbeitsschritte, die bei beiden Prozessen durchlaufen werden müssen, dargestellt.

Zusätzlich zu den Prozessen des stereolithographischen 3D Druckes und der weichen Lithographie ist in dem Flussdiagramm auch der Prozess des transparenten 3D Druckes dargestellt, wie er während dieser Arbeit für den Drucker vor Ort angepasst, bzw. entwickelt wurde. Für transparenten 3D Druck müssen zusätzliche Vorbereitungen getroffen und in den Prozess eingefügt werden, da für transparente Druckstücke deren Oberflächen möglichst glatt sein müssen. Vor allem die Bauplattform und die Polymerwanne, in der das flüssige Resin für den Druck bereitgestellt wird, die sehr rau sind, müssen gegen glatte Oberflächen ausgetauscht werden. Aus diesem Grund wurde anstelle der Polymerwanne eine Glaspetrischale verwendet und an die Bauplattform wurde ein beschichteter Glasobjekträger angebracht.

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen, experimentelle Details und die Ergebnisse dargestellt, die zum transparenten 3D Druck erarbeitet wurden. Diese Ergebnisse wurden weitestgehend in studentischen Arbeiten erzielt. Der Prozess des transparenten 3D Druckes wurde vor Ort für die Anwendung in der Mikroskopie, durch die Masterthesis von Anna Fritschen, etabliert. [85] Weiterhin wurde der Einfluss der verschiedenen Druckparameter auf die Transparenz, gemessen an der Transmission, innerhalb eines *Advanced Research Lab* (studentische Arbeit, Materialwissenschaften) (ARL) von Alexander Erb untersucht. [86] Zudem wurde eine Parameterstudie für transparenten 3D Druck mit einer gehärteten Stahlplatte als Bauplattform und einer Glaspetrischale als Polymerwanne im Rahmen eines ARL von Angela Metzger vorgenommen. [87]

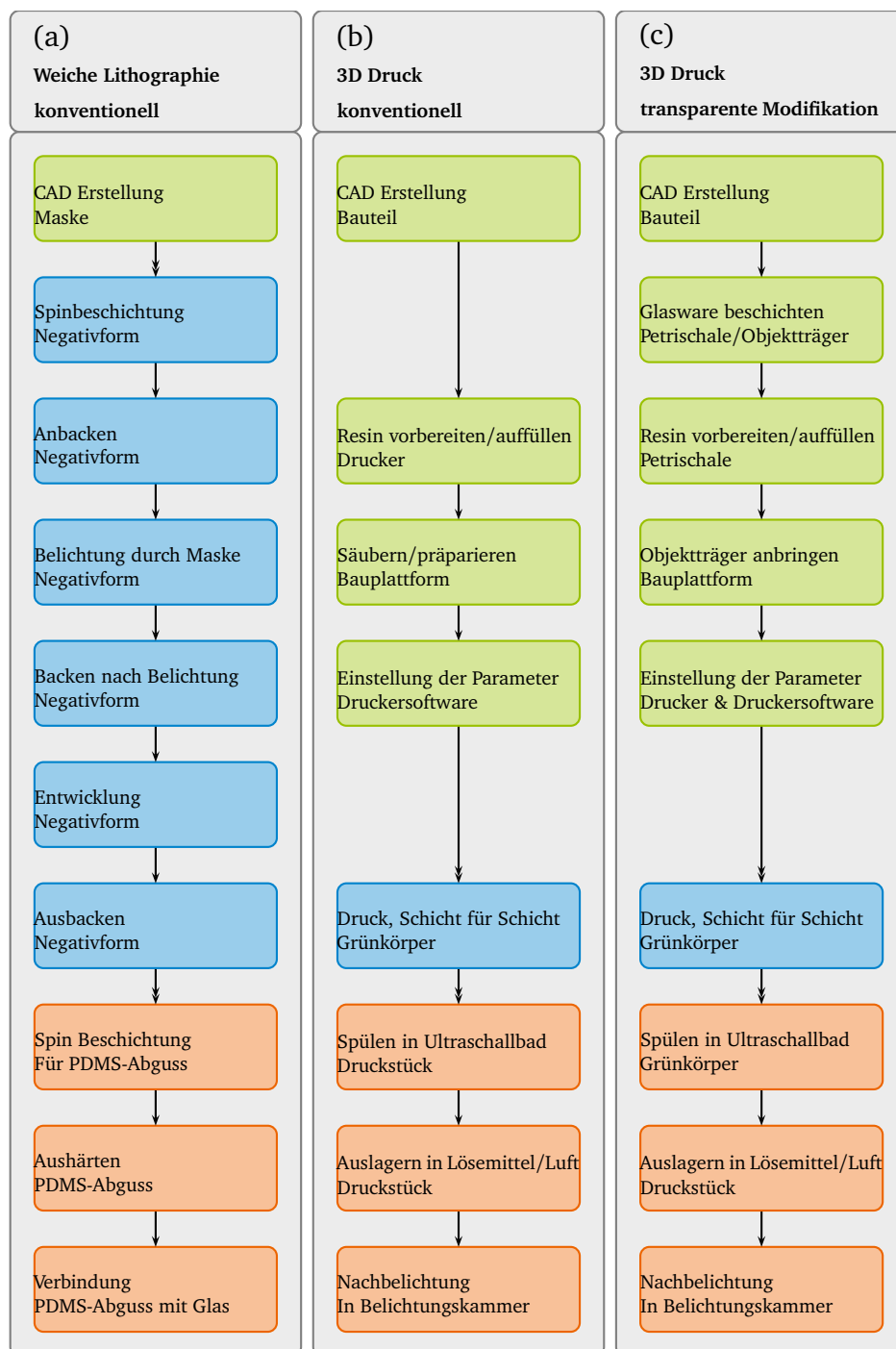


Abbildung 5.9.: Flussdiagramme zum Vergleich der Prozessschritte von (a) weicher Lithographie (konventionelle Herstellung von Mikrokanälen), (b) stereolithographischem 3D Druck von Mikrokanälen, und (c) transparentem 3D Druck von Mikrokanälen. In Grün unterlegt sind die Prozessschritte gezeigt, die als Vorbereitung dienen, in Blau sind die eigentlichen “Druck“-Schritte unterlegt und in Orange unterlegt sind die Schritte zur Nachbearbeitung dargestellt.

### 5.5.1. Hintergründe zum 3D Druck

---

In Deutschland sind Verfahren zur Fertigung fester Körper in der Norm DIN 8580 definiert. Dabei erfolgt eine Einteilung in drei Überbegriffe, nämlich die Formschaffung, die Formveränderung und die Veränderung der Materialeigenschaften, bis hin zu sechs Hauptgruppen, die die drei Überbegriffe weiter unterteilen. In dieser Norm sind die additiven Fertigungsverfahren, zu denen auch der stereolithographische 3D Druck zählt, noch nicht aufgenommen. Dieser würde unter den Überbegriff der Formschaffung fallen, da hier der feste Körper zunächst additiv hergestellt werden muss. [88] Für die Zuordnung kann allerdings auch die angelsächsische Einteilung der Fertigungsverfahren herangezogen werden. Dort werden die Fertigungsverfahren eingeteilt in subtraktive, formative und additive Verfahren. Hier kann der stereolithographische 3D Druck eindeutig den additiven Fertigungsverfahren zugeordnet werden, wobei verschiedene Volumenstücke immer weiter zu einem Bauteil oder Körper zusammengefügt werden. [89] Das Bauteil, das bei additiven Fertigungsverfahren entsteht, wird in der Regel zunächst computergesteuert entworfen und dann lagenweise aufgebaut. Dadurch können auch Bauteile komplexer Geometrien recht gut nachgebaut werden. [88, 89]

Der erste stereolithographische 3D Drucker wurde im Jahr 1986 für Charles W. Hull patentiert. [90] Charles W. Hull entwickelte einen Aufbau, um Bauteile aus Kunststoffen herstellen zu können, von denen geringe Stückzahlen benötigt wurden. Zuvor wurden Kunststoffbauteile meist stranggepresst, was sich allerdings nur bei großen Stückzahlen rentierte, da dies ein recht teures Verfahren ist. Ein großer Vorteil des 3D Drucks gegenüber dem Strangpressen ist, dass kleine Veränderungen im Design direkt und schnell vorgenommen und dass komplexere Bauteile erstellt werden können. Die Idee des 3D Drucks ist, dass das Bauteil an einer Bauplattform erstellt wird, die sich in einem photoaktiven Polymer/Resin befindet, welches dann Schicht für Schicht ausgehärtet wird. Die Dicke der Schicht ist wählbar und die Beleuchtung der Schicht erfolgt entweder über einen beweglichen Lichtstrahl oder eine Anordnung von Spiegeln, die die Beleuchtung einer ganzen Schicht gleichzeitig möglich macht. In seinem Patent stellt Charles W. Hull auch bereits die Konfigurationen vor, die heute als Fledermauskonfiguration und Freie Oberflächenkonfiguration bekannt sind und verwendet werden. [90] Mithilfe dieses Aufbaus können Prozesszeiten und -kosten zur Herstellung von Kunststoffbauteilen verringert, sowie Auflösung und Komplexität von Bauteilen erhöht werden. [91, 92]

Der Ablauf der Bauteilherstellung ist immer gleich. Zunächst wird ein computergestütztes (*engl. computer aided design, CAD*) Modell erstellt, das dann in dünne Schichten zerlegt wird, sodass diese mithilfe eines 3D Druckers als festes Bauteil gedruckt werden können (vgl. Abbildung 5.10). [90–92]

---

### 5.5.2. Transparenter 3D Druck

---

Um eine höhere Transparenz der Bauteile zu erreichen, wurde der 3D Drucker nicht ausschließlich in seiner konventionellen Druckerkonfiguration verwendet, sondern teilweise umgebaut.

Als Druckmaterial wurde ein kommerzielles Resin, PlasCLEAR der Firma Asiga (Litholabs/Asiga, Heidelberg, Deutschland), verwendet. Dieses ist bereits vonseiten des Herstellers durchscheinend. Die Beobachtungen zeigen, dass dieses Resin zwar eine hohe Druckauflösung zeigt, doch auch, dass das gedruckte Material erst ab einer Wellenlänge von 400 nm transparent wird. [25] Dies ist für eine Verwendung in der Ramanspektroskopie ausreichend, weil dabei die Untersuchung der Bauteile im Laserwellenlängenbereich von über 532 nm erfolgt.

Um die Transparenz der Bauteile zu erhöhen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Zunächst ist die Transparenz stark durch Störstellen beeinträchtigt, die bereits im Strahlengang des Druckers auftreten, beispielsweise

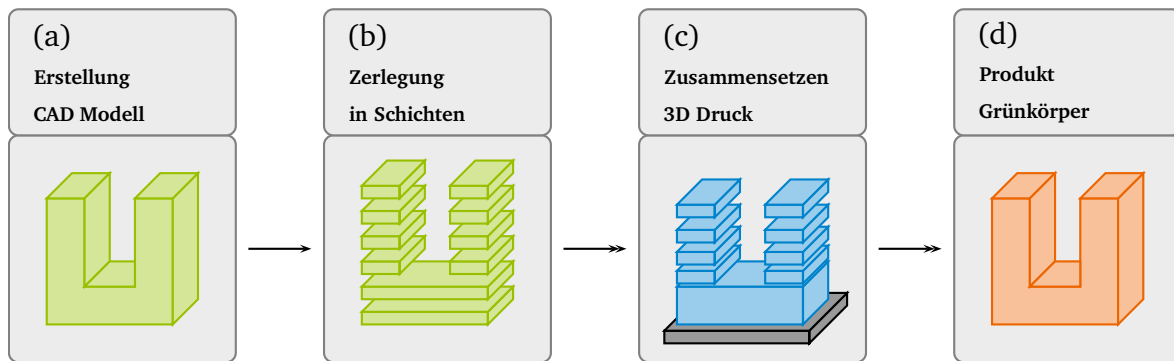


Abbildung 5.10.: Schematische Darstellung des Druckablaufes von (a) Erstellung des 3D CAD Modells, über (b) die Zerlegung des Modells in Schichten, (c) Zusammensetzen der Schichten im tatsächlichen Druckprozess auf der Bauplattform bis hin zum (d) Endprodukt, dem Grünkörper, der dann nachbehandelt werden kann. Die Darstellung ist angelehnt an Gebhard *et al.* [89]

als Kratzer in der Teflon-Folie der Polymerwanne oder in der Bauplattform. [25]

Hier macht es einen Unterschied, ob die Bauteile für die Charakterisierung in Transmissionsmethoden oder in Reflektionsmethoden verwendet werden. Bei Anwendungen für Transmissionsmethoden müssen sowohl die Polymerwanne als auch die Bauplattform entweder neu und unzerkratzt vorliegen oder ausgetauscht werden, um diese Störstellen zu vermeiden. Für Anwendungen in Reflektionskonfiguration reicht es, wenn die Polymerwanne ausgetauscht wird. Die Veränderungen, die am Drucker selbst vorgenommen wurden, sind in Kapitel 5.6.1 beschrieben.

## 5.6. Der Asiga Pico 2<sup>HD</sup> 27 Drucker

Es wurde der Asiga Pico 2<sup>HD</sup> 27 Drucker (Litholabs/Asiga, Heidelberg, Deutschland) verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 5.11(a) dargestellt. In der Abbildung sind auch die Modifikationen dargestellt, mit denen gedruckt wurde. Diese werden im Folgenden weiter erläutert.

### 5.6.1. Modifikationen für (Halb-) Transparenten 3D Druck

Für verschiedene Anforderungen in der Anwendung wurde in vier verschiedenen Konfigurationen gedruckt. Zunächst wurde der Drucker unverändert gelassen, wobei die Druckstücke trotz der Verwendung eines transparenten Resins nicht transparent waren. Dieser Aufbau ist in Abbildung 5.11(a) dargestellt. Die nicht vorhandene Transparenz ist dabei nicht der Absorption der entsprechenden Wellenlängen geschuldet, sondern der Rauheit der Oberflächen. Daher wurde an Modifikationen des Druckers gearbeitet, die glattere Oberflächen und somit eine höhere Transparenz als Ergebnis hatten. Je nach Art der Anwendung wurde der Druckeraufbau verschieden konfiguriert. Der einzige Teil des Druckers, der unverändert blieb, war ein digitaler Lichtprojektor, engl. *digital light projector* (DLP) im unteren Teil des Druckers, der das Licht im vorgegebenen Raster über viele kleine Spiegel auf das flüssige Resin und somit auf die Bauplattform projiziert.

Für ramanpektroskopische Messungen, die in Reflexion stattfinden, reichten halbtransparente Druck-

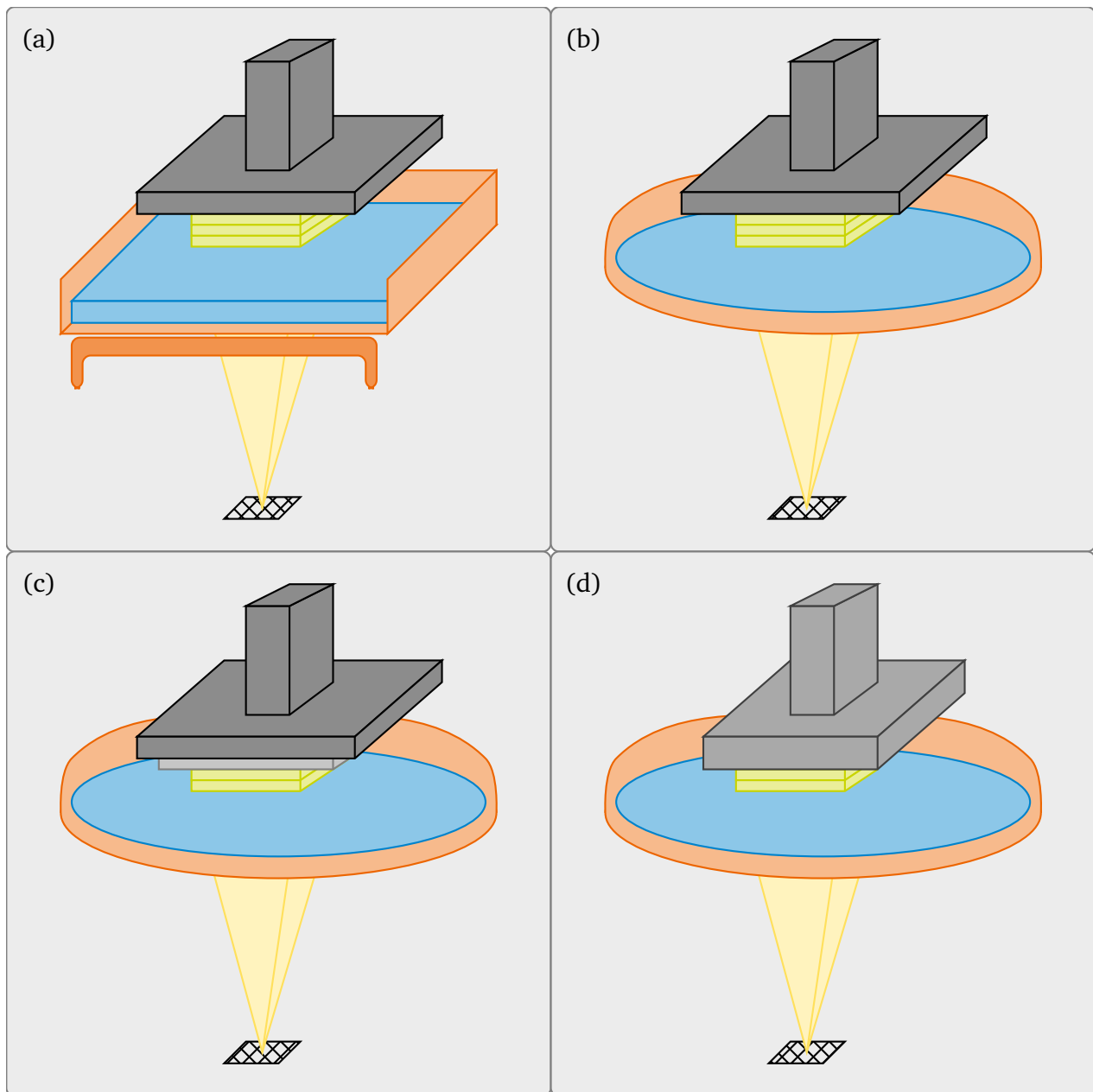


Abbildung 5.11.: Schematische Darstellung des verwendeten 3D Druckers in der Fledermauskonfiguration in verschiedenen Modifikationen. 3D Drucker (a) ohne Modifikationen, (b) modifiziert für halbtransparenten Druck mit beschichteter Glaspetrischale, (c) modifiziert für transparenten Druck mit beschichteten Glasobjektträgern und beschichteter Glaspetrischale, und (d) mit neuer Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte, dargestellt in Grau. Für den (halb-) transparenten Druck wurde der Schieber entfernt. Unten ist in Form eines Gitters ein DLP dargestellt und in Gelb der Strahlengang. In Orange ist die Polymerwanne dargestellt und darunter, ebenso in Orange, der Schieber, der für ebene Druckschichten sorgt. In Blau ist das Resin dargestellt, in Grau-Schwarz oben die Bauplattform, sowie der Glasobjektträger in Hellgrau. In Hellgrün ist der Grünkörper des Druckstückes dargestellt.

stücke aus, wohingegen für mikroskopische Untersuchungen, die in Transmission gemessen wurden, völlig transparente Druckstücke erforderlich waren. Die Modifikation für halbtransparenten 3D Druck umfasst den Austausch der Polymerwanne mit Teflonboden, in der das flüssige Resin für den Druck zur Verfügung gestellt wird, gegen eine Glaspetrischale. Der Aufbau für den halbtransparenten 3D Druck ist schematisch in Abbildung 5.11(b) gezeigt. Im Fall des transparenten 3D Druckes wurde zusätzlich ein Glasobjektträger an der Bauplattform angebracht (vgl. Abbildung 5.11(c)), da diese aufgrund vieler Kratzer eine hohe Rauheit aufwies. Da die Vorbereitung der Glasobjektträger und deren Anbringung an die Bauplattform sehr lange dauerte, wurde eine schnellere Methode gesucht. Das Ergebnis ist eine weitere Bauplattform mit einer gehärteten und polierten Stahlplatte, die weniger anfällig Kratzern gegenüber ist. In Abbildung 5.11(d) ist dieser Aufbau schematisch dargestellt.

Im konventionellen Aufbau ist die Leichtmetall-Bauplattform mit einer Kunststoffhalterung im 3D Drucker fixiert. Aufgrund des höheren Gewichtes des Stahlaufbaus musste der modifizierte Aufbau etwas anders zusammengesetzt werden. Daher wurde eine dünnere Stahlplatte verwendet und zwischen der Kunststoffhalterung und der Stahlplatte wurden Abstandshalter eingebaut, um das Gewicht zu reduzieren. Die Abstandshalter wurden benötigt, da der Abstand zwischen der Polymerwanne und der Bauplattform zu groß war; der Motor konnte die Bauplattform sonst nicht nah genug an die Polymerwanne verfahren.

---

### 5.6.2. Druckparameter

---

Für den 3D Druck spielt nicht nur der Aufbau des Druckstückes – das zuvor mithilfe CAD Konstruktion erstellt wurde – eine Rolle, sondern auch die Parameter, die für den Druck selbst eingestellt werden. Auf einige dieser Parameter wird im Folgenden eingegangen; dabei haben die ausführlicher erklärten Parameter einen Einfluss auf die Transparenz der Bauteile und/oder sind wichtig für den Druck der Strukturen. Eine Analyse der Parameter und wie diese den Druck beeinflussen wurde im Rahmen des ARL von Alexander Erb und des ARL von Angela Metzger für die transparente Druckerkonfiguration (Stahl) vorgenommen. [86, 87]

---

#### Schichtdicke

---

Da der 3D Druck lagenweise erfolgt, beeinflusst die gewählte Schichtdicke das Druckergebnis maßgeblich. Die Schichtdicke hat dabei vor allem bei der Auflösung der Bauteile einen Einfluss. Die Schichtdicke wird im Druckprozess über den Motor gesteuert, der die Bauplattform in die Polymerwanne fährt. Daher ist die Schichtdicke über den kleinstmöglichen Verfahrensweg des Schrittmotors limitiert. Über die Schichtdicke wird auch die Größe der gedruckten Voxel definiert, die auch die Höhe der Strukturen bestimmen. Aufgrund einer heterogenen Polymerisierung hat die Schichtdicke auch Einfluss auf die Transparenz.

## 5. Methoden und Experimentelle Details

### x, y, z-Kompensation

Die Kompensation in  $x,y$ - und  $z$ -Richtung beeinflusst die Auflösung der gedruckten Strukturen. Der Einfluss auf die Transparenz dieser Parameter wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Im Fall der  $z$ -Kompensation geht es darum, wie die Vernetzung zwischen den verschiedenen Schichten passiert. Es geht darum, wie weit die Beleuchtung über die eigentliche Schichtdicke hinaus in den zuvor bereits gedruckten Grünkörper hinein reicht. Der Wert der  $z$ -Kompensation kann deshalb nur größer oder gleich null gewählt werden. Die Schicht wird also von der Beleuchtung her dicker gemacht, sodass die Vernetzung zum Grünkörper besser wird; die Schichtdicke, die über den Abstand zwischen Polymerwanne und Bauplattform definiert wird, verbleibt wie eingestellt. Für ein besseres Verständnis ist in Abbildung 5.12 die Kompensation in allen drei Richtungen noch einmal dargestellt.

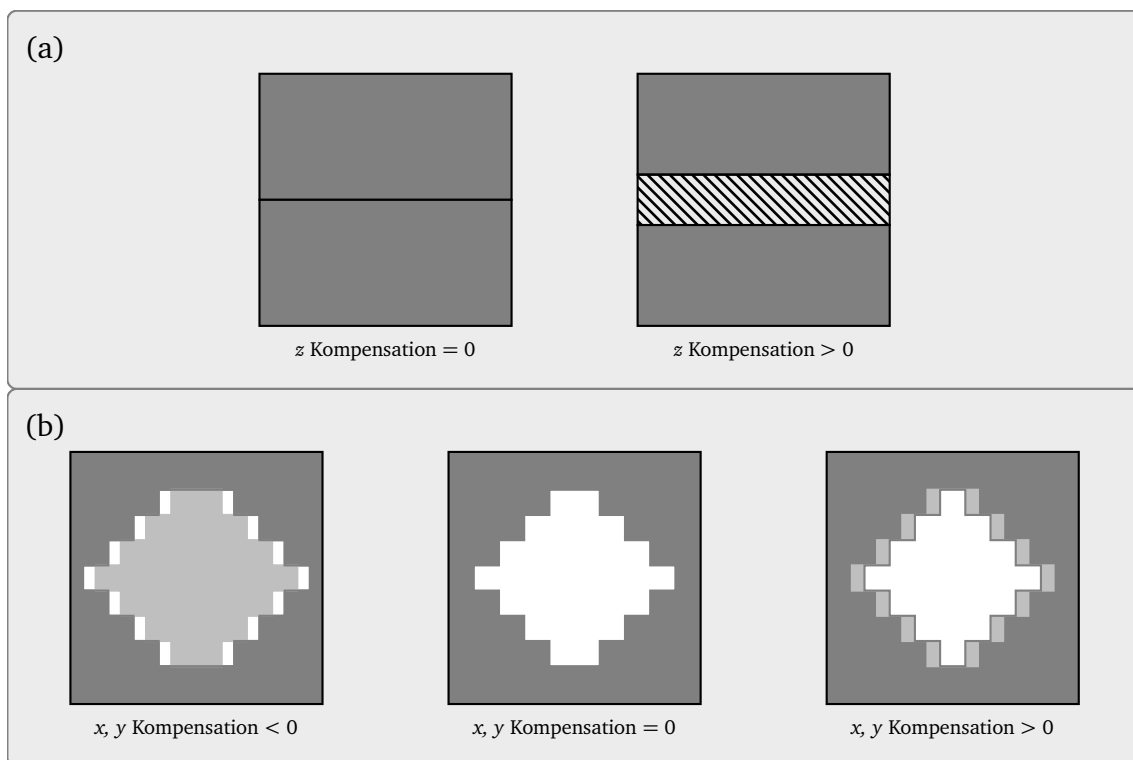


Abbildung 5.12.: Schematische Darstellung der (a)  $z$ -Kompensation, sowie der (b)  $x,y$ -Kompensation und deren Einfluss auf das Druckbild. Die Darstellung ist ein Schnitt in der  $x,z$ -Ebene. Es sind jeweils Darstellungen mit dem Wert 0 für die Kompensation oder mit einem positiven Wert. Für die  $x,y$ -Kompensation ist auch eine Darstellung mit negativem Wert abgebildet. In der unteren Zeile sind jeweils die tatsächlichen Drucke in Weiß dargestellt und in Hellgrau die eigentlich konstruierten Druckstücke. Der dunkelgraue Bereich ist der gedruckte Bereich. Bei negativer  $x,y$ -Kompensation werden Kanäle breiter und bei positiver  $x,y$ -Kompensation schmaler.

Bei der  $x,y$ -Kompensation geht es um die Lage der gedruckten Pixel auf dem Raster der Plattform im Vergleich zum Raster des DLP. Beim 3D Druck können Pixel, bzw. Voxel, entweder gedruckt werden



oder eben nicht. Bei dem verwendeten Drucker haben die Pixel eine Größe von  $27 \times 27 \mu\text{m}^2$ . Im Fall, dass die Größe des konstruierten Bauteils nicht genau einem Vielfachen von  $27 \mu\text{m}$  entspricht, entstehen Pixel, die nur teilweise bedruckt werden müssten. Ein weiterer Fall, in dem Pixel nur teilweise gedruckt werden müssten, ist, wenn die Positionierung der zu druckenden Pixel in der Software nicht genau über dem Raster des DLP ausgerichtet ist. Verglichen mit einem Tintenstrahl- oder Laserdrucker, bei dem diese Pixel grau (statt schwarz oder weiß) gedruckt werden würden, können diese Pixel im 3D Druck wiederum nur gedruckt werden oder nicht. Daher könnte hier auch passieren, dass diese Pixel, wenn sie in verschiedenen Schichten übereinander "grau" gedruckt werden würden, alternierend gedruckt werden. In diesem Fall würde die Schichtstruktur übereinander ungenau und rau werden. Um diesen Zustand zu umgehen, kann die  $x,y$ -Kompensation eingestellt werden. Diese kann, im Gegensatz zur  $z$ -Kompensation, sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Wie in Abbildung 5.12(b) dargestellt, bewirkt ein negativer Wert, dass Pixel, die teilweise gedruckt werden müssten, nicht gedruckt werden. Bei einem positiven Wert für die  $x,y$ -Kompensation werden diese Pixel komplett gedruckt. Übertragen auf gedruckte Mikrokanäle werden Hohlformen breiter, wenn die  $x,y$ -Kompensation negativ gewählt wird, und schmaler, wenn diese positiv ist.

---

### **Beleuchtungsintensität und Beleuchtungszeit**

---

Beleuchtungsintensität und -zeit sind maßgeblich für die Dauer des Druckprozesses und können nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Bei der Verwendung hoher Intensitäten kann die Beleuchtungszeit gering gehalten werden. Wenn die Dauer bei hohen Intensitäten länger gewählt wird, wird das Polymer weiter ausgehärtet, es kann zur Überbelichtung kommen. Im Gegensatz zu den hohen Intensitäten muss die Beleuchtungszeit bei geringen Intensitäten recht lange gewählt werden. Der Grund dafür ist, dass das Polymer dann länger braucht, bis es ausgehärtet ist.

Als Beispiel in der Anwendung können bei hohen Beleuchtungsintensitäten Spannungen im Bauteil induziert werden, die bei dünnen Bauteilen zu einer Krümmung führen können. Wird bei dem Druck des gleichen Bauteils die Beleuchtungsintensität verringert und die Beleuchtungszeit erhöht, können Spannungen im Material reduziert werden. Übertragen auf den transparenten 3D Druck zeigen Bauteile mit weniger Spannung eine höhere Transparenz.

Auch die Einbrennbeleuchtungszeit spielt beim Drucken eine große Rolle. Dabei geht es um die ersten Schichten, die an der Bauplattform anhaften müssen. Für diese ersten Schichten wird in der Regel eine längere Beleuchtungszeit angewandt, um die Haftung dort zu verbessern. Die Einbrennbeleuchtungszeit ist dabei, aus Erfahrungswerten, meist um einen Faktor 4 höher als die Beleuchtungszeit für den Rest des Druckes.

---

### **Heiztemperatur**

---

Um die Viskosität der Resine zu verändern, kann die Heiztemperatur eingestellt werden. Auf diese Temperatur wird das Resin vor Druckbeginn aufgeheizt und über den Druckprozess konstant gehalten. Bei geringerer Resin-Viskosität kann die Bauplattform schneller an die Polymerwanne angenähert werden und die Begradigung der Schichten (mittels Schieber) kann schneller erfolgen.

---

## 5. Methoden und Experimentelle Details

---

---

### Annäherungs- und Entfernungsgeschwindigkeit

---

Die Geschwindigkeit, mit der die Bauplattform im Druckprozess an die Polymerwanne heranfährt und sich wieder davon entfernt, wird hier beschrieben. Dabei wirken verschieden starke Kräfte auf die Bauplattform und die Polymerwanne. Die Kräfte, die beim Annähern wirken, werden vorwiegend durch das flüssige Resin und dessen Viskosität hervorgerufen. Ist die Viskosität gering, lässt sich das Resin einfach und schnell von der Bauplattform verdrängen. Bei höherer Viskosität wird das Resin zunächst gegen die Polymerwanne und dann nach außen gedrängt.

Beim Entfernen der Plattform aus der Polymerwanne ist auch die Viskosität des Resins interessant, da hier das Harz zunächst nachfließen muss, bevor eine neue Schicht gedruckt werden kann. Auch entstehen sehr große Kräfte beim Ablösen des Grünkörpers aus der Wanne, an der dieser während der Beleuchtung zunächst anlebt. Die Ablösung funktioniert vor allem bei Verwendung der Glaspetrischale als Polymerwanne meist besser, wenn die Geschwindigkeit, mit der sich die Bauplattform nach oben bewegt, sehr langsam gewählt wird.

---

### Wartezeit nach Entfernung und Distanz

---

Die Distanz und die Wartezeit nach der Entfernung der Bauplattform aus der Polymerwanne mit dem flüssigen Resin haben einen Einfluss auf die Dauer des Druckprozesses. Bei der Distanz handelt es sich um die Entfernung, auf die die Bauplattform von der Polymerwanne herausgefahren wird. Je größer diese Distanz ist, desto länger benötigt der Drucker, bis sie erreicht ist.

Die Wartezeit nach Entfernung beginnt, sobald die Bauplattform über die eingestellte Distanz von der Polymerwanne entfernt wurde. Sie dauert, bis die Bauplattform wieder an die Polymerwanne angenähert wird. In dieser Zeit kann das flüssige Resin zurück in den Druckbereich der Polymerwanne fließen und auch überschüssiges Resin kann vom Grünkörper abtropfen, sodass sich in Hohlkörpern, wie z.B. Mikrokanälen, weniger überschüssiges Resin befindet, das unter Umständen ungewollt aushärtet. Die Voraussetzung dafür, dass überschüssiges Resin abtropfen kann, ist, dass die Bauplattform mit dem Grünkörper in eine Distanz oberhalb des Resins gebracht wird.

---

### 5.6.3. Experimentalprotokoll – (Halb-) Transparenter Druck

---

Es wurden drei, verschiedene Konfigurationen für den 3D Druck verwendet, die schematisch in Abbildung 5.11 dargestellt sind. Die Konfigurationen wurden für den konventionellen und den (halb-) transparenten Druck verwendet, die Druckparameter entsprechend angepasst.

---

#### Konventionelle Druckerkonfiguration

---

Für die konventionelle Druckerkonfiguration wurden am Drucker keine Modifikationen vorgenommen. Das Asiga PlasCLEAR (Litholabs/Asiga, Heidelberg, Deutschland) Resin wurde in die dafür vorgesehene Polymerwanne gegeben. Die Parameter, die für den Druck optimiert wurden, sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Es hat sich gezeigt, dass die konventionelle Druckerkonfiguration die zeiteffizienteste Methode war. Daher wurden die Kanäle in der konventionellen Druckerkonfiguration gedruckt und anschließend nachbearbeitet (vgl. Kapitel 8.3.1).

---

### **Halbtransparenter Druck**

---

Um halbtransparente Druckstücke zu erzeugen, wurden ausgehend von der konventionellen Druckerkonfiguration die folgenden Veränderungen vorgenommen (vgl. Abbildung 5.11(b)). Die Polymerwanne wurde gegen eine beschichtete Petrischale aus Borsilikatglas (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) ausgetauscht und im Drucker mithilfe von Tesa PowerStrips (tesa SE, Norderstedt, Deutschland) befestigt. Um die Adhäsion zwischen dem belichteten Grünkörper und dem Glas zu verringern, wurde eine Beschichtung mit Sigmacote (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) aufgebracht. Da der Boden der Glaspetrischale nicht flexibel ist, musste auch der Schieber, der dafür sorgt, dass der nach unten gewölbte Teflonboden wieder eingeebnet wird, aus dem Drucker entfernt werden. In den Druckereinstellungen wurde die Dicke der Polymerwanne auf 2,6 mm eingestellt. Die Beleuchtungszeit musste nach dem Austausch der Polymerwanne für flüssiges Resin erhöht werden, da das Glas der verwendeten Petrischale mehr Licht absorbierte als der dünne Teflonboden der ausgetauschten Polymerwanne. In Tabelle 5.3 sind die Parameter, mit denen gedruckt wurde, aufgelistet.

---

### **Transparenter Druck mit beschichtetem Glasobjektträger**

---

Die Modifikationen für halbtransparenten Druck wurden für den transparenten Druck mit beschichtetem Glasobjektträger übernommen; zusätzlich wurde ein beschichteter Glasobjektträger am Druckkopf befestigt. Die Beschichtung führte zu einer besseren Adhäsion zwischen dem Glasobjektträger (Bauplattform) und dem gedruckten Grünkörper.

Die Glasobjektträger mit den Maßen von (75x50x1) mm<sup>3</sup> (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) wurden mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (TMSPMA) beschichtet. Hierfür wurden die Glasobjektträger zunächst für 5 min in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt. Im Anschluss wurden die Glasobjektträger für 1 min bei 55 W in einer O<sub>2</sub>-Plasmakammer ("Femto Niederdruck Plasma System", Diener electronic GmbH + Co. KG, Ebhausen, Deutschland) gereinigt. Die gereinigten Glasobjektträger und ein mit TMSPMA beträufeltes Papiertuch wurden dann unter Vakuum in einem Glasexsikkator (Schott AG, Mainz, Deutschland) für 9–12 h, bzw. über Nacht, in einem Ofen ("Stericell" Ofen, MMM Medcenter Einrichtungen GmbH, Planegg, Deutschland) bei 70 °C getrocknet, um das TMSPMA über eine Gasabscheidung auf die Glasobjektträger zu übertragen.

Um die Glasobjektträger an der Bauplattform zu befestigen, wurden zunächst Stege mit einer Breite von 4 mm und einer Höhe von 0,6 mm auf die Bauplattform aufgedruckt. Für diesen Druck wurde der Drucker in seiner konventionellen Konfiguration verwendet. Auf die Stege wurden dann einige Tropfen des Resins gegeben, der Glasobjektträger aufgelegt und mithilfe der Nachbelichtungskammer für 120 s ausgehärtet. Im Anschluss wurde die Bauplattform mit dem Glasobjektträger auf den Drucker gestellt und dort noch einmal für 60 s bestrahlt. Für den transparenten 3D Druck wurden in den Druckereinstellungen die Dicke der Polymerwanne von 120 µm auf 4 mm geändert. Die Parameter, die für den Druck verwendet wurden, sind in Tabelle 5.3 gelistet.

---

### Druckerkonfiguration für transparenten Druck – Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte

---

Die Weiterentwicklung des transparenten 3D Drucks umfasste die Entwicklung einer neuen Bauplattform, die die vorbereitenden Arbeiten an den Glasobjektträgern überflüssig machte. Deshalb wurde der Leichtmetallblock, der an der Kunststoffaufhängung der Bauplattform befestigt war, entfernt und durch eine gehärtete Stahlplatte ersetzt.

Um die gewünschte Transparenz der Bauteile zu erreichen, wurde im unteren Teil des Druckers weiterhin eine beschichtete Glaspetrischale als Polymerwanne verwendet. Die Dicke der Polymerwanne wurde auf 2,4 mm eingestellt. Die Druckparameter sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

---

### Nachbearbeitung der gedruckten Bauteile

---

Um die gedruckten Bauteile nachzubearbeiten, wurden sie in einem Ultraschallbad in 2-Propanol gereinigt und überschüssiges Resin entfernt. Geschlossen gedruckte Kanäle wurden außerdem mit einer mit 2-Propanol gefüllten Spritze gespült. Nach der Reinigung wurden die Bauteile für mehrere Stunden in Wasser oder 2-Propanol gelagert. Dadurch konnten weitere Resinrückstände abgespült werden. Zum Abschluss wurden die Grünkörper beleuchtet und ausgehärtet. Dieser Prozess wurde in der Asiga Flash Kammer (Litholabs/Asiga, Heidelberg, Deutschland) vorgenommen. Dort wurden die Bauteile beleuchtet und ausgehärtet.

### Parameter für verschiedene Druckerkonfigurationen

Die Druckerparameter sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Die Parameter sind spaltenweise aufgelistet in der Reihenfolge, wie die Methoden oben beschrieben sind.

Tabelle 5.3.: Auflistung der Druckerparameter für verschiedene Druckerkonfigurationen. In der ersten Spalte sind die Parameterbezeichnungen dargestellt, in den weiteren Spalten sind die Werte für die jeweiligen Parameter gelistet. Die zweite Spalte beinhaltet den konventionellen Druck (ARL Alexander Erb), die dritte Spalte den halbtransparenten Druck (Bachelorthesis Maxim Parnicki), die vierte Spalte den transparenten Druck mit beschichteten Glasobjektträgern (Masterthesis Anna Fritschen) und die letzte Spalte den transparenten Druck mit der neuen Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte (ARL Angela Metzger). Für die Parameter in den leeren Feldern (-) wurden die voreingestellten Werte (Software) verwendet.

| Parameter                                       | Konventioneller Druck [86] | Halbtransparenter Druck [93] | Transparenter Druck (Glas) [85] | Transparenter Druck (Stahl) [87] |
|---|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Beleuchtungsintensität (mW/cm <sup>2</sup> )    | 20,00                      | 25,00                        | 52,3                            | 23,294                           |
| Schichtdicke (μm)                               | 12,50                      | 20,00                        | 20, 40, 80                      | 34,00                            |
| Beleuchtungszeit (s)                            | -                          | 10,00                        | 3-5                             | 4,413                            |
| Einbrennbeleuchtungszeit (s)                    | -                          | 100,00                       | 10,00                           | 89,263                           |
| Anzahl Einbrennschichten                        | 1                          | 1                            | 1                               | 1                                |
| Heiztemperatur (° C)                            | 37,50                      | 40,00                        | 40,00                           | -                                |
| Annäherungsgeschwindigkeit (mm/s)               | 3,29                       | 0,153                        | 0,153                           | 0,153                            |
| Entfernungsgeschwindigkeit (mm/s)               | 3,29                       | 0,153                        | 0,153                           | 0,165                            |
| Wartezeit nach Entfernung (s)                   | -                          | 5,00                         | 5,00                            | 4,025                            |
| Einbrennschichten Wartezeit nach Entfernung (s) | 5,00                       | -                            | -                               | -                                |
| Wartezeit nach Annäherung (s)                   | -                          | 5,00                         | 5,00                            | -                                |
| Wartezeit nach Beleuchtung (s)                  | -                          | -                            | -                               | 0,00                             |
| Entfernung (mm)                                 | 3,50                       | 6,00                         | 6,00                            | -                                |



---

---

## 6. Experimentelle Ergebnisse

---

### 6.1. Ergebnisse der Statistischen Versuchsplanung

---

Die 3D gedruckten Bauteile wurden – für die Anwendung in der Mikroskopie – auf ihre Transparenz hin untersucht.

---

#### 6.1.1. Konventionelle Druckerkonfiguration – Qualitätsmerkmal Transparenz

---

Die ersten Untersuchungen mittels statistischer Versuchsauswertung wurden von Alexander Erb im Rahmen eines ARL vorgenommen. [86] Der Drucker wurde in seiner konventionellen Druckerkonfiguration verwendet und die Parameter, angegeben in Tabelle 6.1, variiert.

Im Rahmen dieser statistischen Versuchsauswertung wurden acht Bauteile (Druckparameter im Anhang, Tabelle A.1) gedruckt, die dann mittels UV Vis Spektroskopie auf ihre Transparenz hin untersucht wurden. Das Ergebnis der Studie ist, dass die Transparenz der Proben zunimmt, je länger der Druckprozess dauert, was vor allem von der geringen Schichtdicke kommt. Im Folgenden werden die Einflüsse der Druckparameter erklärt.

Die verschiedenen Einflüsse der Druckparameter auf das Druckbild sind im Pareto Diagramm in Abbildung 6.1 aufgetragen und die Effekte nochmals in der folgenden Formel aufgezeigt:

$$T = -0.00028 \cdot A - 0.0084875 \cdot B + 0.00175 \cdot C + 0.0016275 \cdot D + 0.000325 \cdot E - 0.0000675 \cdot F + 0.0006575 \cdot G + 0.023725 \quad (6.1)$$

Dabei sind die Effekte benannt wie in Tabelle 6.1. Den größten Einfluss auf die Transparenz hat hier die Schichtdicke; da ihr Einfluss ein negatives Vorzeichen hat, ist die Transparenz höher je geringer die

Tabelle 6.1.: Auflistung der Parameter und Bereiche, die in der SVP zu Druckerparametern untersucht wurden. Der Drucker wurde in seiner konventionellen Konfiguration verwendet und das betrachtete Qualitätsmerkmal war die Transparenz. In der letzten Spalte ist bereits der Idealwert angegeben – das Ergebnis der Parameterstudie.

| Parameter  | Bereich       | Idealer Wert |
|--|---------------|--------------|
| A: Beleuchtungsintensität (mW/cm <sup>2</sup> )  | 15,00 – 25,00 | 20,00        |
| B: Schichtdicke (µm)                             | 5,00 – 20,00  | 12,50        |
| C: Heiztemperatur (°C)                           | 35,00 – 40,00 | 37,50        |
| D: Annäherungsgeschwindigkeit (mm/s)             | 2,50 – 4,075  | 3,29         |
| E: Entfernungsgeschwindigkeit (mm/s)             | 2,50 – 4,075  | 3,29         |
| F: Wartezeit Einbrennschicht nach Entfernung (s) | 2,00 – 8,00   | 5,00         |
| G: Entfernung nach jeder Schicht (mm)            | 2,00 – 5,00   | 3,50         |

---

## 6. Experimentelle Ergebnisse

---

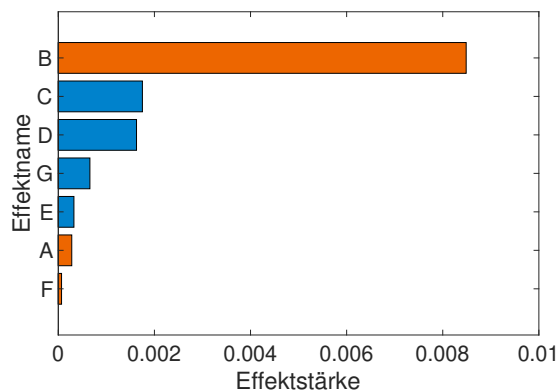


Abbildung 6.1.: Ergebnis der SVP mit dem Qualitätsmerkmal maximaler Transparenz. Die Bauteile wurden mit einer konventionellen Druckerkonfiguration gedruckt. In Orange sind die negativen Effekte dargestellt, in Blau die positiven. Beschriftung der Effekte wie in Tabelle 6.1. [86]

Schichtdicke ist. Den nächstgrößeren Einfluss haben die Heiztemperatur und die Wartezeit Einbrennschicht nach Entfernung. Beide Faktoren haben hier positive Einflüsse, das heißt, die Transparenz wird bei höherer Temperatur und längerer Wartezeit verbessert. Die Entfernung nach jeder Schicht und die Entfernungsgeschwindigkeit haben einen positiven, aber geringen Einfluss auf die Transparenz. Die Bauteile dieser Studie wurden alle gleich nachbehandelt, sodass lediglich der Einfluss der Druckparameter betrachtet wurde. Nachdem die Bauteile von Hand mit 2-Propanol abgespült wurde, wurden sie für 5 min im Ultraschallbad in 2-Propanol gespült und am Ende für 60 min in der Belichtungskammer nachbelichtet und ausgehärtet. Die Nachbearbeitung der Proben und deren Einfluss auf die Transparenz wurde in einer weiteren SVP untersucht.

---

### 6.1.2. Bauteil-Nachbearbeitung – Konventionelle Druckerkonfiguration – Qualitätsmerkmal Transparenz

---

Auch die Nachbearbeitung der Bauteile hat einen Einfluss auf deren Transparenz. Aus diesem Grund wurden die Parameter in Tabelle 6.2 im Rahmen des ARL von Alexander Erb untersucht. [86] Wie in der vorherigen Studie sind auch hier in der Tabelle die idealen Werte aufgetragen. Um in dieser Studie nur den Einfluss der Nachbearbeitung zu betrachten, wurden die Bauteile alle mit den optimierten Druckparametern (aus der vorherigen Studie) gedruckt. Die Parameterstudie wurde als vollfaktorielle Studie vorgenommen und umfasste insgesamt 14 Proben, deren Parameter in der Tabelle im Anhang (Tabelle A.2) dargestellt sind.

Alle Bauteile in dieser Versuchsreihe wurden mithilfe der UV Vis Spektroskopie auf ihre Transparenz untersucht. Aufgrund der Ergebnisse dieser SVP wurde die Nachbehandlung wie folgt optimiert: Kombination von 32,50 min im Ultraschallbad mit Über-Nacht Auslagerung in 2-Propanol und einer Nachbelichtung in UV-Licht für 270,00 min (entspricht 4,50 h).

Ein weiterer Schritt der Nachbearbeitung, der jedoch außerhalb SVP betrachtet wurde, ist die Beschichtung der Bauteile. Dafür wurden Bauteile, die mit idealen Parametern gedruckt und nachbearbeitet wurden, verwendet. Für die Behandlung der Oberfläche wurde eine Beschichtung mit transparentem Nagel-



Tabelle 6.2.: Auflistung der Parameter und Bereiche, die in der SVP zur Nachbearbeitung der Bauteile untersucht wurden. Der Drucker wurde in seiner konventionellen Konfiguration verwendet und das betrachtete Qualitätsmerkmal war die Transparenz. In der letzten Spalte ist bereits der Idealwert angegeben – das Ergebnis der Parameterstudie.

| Parameter                       | Bereich                  | Idealer Wert |
|---------------------------------|--------------------------|--------------|
| Zeit im Ultraschallbad (min)    | 5,00 – 60,00             | 32,50        |
| Nachbelichtungszeit (min)       | 60,00 – 480,00           | 270,00       |
| Auslagerungsmedium (über Nacht) | Wasser, 2-Propanol, Luft | 2-Propanol   |

lack als beste Option gefunden. Außerdem wurde eine Beschichtung mit dem Resin und Sekundenkleber ausprobiert, sowie abrasive Versuche mit Zahnpasta und Sandpapier. Die Beschichtung mit Nagellack hat gegenüber den anderen Methoden den großen Vorteil, dass die Beschichtung nicht nur auf der äußeren Oberfläche aufgetragen werden kann, sondern auch auf der Innenseite des Kanals. Dadurch können die äußeren und die inneren Oberflächenrauheiten verringert werden. Ein Nachteil ist, dass der Brechungsindex des Nagellacks sich von dem des gedruckten Bauteils unterscheiden kann. Dies würde für die Verwendung des Resins sprechen, was jedoch mit UV-Licht ausgehärtet werden muss. Außerdem konnte mit dem Resin keine Beschichtung im Kanal erstellt werden, da die Aushärtung im Kanal nicht gewährleistet werden konnte. Da der Nagellack dagegen an Luft aushärtet, wurde diese Variante gewählt. Die beiden abrasiven Methoden wurden nicht verwendet, da keine gleichmäßige Oberflächenrauheit erreicht werden konnte und die Kanalinnenseite nicht erreichbar war.

### 6.1.3. Druckerkonfiguration für transparenten Druck – Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte – Qualitätsmerkmal Transparenz

Auch für die Druckerkonfiguration für transparenten Druck mit einer Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte wurde eine SVP vorgenommen, um die Parameter für möglichst transparenten Druck zu finden. Diese Versuche wurden im Rahmen des ARL von Angela Metzger durchgeführt und ausgewertet. [87] Die Druckparameter für die Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte waren noch nicht vorhanden, sodass – ausgehend von den Druckparametern der konventionellen Bauplattform für transparenten Druck – Parameter für die Studie gewählt wurden. Die betrachteten Parameter, deren untersuchter Bereich und die idealen Werte sind in Tabelle 6.3 aufgeführt; die genauen Druckparameter für die verschiedenen Bauteile sind im Anhang in Tabelle A.3 aufgelistet.

Im Falle dieser SVP mit dem Qualitätsmerkmal Transparenz ergaben sich teilweise Druckparameter, die außerhalb der untersuchten Bereiche lagen. Dies ist jedoch genau der Vorteil der SVP, dass für die Auswertung eine Gleichung ausgegeben wird, die in einem multidimensionalen Raum die ideale Position der Parameter findet. Die durchgeführten Versuche zeigen (vgl. Abbildung 6.2 und Gleichung 6.2), dass die Wartezeiten zwischen den Druckschritten den größten Einfluss auf die Transparenz haben.

$$\begin{aligned}
 T = & 0,773 \cdot A - 0,068 \cdot B - 0,2113 \cdot C - 0,123 \cdot D \\
 & - 0,335 \cdot E - 2,645 \cdot F + 3,025 \cdot G - 3,051 \cdot H \\
 & - 0,343 \cdot AB + 2,593 \cdot AC - 0,218 \cdot AD + 2,715 \cdot AE \\
 & - 0,371 \cdot AF + 2,138
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

## 6. Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 6.3.: Auflistung der Parameter der SVP für Druckerparameter in transparenter Druckerkonfiguration (Stahl). Der Drucker wurde in der transparenten Druckerkonfiguration (Stahl) verwendet und das betrachtete Qualitätsmerkmal war die Transparenz. In der letzten Spalte ist bereits der berechnete Idealwert angegeben – das Ergebnis der Parameterstudie.

| Parameter                                       | Bereich        | Idealer Wert |
|---|----------------|--------------|
| A: Beleuchtungsintensität (mW/cm <sup>2</sup> ) | 10,00 – 25,00  | 23,294       |
| B: Schichtdicke (µm)                            | 20,00 – 50,00  | 34,00        |
| C: Beleuchtungszeit (s)                         | 10,00 – 20,00  | 4,413        |
| D: Einbrennbeleuchtungszeit (s)                 | 50,00 – 140,00 | 89,263       |
| E: Entfernungsgeschwindigkeit (mm/s)            | 0,153 – 0,50   | 0,165        |
| F: Annäherungsgeschwindigkeit (mm/s)            | 0,153 – 0,50   | 0,153        |
| G: Wartezeit nach Entfernung (s)                | 0,00 – 2,00    | 4,025        |
| H: Wartezeit nach Belichtung (s)                | 0,00 – 2,00    | 0,00         |

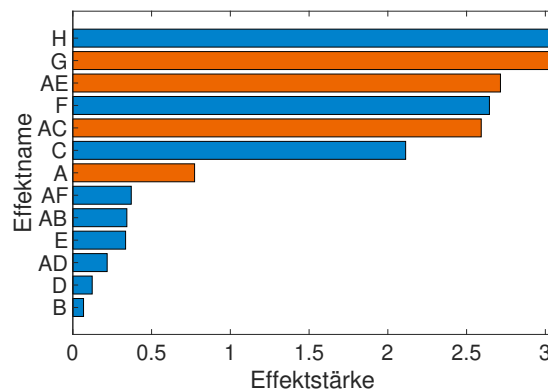


Abbildung 6.2.: Pareto Diagramm für die verschiedenen Effekte beim 3D Druck mit Druckerkonfiguration für transparenten Druck mit Stahl-Bauplattform. In Orange sind die negativen Effekte dargestellt, in Blau die positiven. Beschriftung der Effekte wie in Tabelle 6.3. [87]

Dabei ist die Wartezeit nach der Belichtung mit einem negativen und die Wartezeit nach Entfernung mit einem positiven Vorzeichen belegt. Das heißt, die Wartezeit nach der Belichtung sollte möglichst gering sein und die Wartezeit nach Entfernung länger, was auch mit 4,025 s außerhalb des betrachteten Bereiches liegt. Den nächstgrößeren Einfluss zeigt dann die Kombination aus Beleuchtungsintensität und Entfernungsgeschwindigkeit, gefolgt von der Annäherungsgeschwindigkeit und der Kombination aus Beleuchtungsintensität und Beleuchtungszeit. Beide Kombinationen haben positive Vorzeichen, wohingegen die Annäherungsgeschwindigkeit und die Beleuchtungszeit als einzelne Faktoren negative Vorzeichen haben. Zuletzt hat die Beleuchtungsintensität noch einen relevanten, positiven Einfluss auf die Transparenz, dann werden die Einflüsse sehr gering.

Auch beim Druck transparenter Bauteile ergeben sich Schwierigkeiten; beispielsweise bei der Beschichtung der Glaspetrishale, die als Polymerwanne verwendet wurde. Die Sigmacote-Beschichtung, die für eine geringere Adhäsion zwischen der Glaspetrishale und dem Bauteil verantwortlich ist, ist nicht dauerhaft verwendbar. Sie trägt sich mit der Zeit und mit den gedruckten Schichten immer weiter ab. Das verhindert, dass sich das Bauteil aus der Glaspetrishale lösen kann, was dann darin resultiert, dass das

Bauteil darin hängen bleibt und nicht mehr weiter gedruckt werden kann. Dieses Ergebnis wurde bereits im Rahmen der Masterthesis von Anna Fritschen gewonnen. [85] Dieses Ergebnis bedeutet auch, dass der gleiche Druck mit denselben Parametern mit derselben Glaspetrishale nicht immer funktioniert, da sich die Beschichtung verändert. Das muss immer beachtet und in die Auswertungen mit eingebracht werden.

Von den geplanten 16 Bauteilen, die für die Versuchsauswertung vorgesehen waren, konnten nur 14 Stück gedruckt werden. In zwei Fällen blieb das Bauteil nach verschiedenen Anzahlen gedruckter Schichten in der Glaspetrishale hängen und wurde daher nicht mehr weiter gedruckt. Dabei spielt sicherlich die Sigmacote Beschichtung der Glaspetrishale eine Rolle, doch auch die Kombination der anderen Druckparameter spielt mit hinein. Hier sind als wichtigste Parameter-Kombination die Einbrennbeleuchtungszeit, die Beleuchtungszeit, die Schichtdicke und die Beleuchtungsintensität zu nennen. Bei den Bauteilen, die nicht vollständig gedruckt werden konnten, waren Beleuchtungsintensität und Einbrennbeleuchtungszeit immer gering. Bei zusätzlich geringer Schichtdicke und geringer Beleuchtungszeit konnten die Bauteile nicht gedruckt werden. Im Fall geringer Intensität und Einbrennbeleuchtungszeit mit hoher Schichtdicke und Beleuchtungszeit konnte das Bauteil etwa zur Hälfte gedruckt werden, bevor der Druckprozess beendet werden musste.

Wird die Kraft bei der Ablösung des Bauteils aus der Glaspetrishale immer höher und die Verbindung des Bauteils mit der Bauplattform schwächer, löst sich das Bauteil irgendwann von der Bauplattform und bleibt in der Glaspetrishale kleben. Je nachdem, wie sich die Sigmacote Beschichtung in der Glaspetrishale verhält in Kombination mit den Druckparametern, passiert dies eher früher oder später im Druckprozess.

---

## 6.2. Laserrastermikroskopische Untersuchung der Bauteile

---

Da die Oberflächenrauheit die Transmission beeinflusst, wurde im Rahmen der statistischen Versuchsauswertung mithilfe der KLRM die Oberflächenrauheit bestimmt. Diese Bestimmung erfolgte immer als Mittelung über den gesamten vermessenen Bereich.

---

### 6.2.1. Konventionelle Druckerkonfiguration – Qualitätsmerkmal Oberflächenrauheit

---

Für die statistische Versuchsauswertung mit dem Ziel hoher Transparenz, die mit einer konventionellen Druckerkonfiguration erreicht werden sollte, wurden insgesamt acht Bauteile mit verschiedenen Druckparametern gedruckt. Die Oberflächenrauheiten der Bauteile sind in Tabelle 6.4 dargestellt.

Dabei reicht  $R_q$  von etwa  $5\ \mu\text{m}$  bis etwa  $16,5\ \mu\text{m}$ . Die Parameterkombination aus geringer Beleuchtungsintensität und hoher Schichtdicke wirkt sich dabei negativ auf die Oberflächenrauheit aus. Wurden die Parameter beide hoch oder beide niedrig gewählt oder eine hohe Beleuchtungsintensität mit geringer Schichtdicke, konnten die geringsten Oberflächenrauheiten bestimmt werden.

---

## 6. Experimentelle Ergebnisse

---

Tabelle 6.4.: Auflistung der Oberflächenrauheiten der Bauteile. Die Bauteile wurden im Rahmen der statistischen Versuchsauswertung mit dem Qualitätsmerkmal maximaler Transparenz mit einer konventionellen Druckerkonfiguration gedruckt.

| Bauteil | Oberflächenrauheit $R_q$ ( $\mu\text{m}$ ) |
|---------|--|
| SVP1-1  | 5,34                                       |
| SVP1-2  | 7,26                                       |
| SVP1-3  | 11,96                                      |
| SVP1-4  | 8,63                                       |
| SVP1-5  | 13,98                                      |
| SVP1-6  | 10,35                                      |
| SVP1-7  | 16,24                                      |
| SVP1-8  | 7,74                                       |

---

### 6.2.2. Druckerkonfiguration für transparenten Druck – Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte – Qualitätsmerkmal Oberflächenrauheit

---

Für die SVP mit der Druckerkonfiguration für transparenten Druck, bei der die neue Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte zum Einsatz kam, wurden insgesamt 16 Bauteile gedruckt. Da die Drucke von zwei Bauteilen immer wieder vorzeitig abgebrochen werden mussten, konnten am Ende nur 14 Bauteile charakterisiert werden.

Die Darstellung der Ergebnisse der KLRM erfolgt hier über Höhenbilder (vgl. Abbildung 6.3). Da die Kanäle stehend gedruckt wurden und die KLRM Messungen orthogonal dazu vorgenommen wurden, sind die einzelnen Schichten in den Höhenbildern gut zu erkennen. Es sind jedoch nicht nur die einzelnen Schichten und Schichtdicken zu erkennen, sondern auch Effekte, die beim Druckprozess auftreten und so das Druckbild verändern. Die Bauteile SVP1-2, SVP1-4, SVP1-6, SVP1-7, SVP1-9, SVP1-13, SVP1-14, und SVP1-16 (vgl. Abbildungen 6.3 (b,c,e,f,h,k,l,n)) wurden mit der größeren Schichtdicke von  $50\mu\text{m}$  gedruckt. Die Schichten dort sind gut voneinander zu unterscheiden. Bei einer Schichtdicke von  $20\mu\text{m}$  verlaufen die Schichten teilweise ineinander und sind weniger gut voneinander zu unterscheiden (vgl. Bauteile SVP1-1, SVP1-5, SVP1-8, SVP1-10, SVP1-12, SVP1-15 in Abbildungen 6.3 (a,d,g,i,j,m)). In den Höhenbildern ist auch eine Struktur zu erkennen, die an einen Regenwurm erinnert: die Schichten sind nicht alle eben, sondern eher nach außen gewölbt. Während die meisten Höhenbilder weitestgehend regelmäßig aussehen, stechen die der Bauteile SVP1-5 und SVP1-15 (vgl. Abbildung 6.3 (d,m)) heraus. Hier ist im Vergleich mit den anderen keine regelmäßige Struktur zu erkennen, zusätzlich sind hier stark ausgebildete Täler/Löcher zu sehen. Die Kombination dieser Parameter ist dementsprechend nicht ideal für gleichmäßige und möglichst glatte Oberflächen. Beide Bauteile wurden mit hoher Beleuchtungsintensität und (Einbrenn-) Beleuchtungszeit sowie geringer Schichtdicke gedruckt. Die einzigen unterschiedlichen Druckparameter waren hier die Wartezeiten nach Belichtung und Entfernung, die bei Bauteil SVP1-5 (Abbildung 6.3 (d)) hoch waren und bei Bauteil SVP1-15 (Abbildung 6.3 (m)) gering. Dementsprechend scheint die Wartezeit gerade bei der restlichen Parameter Kombination eine Rolle zu spielen, da Bauteil SVP1-15 (Abbildung 6.3 (m)) noch zusätzliche Risse entlang der Schichten aufweist, die in Abbildung 6.3 (d) bei Bauteil SVP1-5 nicht zu erkennen sind. Die unregelmäßige Struktur des Bauteils kann durch Überbelichtung des Resins entstehen. Dabei wird aufgrund hoher Beleuchtungsintensität, Beleuchtungszeit und geringer Schichtdicke mehr Resin ausgehärtet als vorgesehen, was dann an den Oberflächen, also an der Bauteil- und der Kanaloberfläche, hängen bleibt und diese somit (aus Druckrichtung von

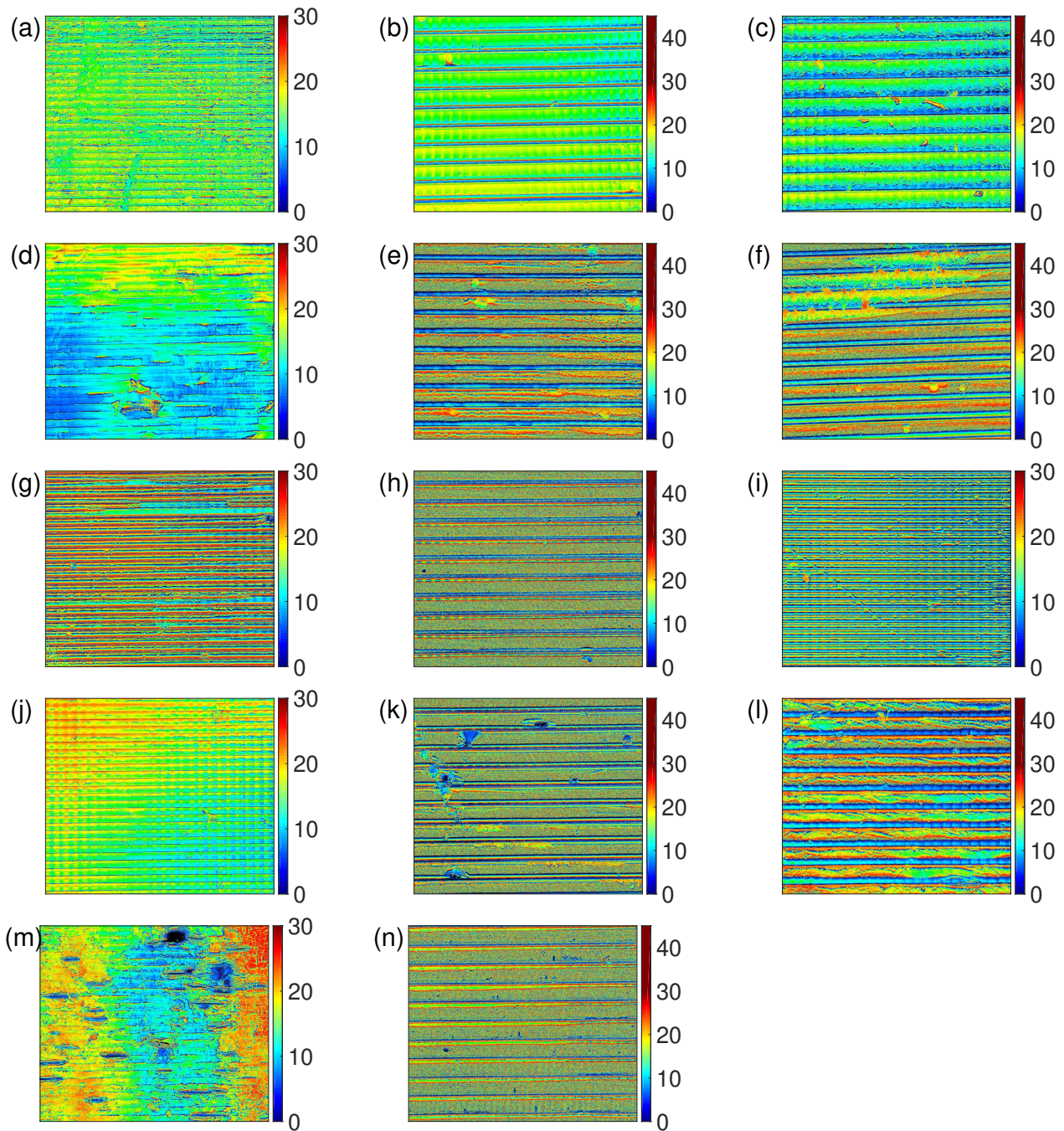


Abbildung 6.3.: Höhenbilder der Messungen der KLRM. Höhenbilder gehören zu den Bauteilen (a) SVP3-1, (b) SVP3-2, (c) SVP3-4, (d) SVP3-5, (e) SVP3-6, (f) SVP3-7, (g) SVP3-8, (h) SVP3-9, (i) SVP3-10, (j) SVP3-12, (k) SVP3-13, (l) SVP3-14, (m) SVP3-15, (n) SVP3-16. Die genauen Druckparameter der einzelnen Bauteile sind in Tabelle A.3 im Anhang zu finden. Die Bauteile wurden in transparenter Druckerkonfiguration (Stahl) hergestellt. Die Größe aller dargestellten Höhenbilder beträgt  $0,53 \times 0,71 \text{ mm}^2$ .

---

## 6. Experimentelle Ergebnisse

---

oben) breiter macht als vorgesehen. Da offensichtlich jedoch diese Überbelichtung nicht bei allen Schichten identisch erfolgt, wird die Bauteiloberfläche unregelmäßig.

Die anderen Bauteile, die mit geringer Schichtdicke gedruckt wurden, zeigen weitestgehend gleichmäßige Oberflächen. Die Bauteile SVP1-1 und SVP1-10 (vgl. Abbildungen 6.3 (a,i)) unterscheiden sich nur in der Annäherungsgeschwindigkeit und der Wartezeit nach Beleuchtung. Die Annäherungsgeschwindigkeit bei Bauteil SVP1-1 (Abbildung 6.3 (a)) wurde gering gewählt und die Wartezeit nach Beleuchtung hoch, für Bauteil SVP1-10 (Abbildung 6.3 (i)) gegensätzlich. Beleuchtungsintensität und Entfernungsgeschwindigkeit waren gering, die (Einbrenn-) Beleuchtungszeit und die Wartezeit nach Entfernung dagegen hoch. Der größte Unterschied der beiden Bauteile im Höhenbild ist, dass die Schichten in Abbildung 6.3 (a) schwieriger auseinander zu halten sind als in Abbildung 6.3 (i). Es scheint als würde von den oberen Druckschichten noch überschüssiges Resin außen an den nächsten Druckschichten herunterlaufen. Dies scheint durch eine höhere Annäherungsgeschwindigkeit und kürzere Wartezeit nach Beleuchtung kompensiert zu werden.

Die Bauteile SVP1-8 und SVP1-12 (vgl. Abbildungen 6.3 (g,j)) unterscheiden sich nur in der Wartezeit nach der Belichtung. Diese ist bei Bauteil SVP1-8 (Abbildung 6.3 (g)) hoch und bei Bauteil SVP1-12 (Abbildung 6.3 (j)) gering gewählt. Die Beleuchtungsintensität und Entfernungsgeschwindigkeit sind hoch gewählt, alle anderen Parameter gering. Der Unterschied dieser beiden Bauteile ist, dass in Bauteil SVP1-8 wieder Risse zwischen den Schichten auftauchen und in Bauteil SVP1-12 wie bei SVP1-1 überschüssiges Resin an den nächsten Schichten herunterzulaufen scheint. Überschüssiges, herunterlaufendes Resin tritt dementsprechend vor allem bei langer Wartezeit nach Entfernung auf, Risse dagegen vorwiegend bei hoher Intensität und geringer Wartezeit nach Beleuchtung.

Auch die Bauteile, die mit hoher Schichtdicke gedruckt wurden, können untereinander verglichen werden. Wie bei den Bauteilen geringer Schichtdicke sind hier die beiden Phänomene zu erkennen, dass sich Risse zwischen den Schichten bilden und dass überschüssiges Resin über die nächsten Schichten herunterläuft. Was zusätzlich in den Höhenbildern der Bauteile großer Schichtdicke zu erkennen ist, sind die Druckerpixel. Diese sind innerhalb der Schichten wiederum als geringe Höhenunterschiede zu erkennen, also wieder vergleichbar mit der Struktur eines Regenwurms orthogonal zu der Schichtstruktur. Das Bauteil SVP1-2 (Abbildung 6.3 (b)) weist vor allem diese Pixelstruktur auf, ansonsten ist die Oberflächenstruktur sehr gleichmäßig. Das Bauteil SVP1-7 (Abbildung 6.3 (f)) konnte nie ganz gedruckt werden, da sich das Bauteil zu einem undefinierten Zeitpunkt von der Bauplattform löste und in der Glaspetrischale haften blieb. Dieses Verhalten lässt sich mit der Parameterkombination aus geringer Beleuchtungsintensität, hoher Schichtdicke und Beleuchtungszeit, sowie geringer Einbrennbeleuchtungszeit erklären. Die einzelnen Schichten waren dann stärker untereinander verbunden als die erste Schicht mit der Bauplattform verbunden war, sodass sich diese Verbindung mit steigender Anzahl Schichten löste. Im Gegensatz dazu stehen die Bauteile SVP1-6, SVP1-13 und SVP1-16 (vgl. Abbildungen 6.3 (e,k,n)), die (leichte) Risse zwischen den Schichten aufweisen. Bei diesen Drucken waren die Parameter immer mit geringer Beleuchtungsintensität, (Einbrenn-) Beleuchtungszeit und hoher Annäherungsgeschwindigkeit gewählt. Die Entfernungsgeschwindigkeit sowie die Wartezeiten nach Beleuchtung und Entfernung unterschieden sich zwischen den Drucken. Am geringsten sind die Risse ausgeprägt bei dem Bauteil mit hoher Entfernungsgeschwindigkeit und geringen Wartezeiten (SVP1-16, Abbildung 6.3 (n)). Je länger die Wartezeiten gewählt wurden, desto stärker sind Risse zu erkennen. Deshalb sind bei Bauteil SVP1-6 (Abbildung 6.3 (e)) die Wartezeit nach Entfernung gering und nach Beleuchtung hoch gewählt, bei Bauteil SVP1-13 (Abbildung 6.3 (k)) sind beide Wartezeiten hoch gewählt und die Risse daher stärker ausgebildet.

Die beiden Bauteile SVP1-4 und SVP1-14, die das Phänomen herunterlaufenden überschüssigen Resins aufweisen (vgl. Abbildung 6.3 (c,l)) wurden beide bei hoher Beleuchtungsintensität, -zeit und Entfer-

nungsgeschwindigkeit, sowie geringer Wartezeit nach Entfernung gedruckt. Die Einbrennbeleuchtungszeit und Wartezeit nach Beleuchtung waren bei Bauteil SVP1-4 (Abbildung 6.3 (c)) gering, die Annäherungsgeschwindigkeit hoch gewählt; für Bauteil SVP1-14 (Abbildung 6.3 (l)) wurden die entsprechend gegensätzlichen Werte gewählt. Das Phänomen des zusätzlichen überschüssigen Resins scheint hier auf die hohe Beleuchtungsintensität zurückzuführen sein.

Aus den KLRM Messungen ist zu erkennen, dass die Oberflächenrauheit bei 20  $\mu\text{m}$  dicken Schichten allgemein etwas geringer (Bereich 3,57–7,84  $\mu\text{m}$ ) ist als bei Schichtdicken von 50  $\mu\text{m}$  (Bereich 4,64–9,20  $\mu\text{m}$ ). Aus diesen Ergebnissen und den Berechnungen entsprechend der SVP ergeben sich die idealen Druckparameter.

Aufgrund der SVP wurde ein Bauteil mit den dadurch berechneten optimalen Parametern gedruckt. Die Ergebnisse der KLRM Messungen des optimierten Bauteils sind in Abbildung 6.4 (a) dargestellt. Die Oberflächenrauheit dieses Bauteils ist mit 14,37  $\mu\text{m}$  vergleichsweise sehr hoch, doch nach der Beschichtung mit Nagellack konnte die Rauheit auf 0,61  $\mu\text{m}$  verringert werden. Die Oberflächenrauheit des optimalen

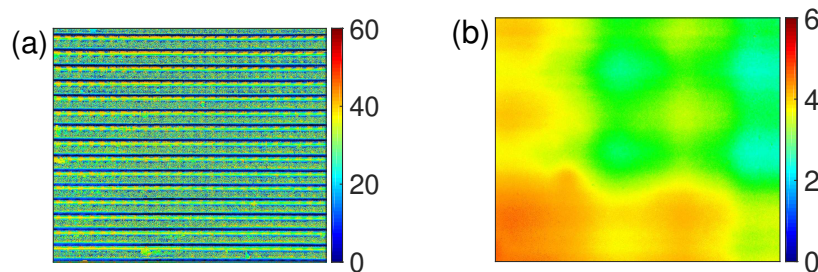


Abbildung 6.4.: Höhenbilder der Messungen der KLRM Messungen an einem Bauteil, das mit optimierten Parametern gedruckt wurde. Das Bauteil wurde (a) ohne Oberflächenbehandlung und (b) mit einer Nagellack-Beschichtung vermessen. Die Größe beider Höhenbilder beträgt 0,53x0,71  $\text{mm}^2$ .

Bauteils ist höher als die der Bauteile der Parametersuche, doch wurde auch die Druckzeit mit in Betracht gezogen. Diese konnte durch die optimierten Parameter verkürzt werden, was den Prozess wirtschaftlicher macht. Die Oberfläche, die im Höhenbild dargestellt ist, zeigt eine sehr regelmäßige Struktur, die im Anschluss mit Nagellack beschichtet wurde. Das Ergebnis dieser Oberflächenbehandlung ist in Abbildung 6.4 (b) gezeigt. Der Farbverlauf wurde angepasst, damit die Oberflächenstruktur überhaupt dargestellt werden konnte. Mithilfe der Nagellack-Beschichtung konnte eine sehr viel ebenere Oberfläche erhalten werden. Es wurden jedoch keine Messungen zu den Brechungsindices der beiden Materialien vorgenommen, sodass Probleme im Strahlengang nicht ausgeschlossen werden können.

---

### 6.3. Transmission der Proben gegenüber verschiedenen Wellenlängen

---

Für die Bestimmung der Transmission der Bauteile wurde die UV Vis Spektroskopie verwendet. Die Ergebnisse zeigen keine Transmission, also eine vollständige Absorption der Wellenlängen unterhalb von etwa 415 nm. In Richtung höherer Wellenlängen folgt eine steile Kante; die Transmission nimmt dann stark zu. Da das Resin für eine Aushärtung bei Wellenlängen von 385 nm bzw. 405 nm vorgesehen ist, war in diesem Wellenlängenbereich keine Transmission zu erwarten. Für die Anwendung in der Raman-spektroskopie wird eine möglichst hohe Transmission im Bereich ab 532 nm (Raman-Laserwellenlänge) benötigt. Der Bereich, in dem die Ramanmessungen aufgenommen wurden (relative Ramanverschiebung 0–3650  $1/\text{cm}$ ), entspricht dem Wellenlängenbereich 532–660 nm. In den abgebildeten Ergebnissen ist

## 6. Experimentelle Ergebnisse

nur der relevante Wellenlängenbereich (360–700 nm) für den 3D Drucker und die Ramanspektroskopie dargestellt. Die Daten werden im Folgenden für alle drei SVPs dargestellt und erklärt.

### 6.3.1. Konventionelle Druckerkonfiguration – Qualitätsmerkmal Transparenz

Die Bauteile, die in Kapitel 6.2.1 diskutiert wurden, wurden auch mittels UV Vis Spektroskopie auf ihr Transmissionsverhalten untersucht. Die Ergebnisse (vgl. Abbildung 6.5 (a)) zeigen unterschiedliche Transmissionsverhalten zwischen etwa 4 % und etwa 16 %.

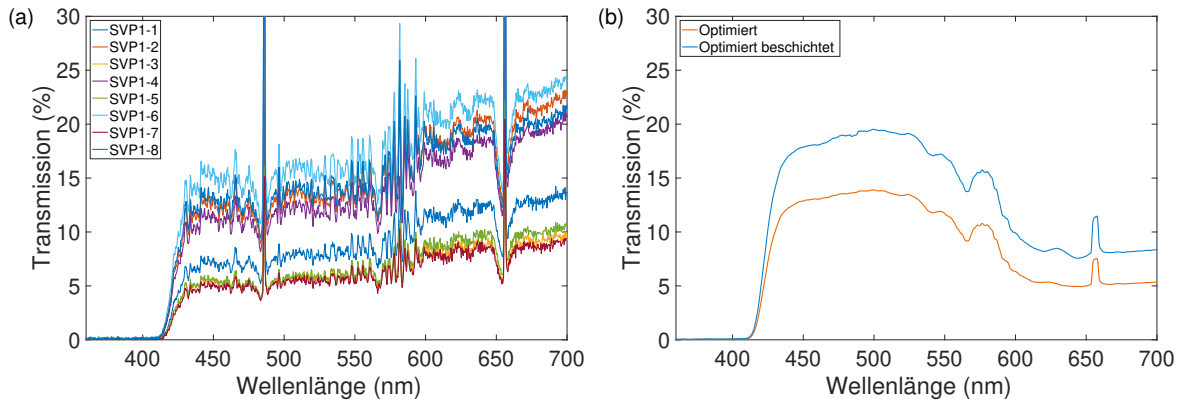


Abbildung 6.5.: Ergebnisse der Transmissionsmessungen. (a) Spektren aller Proben der SVP, (b) Spektren der optimierten Probe mit und ohne Nagellack-Beschichtung. Die Transmission ist für jedes Bauteil in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgetragen. Die Bauteile wurden in konventioneller Druckerkonfiguration hergestellt.

Die Transmissionsmessungen wurden in dem für die Ramanspektroskopie und den 3D Drucker relevanten Wellenlängenbereich von 360–700 nm durchgeführt.

Im Wellenlängenbereich unterhalb von 415 nm zeigt kein Bauteil Transmission, was auf eine vollständige Absorption der Wellenlängen schließen lässt. Dies bestätigt die Angaben des Resinherstellers, nach dem das Resin für die Verwendung mit 3D Druckern mit Beleuchtungsquellen von 385 nm oder 405 nm vorgesehen ist. Diese Wellenlängen müssen daher für die Polymerisierung absorbiert werden. Bei etwa 415 nm weisen die Spektren aller Bauteile eine steile Kante auf, ab der das Material dann das Licht transmittiert. Das Transmissionsverhalten ist unter anderem abhängig von den Parametern, die beim Druck der Bauteile verwendet wurden. Die Bauteile mit geringer Beleuchtungsintensität und geringer Schichtdicke zeigen die beste Transmission. Die Bauteile, die mit hoher Schichtdicke gedruckt wurden, zeigen alle eine geringe Transmission, unabhängig von der Beleuchtungsintensität. Von den acht Bauteilen der SVP zeigt das Bauteil, das mit geringer Beleuchtungsintensität und Heiztemperatur, sowie kleiner Schichtdicke gedruckt wurde, die beste Kombination von geringer Oberflächenrauheit und hoher Transmission.

Die UV Vis Spektren dieses Bauteils sind in Abbildung 6.5 (b) dargestellt. Die beiden Spektren zeigen einmal die Daten für das unbeschichtete Bauteil und einmal die Daten für das Bauteil mit Nagellack-Beschichtung. Das unbeschichtete Bauteil zeigt bereits eine hohe Transmission von etwa 12–14% im Wellenlängenbereich 420–550 nm und 5–6% im Wellenlängenbereich 600–700 nm. Durch die Beschichtung mit Nagellack konnte das Transmissionsverhalten des Bauteils noch weiter verbessert werden. So



stieg die Transmission im Wellenlängenbereich 420–550 nm um etwa 5 %-Punkte und im hinteren Wellenlängenbereich (600–700 nm) um etwa 3 %-Punkte an.

#### 6.3.2. Druckerkonfiguration für transparenten Druck – Bauplattform mit gehärteter Stahlplatte – Qualitätsmerkmal Transmission

Die höchste Transmission zeigt das Material bei allen Bauteilen im Bereich bis 580 nm, dann nimmt die Transmission wieder ab, sinkt aber nicht auf 0 %. Das Bauteil mit der höchsten Transmission ist SVP3-12; hier liegt im Wellenlängenbereich 450–550 nm die Transmission bei etwa 16 %, bei höheren Wellenlängen fällt die Transmission auf etwa 12 %. Die beiden Bauteile, deren Höhenbilder in Abbildung

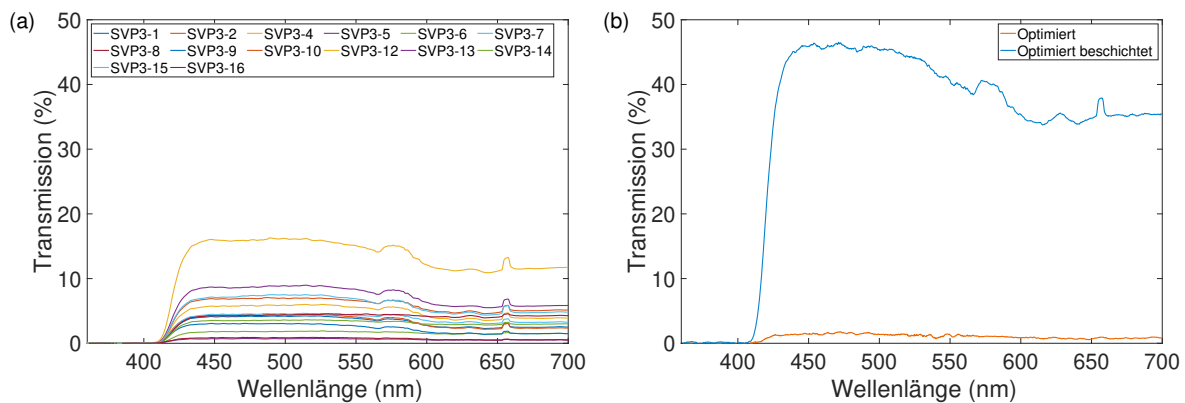


Abbildung 6.6.: Ergebnisse der Transmissionsmessungen. (a) Spektren aller Proben der SVP, (b) Spektren der optimierten Probe mit und ohne Nagellack-Beschichtung. Die Transmission ist für jedes Bauteil in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgetragen. Die Bauteile wurden in transparenter Druckerkonfiguration (Stahl) hergestellt.

6.3 (k,n) dargestellt sind, weisen die geringste Transmission auf. Im ersten Bereich (450–550 nm) weisen beide Bauteile eine Transmission von 0,8–0,9 % auf, bei höheren Wellenlängen sinkt die Transmission auf 0,5–0,6 % ab. Die Transmission der anderen Bauteile liegt im Wellenlängenbereich 450–550 nm zwischen 1,8 % und etwa 8,8 %; bei höheren Wellenlängen im Bereich 1,4–5,9 %.

Aus den Ergebnissen der Messungen mit KLRM und UV Vis Spektroskopie ergaben sich die gesuchten Druckparameter für eine möglichst hohe Transparenz und eine möglichst geringe Oberflächenrauheit (Parameter in Tabelle 6.3): Das Bauteil, das mit den optimierten Parametern gedruckt wurde, wurde zunächst ohne weitere Oberflächenbehandlung mittels UV Vis Spektroskopie vermessen und dann auch noch einmal mit einer Oberflächenbeschichtung mit transparentem Nagellack. Ohne Oberflächenbehandlung wies das Bauteil eine sehr geringe Transmission von etwa 1,5 % auf, was mit der Beschichtung durch transparenten Nagellack auf fast 46 % gesteigert werden konnte. Der Effekt des Nagellackes, der sowohl in den Ergebnissen der Oberflächenrauheit als auch in der Transmission ersichtlich ist, zeigt auch, dass auf dem Weg, den das Licht bei der Charakterisierung mittels UV Vis Spektroskopie zurücklegt, nicht nur absorbiert, sondern auch gebrochen werden kann. Das legt die Vermutung nahe, dass die Absorption nicht der einzige Effekt ist, der die Transmission herabsetzt, sondern dass auch die Lichtbrechung eine

---

## 6. Experimentelle Ergebnisse

---

Rolle spielt. Gerade auf die Mikroskopie in Kanälen mit rundem Querschnitt hat die Lichtbrechung einen großen Einfluss.

---

## 7. Zusammenfassung – Transparente Mikrokanäle

Ramanmessungen von Flüssigkeiten in 3D gedruckten Mikrosystemen waren zu Beginn der Versuche nicht möglich, da die Ramanstreuung nicht am Detektor ankam. Die Oberflächen der Bauteile waren sehr rau, die Streuung des Lichtes groß und dadurch die erforderliche Transparenz nicht gegeben. Aus diesem Grund musste die Transparenz – hier insbesondere die Oberflächenrauheit – verbessert werden. Daher zur Optimierung der Transparenz Parameterstudien mittels SVP und Modifikationen am 3D Drucker vorgenommen.

Erste Modifikationen am 3D Drucker wurden im Rahmen der Masterthesis von Anna Fritschen vorgenommen: die Polymerwanne wurde gegen eine Glaspetrischale ausgetauscht, der Schieber darunter entfernt und an die Bauplattform wurden Glasobjektträger montiert. [85] Die so gedruckten Bauteile waren durchgängig sehr transparent, doch der Umbau des Druckers erforderte jedes Mal sehr viel Zeit. Da für die Ramanspektroskopie halbtransparente Bauteile ausreichten, wurde der Umbauaufwand reduziert und nur die Polymerwanne gegen eine Glaspetrischale ausgetauscht. Mit dieser Druckerkonfiguration wurden die benötigten Bauteile im Rahmen der Bachelorthesis von Maxim Parnicki gedruckt. [93]

Ein großer Nachteil der beschriebenen Umbauten war jedoch, dass die verschiedenen Schichten der Bauteile nicht immer gleichmäßig übereinander, sondern leicht versetzt gebildet wurden. Wahrscheinlich geschah dieser Versatz der Schichten aufgrund des leichten Spielraums der Glaspetrischale, die mithilfe von Tesa PowerStrips im Drucker befestigt war. Dadurch ergab sich (von der Seite betrachtet) häufig kein Rechteck, sondern eher ein Parallelogramm/Trapez, was die Bauteile für Vermischungsexperimente unverwendbar machte.

Daher wurden neue Methoden für den 3D Druck transparenter Bauteile benötigt. So wurden aus den Ergebnissen der Arbeiten von Anna Fritschen und Maxim Parnicki zwei weitere Herangehensweisen entwickelt: Zum einen sollten möglichst transparente Bauteile mit einem konventionellen Druckeraufbau gedruckt werden, indem die Druckparameter angepasst und die Bauteile stehend gedruckt wurden. Die Charakterisierung sollte dann orthogonal zur Druckrichtung erfolgen. Zum anderen wurde im Rahmen einer studentischen Forschungsarbeit in Kooperation mit Anna Fritschen eine neue Bauplattform entwickelt, bei der die Oberfläche aus einer gehärteten und polierten Stahlplatte bestand. In Kombination mit einer Glaspetrischale statt einer Polymerwanne sollte ein zeitaufwändiger Umbau für den transparenten Druck vermieden werden. Beide Druckerkonfigurationen erforderten jedoch neue, geeignete Druckparameter.

Daher wurden Parameterstudien mithilfe von SVPs – in den jeweiligen ARLs von Alexander Erb und Angela Metzger – vorgenommen. [86, 87] Alle im Rahmen von SVPs gedruckten Bauteile wurden mittels KLRM und UV Vis Spektroskopie charakterisiert, um die Oberflächenrauheit und die Transmission gegenüber verschiedenen Wellenlängen zu bestimmen. Aus diesen Ergebnissen wurden optimierte Druckparameter bestimmt.

Das Ergebnis der SVP für den konventionellen Druckeraufbau war eine höhere Transparenz der Bauteile, vor allem bei geringer Schichtdicke und höherer Heiztemperatur. Außerdem wurde – im Vergleich

---

## 7. Zusammenfassung – Transparente Mikrokanäle

---

zur Masterthesis von Anna Fritschen – die Beleuchtungsintensität verringert und im Gegenzug die Beleuchtungsdauer verlängert, auch um Spannungen im Bauteil zu vermeiden. Die Kombination dieser Parameter führt zu einer wesentlich längeren Druckzeit als bei den ersten Versuchen zum transparenten 3D Druck.

Die SVP zur Suche der geeigneten Parameter für die Druckerkonfiguration für möglichst transparenten Druck ergab, dass bei der Verwendung einer Glaspetrischale als Polymerwanne sowohl eine höhere Beleuchtungsintensität als auch eine längere Beleuchtungszeit benötigt wird. Das liegt daran, dass das Glas wesentlich dicker ist als die Polymerwanne und mehr Licht absorbiert. Zusätzlich muss die Geschwindigkeit der Bauplattform bei Annäherung und Entfernung an die Glaspetrischale sehr langsam gewählt werden, um die Viskosität des Resins und die Kräfte zwischen Bauplattform und Glaspetrischale zu kompensieren. Mit diesen Ergebnissen waren geeignete Parameter für beide Druckerkonfigurationen gefunden und konnten für die weiteren Versuche verwendet werden.

Da sich das Transmissionsverhalten auch als abhängig von der Nachbehandlung der Bauteile herausstellte, wurde auch für die Nachbehandlung eine SVP durchgeführt. Diese ergab, dass 32,5 min im Ultraschallbad und 270 min in der Nachbelichtungskammer als optimiert angenommen werden konnte, wenn die Bauteile über Nacht (etwa 12 h) in 2-Propanol ausgelagert wurden. Diese Auslagerung in 2-Propanol löste überschüssiges Resin und Inhaltsstoffe. Dadurch wurde deren potenzieller Einfluss auf die Transparenz der Bauteile minimiert. Weiterhin wurde untersucht, wie durch eine Oberflächenbehandlung Transparenz und Oberflächenrauheit weiter verbessert werden könnten – jedoch ohne Verwendung einer SVP. Es wurden verschiedene Methoden – Abtragen und Auftragen von unterschiedlichen Materialien auf der Oberfläche – versucht und eine Beschichtung der Oberfläche mit transparentem Nagellack als beste Lösung gefunden; damit konnte eine sehr hohe Transparenz erzielt werden.

Aufgrund des Aufbaus der transparenten Druckerkonfiguration, in dem die Glaspetrischale weiterhin mit Tesa PowerStrips befestigt war, wurden die Bauteile weiterhin teilweise leicht verzerrt. Um das zu vermeiden, wurde für das weitere Vorgehen die konventionelle Druckerkonfiguration gewählt. Dabei wurden die für eine hohe Transparenz optimierten Druckparameter verwendet, die Bauteile nachbehandelt und mit transparentem Nagellack beschichtet. Dadurch konnte der Druckprozess beschleunigt und die für die Ramanspektroskopie erforderlichen Bauteile hergestellt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter genutzte Druckerkonfiguration für transparenten 3D Druck mit gehärteter Stahlplatte ist eine gute Alternative, wenn die Bauteile liegend gedruckt werden können, was die Druckzeit – im Vergleich zur Druckzeit stehend gedruckter Bauteile – wesentlich reduzieren kann.

**Teil III.**

**Konzentrationsbestimmung in  
transparenten Mikrokanälen**

---



---

## 8. Methoden und Experimentelle Details

---

### 8.1. Mikrofluidik

---

Die Mikrofluidik ist die Technologie und Wissenschaft des Fließverhaltens von Fluiden auf der (Sub-) Mikrometerskala. Sie dient der Kontrolle und Manipulation sehr geringer Volumina von Flüssigkeiten und Gasen. Die Volumina liegen meist im Bereich von Femto- bis Mikrolitern. Im Rahmen der Mikrofluidik können sehr viele unterschiedliche Geometrien von Mikrokanälen untersucht werden. Bei der Verwendung von Mikrofluidiken müssen verschiedene Gesichtspunkte bedacht werden, wie beispielsweise die Oberflächen- und Grenzflächenchemie und -physik, Molekülphysik sowie die Fluidodynamik, Biowissenschaften und Synthesechemie.

Die Herstellung von mikrofluidischen Bauteilen erfolgt in der Regel aus Glas oder Silikon, häufig basierend auf Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Vorteile dieser Materialien sind die schnelle Verarbeitung, der günstige Preis, die flexiblen und verformbaren Bauteile, sowie die Möglichkeit der Imprägnierung und der Mikrostrukturierung der Oberflächen. Nicht nur die Eigenschaften der Bauteile sind sehr vielfältig, sondern auch deren Anwendungsmöglichkeiten. Die Mikrofluidik wird verwendet in der Biotechnologie, dem Tintenstrahldruck, der Mikroanalytik und Mikrodiagnostik, der Sensorik und Aktuatorik. [27]

In der Mikrofluidik werden sehr geringe Volumina untersucht; das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen immer größer und Oberflächeneffekte spielen eine immer größere Rolle. In diesen Größenskalen spielen, wie bei kleinen Tropfen, Gewicht- und Gravitationskräfte im Gegensatz zu viskosen Kräften, elektrostatischen und elektrodynamischen Kräften sowie die Oberflächenspannung eine untergeordnete Rolle; genau entgegengesetzt der konventionellen Fluidik.

Mithilfe verschiedener dimensionsloser Größen (vgl. Tabelle 8.1) kann berechnet werden, wie relevant die verschiedenen Größen und Kräfte im System sind.

Tabelle 8.1.: Auflistung dimensionsloser Größen (Mikrofluidik) und deren Einflussfaktoren. Die erste Spalte zeigt die Bezeichnung, die zweite Spalte die Kurzform und die dritte Spalte die Einflussfaktoren darauf. Tabelle in Anlehnung an [27].

| Bezeichnung   | Kurzform | Einflussfaktoren                                    |
|---------------|----------|---|
| Reynolds-Zahl | $Re$     | Trägheit & viskose Kräfte                           |
| Peclet-Zahl   | $Pe$     | Advektion & Diffusion                               |
| Prandtl-Zahl  | $Pr$     | Kinematische Viskosität & Temperaturleitfähigkeit   |
| Kapillar-Zahl | $Ca$     | Viskose Kräfte & Oberflächenspannung                |
| Bond Zahl     | $Bo$     | Gravitation & Oberflächenspannung                   |
| Knudsen-Zahl  | $Kn$     | Freie Weglänge & Charakteristische Länge (Strömung) |
| Schmidt-Zahl  | $Sc$     | Kinematische Viskosität & Diffusionskoeffizient     |

---

## 8. Methoden und Experimentelle Details

---

In der Mikrofluidik sind viskose Kräfte bei geringer Reynolds-Zahl ( $Re < 10$ ) vorherrschend. Allerdings spielen in der Mikrofluidik nicht nur die Kräfte eine andere Rolle als in der konventionellen Fluidik – auch die physikalischen Gesetze, die im Inneren der Fluide eine Rolle spielen, sind anders. Dennoch werden die Gesetze aus der konventionellen Fluidik als Annahmen auf die Mikrofluidik übertragen. [27]

Bei der Betrachtung von Wechselwirkungen an Grenzflächen wird in der Mikrofluidik die sogenannte schlupffreie Randbedingung (engl. *no-slip condition*) als Grenzfall angenommen. Diese schlupffreie Randbedingung ist eine Idealvorstellung an der Grenzfläche zwischen der festen und der flüssigen Phase, sowie den starken Wechselwirkungen zwischen diesen. Außerdem ist sie auch ein mathematischer Grenzfall von einem Schlupfverhalten mit einer Schlupflänge gleich null. Die Idealvorstellung der schlupffreien Randbedingung weist jedoch sowohl bei sehr glatten als auch bei sehr rauen Oberflächen Grenzen auf. Dazu kommt es meist bei bestimmten Kombinationen von Oberflächenrauheit, Hydrophobizität und reduzierten Größen mit Confinement. So kann sich bei sehr rauen und zugleich hydrophoben Oberflächen eine Gasschicht zwischen dem Fluid und der Oberfläche bilden, sodass das Fluid und die Oberfläche nicht interagieren. Bei anderen Ausgangsbedingungen können die Fluidmoleküle auch im sehr rauen Kanal an den Rauheiten sitzen bleiben. [27]

Andererseits kann sich in kleinen Kanälen mit Confinement eine Superfluidität ergeben, bei der durch große Scherkräfte die Fluidmoleküle über die Oberfläche abgeschert werden. Die Van der Waals Kräfte zwischen Fluid und Oberfläche werden überwunden, was molekulardynamische Simulationen gezeigt haben. Der Effekt ist bei der Verwendung von Flüssigkeiten jedoch seltener als bei Gasen, da die Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Oberfläche viel größer sind als zwischen Gas und Oberfläche. In diesem Fall lässt sich die Schlupflänge ( $L_s$ )

$$L_s = L_s^0 \cdot \sqrt{1 - \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}} \quad (8.1)$$

abhängig von der Scherrate  $\dot{\gamma}$  und der kritischen Scherrate  $\dot{\gamma}_c$  bestimmen. Die fluiddynamischen Mechanismen, die dieser Superfluidität zugrunde liegen, sind jedoch nicht endgültig erforscht. In Abbildung 8.1 sind verschiedene Schlupfverhalten von Fluiden auf Oberflächen abgebildet, wie sie bereits 1823 von Navier definiert wurden.

Auf diesen Grundlagen basieren verschiedene Anwendungen wie der Transport von Medikamenten durch die Haut, selektive chemische Sensoren sowie Mischungen auf Nanoskalen. Viele dieser Anwendungen können in der Versuchsphase mittels LOC nachgeahmt und getestet werden. [27]

---

### 8.1.1. Druckgetriebene Strömung im Mikrokanal

---

Um die Zustände an verschiedenen Positionen im Kanal stationär zu halten, ergeben sich so genannte Erhaltungsgleichungen. Dabei liegen die allgemeinen und traditionellen Gesetze der klassischen Mechanik und Thermodynamik im geschlossenen System zugrunde, vor allem aber die Massenerhaltung. In der konventionellen Fluidik wird teilweise mit Kontrollmassen gearbeitet, was in der Mikrofluidik schwierig ist, da Flüssigkeiten deformierbare Medien sind, die meist mit Druck durch die Kanäle gepumpt werden. Annäherungsweise werden dennoch Kontrollmassen identifiziert, was auf der Lagrange-Näherung basiert. Anstelle der Lagrange-Näherung kann die Euler-Näherung angewandt werden, bei der Massen



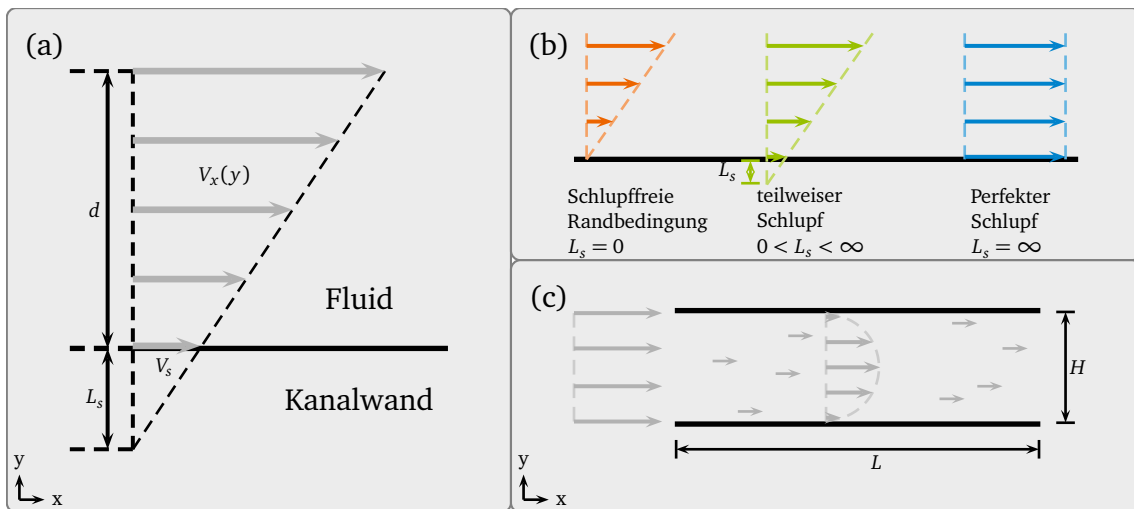


Abbildung 8.1.: Schematische Darstellung der verschiedenen Schlupflängen nach Navier. (a) Darstellung der relevanten geometrischen Größen. (b) Schlupffreie Randbedingung, Randbedingung mit teilweisem Schlupf und perfekten Schlupf-Bedingungen. (c) Darstellung des Flussbildes innerhalb eines Mikrokanals. Die Pfeillängen in (a), (b) und (c) stehen für die Flussgeschwindigkeiten an den Positionen im Kanal. Die Zeichnung ist angelehnt an [27].

statt Kontrollvolumen betrachtet werden; der Fokus liegt hier auf dem Transport erhaltener Größen.

Die Transformation von der Lagrange-Näherung (Kontrollsystem Masse) zur Euler-Näherung (Kontrollsystem Volumen) erfolgt über das Reynolds-Transport-Theorem. Nach verschiedenen Annahmen und der Gleichsetzung von Drücken wird eine Gleichung für inkompressible Flüssigkeit erhalten,

$$\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) + b_i, \quad (8.2)$$

die als Navier-Stokes Gleichung bekannt ist. Die entsprechenden Größen, die dabei eine Rolle spielen, sind in Abbildung 8.1(c) schematisch dargestellt.

Die Navier-Stokes Gleichung kann auch auf den Fluss in Mikrokanälen übertragen werden, dann gilt:

$$\rho \left( u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (8.3)$$

$$\rho \left( u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \quad (8.4)$$

Außerdem kann die Gleichung auch verkürzt über Reynolds-Zahl ( $Re$ ) dargestellt werden, wenn die entsprechenden Größen entdimensionalisiert werden. Abhängig von den Größen aus Abbildung 8.1 und

## 8. Methoden und Experimentelle Details

den Grenzen (Gleichungen 8.5, 8.6, 8.7) sowie der Entdimensionalisierung (Formeln 8.8, 8.9, 8.10, 8.11, 8.12) kommt es dann zur verkürzten Version der Gleichung (Gleichung 8.13).

$$L \gg H \quad (8.5)$$

$$\mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \ll \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (8.6)$$

$$\mu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \ll \mu \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \quad (8.7)$$

$$\frac{u}{U} \rightarrow \bar{u} \quad (8.8)$$

$$\frac{v}{U} \rightarrow \bar{v} \quad (8.9)$$

$$\frac{x}{L} \rightarrow \bar{x} \quad (8.10)$$

$$\frac{y}{L} \rightarrow \bar{y} \quad (8.11)$$

$$\frac{P}{\mu U/L} \rightarrow \bar{P} \quad (8.12)$$

$$Re \left( \bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{x}} + \bar{v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{y}} \right) = -\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \bar{y}^2} \quad (8.13)$$

Wird der Fluss so gewählt, dass  $Re$  sehr klein wird, kann die linke Seite der Gleichung vernachlässigt werden; auch bei hydrodynamisch voll ausgebildeten Strömungen wird die linke Seite 0, sodass  $u \neq f(x)$ . Nach zweifacher Integration kommt es zu

$$\bar{u} = -\frac{1}{2} \frac{d\bar{P}}{d\bar{x}} (1 - \bar{y}^2) \quad (8.14)$$

mit einem Druckgradienten, der in voll ausgebildeter Strömung auch konstant bleibt. Die Scherkräfte ( $\tau_w$ ) an den Kanalwänden mit der Flussrate  $Q$  lassen sich über

$$\tau_w = \left| \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{wand} \right| = \frac{3\mu U_{av}}{H} = \frac{3\mu Q}{2H^2} \quad (8.15)$$

darstellen sowie als Reibungsfaktor (entdimensionierte Scherkräfte)

$$C_f = \frac{\tau_w}{\frac{1}{2} \rho U_{av}^2} = \frac{6}{Re}. \quad (8.16)$$

Da in dieser Arbeit nicht nur eckige Kanalquerschnitte betrachtet werden, sondern auch runde, stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit der Gesetze auf andere Kanalquerschnitte.

Für nicht-eckige Kanalquerschnitte lässt sich aus Formel 8.14 ableiten, dass die Strömungsgeschwindigkeit sich über den Kanalquerschnitt quadratisch verändert, mit der höchsten Geschwindigkeit in der Kanalmitte.

Aus Formel 8.16 wird abgeleitet, dass der Reibungsfaktor konstant ist, wenn das Strömungsprofil im Kanal voll ausgebildet ist. Dies funktioniert aber nur, wenn die Bedingung der schlupffreien Randbedingung eingehalten wird. Hier können große Oberflächenrauheiten zu Problemen führen, da dann Grenzflächen-

phänomene auftreten können.

Es lässt sich außerdem sagen, dass die Größe des Kanalquerschnittes, die Schubspannung und der Pumpdruck zusammenhängen; so muss der Pumpdruck erhöht werden, je kleiner der Kanalquerschnitt wird; dadurch erhöhen sich die Schubspannungen. [27]

### 8.1.2. Oberflächenspannungsgetriebene Strömung im Mikrokanal

Die Strömung im Kanal kann nicht nur über Druck beeinflusst werden, sondern auch über die Oberflächenspannung der Fluide. Sowohl die Strömung als auch die Oberflächenspannung kann bei Experimenten gesteuert werden. Die Oberflächenspannung skaliert mit den Größenskalen, sodass sie in kleinen Systemen sehr dominant wird. Diese kann hydrodynamisch, optisch, chemisch, thermisch und elektrisch manipuliert werden. [27]

### 8.1.3. Befüllung von Kapillaren

Bei der Befüllung von Kapillaren ergibt sich die Gesamt-Kraft im Mikrokanal aus der Summe der Oberflächenspannung ( $F_{\sigma_{OF}}$ ), den viskosen Kräften ( $F_{viskos}$ ) und der Gravitation ( $F_g$ ).

$$F_{\sigma_{OF}} = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad (8.17)$$

$$F_{viskos} = -8\mu z \dot{z} \quad (8.18)$$

$$F_g = -\rho g z \quad (8.19)$$

Die Masse der Flüssigkeit im Kanal lässt sich über

$$M = \rho \pi r^2 z \quad (8.20)$$

berechnen. Aus diesen Gleichungen ergibt sich dann eine Bewegungsgleichung

$$\rho (z \ddot{z} + \dot{z}^2) = \frac{2}{r} \gamma \cos \theta - \frac{8}{r^2} \mu z \dot{z} - \rho g z \quad (8.21)$$

für die Kapillare mit der dabei zugeführten Flüssigkeit

$$m_0 = \frac{3\rho \pi r^3}{8}. \quad (8.22)$$

Auch der Kontaktwinkel im Kanal lässt sich berechnen. Dieser ist abhängig von der Kapillanzahl und wird über Tanner's Gesetz

$$\Theta_a \sim \sqrt[3]{Ca} = \left( \frac{\mu u}{\gamma} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8.23)$$

bestimmt. Dabei ist  $u$  die Kontaktliniengeschwindigkeit, wobei das Gesetz nur für geringe Kapillanzahlen gültig ist, da die Oberflächenspannung über die viskosen Kräfte dominiert. [27]

Die Kontaktlinie bewegt sich über einen Vorläuferfilm, sodass die viskosen Spannungen niedriger bleiben als wenn sich die Kontaktlinie direkt über einen Festkörper bewegt. Durch den Vorläuferfilm ist die Kanaloberfläche bereits leicht benetzt und die Kontaktlinie mit dem Meniskus bewegt sich einfach über den Vorläuferfilm. Der Vorläuferfilm kann in zwei Teile unterteilt werden: einen Schmierfilm, der sich direkt

## 8. Methoden und Experimentelle Details

am Meniskus befindet und einen Vorläuferfilm, weiter entfernt davon. Die Dicken der Grenzflächen im Vorläuferfilm sind im Bereich molekularer Skalen, dabei sind die intermolekularen Kräfte vorherrschend. Hinter dem Schmierfilm sind die Längenskalen viel länger, sie entsprechen eher der Kanaldicke. Auch hier kann der Kontaktwinkel im Kanal in Abhängigkeit der Hamakerkonstante  $A$

$$|\tan \Theta_a| = 7.48Ca^{\frac{1}{3}} - 3.28\lambda^{0.04}Ca^{0.293} \quad (8.24)$$

$$\lambda = \frac{R_m}{r} \quad (8.25)$$

$$R_m = \left( \frac{|A|}{6\pi\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8.26)$$

dargestellt werden. [27]

### 8.1.4. Elektrokinetik im Kanal

In der Mikrofluidik wird auch das Mischungsverhalten von Fluiden in Kanälen untersucht. Dafür werden Flüssigkeiten über Spritzenpumpen durch Kanäle gepumpt. Sowohl durch die Vermischung der Flüssigkeiten als auch durch die Pumpen kommen elektrische Kräfte im Kanal zustande. Weitere elektrische Kräfte können über thermische Zyklen, Dispensierung und Separierung entstehen.

In Abbildung 8.2 sind die Informationen aus diesem Unterkapitel schematisch dargestellt.

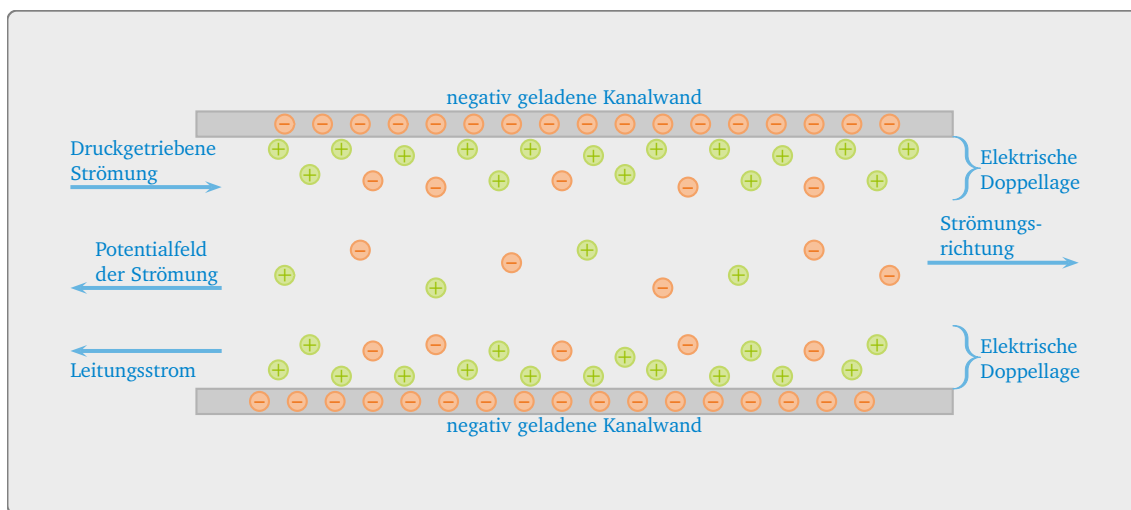


Abbildung 8.2.: Schematische Darstellung der Ladungsverteilung im Mikrokanal. Die Kanalwand ist negativ geladen, daran schließt sich die elektrische Doppellage an, die im Kanal auch bei druckgetriebener Strömung entsteht. Es entstehen ein Leitungsstrom, sowie ein Potenzialfeld der Strömung. Positive Ladung ist in grün dargestellt, die negative Ladung in orange. Die Zeichnung ist angelehnt an [27].

Aufgrund der elektrischen Kräfte bilden sich elektrische Doppellagen aus. Diese Doppellagen bilden sich entweder spontan aus oder wenn von außen Spannungen angelegt werden. Für die spontane Bildung

der Doppellage gilt die Bedingung, dass die Oberfläche und der Elektrolyt in Kontakt kommen. Dadurch verändert sich die Chemie der Oberfläche.

Die Oberfläche kann entweder Ladung enthalten oder diese bilden. Dafür können an der Oberfläche beispielsweise Carboxyl-Gruppen oder Silikatglas-Gruppen vorhanden sein. [27] Ladungsbildung kann über Adsorption von Ionen auf der ungeladenen Oberfläche oder durch Ionenaustausch entstehen. Auf der Oberfläche bildet sich dann eine Lage mit Gegenionen, was dann als Elektrische Doppellage bezeichnet wird. [27, 94, 95] Daran anschließend bildet sich direkt auf der Oberfläche die so genannte Stern-/Helmholtz-Lage. Die Dicke dieser Lage beträgt einige Å. Die Ladungsdichte fällt dann zur Mitte bis auf 0 ab; in der Kanalmitte ist die Ladung der Flüssigkeit neutral. Die mobile Ionen-Lage über der Stern/Helmholtz-Lage wird auch Guoy-Chapman-Lage genannt. Zwischen der Stern-Helmholtz-Lage und der Guoy-Chapman-Lage ist eine Scherschicht mit dem zeta-Potenzial ( $\zeta$ ) angesiedelt.

Insgesamt wird die Dicke der elektrischen Doppellage als Debye-Länge ( $\lambda_D$ ) bezeichnet. Sie ist unabhängig von den Eigenschaften der Oberfläche und nur abhängig von den physiko-chemischen Eigenschaften der Fluide. Über  $\lambda_D$  fällt das Potential bis auf  $\frac{1}{e}$  ab.

Werden von außen elektrische Felder angelegt, beeinflussen diese die Ladungen im Kanal. Dieser Effekt ist allerdings für die vorliegende Arbeit nicht relevant, da bei den durchgeführten Versuchen nur Flüssigkeiten durch die Kanäle gepumpt und keine Spannungen angelegt wurden. Aber auch bei druckgetriebener Strömung hat die Elektrische Doppellage einen Einfluss auf den Fluidtransport. Die mobilen Ionen werden dabei mit dem Fluid weiter gepumpt, was ein elektrisches Feld induziert und wiederum einen Rückstrom verursacht. Der elektrische Netto-Strom ist dann ausgeglichen. [27]

### 8.1.5. Tropfen – Mikrofluidik

Die Strömung von Tropfen in Mikrokanälen kommt in biochemischen und biomedizinischen Analysen zur Anwendung.

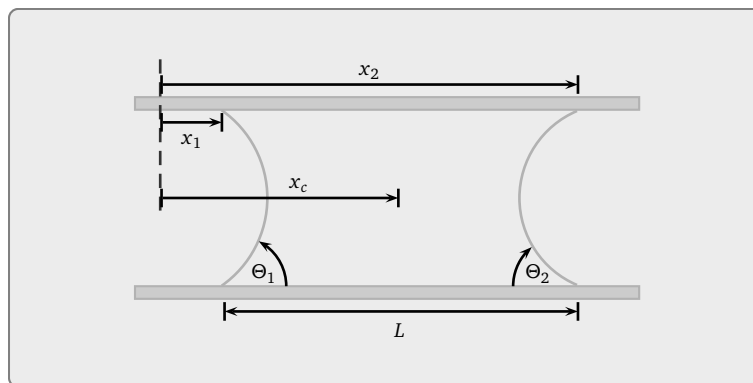


Abbildung 8.3.: Schematische Darstellung eines Tropfens in einem mikrofluidischen Kanal. Die relevanten geometrischen Größen sind angegeben. Die Zeichnung ist angelehnt an [27].

Bilden sich Tropfen in Mikrokanälen (vgl. Abbildung 8.3), haben diese an beiden Enden Kontaktwinkel, die als voranschreitender und rückschreitender Kontaktwinkel bezeichnet werden. Die Trägheitseffekte,

---

## 8. Methoden und Experimentelle Details

---

die im Mikrokanal eine Rolle spielen, können bei geringen  $Re$  vernachlässigt werden. Die Bewegung des Tropfens in der Kapillare lässt sich über die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{x}_c = (\cos \Theta_2 - \cos \Theta_1) 2\pi R - c \frac{V_{R1} + V_{R2}}{2} \quad (8.27)$$

$$c = 8\pi\mu L \quad (8.28)$$

$$V_{sph}(\Theta) = \frac{\pi R \cos \Theta (2 + \sin \Theta)}{3 (1 + \sin \Theta)} \quad (8.29)$$

beschreiben. [96] Dabei ist zu beachten, dass die Tropfen immer kleiner werden, je schneller Fluide im Kanal fließen. [27]

---

### 8.2. Mikromischer – Vermischung in Kanälen

---

Sollen Fluide in Mikrokanälen vermischt werden, können verschiedene Kanalgeometrien gewählt und Mikromischer eingesetzt werden. Mikromischer werden häufig für die chemische Analytik sowie für LOC Anwendungen bei sehr langsamen Flussgeschwindigkeiten verwendet. [97, 98] Dabei ist die Größe des Querschnittes von Mikromischern in der Regel im Bereich von (einigen)  $100 \mu\text{m}$  angesiedelt. [97]

Mikromischer werden unterschieden in aktive und passive Mischer. Bei aktiven Mixern wird die Vermischung der Substanzen über die Flussgeschwindigkeit gesteuert, die pulsierend variiert wird. Durch die Veränderung der Flussgeschwindigkeiten wird die Grenzfläche der Substanzen, an der die Vermischung stattfindet, gekrümmt und die Vermischung damit verstärkt. Werden beide Flussgeschwindigkeiten variiert, wird dort die Vermischung am stärksten, wo die Variation der Flussgeschwindigkeiten genau entgegengesetzt sind. [98] Im Folgenden wird schwerpunktmäßig auf die passive Vermischung eingegangen. Im Gegensatz zu den aktiven Mixern wird in passiven Mixern die Flussgeschwindigkeit konstant gehalten. [98] Die Vermischung findet hier vorwiegend über Diffusion statt. Für die Vermischung in passiven Mixern spielt  $Re$  eine sehr große Rolle, die bei laminarer Strömung mit langsamen Flussgeschwindigkeiten einhergeht. Um hier die Vermischung zu verstärken, können beispielsweise Kurven oder strukturierte Oberflächen in den Kanal eingebaut werden, was meist zu turbulenten Strömungen führt. [97] Der Übergang von laminaren zu turbulenten Strömungen liegt etwa bei  $Re \approx 2300$ , wobei die Vermischung in laminaren Strömungen nur von Diffusion getrieben wird. [99] Um im Rahmen von Experimenten die Vermischung sichtbar zu machen, werden fluoreszierende Einfärbungen verwendet, deren Verteilung über die Länge des Kanals charakterisiert und abgebildet werden kann. Um die Fluideigenschaften nicht zu verändern, kann auch die Vibrationsspektroskopie (Ramanspektroskopie oder Infrarotspektroskopie) eingesetzt werden. [97, 98] Dadurch kann auch, bei Variation der Peclet-Zahl ( $Pe$ ) in Abhängigkeit der  $Re$ , eine Unterscheidung zwischen Diffusion und Konvektion getroffen werden.  $Pe$  wird über den Zusammenhang

$$Pe \equiv Sc \times Re \quad (8.30)$$

dargestellt. Werden Versuche mit konstanter Schmidt-Zahl ( $Sc$ ) gemacht, während  $Re$  variiert wird, verändert sich, vor allem im Regime der laminaren Stokes-Strömung, die Strömungskinetik. [97] Findet innerhalb der laminaren Strömung dennoch eine chaotische Vermischung statt, ist von chaotischer Ad-

vektion die Rede. [100] Diese chaotische Advektion hängt von Strömungsfeldern ab und wird über die Advektionsgleichung

$$\dot{\vec{x}} = \vec{u}(\vec{x}, t) \quad (8.31)$$

$$\vec{x}(t = 0) = \vec{x}_0 \quad (8.32)$$

dargestellt, wobei  $x$  die Fluid-Trajektorien sind und  $u$  das Geschwindigkeitsfeld. [97] Die Vermischung geschieht dann sehr effizient, wobei einfache 2D oder komplizierte 3D Geometrien benötigt werden. [101, 102] Für chaotische Advektion werden Strömungen von außen mit zeitabhängigen Pumpen – auch abhängig von Druck, elektrischen oder magnetischen Feldern – erzeugt. [97]

In Kanälen, die von oben betrachtet die Form eines Ts oder Ys haben, ergeben sich abhängig von der Flussgeschwindigkeit unterschiedliche Fluidströmungen, die sich mithilfe von Mischungsregimes erklären lassen. Bei beiden Kanalformen zeigt sich bei sehr langsamen Flussgeschwindigkeiten, dass die Fluide nebeneinander her fließen und sich nur mittels Diffusion vermischen; es handelt sich um das laminare Regime. Bei mittleren Flussgeschwindigkeiten wird vom Vortex-Regime gesprochen; es entstehen sekundäre Strömungen mit Doppelvortices, die aufgrund der Zentrifugalkräfte entstehen. Über den viereckigen Kanalquerschnitt sind dann vier Dean-Vortices in den vier Quadranten verteilt. Auch in diesem Regime geschieht die Vermischung der Fluide nur über Diffusion. Das dritte Regime wird bei schnellen Flussgeschwindigkeiten, also hohen  $Re$ , erreicht. Es ergeben sich nur noch zwei Vortices auf den beiden Seiten des Kanals; es kommt zu stärkerer Vermischung aufgrund von laminarem Mischen. [103]

Werden passive Mischer bei langsamen Flussgeschwindigkeiten verwendet, sodass die Fluide nebeneinander her fließen, können weitere geometrische Veränderungen vorgenommen werden, um multilaminare Strömungen hervorzurufen. Dies geschieht zum Beispiel indem der Fluss zunächst vertikal getrennt und dann horizontal wieder zusammengesetzt wird, sodass ein Zopf-ähnliches Muster entsteht. Hier gilt die Regel, dass die Vermischung umso stärker wird, je häufiger die Ströme getrennt und wieder zusammengebracht werden. Eine weitere Möglichkeit, die Vermischung zu verstärken besteht darin, Hindernisse in den Kanal einzubauen, wodurch turbulente Strömungen entstehen. [98] Die Vermischung kann auch dann weiter vorangetrieben werden, wenn der Kanal nicht einfach gerade, sondern mäanderförmig oder in einem zickzack-Muster verläuft, oder wenn sich der Kanalquerschnitt verbreitert und verschmälert, vergleichbar mit Blasentang. [99]

Werden abschließend die Einflüsse der Geometrie auf die Vermischung im Kanal betrachtet, haben die Größe und der Querschnitt den größten Einfluss. Die Eintrittswinkel der Zuflusskanäle in den Mischungskanal spielen eine untergeordnete Rolle und die Flussgeschwindigkeit spielt erst beim Übergang der Mischungsregimes eine größere Rolle. Liegt auf der Kanaloberfläche eine Strukturierung vor oder befinden sich Hindernisse im Kanal, kommen Vortices zustande, ähnlich wie bei sich veränderndem Kanalquerschnitt. Fließen die Fluide nebeneinander her, benötigt die Vermischung mehr Zeit, je höher die Flussgeschwindigkeit und je breiter der Kanal ist. [104]

### 8.3. Experimentalprotokoll – Herstellung und Charakterisierung von Mikrokanälen

Für diesen Teil der Arbeit wurden Mikrokanäle mittels 3D Druck hergestellt und zur Verbesserung der Transmission mit Nagellack beschichtet. In den Kanälen wurden dann Mischungen aus Wasser und schwerem Wasser charakterisiert und die Konzentrationsverteilung der Komponenten berechnet. Der Versuchsaufbau der verwendeten Kanäle mit eckigem und rundem Querschnitt ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

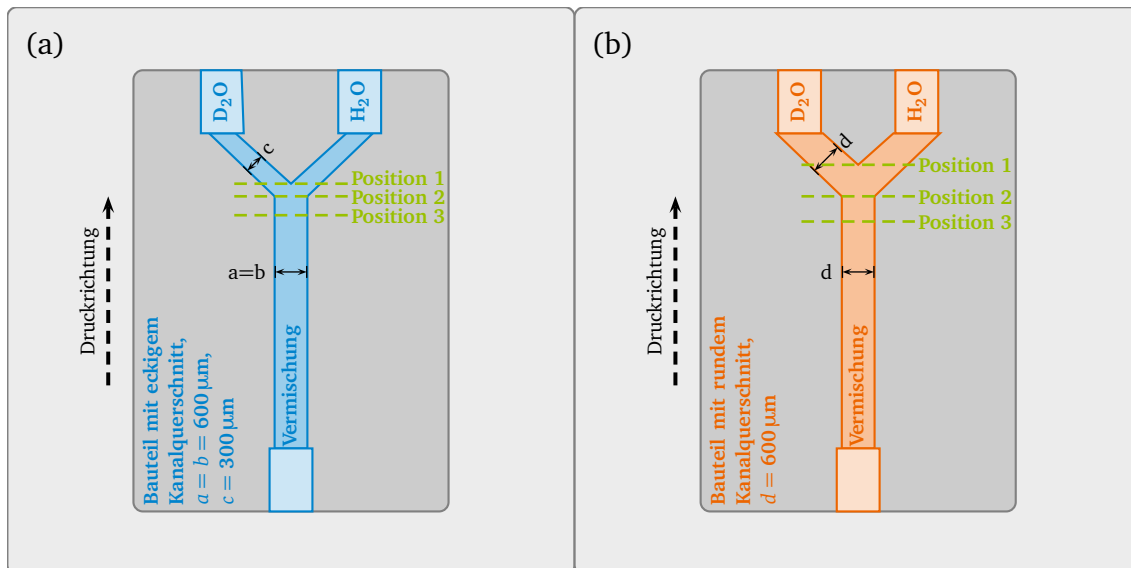


Abbildung 8.4.: Schematische Darstellung der Mikrokanäle mit Größen, Druckrichtung und Messpositionen. Kanäle mit (a) eckigem Kanalquerschnitt und (b) rundem Kanalquerschnitt. Der Kanaldurchmesser des runden Kanals entspricht der Höhe und Breite des eckigen Mischungskanals.

#### 8.3.1. Herstellung der Mikrokanäle

Die Mikrokanäle wurden mittels 3D Druck hergestellt, nachbehandelt und im Anschluss mit transparentem Nagellack beschichtet. Durch den Nagellack wurden Unebenheiten auf der Oberfläche und innerhalb der Kanäle ausgeglichen, sodass der größte Teil der Laserstrahlung im Detektor ausgewertet werden konnte.

Es wurden Mikrokanäle mit viereckigen und runden Querschnitten verwendet; die Zulaufkanäle waren bei eckigen Kanälen rechteckig, bei runden Kanälen rund. Die Druckrichtung verlief parallel zur Kanalrichtung; es wurden die Druckplattform für konventionellen Druck und die optimierten Parameter (vgl. Tabelle 8.2) verwendet. Diese Druckparameter wurden von Alexander Erb im Rahmen seiner Masterthesis erarbeitet. [105]

Die Beschichtung der Kanäle erfolgte, indem in eine Spritze mit 3 mL Füllvolumen transparenter Nagellack eingezogen und dann über den Mischungskanal eingespritzt wurde. Um den Kanal nicht komplett zu füllen, sondern nur seine Innenseite zu beschichten, wurde mit zwei 10 mL Spritzen über die Zulaufkanäle



---

### 8.3. Experimentalprotokoll – Herstellung und Charakterisierung von Mikrokanälen

---

Tabelle 8.2.: Auflistung der Parameter für den Druck der Mikrokanäle, die für die Konzentrationsmessungen im Kanal verwendet wurden. Es wurden für eckige und runde Kanäle dieselben Parameter verwendet, die zuvor über SVP optimiert wurden. Für die Drucke wurde die konventionelle Druckerplattform verwendet und der Kanal aufrecht gedruckt (vgl. [105]).

| Parameter                                    | Optimierter Wert für aufrecht gedruckte Kanäle |
|--|--|
| Beleuchtungsintensität (mW/cm <sup>2</sup> ) | 19,83  |
| Beleuchtungszeit (s)                         | 9,46   |
| Schichtdicke (mm)                            | 0,005  |
| Einbrennbeleuchtungszeit (s)                 | 35,00  |
| Anzahl Einbrennschichten (-)                 | 2,00   |
| Heiztemperatur (° C)                         | 38,00  |
| Annäherungsgeschwindigkeit (mm/s)            | 3,28   |
| Entfernungsgeschwindigkeit (mm/s)            | 3,32   |
| Abstand nach Entfernung (mm)                 | 3,62   |
| Wartezeit nach Entfernung (s)                | 0,00   |
| Wartezeit nach Annäherung (s)                | 0,50   |
| Wartezeit nach Belichtung (s)                | 0,50   |
| Schiebergeschwindigkeit (mm/s)               | 10,00  |

le Luft eingeblasen, sodass überschüssiger Nagellack aus dem Mischungskanal wieder entfernt werden konnte.

Für die Beschichtung der Bauteiloberfläche, die dem Objektiv zugewandt war, wurde etwas transparenter Nagellack auf die Oberfläche aufgetragen und dann mit einer Rasierklinge abgezogen, um eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten.

---

#### 8.3.2. Experimentalprotokoll – Ramanspektroskopie und Datenverarbeitung

---

Für die Ramanspektroskopische Untersuchung des Mischungsverhaltens in den Mikrokanälen wurde eine Mischung von Wasser (H<sub>2</sub>O) und schwerem Wasser (D<sub>2</sub>O) verwendet. Das System wurde bereits auf das Mischungsverhalten in herkömmlich hergestellten Mikrokanälen mittels Ramanspektroskopie untersucht, sodass es sich als geeignet erweisen sollte. [106]

Wie bereits bei den Versuchen an verdunstenden Tropfen wurde in diesem Teil sowohl eine Kalibrierkurve für die Mischung H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O erstellt als auch Tiefenmessungen über den Messbereich gemacht. In diesem Fall wurden die Tiefenmessungen jedoch nicht zeitlich, sondern räumlich zusammengesetzt, sodass sich am Ende Schnitte durch den Kanal darstellen ließen.

---

## 8. Methoden und Experimentelle Details

---

---

### Kalibrierkurve

---

Für die Kalibrierkurve wurden, wie bei den Messungen an verdunstenden Tropfen, zunächst definierte Mischungen der beiden Flüssigkeiten eingewogen. Von diesen Mischungen wurden dann mithilfe einer Kolbenhubpipette 30  $\mu\text{L}$  große Tropfen auf Objektträger gegeben. Im Anschluss wurden die Tropfen mit einem Deckglas abgedeckt, wobei durch 3D gedruckte Abstandshalter (600  $\mu\text{m}$  hoch) die Tropfen auf eine definierte Höhe gebracht wurden. Weil die Tropfen zwischen den Gläsern eingeklemmt wurden, waren die Tropfenoberflächen nicht gekrümmt, sodass ein Linseneffekt ausgeschlossen werden konnte.

Für die Kalibriermessungen wurde der Fokus etwa in der Mitte zwischen die beiden Gläsern gelegt, so wie mittig im Tropfen. Es wurde darauf geachtet, dass sich keine Luftbläschen im Messvolumen befinden, die die Messungen gestört oder verfälscht hätten. Die Kalibriermessungen wurden bei 5 mW Laserintensität mit 3 Akkumulationen bei Integrationszeiten von 5 s vorgenommen. Als Objektiv wurde ein Nikon 20x/0,4 Objektiv verwendet.

---

### Messungen im Kanal

---

Die Messungen im Kanal wurden räumlich so zusammengesetzt, dass Querschnitte durch den Kanal entstanden. Die verwendeten Kanäle waren – sowohl bei rundem als auch bei eckigem Querschnitt – Y-förmig, wobei die reinen Substanzen ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ ) in die beiden Ärmchen des Y (Zulaufkanäle) über Spritzenpumpen in den Kanal gespritzt wurden und sich im breiteren Stamm des Y (Mischungskanal) vermischten. Die Flussgeschwindigkeit wurde auf 0.05  $\mu\text{L}/\text{min}$  geregelt; es wurden Spritzen mit 3 mL Volumen verwendet.

Im Kanal selbst wurden drei Querschnitte vermessen, der erste an der Stelle, an der sich die beiden Zulaufkanäle treffen; der zweite dort, wo der Mischungskanal beginnt; der dritte 500  $\mu\text{m}$  weiter entlang dem Mischungskanal.

Da es vonseiten des Positioniertisches nicht möglich war, durch den ganzen Kanal zu rastern, wurde der Querschnitt am Ende der Messreihe zu einem Bild zusammengesetzt. Die einzelnen Tiefenmessungen wurden mit einer Laserleistung von 3 mW mit einem Nikon 10x/0,25 Objektiv und 0,8 s/Punkt vorgenommen. Über eine Fläche von 100x800  $\mu\text{m}^2$  wurden insgesamt 10x80 Punktmessungen aufgenommen.

---

### Datenverarbeitung

---

Sowohl die Messdaten der Kalibrierkurve als auch die der Messungen im Kanal wurden in gleicher Weise verarbeitet. Zuerst wurden kosmische Peaks aus den Spektren entfernt; die Filtergröße wurde dabei auf 4 gesetzt, der dynamische Faktor auf 8. Im Anschluss wurde der Untergrund abgezogen, wobei der Abzug an die Form des Untergrundes, mit einem Formfaktor von 500, angepasst war. Ab diesem Punkt der Datenverarbeitung unterscheiden sich die Punktmessungen (Kalibrierkurve) und die Tiefenmessungen (2D-Messungen im Kanal).

Für die Kalibrierkurve wurden nun die beiden charakteristischen Ramanbanden (3350  $1/\text{cm}$  mit einer Breite von 600  $1/\text{cm}$  für  $\text{H}_2\text{O}$  und 2500  $1/\text{cm}$  mit einer Breite von 600  $1/\text{cm}$  für  $\text{D}_2\text{O}$ ) integriert und daraus das Peakverhältnis berechnet. Die Konzentration einer Komponente wurde über dem Peakverhältnis aufgetragen und mit einer Kurve angenähert.

Als Daten der Tiefenmessungen wurden integrale Intensitäten der Ramanbanden verwendet. Über die Peakverhältnisse und die Kalibrierkurve wurden die Konzentrationen der Komponenten berechnet und über den Kanal aufgetragen. Bei einem Vergleich der verschiedenen Messpositionen kann das Mischungsverhalten beobachtet werden.



## 9. Experimentelle Ergebnisse

Um das Mischungsverhalten von zwei Fluiden in Mikrokanälen zu untersuchen, wurde eine Mischung von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und schwerem Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) als Modellsystem verwendet. Für die Versuche wurden Kanäle mit eckigem Kanalquerschnitt in Form eines Y verwenden, wobei die kleinen Ärmchen als Zuflüsse für die Fluide und der breitere Stamm als Mischungskanal verwendet wurden. Als weitere Geometrie wurden die gleichen Versuche in Kanälen mit rundem Kanalquerschnitt durchgeführt. Bei den Kanälen mit eckigem Querschnitt ergeben die Querschnitte der Zulaufkanäle zusammen die gleiche Querschnittsfläche wie beim Mischungskanal. Dagegen sind beim runden Querschnitt die Radien der Zulaufkanäle gleich dem Radius des Mischungskanals.

### 9.1. Kalibrierkurve für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$

Um die Konzentrationen im Kanal aus Ramanmessungen zu berechnen, wurde eine Kalibrierkurve verwendet. Für diese wurden definierte Mischungen der beiden Komponenten ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ ) hergestellt und mittels Ramanspektroskopie vermessen. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen der definierten Mischungen wurden dann über die Intensitätsverhältnisse aufgetragen und angenähert. Das Intensitätsverhältnis verändert sich mit der Zusammensetzung der Substanzen (vgl. Abbildung 9.1(a)).

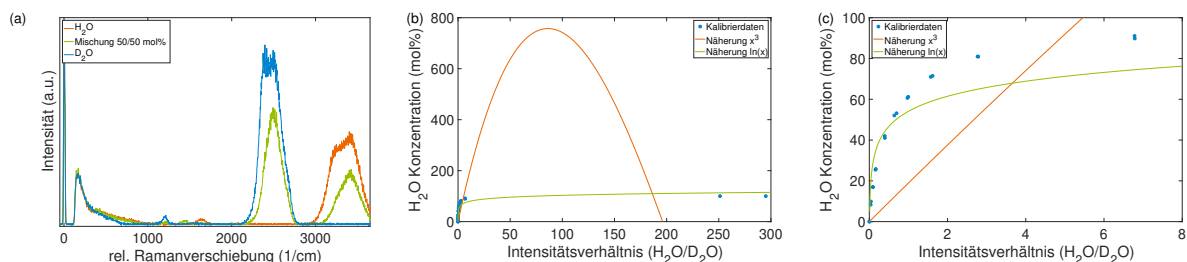


Abbildung 9.1.: Ergebnisse der Kalibrierung für die Mischung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ . (a) Ramanspektren der Reinstoffe und der  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischung 50/50 mol%. Die Spektren wurden in  $30 \mu\text{L}$  Tropfen zwischen Objektträgern bei 5 mW Laserleistung mit drei Akkumulationen für je 5 s aufgenommen. (b) Kalibrierkurve der Daten aus (a). (c) Kalibrierkurve aus (b) zur Betrachtung der Näherungen im relevanten Konzentrationsbereich bis 100 %. Die Daten der Kalibrierspektren wurden gefiltert; das  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal wurde über den Bereich 3050–3650  $1/\text{cm}$  integriert, das  $\text{D}_2\text{O}$ -Signal über den Bereich 2200–2800  $1/\text{cm}$ . Die Daten in (b) und (c) wurden zweimal angenähert, einmal mit einer Polynomfunktion dritten Grades (orange) und einmal mit einer Logarithmusfunktion (grün).

Eine recht gute Annäherung wurde durch die Polynomfunktion dritten Grades

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 0,0002 \cdot \left( \frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{D}_2\text{O}}} \right)^3 - 0,1364 \cdot \left( \frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{D}_2\text{O}}} \right)^2 + 19,059 \cdot \left( \frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{D}_2\text{O}}} \right) \quad (9.1)$$

---

## 9. Experimentelle Ergebnisse

---

erreicht. Der große Nachteil dieser Annäherung mit Formel 9.1 ist, dass zu den Konzentrationen teilweise mehr als ein Intensitätsverhältnis gehören kann. Außerdem steigt bereits zwischen den gemessenen Konzentrationen die berechnete Konzentration auf bis zu 800 % an, was diese Näherung wenig praktikabel machte; daher wurde eine alternative Annäherung gesucht. Das Ergebnis davon ist die Annäherung mithilfe einer Logarithmusfunktion, was über die Gleichung

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 10,653 \cdot \ln\left(\frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{D}_2\text{O}}}\right) + 54,089 \quad (9.2)$$

erreicht wurde. Mit dieser Näherung wird umgangen, dass es für mehrere  $x$ -Werte den gleichen  $y$ -Wert gibt. Zwar steigt die berechnete Konzentration bereits vor Erreichen der gemessenen Konzentration über 100 %, doch die Näherung der Datenpunkte ist wesentlich näher als bei der Polynomfunktion. Die gemessenen Konzentrationen und deren Annäherungen – sowohl die polynomische als auch die logarithmische Näherung – sind in Abbildung 9.1 dargestellt. Im Folgenden werden beide Kalibrierkurven für die Konzentrationsberechnung verwendet, um beide Herangehensweisen zu vergleichen.

---

### 9.2. Mischungsverhalten in Kanälen mit eckigem Querschnitt

---

Mithilfe der Kalibrierkurven (Kapitel 9.1) wurden im Folgenden die Konzentrationsverteilungen der Komponenten im Kanal berechnet. Zunächst wurden Messungen an Kanälen mit eckigem Querschnitt vorgenommen, deren Form in der konventionellen Mikrofluidik üblich ist.

In Abbildung 9.2 sind die Intensitätsverteilungen der Tiefenschnitte an den drei Messpositionen dargestellt. Auf der linken Seite sind dabei immer die Signale des  $\text{D}_2\text{O}$  dargestellt und die Signale des  $\text{H}_2\text{O}$  auf der rechten Seite.

Es ist bereits aus den Intensitätsverteilungen zu schließen (vgl. Abbildung 9.2(a)), dass die beiden Flüssigkeiten an der ersten Messposition aus zwei getrennten Kanälen einströmen, daher ist der Kanal (ebenso der Tiefenschnitt) dort doppelt so breit wie an der zweiten und dritten Position. An den Tiefenmessungen ist auch zu erkennen, dass über jeden Zulaufkanal je eine Komponente – links  $\text{D}_2\text{O}$ , rechts  $\text{H}_2\text{O}$  – in den Kanal gepumpt wird; die Signale der Substanzen sind getrennt an den jeweiligen Seiten des Kanalquerschnitts zu erkennen. Auch an der zweiten Messposition, an der der Mischungskanal beginnt, sind noch beide Komponenten klar voneinander getrennt zu erkennen. An der dritten Messposition sind insgesamt geringere Intensitäten beider Substanzen zu sehen und eine breitere Verteilung über den ganzen Kanal. Dies spricht für eine Vermischung beider Substanzen über die Kanalbreite.

Insgesamt ist zu erkennen, dass das  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal schwächer ist als das des  $\text{D}_2\text{O}$ , weshalb es im Allgemeinen auch schwieriger ist, Wasser im Kanal abzubilden. Dass die Intensität so gering ist, kann daran liegen, dass die OH-Bande bereits im Polymer eine geringe Intensität zeigt. Dieses Band ist vonseiten des Polymers kaum ausgebildet, jedoch ist dadurch auch ein Rauschen vorhanden, was sich in einem geringen SRV widerspiegelt. Zusätzlich ist das  $\text{H}_2\text{O}$  Ramanband breiter und flacher als das  $\text{D}_2\text{O}$  Ramanband, was auch an den Spektren der Kalibrierkurve (vgl. Abbildung 9.1(a)) abzulesen ist. Da  $\text{H}_2\text{O}$  im Mikrokanal schwierig abzubilden ist, ist auch die Berechnung der Konzentrationen im Kanal schwieriger als in freiliegenden Tropfen. Dies kann daran liegen, dass das Lasersignal noch die Kanaldecke durchqueren muss. Die Kanaldecke ist nicht vollkommen eben und absorbiert die Wellenlängen teilweise, was zu einer geringeren Intensität beiträgt. Außerdem spielt die Überlagerung der Spektren (zwei Fluide und ein Polymer)

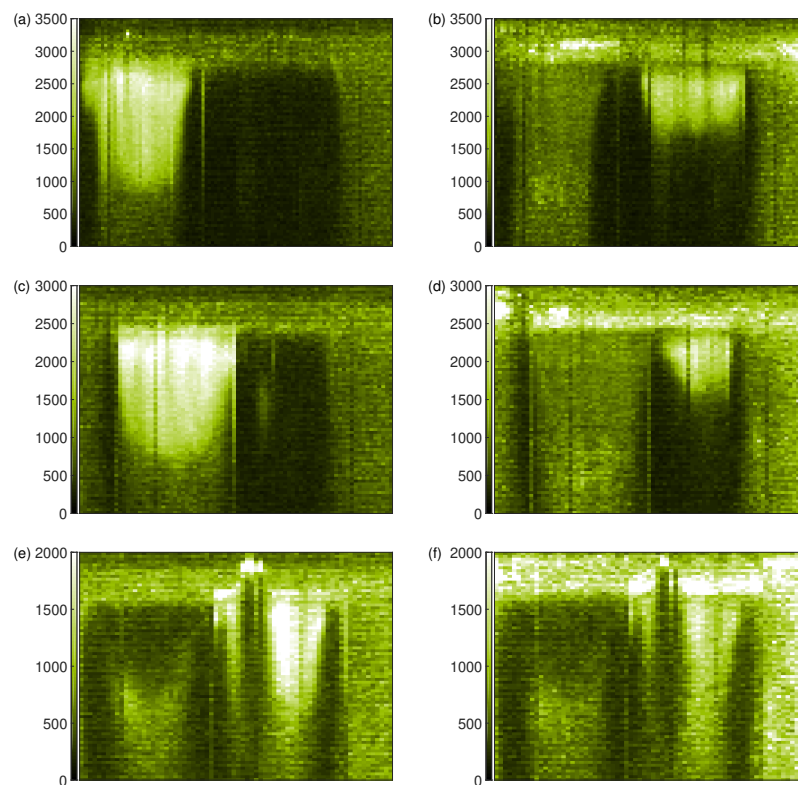


Abbildung 9.2.: Ergebnisse der Ramanmessungen am Mikrokanal mit eckigem Kanalquerschnitt. Die Messungen wurden an drei Positionen im Kanal vorgenommen und räumlich zusammengesetzt, so dass sich ein Bild des gesamten Kanals ergibt. In der linken Spalte (a, c, e) sind die Signale des schweren Wassers dargestellt, in der rechten Spalte (b, d, f) die Signale von Wasser. Die erste Zeile zeigt die Tiefenschnitte der ersten Messposition (Größe der Tiefenschnitte:  $1100 \times 800 \mu\text{m}^2$ ), die zweite Zeile gehört zur zweiten Messposition (Größe der Tiefenschnitte:  $900 \times 800 \mu\text{m}^2$ ) und die dritte Zeile zur dritten Messposition (Größe der Tiefenschnitte:  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ ). Für die Filter der beiden Komponenten wurden die Bereiche  $3050\text{--}3650 \text{ 1/cm}$  für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $2200\text{--}2800 \text{ 1/cm}$  für  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet. Die Abmessungen des Mischungskanals betragen  $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ .

eine Rolle. Aufgrund der Streuung und der Überlagerung weisen Spektren geringere SRV auf, sodass sie sich verrauschter darstellen und die Daten schwieriger auszuwerten sind.

Dies erschwert auch die Auswertung und Umrechnung in Konzentrationen. Die Umrechnung erfolgte über die Kalibrierkurve, für die es zwei Möglichkeiten gibt (vgl. Abbildung 9.1). Beide Berechnungen wurden sowohl mit der Polynom-Annäherung gemacht als auch mit der logarithmischen Näherung. Dabei ergaben sich, wie erwartet, große Unterschiede (vgl. Abbildung 9.3). Die polynomische Näherung zeigt  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen von bis zu 200 %, was nicht realistisch ist; dagegen ergibt die Berechnung über die logarithmische Näherung Werte im Bereich bis 100 %. Aus der polynomischen Näherung kann auch nicht immer ausgelesen werden, welche Zusammensetzung der Mischung am Messpunkt genau vor-

## 9. Experimentelle Ergebnisse

liegt, da mehrere Intensitätsverhältnisse zur gleichen Konzentration führen können. Daher wurde nur aus der logarithmischen Näherung die entgegengesetzte  $D_2O$ -Konzentration

$$c(D_2O) = 100\% - c(H_2O) \quad (9.3)$$

berechnet.

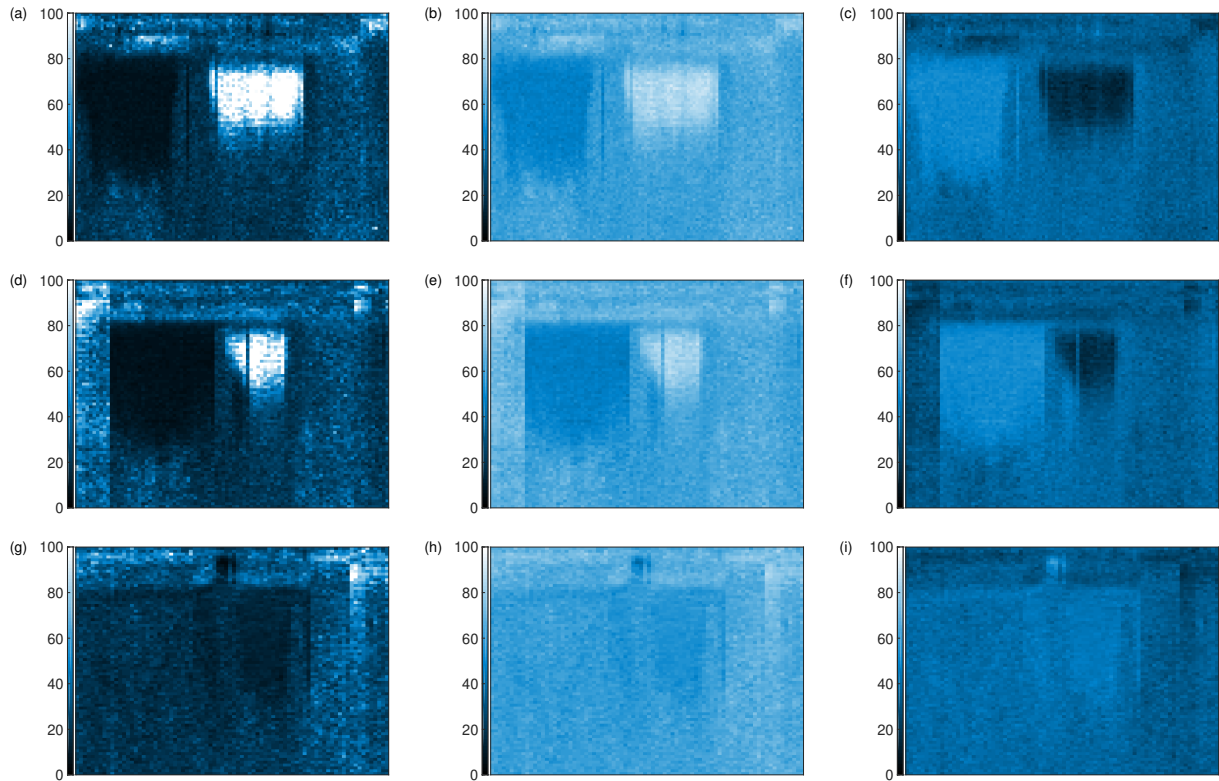


Abbildung 9.3.: Ergebnisse der Konzentrationsberechnung im Mikrokanal mit eckigem Querschnitt. Die Intensitätsverteilungen (Abbildung 9.2) wurden über die Kalibrierkurve (Abbildung 9.1) in Konzentrationen umgerechnet. In der ersten Reihe sind die Ergebnisse der ersten Messposition dargestellt (Größe der Tiefenschnitte:  $1100 \times 800 \mu\text{m}^2$ ), in der zweiten Reihe die Ergebnisse an der zweiten Messposition (Größe der Tiefenschnitte:  $900 \times 800 \mu\text{m}^2$ ) und in der dritten Reihe die Ergebnisse an der dritten Messposition (Größe der Tiefenschnitte:  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ ). In der ersten Spalte sind die  $H_2O$ -Konzentrationen dargestellt, berechnet über die Polynomfunktion, in der zweiten Spalte berechnet über die Logarithmusfunktion und in der dritten Spalte die  $D_2O$ -Konzentrationen (Logarithmusfunktion). Die Abmessungen des Mischungskanals betragen  $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ .

Es ist zu erkennen, dass über den linken Zulaufkanal das  $D_2O$  einströmt und über die rechte Seite das  $H_2O$ . Die eckige Kanalform lässt sich an der Oberseite des Kanals und an den Seiten des Kanals gut erkennen. Das untere Ende des Kanals ist nicht erkennbar, was an der Tiefe des Kanals liegt. Die Kanaldecke ist vermutlich nicht planar genug dafür und/oder der Abstand vom unteren Messpunkt bis zum Detektor zu weit. Auch die Menge an Material, die das Licht durchqueren muss, ohne absorbiert oder gestreut zu



werden, spielt dort eine Rolle. Es ist nicht nur zu erkennen, dass die beiden Substanzen getrennt voneinander in den Kanal einströmen, sondern auch, dass bereits beim Eintreten in den Mischungskanal eine Vermischung stattfindet. Dabei scheint sich das schwerere und dichtere  $D_2O$  schneller und weiter über den Kanal zu verteilen als das  $H_2O$ . Im dritten Tiefenschnitt ist dann zu erkennen, dass beide Komponenten sich gut vermischen. Das  $D_2O$  verteilt sich sogar stärker auf der rechten Kanalseite, auf der das  $H_2O$  zunächst eingeströmt war.

---

### 9.3. Mischungsverhalten in Kanälen mit rundem Querschnitt

---

Im zweiten Schritt wurden Mikrokanäle mit rundem Querschnitt auf ihr Mischungsverhalten von Fluiden untersucht. Da die Mikrofluidik u.a. zum Ziel hat, menschliche Blutgefäße zu simulieren, wurden runde Querschnitte gewählt, um diese Realität besser abbilden zu können. [107, 108] Die Herstellung von Kanälen mit rundem Kanalquerschnitt erfolgte über den stereolithographischen 3D Druck.

Anders als bei den Kanälen mit eckigem Querschnitt sind bei den runden Kanälen die Durchmesser der Zuleitungskanäle gleich dem Durchmesser des Mischungskanals. Das hat zur Folge, dass sich im Mischungskanal die Flussgeschwindigkeit im Vergleich zu den Zuleitungskanälen verdoppelt. Dies musste bei der Auswertung der Experimente beachtet werden.

Auch bei den Kanälen mit rundem Kanalquerschnitt ist aus den Intensitätsverteilungen (vgl. Abbildung 9.4) zu erkennen, dass die beiden Flüssigkeiten getrennt aus den Zulaufkanälen –  $D_2O$  von links,  $H_2O$  von rechts – einströmen. Der erste Tiefenschnitt wurde auch hier an der Position gemessen, an der sich die beiden Zulaufkanäle treffen. In der obersten Reihe von Abbildung 9.4 ist zu erkennen, dass die beiden Zulaufkanäle rund sind. Dies lässt sich an der leichten Einkerbung des Kanals erkennen. Im weiteren Kanalverlauf scheinen sich beide Komponenten direkt zu vermischen, wobei sich in der Tendenz das  $D_2O$  eher oben im Kanal anzulagern scheint und das  $H_2O$  unten im Kanal. Allerdings ist das  $H_2O$ -Signal noch schwieriger aus den Intensitätsverteilungen heraus zu lesen als bei den Kanälen mit eckigem Querschnitt. An der dritten Messposition haben sich beide Substanzen scheinbar bereits vollständig vermischt.

Die Umrechnung von Intensitätsverteilungen zu Konzentrationsverteilungen erfolgte auch in diesem Fall über die Kalibrierkurve (vgl. Abbildung 9.1). Die Berechnungen wurden wieder über die polynomische Annäherung und die logarithmische Näherung vorgenommen. Wieder sind bei der polynomischen Näherung zu hohe Konzentrationen von bis zu 250 % (vgl. Abbildung 9.5) aufgetreten.

In Abbildung 9.4 sind die Tiefenschnitte durch den Kanal an drei Positionen dargestellt. Auf der linken Seite sind die Daten gefiltert nach dem  $D_2O$ -Signal, auf der rechten Seite nach dem  $H_2O$ -Signal.

Der erste Tiefenschnitt zeigt, dass die beiden Fluide noch vollkommen getrennt voneinander sind, auf der linken Seite strömt  $D_2O$  ein und auf der rechten Seite  $H_2O$ . Im zweiten Tiefenschnitt zeigt sich die Mischungskomponente  $D_2O$  eher im Bereich links oben, als würde sich das  $H_2O$  eher unterhalb des  $D_2O$  anlagern. Dies würde auch mit dem dritten Tiefenschnitt zusammenpassen, da sich dort das  $D_2O$  weiter über den kompletten Kanal nach rechts und unten auszubreiten und zu vermischen scheint. Es ist auch hier schwierig, die Komponente  $H_2O$  vom Polymer abzugrenzen. Daher kann von den Intensitätsverteilungen nicht direkt auf die Konzentrationsverteilung der beiden Komponenten im Kanal geschlossen werden. Die Schwierigkeit liegt hier, wie bei der Messung im Kanal mit eckigem Querschnitt, in den Spektren selbst. Zum einen ist ein geringer Anteil der OH-Schwingungen eventuell auf das Polymer zurückzuführen, zum anderen ist das SRV gering und bedingt das Intensitätsverhältnis.

Wie beim Kanal mit eckigem Kanalquerschnitt werden auch hier die Daten für die  $H_2O$  Konzentrations-

## 9. Experimentelle Ergebnisse

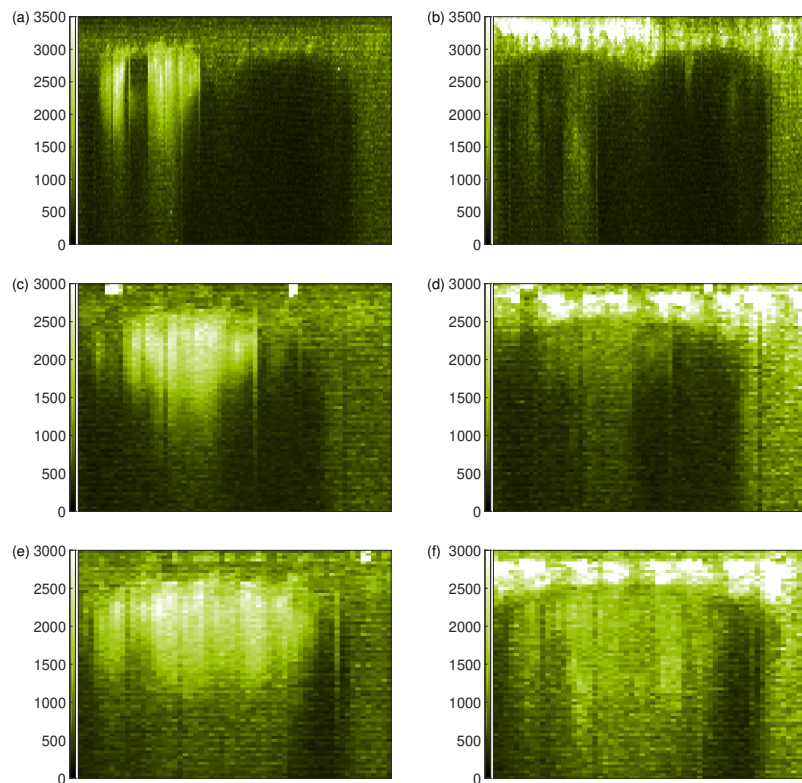


Abbildung 9.4.: Ergebnisse der Ramanmessungen am Mikrokanal mit rundem Kanalquerschnitt. Die Messungen wurden an drei Positionen im Kanal vorgenommen und räumlich zusammengesetzt, so dass sich ein Bild des gesamten Kanals ergibt. In der linken Spalte (a, c, e) sind die Signale des schweren Wassers dargestellt, in der rechten Spalte (b, d, f) die Signale von Wasser. Die erste Zeile zeigt die Tiefenschnitte der ersten Messposition (Größe der Tiefenschnitte:  $1900 \times 800 \mu\text{m}^2$ ), die zweite Zeile gehört zur zweiten Messposition (Größe der Tiefenschnitte:  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ ) und die dritte Zeile zur dritten Messposition (Größe der Tiefenschnitte:  $700 \times 800 \mu\text{m}^2$ ). Für die Filter der beiden Komponenten wurden die Bereiche  $3050 - 3650 \text{ 1/cm}$  für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $2200 - 2800 \text{ 1/cm}$  für  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet. Der Kanaldurchmesser der Zulaufkanäle und des Mischungskanals sind  $600 \mu\text{m}$ .

bestimmung über beide Annäherungen gezeigt (Polynom-Näherung und logarithmische Näherung, vgl. Abbildung 9.5). Aus den Daten ist herauszulesen, dass die Polynom-Annäherung Konzentrationen bis zu 250% ausgibt, die zum einen nicht realistisch sind und zum anderen als Ergebnis von mehreren Intensitätsverhältnissen erhalten werden. Es sind auch kaum Unterschiede in der Konzentrationsverteilung zu erkennen.

In den  $\text{H}_2\text{O}$ - (Abbildung 9.5, zweite Spalte) und  $\text{D}_2\text{O}$ -Konzentrationsverteilungen (Abbildung 9.5, dritte Spalte) sind hingegen unterschiedliche Konzentrationen zu erkennen. Die Vermutungen bzgl. des Mischungsverhaltens im Kanal, die bei der Beschreibung der Intensitätsverteilungen geäußert wurden, wurden durch die Konzentrationsberechnungen bestätigt. An der ersten Messposition strömen die beiden Substanzen, voneinander getrennt durch die Zulaufkanäle, ein. Die zweite Messposition zeigt bereits ei-

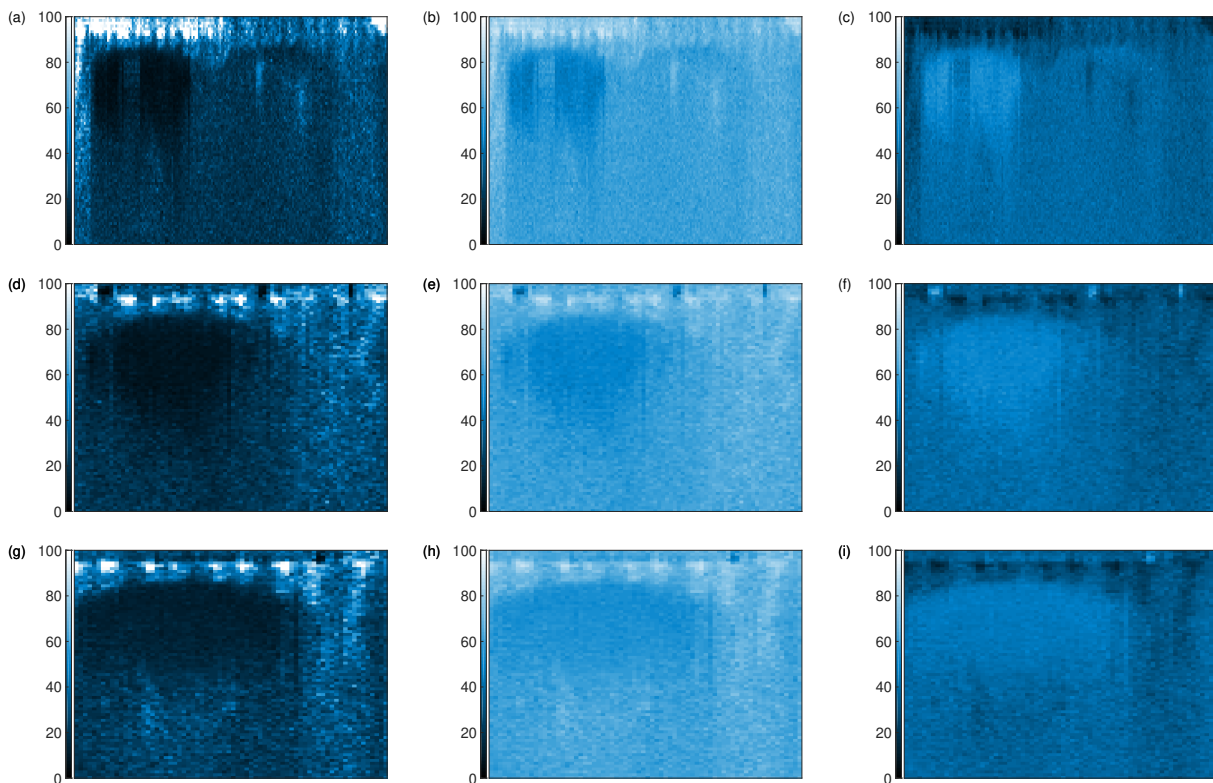


Abbildung 9.5.: Ergebnisse der Konzentrationsberechnung im Mikrokanal mit rundem Querschnitt. Die Intensitätsverteilungen (Abbildung 9.4) wurden über die Kalibrierkurve (Abbildung 9.1) in Konzentrationen umgerechnet. In der ersten Reihe sind die Ergebnisse der ersten Messposition dargestellt (Größe der Tiefenschnitte:  $1900 \times 800 \mu\text{m}^2$ ), in der zweiten Reihe die Ergebnisse an der zweiten Messposition (Größe der Tiefenschnitte:  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ ) und in der dritten Reihe die Ergebnisse an der dritten Messposition (Größe der Tiefenschnitte:  $700 \times 800 \mu\text{m}^2$ ). In der ersten Spalte sind die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen dargestellt, berechnet über die Polynomfunktion, in der zweiten Spalte berechnet über die Logarithmusfunktion und in der dritten Spalte die  $\text{D}_2\text{O}$ -Konzentration (Logarithmusfunktion). Der Kanaldurchmesser der Zulaufkanäle und des Mischungskanals sind  $600 \mu\text{m}$ .

ne fast vollständige Vermischung der Substanzen und an der dritten Messposition sind die Komponenten dann vollständig vermischt.



---

## 10. Zusammenfassung – Konzentrationsbestimmung in transparenten Mikrokanälen

In diesem Teil der Arbeit wurden die beiden Methoden, die in den ersten beiden Teilen der Arbeit etabliert wurden, zusammengeführt und erste Ergebnisse erarbeitet. Zunächst wurden Mikrokanäle mit eckigem und rundem Kanalquerschnitt 3D gedruckt und dann das Mischungsverhalten zweier Fluide im Kanal mittels Ramanspektroskopie charakterisiert. Als Modellsystem wurde hier ein Fluidgemisch aus Wasser und schwerem Wasser untersucht. Wie zuvor (in Teil I) zwei Alkohole verwendet wurden, wurden auch für diese Experimente chemisch ähnliche Fluide ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ ) verwendet. Die beiden Fluide wurden mithilfe von Spritzenpumpen mit konstanter Flussgeschwindigkeit in einen Y-förmigen Kanal eingebracht. Die Messpositionen im Kanal waren für beide Geometrien gleich, um die Messungen möglichst vergleichbar zu halten. Die Flussgeschwindigkeit wurde an den Zulaufkanälen gleich gewählt. Um den Einfluss der Kanalwände auf das Mischungsverhalten zu minimieren und ungewollte Turbulenzen zu vermeiden, wurden die Bauteile sowohl an der Kanalinnenseite als auch auf der Kanaloberfläche mit transparentem Nagellack beschichtet. Damit konnten nicht alle Unebenheiten der Oberflächen ausgeglichen, doch die Oberflächenrauheit stark reduziert werden.

Unabhängig von den Lichtbrechungen am Bauteil während der Messungen sind die Intensitäten des  $\text{D}_2\text{O}$  höher als die des  $\text{H}_2\text{O}$ . Dies ist nicht nur im Kanal zu beobachten, sondern auch in Tropfen oder in anderen Konfigurationen sowie in den Spektren der Kalibrierkurve (Abbildung 9.1(a)). Dort ist ein großer Unterschied, dass das  $\text{D}_2\text{O}$ -Band höher und etwas schmaler ist als das  $\text{H}_2\text{O}$ -Band. Was sich weiterhin auf die Berechnung der Konzentrationen auswirkt, ist die Annäherung an die Kalibrierdaten selbst. Die Kalibrierkurve des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  war schwierig anzunähern, weshalb die Konzentrationsberechnung mit zwei verschiedenen Kalibrierkurven vorgenommen wurde. Eine der Kalibrierkurven war eine Polynomfunktion dritten Grades, wodurch sich mehrere Intensitätsverhältnisse (x-Werte) für dieselbe Konzentration (y-Wert) ergaben. Die andere Möglichkeit der Kalibrierkurve war eine Logarithmusfunktion, bei der dieses Problem umgangen werden konnte. Außerdem stiegen die y-Werte im Bereich bestimmter x-Werte bei der Logarithmusfunktion nicht über 100 %. Aufgrund der besseren Annäherung wurde am Ende die Logarithmusfunktion der Polynom-Näherung vorgezogen.

Im Rahmen der Vermischungsexperimente wurden Tiefenschnitte mittels Ramanspektroskopie durch die Kanäle mit eckigem und rundem Querschnitt aufgenommen – die Tiefenschnitte wurden im Nachhinein zu Querschnitten der Kanäle zusammengesetzt. In den Tiefenschnitten der Konzentrationsverteilungen sind die Werte der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im Bereich zwischen 50 mol% und 100 mol% geringer als erwartet. Dies liegt vor allem an der Näherung der Datenpunkte der Kalibrierkurve und daran, dass die Kurve in diesem Bereich flacher und unterhalb der Datenpunkte verläuft. Außerdem ist das SRV bei Messungen im Kanal wesentlich geringer als in freier Flüssigkeit. In Messrichtung abwärts verschlechtert sich

das SRV immer weiter, was es schwieriger macht, die Konzentrationen dort zu berechnen. Damit lässt sich auch erklären, dass in den Tiefenschnitten die Unterseite des Kanals nicht abgebildet werden konnte.

Beim Vergleich der beiden Kanalquerschnitte ist zu erkennen, dass die Vermischung im runden Kanal schneller abläuft als im eckigen Kanal. Das liegt sicherlich an den unterschiedlichen Kanalgeometrien und den daraus resultierenden Flussgeschwindigkeiten in den Mischungskanälen. Während in Kanälen mit eckigem Querschnitt an der zweiten Messposition zwar bereits Vermischung stattfindet, die beiden Substanzen jedoch noch an den beiden Kanalseiten zu erkennen sind, ist die Vermischung in Kanälen mit rundem Querschnitt an der zweiten Messposition bereits weiter fortgeschritten. Dort scheinen sich die beiden Komponenten eher übereinander anzulagern, doch die Vermischung ist bereits sehr weit fortgeschritten. An der dritten Messposition sind die Komponenten in den Kanälen beider Querschnitte vermischt, wobei auch in Kanälen mit eckigem Querschnitt die Komponenten die Seiten zu tauschen scheinen. Zunächst fließt das H<sub>2</sub>O auf der rechten Seite in den Kanal ein, an der dritten Messposition ist die H<sub>2</sub>O-Konzentration auf der linken Kanalseite etwas höher als auf der rechten Seite. Die Konzentrationsverteilung des D<sub>2</sub>O zeigt sich entsprechend entgegengesetzt.

Mit den durchgeführten Messungen konnte gezeigt werden, dass die *Raman Deuterium Stable Isotope Probing* Methode sowohl in Tropfen als auch in Mikrokanälen verwendbar ist. Das angewandte Messprinzip erwies sich als gut geeignet und kann auf weitere Anwendungen übertragen werden; hierbei können Messaufbau und Materialauswahl noch optimiert werden, um die Ergebnisse weiter zu verbessern.

Zum Abschluss dieses Kapitels gibt es einige Aspekte, die für kommende Arbeiten und Versuche interessant sein können.

- Zunächst wurde der Einfluss der Kanalgeometrie auf die Strömungsgeschwindigkeit erwähnt. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde bei den vorliegenden Versuchen so gewählt, dass sie in den Zulaufkanälen beider Geometrien gleich hoch war. Das hatte zur Folge, dass die Strömungsgeschwindigkeit im runden Mischungskanal etwa doppelt so hoch war im Vergleich zum eckigen Mischungskanal. Es empfiehlt sich, die Strömungsgeschwindigkeiten so zu wählen, dass sie im Mischungskanal gleich sind. Mit den verwendeten Spritzenpumpen waren die Strömungsgeschwindigkeiten jedoch bereits an der unteren Grenze der Möglichkeiten. Hier ist auch die Wahl einer Spritze kleineren Volumens eine Möglichkeit, die Strömungsgeschwindigkeit herabzusetzen, oder auch die Wahl einer anderen Spritzenpumpe oder eines anderen Pumpensystems.
- Für weitere Versuche kann auch das Fluid-System variiert werden. Dabei sollten protonierte Alkohole in 3D-gedruckten Kanälen vermieden werden, da der primäre Ramanpeak (CH-Schwingung, 2900 1/cm) genau mit dem primären Ramansignal des Kunststoffkanals überlagert. Protonierte Alkohole können hier durch deuterierte Alkohole ersetzt werden; dann könnte möglicherweise auch eine Vermischung von deuteriertem Alkohol und schwerem Wasser untersucht werden.
- Eine Option, die Verwendung von protonierten Alkoholen in Mikrosystemen möglich zu machen, ist der 3D Druck von Glas. [109–111] Eine weitere Möglichkeit, die Mischung 1-Butan-d<sub>9</sub>-ol/1-Hexanol zu verwenden, ist der transparente 3D Druck. Hier sollte jedoch die Polymerwanne im 3D Drucker reversibel befestigt werden, da sich der Druck verschiebt, wenn die Glaspetrischale nur mit Tesa-Powerstrips befestigt wird; das resultiert in trapezförmigen Bauteilen. Hierzu wurden

---

bereits erste Versuche zum Design einer Halterung der Wanne gestartet. Zusätzlich zur Druckerkonfiguration für transparenten 3D Druck könnten die Kanäle liegend gedruckt werden, sodass die beobachtete Struktur, die an einen Regenwurm erinnert, umgangen werden kann. Allerdings muss hier die Größe des Kanalquerschnittes beachtet werden, um den Kanal geschlossen drucken zu können, ohne dass die Kanaloberfläche "einbricht".

- Ein weiterer Aspekt ist, dass die Kanäle mit der Höhe und dem Durchmesser von 600  $\mu\text{m}$  nicht bis zur Unterseite des Kanals vermessen werden konnten. Dafür könnten kleinere Kanäle verwendet werden, was jedoch bei den gegebenen Druckparametern sehr schwierig war. Die Größe der Kanäle wurde auch so gewählt, um das Signal der Fluide im Kanal gut messen zu können, ohne Überlagerung der Signale des Bauteils mit denen der Fluide. Die Möglichkeit, den Kanal in ganzer Tiefe vermessen zu können, kann auch über das so genannte *index matching* erfolgen. Hier werden Immersionsobjektive verwendet, deren Immersionsmedium mit dem Brechungsindex des Polymerbauteils übereinstimmt.
- Eine weitere Kanalgeometrie, die untersucht werden könnte, ist der runde Zulaufkanal mit einem ovalen Übergang in den Mischungskanal, was biologischen Kanälen im (menschlichen) Körper besser entspricht, aber das gesamte Strömungsprofil verändern würde.
- Ferner können zu allen Ramanmessungen weitere Charakterisierungsmethoden zurate gezogen werden, um die Messungen der Ramanspektroskopie zu validieren. Dafür können die Kernresonanzspektroskopie und die Partikelverfolgung mittels Fluoreszenzmikroskopie verwendet werden. Außerdem könnten mathematische Simulationen weitere Informationen über das Fließverhalten im Kanal liefern.

Es gibt also noch viele Möglichkeiten, auf den Messungen, die für diese Arbeit gemacht wurden, aufzubauen und das Fließverhalten in Kanälen mit verschiedenen Querschnitts-Geometrien weiter zu untersuchen.





---

## 11. Fazit

Mit dieser Arbeit sollte festgestellt werden, ob und mit welcher räumlichen und zeitlichen Auflösung mittels Ramanspektroskopie Konzentrationsgradienten in binären Fluidgemischen bestimmt werden können. Dies sollte dazu dienen, ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Oberflächen und Flüssigkeiten zu erhalten; ein Beispiel ist der Stofftransport in Mikrosystemen. Idealerweise sollten auch Tropfen binärer Fluidgemische auf komplexen Oberflächen und in Mikrosystemen gemessen werden. Hierzu mussten umfangreiche Vorarbeiten in Richtung der Ramanspektroskopie und des 3D Druckes vorgenommen werden, was das teilweise Erreichen der Ziele ermöglichte.

Bei den Vorarbeiten musste ausgelotet werden, welche zeitliche und räumliche Auflösung bei dem vorhandenen Ramanmikroskop möglich war. Hierfür wurde ein Gemisch von 1-Butanol (auch 1-Butan- $d_9$ -ol) und 1-Hexanol gewählt, weil dieses System langsam genug verdunstet, dass es mittels Ramanspektroskopie gemessen werden konnte. Die räumliche und zeitliche Auflösung des vorhandenen Ramanmikroskopes hat sich für das gewählte Fluidgemisch als ausreichend erwiesen.

Die anfangs geplanten Ramanmessungen an der Dreiphasenkontaktlinie von verdunstenden Tropfen konnten im Rahmen der Arbeit nicht vorgenommen werden; die zeitliche Auflösung des Ramanmikroskopes war zu niedrig für die Bewegungen der Dreiphasenkontaktlinie des gewählten Systems (1-Butanol, bzw. 1-Butan- $d_9$ -ol, und 1-Hexanol).

Auf der anderen Seite standen die Vorarbeiten an möglichst transparenten Bauteilen, die mittels 3D Druck hergestellt wurden. Zu Beginn konnten keine Messungen von Fluiden innerhalb der gedruckten Bauteile stattfinden, da kein Signal am Detektor ankam. Dies lag jedoch nicht an der Absorption der Strahlung durch das Bauteil, sondern an dessen Oberflächenrauheit. Daher wurden Umbauten am Drucker vorgenommen und geeignete Druckparameter definiert, um die Oberflächen zu glätten. Dabei wurde eine Konfiguration gefunden, mit der die Oberflächen sehr glatt waren, die jedoch trapezförmige Bauteile erzeugte und bei der die Vorbereitung und die Druckzeit sehr lange dauerte. Weiterhin wurde eine Konfiguration gefunden, mit der die Oberflächen ausreichend glatt waren und die Vorbereitung der Bauteile nicht länger als zwei Tage dauerte. Auch eine Nachbehandlung der gedruckten Bauteile für möglichst transparente Bauteile wurde erarbeitet.

Auf Basis dieser Vorarbeiten – Konzentrationsmessungen in binären Fluidgemischen und transparenter 3D Druck – konnten mittels Ramanspektroskopie erste Messungen am Gemisch  $H_2O/D_2O$  in Mikrokanälen vorgenommen werden. Die Wahl fiel auf dieses Gemisch, da sich die Ramansignale beider Fluide nicht mit dem Ramansignal des Mikrokanals überlagerten. Es konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung von Konzentrationen im 3D gedruckten Mikrokanal grundsätzlich möglich ist. Das Fluidsystem  $H_2O/D_2O$  war das System, das sich am besten für die Messungen eignete, auch wenn die Ergebnisse zeigten, dass es nicht ideal war. Bei weiteren Forschungsarbeiten kann die Konzentrationsbestimmung verbessert werden, wenn die Kalibriermessungen und die Vermischungsexperimente unter den gleichen

---

## 11. Fazit

---

Bedingungen in Mikrokanälen vorgenommen werden.

Zusammenfassend ist zu erkennen, dass das Ziel der Arbeit – die Messung von Konzentrationen in Mikrosystemen – erreicht wurde und mit den durchgeführten Vorarbeiten die dafür erforderlichen Voraussetzungen geschaffen werden konnten. In Kapitel 12 werden weitere Möglichkeiten der Erforschung der Thematik aufgezeigt.

---

## 12. Ausblick

Die hier dargestellten Experimente und Ergebnisse decken nur einen kleinen Teil dessen ab, was in diesem Gebiet noch geforscht werden kann; so ergeben sich aus den erarbeiteten Ergebnissen mögliche neue Forschungsfragen. Die Kombination von Ramanmessungen mit 3D gedruckten Mikrokanälen ist noch nicht weit erforscht, wodurch sich auch weitere Forschungsmöglichkeiten ergeben. Daher sollen an dieser Stelle einige Ideen entwickelt werden, die für die weitere Forschung verwendet werden können.

Für die ramanspektroskopische Untersuchung von Tropfen könnten Messungen an anderen Fluidsystemen vorgenommen werden; beispielsweise könnten auch fluorierte Lösemittel untersucht werden. Eine weitere Herangehensweise an das in dieser Arbeit verwendete Gemisch (1-Butanol/1-Hexanol) wäre, die Tropfen hängend zu vermessen. Dabei könnten die Tropfen an Deckgläschen aus Glas (ggf. beschichtet) gehängt werden, wodurch sich nach oben hin eine planare Oberfläche ergibt; damit könnten Linseneffekte eliminiert werden. Dabei wäre das Verdunstungsverhalten, das sich durch den geänderten Versuchsaufbau ergibt, neu zu untersuchen.

Um die Effekte näher am Tropfenrand zu beobachten, könnten Tropfen in einer kontrollierten Atmosphäre untersucht werden, vergleichbar mit dem Versuchsaufbau der NMR-Spektroskopie bei Bell, Kind *et al.* [13] Weiterhin könnten Tropfen zwischen zwei Deckgläschen festgehalten werden, wie es auch für die Kalibrierkurve (Teil III dieser Arbeit) gemacht wurde, wodurch sich jedoch das Verdunstungsverhalten wiederum verändern würde.

Durch eine Strukturierung der Oberfläche, auf der die Tropfen verdunsten, könnten die Tropfen festgehalten werden (engl. *pinning*), wodurch neben räumlichen auch zeitlich aufgelöste Konzentrationsbestimmungen möglich werden könnten.

Allerdings ist durch die Strukturierung der Oberfläche nicht nur die Möglichkeit gegeben, Tropfen festzuhalten, sondern auch zu untersuchen, wie Flüssigkeiten in (meso-) poröse Membranen oder Polymerbürsten eindringen oder sich darauf verteilen. Auch hier wäre die Wahl des Fluidsystems elementar.

Der transparente 3D Druck könnte weiter verbessert werden. So könnte mit einer Halterung die Glaspetrischale direkt und reversibel am Drucker befestigt werden, was den Bewegungsspielraum reduzieren und damit den Druckprozess stabilisieren würde; Probleme wie trapezförmige Drucke könnten dadurch reduziert werden. Eine weitere Herangehensweise an den transparenten 3D Druck ist die Wahl des Resins. Für die Verwendung weiterer (konventioneller oder selbst entworfener) Resine müssen diese jedoch auch auf ihr Transmissionsverhalten untersucht werden; das Fluidgemisch sollte darauf angepasst werden. Durch die Bestimmung des Nagellack-Brechungsindices würde sich herausstellen, ob sich diese Beschichtung für die Experimente nicht nur im ersten Schritt eignet, sondern auch weiterhin verwendet werden kann. Bei gleichen/ähnlichen Brechungsindices könnte die Transparenz der Bauteile weiterhin verbessert werden. Für optimale Transparenz müsste aus heutiger Sicht dennoch auf die transparente Druckerkonfiguration zurückgegriffen werden, wobei die Kanäle – vermutlich mit kleinerem Querschnitt – auch liegend gedruckt werden können. Für einen Einsatz in der Biologie oder der Medizin muss eine

andere Art der Nachbehandlung untersucht und entwickelt werden – weitere Faktoren wie beispielsweise die Biokompatibilität spielen hier eine große Rolle.

Die Experimente zum Mischungsverhalten waren erste Versuche mit 3D gedruckten Kanälen. Hier können weitere Fluidsysteme untersucht werden, beispielsweise eine Mischung eines deuterierten Alkohols mit schwerem Wasser; diese Kombination sollte sich aufgrund der Transmission über den Wellenlängenbereich für die Ramanmessungen besser eignen. Um Konzentrationen innerhalb der Kanäle zu berechnen, wäre eine Kalibrierkurve, die innerhalb des Kanals aufgenommen wird, zu bevorzugen, da diese dann unabhängig von der Transmission des Bauteils ist.

Weitergehende Experimente könnten mit anderen Charakterisierungsmethoden vorgenommen werden, wie zum Beispiel mit der *particle tracking velocimetry*, bei der fluoreszierende Markerpartikel in ein Fluid eingebracht und nachverfolgt werden, oder der NMR-Spektroskopie. Um das Fließverhalten der Fluide im Kanal weiter zu verifizieren, können auch Simulationen zurate gezogen werden, sowohl im Bereich der Mikrokanäle, als auch bei der Tropfenverdunstung.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit dieser Arbeit Grundsteine für weitere Arbeiten und Forschungsfragen gelegt wurden. Werden Mikrokanäle für den medizinischen Bereich gesucht, müssen das Druckmaterial und die Kanalgröße angepasst werden; dann wäre ggf. auch ein Einsatz bei Gefäßtransplantationen denkbar. Hierfür könnten die genauen Maße der benötigten Kanäle oder Transplantate direkt vermessen und gedruckt werden. Bei der Verwendung von Biomaterialien und deren 3D Druck könnten in Zukunft möglicherweise, ggf. sogar in Kombination mit lebenden Zellen, organische Strukturen hergestellt werden.

Teil IV.

Anhang

---



## A. Auflistung der Parameter – Statistische Versuchsplanung

Tabelle A.1.: Druckparameter der acht Bauteile, die im Rahmen der SVP in konventioneller Druckerkonfiguration für die Optimierung der Transmission gedruckt wurden. Es handelte sich um eine teilfaktorielle SVP. Die Bauteile wurden im Rahmen des ARL von Alexander Erb verarbeitet.

| Druckparameter                                | SVP1-1 | SVP1-2 | SVP1-3 | SVP1-4 | SVP1-5 | SVP1-6 | SVP1-7 | SVP1-8 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Beleuchtungsintensität (mW/cm <sup>2</sup> )  | 25,00  | 25,00  | 25,00  | 25,00  | 15,00  | 15,00  | 15,00  | 15,00  |
| Schichtdicke (µm)                             | 20,00  | 5,00   | 20,00  | 5,00   | 20,00  | 5,00   | 20,00  | 5,00   |
| Heiztemperatur (°C)                           | 40,00  | 40,00  | 35,00  | 35,00  | 40,00  | 40,00  | 35,00  | 35,00  |
| Annäherungsgeschwindigkeit (mm/s)             | 4,075  | 2,50   | 2,50   | 4,075  | 4,075  | 2,50   | 2,50   | 4,075  |
| Entfernungsgeschwindigkeit (mm/s)             | 4,075  | 4,075  | 2,50   | 2,50   | 4,075  | 2,50   | 4,075  | 4,075  |
| Wartezeit Einbrennschicht nach Entfernung (s) | 8,00   | 2,00   | 8,00   | 2,00   | 2,00   | 8,00   | 2,00   | 8,00   |
| Entfernung nach jeder Schicht (mm)            | 5,00   | 2,00   | 2,00   | 5,00   | 2,00   | 5,00   | 5,00   | 2,00   |
| quadratischer Rauheits-Mittelwert (µm)        | 5,43   | 7,26   | 11,96  | 8,63   | 13,98  | 10,35  | 16,24  | 7,74   |
| Transmission (%)                              | 7–9    | 4–6    | 4–6    | 10–12  | 5–7    | 12–16  | <5     | 10–13  |

## A. Auflistung der Parameter – Statistische Versuchsplanung

Tabelle A.2.: Parameter für die Nachbehandlung der 14 Bauteile, die im Rahmen der SVP für die Nachbearbeitung in konventioneller Druckerkonfiguration für die Optimierung der Transmission gedruckt wurden. Es handelte sich um eine vollfaktorielle und überbestimmte SVP. Die Bauteile wurden im Rahmen des ARL von Alexander Erb verarbeitet.

| Druckparameter                  | SVP2-1A | SVP2-1B1   | SVP2-1B2   | SVP2-1C | SVP2-2A | SVP2-2B    | SVP2-2C |
|---------------------------------|---------|------------|------------|---------|---------|------------|---------|
| Zeit im Ultraschallbad (min)    | 60,00   | 60,00      | 60,00      | 60,00   | 60,00   | 60,00      | 60,00   |
| Nachbelichtungszeit (min)       | 8,00    | 8,00       | 8,00       | 8,00    | 1,00    | 1,00       | 1,00    |
| Auslagerungsmedium (über Nacht) | Wasser  | 2-Propanol | 2-Propanol | Luft    | Wasser  | 2-Propanol | Luft    |

| Druckparameter                  | SVP2-3A | SVP2-3B    | SVP2-3C1 | SVP2-3C2 | SVP2-4A | SVP2-4B    | SVP2-4C |
|---------------------------------|---------|------------|----------|----------|---------|------------|---------|
| Zeit im Ultraschallbad (min)    | 5,00    | 5,00       | 5,00     | 5,00     | 5,00    | 5,00       | 5,00    |
| Nachbelichtungszeit (min)       | 8,00    | 8,00       | 8,00     | 8,00     | 1,00    | 1,00       | 1,00    |
| Auslagerungsmedium (über Nacht) | Wasser  | 2-Propanol | Luft     | Luft     | Wasser  | 2-Propanol | Luft    |



Tabelle A.3.: Druckparameter der 16 Bauteile, die im Rahmen der SVP in transparenter Druckerkonfiguration (Stahl) für die Optimierung der Transmission gedruckt wurden. Es handelte sich um eine teilfaktorielle SVP. Die Parameter in hoher Stufe sind jeweils orangefarben dargestellt, in niedriger Stufe in grün. Die Bauteile wurden im Rahmen des ARL von Angela Metzger verarbeitet.

| Druckparameter                               | SVP3-1 | SVP3-2 | SVP3-3 | SVP3-4 | SVP3-5 | SVP3-6 | SVP3-7 | SVP3-8 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Beleuchtungsintensität (mW/cm <sup>2</sup> ) | 10,00  | 25,00  | 10,00  | 25,00  | 25,00  | 10,00  | 10,00  | 25,00  |
| Schichtdicke (µm)                            | 20,00  | 50,00  | 20,00  | 50,00  | 20,00  | 50,00  | 50,00  | 20,00  |
| Einbrennbeleuchtungsdauer (s)                | 140,00 | 50,00  | 50,00  | 50,00  | 140,00 | 50,00  | 50,00  | 50,00  |
| Beleuchtungszeit (s)                         | 20,00  | 10,00  | 10,00  | 20,00  | 20,00  | 10,00  | 20,00  | 10,00  |
| Annäherungsgeschwindigkeit (mm/s)            | 0,153  | 0,50   | 0,50   | 0,50   | 0,153  | 0,50   | 0,153  | 0,153  |
| Entfernungsgeschwindigkeit (mm/s)            | 0,153  | 0,50   | 0,50   | 0,50   | 0,153  | 0,153  | 0,153  | 0,50   |
| Wartezeit nach Belichtung (s)                | 2,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 2,00   | 2,00   | 2,00   | 2,00   |
| Wartezeit nach Entfernung (s)                | 2,00   | 0,00   | 2,00   | 0,00   | 2,00   | 0,00   | 2,00   | 0,00   |
| quadratischer Rauheits-Mittelwert (µm)       | 4,19   | 7,13   | –      | 4,64   | 5,91   | 8,78   | 9,20   | 7,84   |
| Transmission (%)                             | 3,00   | 3,02   | –      | 4,48   | 6,58   | 1,57   | 3,59   | 4,09   |

| Druckparameter                               | SVP3-9 | SVP3-10 | SVP3-11 | SVP3-12 | SVP3-13 | SVP3-14 | SVP3-15 | SVP3-16 |
|--|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Beleuchtungsintensität (mW/cm <sup>2</sup> ) | 10,00  | 10,00   | 10,00   | 25,00   | 10,00   | 25,00   | 25,00   | 10,00   |
| Schichtdicke (µm)                            | 50,00  | 20,00   | 20,00   | 20,00   | 50,00   | 50,00   | 20,00   | 50,00   |
| Einbrennbeleuchtungsdauer (s)                | 140,00 | 140,00  | 50,00   | 50,00   | 50,00   | 140,00  | 140,00  | 50,00   |
| Beleuchtungszeit (s)                         | 10,00  | 20,00   | 10,00   | 10,00   | 10,00   | 20,00   | 20,00   | 10,00   |
| Annäherungsgeschwindigkeit (mm/s)            | 0,50   | 0,50    | 0,153   | 0,153   | 0,50    | 0,153   | 0,153   | 0,50    |
| Entfernungsgeschwindigkeit (mm/s)            | 0,50   | 0,153   | 0,153   | 0,50    | 0,50    | 0,50    | 0,153   | 0,50    |
| Wartezeit nach Belichtung (s)                | 0,00   | 0,00    | 0,00    | 0,00    | 2,00    | 2,00    | 0,00    | 0,00    |
| Wartezeit nach Entfernung (s)                | 0,00   | 2,00    | 0,00    | 0,00    | 2,00    | 0,00    | 0,00    | 0,00    |
| quadratischer Rauheits-Mittelwert (µm)       | 8,339  | 6,64    | –       | 3,57    | 8,78    | 8,64    | 6,85    | 7,61    |
| Transmission (%)                             | 2,00   | 5,52    | –       | 12,58   | 0,58    | 3,03    | 5,49    | 0,67    |



---

# Abkürzungen und Physikalische Größen

---

---

## Abkürzungen

---

**1D** eindimensional(e)

**2D** zweidimensional(e)

**3D** dreidimensional(e)

**APT** Astigmatismus Partikelverfolgungs-Velocimetrie, engl. *Astigmatism Particle Tracking Velocimetry*

**ARL** *Advanced Research Lab* (studentische Arbeit, Materialwissenschaften)

**CCD** engl. *charge coupled device* (ladungsgekoppeltes Bauteil)

**DLP** digitaler Lichtprojektor, engl. *digital light projector*

**HOMO** höchstes besetztes Molekülorbital, engl. *highest occupied molecular orbital*

**KKW** Konstanter Kontakt-Winkel, engl. *Constant Contact Angle*

**KKR** Konstanter Kontakt-Radius, engl. *Constant Contact Radius*

**LUMO** niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl. *lowest unoccupied molecular orbital*

**LOC** Labor auf einem Chip, engl. *lab-on-a chip*

**KLRM** konfokale Laserrastermikroskopie

**NMR-Spektroskopie** Kernspinresonanz-Spektroskopie, engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*

**PDMS** Polydimethylsiloxan

**PMMA** Polymethylmethacrylat

**SIP** *Stable Isotope Probing*

**SRV** Signal-zu-Rauschen Verhältnis, engl. *signal to noise ratio*

**SVP** Statistische Versuchsplanung

**TMSPMA** 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat

**UV Vis Spektroskopie** Elektronenabsorptionsspektroskopie

---

**Physikalische Größen und Parameter**

---

$k$  Absorptionskoeffizient

$B_o$  Bond Zahl

$n$  Brechungsindex

$Ca$  Kapillar-Zahl

$c$  Konzentration

$p_v$  Dampfdruck

$\rho$  Dichte

$A$  Extinktion

$\epsilon$  Extinktionskoeffizient

$I$  Intensität des transmittierten Lichtes

$I_0$  Intensität der einfallenden Wellenlänge

$Kn$  Knudsen-Zahl

$\lambda$  Wellenlänge

$Pe$  Peclet-Zahl

$Pr$  Prandtl-Zahl

$Re$  Reynolds-Zahl

$R_q$  quadratischer Rauheits-Mittelwert

$Sc$  Schmidt-Zahl

$\dot{\gamma}$  Scherrate

$\dot{\gamma}_c$  kritische Scherrate

$L_s$  Schlupflänge

$T_b$  Siedetemperatur

# Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| 2.1. Schematische Darstellung der verschiedenen Benetzungsregime. . . . .   | 7  |
| 2.2. Schematische Darstellung des Kontaktwinkelgoniometrie-Versuchsaufbaus. . . . .   | 8  |
| 2.3. Schematische Darstellung der Verdunstungsmodi. . . . .   | 12 |
| 2.4. Schematische Darstellung des Aufbaus eines konfokalen Mikroskopes. . . . .   | 15 |
| 2.5. Schematische Darstellung der verschiedenen Streuungsmechanismen. . . . .   | 16 |
| 2.6. Schematische Darstellung der ramanaktiven und infrarotaktiven Schwingungen. . . . .  | 19 |
| 2.7. Schematische Darstellung des Strahlengangs im Ramanmikroskop. . . . .  | 20 |
| 2.8. Schematische Darstellung des Linsenproblems an verschiedenen Tropfengrößen. . . . .  | 24 |
| 3.1. Ergebnisse der Ramanmessungen an 1-Hexanol. . . . .  | 26 |
| 3.2. Ergebnisse der Ramanmessungen an 1-Butanol. . . . .  | 27 |
| 3.3. Ergebnisse der Ramanmessungen an 1-Butan- $d_9$ -ol. . . . .   | 28 |
| 3.4. Ergebnisse der Ramanmessungen an 1-Butanol/1-Hexanol. . . . .  | 29 |
| 3.5. Ramanspektren von 1-Butan- $d_9$ -ol, 1-Hexanol und der Mischung. . . . .  | 30 |
| 3.6. Ergebnisse der Ramanmessungen an 1-Butan- $d_9$ -ol/1-Hexanol. . . . .   | 32 |
| 5.1. Schematische Darstellung der Phasenverschiebung und Interferenz. . . . .   | 38 |
| 5.2. Schematische Darstellung der Bestimmung von Brechungsindices oder Ausfallswinkeln anhand des Snell'schen Gesetzes am Beispiel von Luft (optisch dünneres Medium) und Glas (optisch dichteres Medium). (a) Darstellung des Überganges aus dem optisch dünneren in das optisch dichtere Medium am Einheitskreis ( $r = 1$ ) nach Descartes. (b) Übergang aus dem optisch dünneren in das optisch dichtere Medium und (c) aus dem optisch dichteren in das optisch dünnere Medium . . . . . | 39 |
| 5.3. Schematische Darstellung der Reflexion an glatten und rauen Oberflächen. . . . .   | 41 |
| 5.4. Schematische Darstellung des Versuchsaufbau für UV Vis Spektrometrie. . . . .  | 43 |
| 5.5. Schematische Darstellung des <i>Cube Plots</i> . . . . .   | 45 |
| 5.6. Beispielhafte graphische Darstellung der Effekte der Faktoren auf die Qualitätsmerkmale. . . . .   | 47 |
| 5.7. Beispielhafte graphische Darstellung der Wechselwirkung zweier Faktoren. . . . .   | 48 |
| 5.8. Beispielhafte Darstellung eines Pareto Diagramms. . . . .  | 49 |
| 5.9. Flussdiagramme zum Vergleich der Prozessschritte von weicher Lithographie und 3D Druck. . . . .  | 51 |
| 5.10. Schematische Darstellung des Druckablaufes. . . . .   | 53 |
| 5.11. Schematische Darstellung des 3D Druckers mit Modifikationen. . . . .  | 54 |
| 5.12. Schematische Darstellung der $x, y, z$ -Kompensation. . . . .   | 56 |
| 6.1. Pareto Diagramm der SVP mit konventioneller Druckerkonfiguration. . . . .  | 64 |
| 6.2. Pareto Diagramm der SVP mit transparenter Druckerkonfiguration (Stahl). . . . .  | 66 |
| 6.3. Höhenbilder der Messungen der KLRM. . . . .  | 69 |
| 6.4. Höhenbilder der Messungen der KLRM an einem optimierten Bauteil. . . . .   | 71 |
| 6.5. Transmissionsspektren von Bauteilen in konventioneller Druckerkonfiguration. . . . .   | 72 |

|  |    |
|--|----|
| 6.6. Transmissionsspektren von Bauteilen in transparenter Druckerkonfiguration (Stahl). . . .        | 73 |
| 8.1. Schematische Darstellung der verschiedenen Schlupflängen nach Navier. . . . .                   | 81 |
| 8.2. Schematische Darstellung der Ladungsverteilung im Mikrokanal. . . . .                           | 84 |
| 8.3. Schematische Darstellung eines Tropfens in einem mikrofluidischen Kanal. . . . .                | 85 |
| 8.4. Schematische Darstellung der Mikrokanäle mit Messpositionen. . . . .                            | 88 |
| 9.1. Ergebnisse der Kalibrierung für die Mischung von H <sub>2</sub> O und D <sub>2</sub> O. . . . . | 93 |
| 9.2. Ergebnisse der Ramanmessungen am Mikrokanal mit eckigem Kanalquerschnitt. . . . .               | 95 |
| 9.3. Ergebnisse der Konzentrationsberechnung im Mikrokanal mit eckigem Querschnitt. . . . .          | 96 |
| 9.4. Ergebnisse der Ramanmessungen am Mikrokanal mit rundem Kanalquerschnitt. . . . .                | 98 |
| 9.5. Ergebnisse der Konzentrationsberechnung im Mikrokanal mit rundem Querschnitt. . . . .           | 99 |

# Tabellenverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| 3.1. Darstellung der Eigenschaften von 1-Hexanol, 1-Butanol und 1-Butan- $d_9$ -ol. . . . . | 25  |
| 5.1. Zusammenstellung einer vollfaktoriellen Versuchsreihe mit drei Faktoren. . . . .       | 45  |
| 5.2. Tabellarische Auflistung der möglichen Wechselwirkungen bei zwei Faktoren. . . . .     | 48  |
| 5.3. Auflistung der Druckerparameter für verschiedene Druckerkonfigurationen. . . . .       | 61  |
| 6.1. Parameter der SVP in konventioneller Druckerkonfiguration. . . . .                     | 63  |
| 6.2. Auflistung der Parameter der SVP zur Nachbearbeitung der Bauteile. . . . .             | 65  |
| 6.3. Parameter der SVP für transparenter Druckerkonfiguration (Stahl). . . . .              | 66  |
| 6.4. Oberflächenrauheiten der Bauteile konventioneller Druckerkonfiguration. . . . .        | 68  |
| 8.1. Auflistung dimensionsloser Größen (Mikrofluidik) und deren Einflussfaktoren. . . . .   | 79  |
| 8.2. Auflistung der Parameter für den Druck der Mikrokanäle. . . . .                        | 89  |
| A.1. Druckparameter der SVP in konventioneller Druckerkonfiguration. . . . .                | 111 |
| A.2. Parameter für die Nachbehandlung der Bauteile aus der SVP. . . . .                     | 112 |
| A.3. Druckparameter der SVP in transparenter Druckerkonfiguration (Stahl). . . . .          | 113 |





---

# Tagungsbeiträge und Publikationen

## Vorträge

- ALENA K. BELL, J. MOHR, T. ZHANG und R. W. STARK. Raman-spektroskopische Untersuchung des Stofftransports und des Konzentrationsgefälles in Gemischen. Jahrestagung des SFB 1194. Brombachtal - Deutschland, 2017.
- ALENA K. BELL, M. SCHULZE, Y. DU, L. STÜHN, S. WENDENBURG, I. PAUSE, W. ENSINGER und R. W. STARK. Ein Regenmantel für Papier – Wenn Polymere Fasern festziehen – Einfluss von Polymerbeschichtungen auf Papier. Science-Flash auf Zellcheming-Messe. Frankfurt - Deutschland, 2018.
- ALENA K. BELL und R. W. STARK. Raman spectroscopic evaluation of concentration gradients in small drops in binary mixtures on different substrates and in 3d printed small channels. DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie. Regensburg - Deutschland, 2019.

## Poster

- ALENA K. BELL, S. WENDENBURG, M. BIESALSKI, R. W. STARK. Hydration and Bending Tests on Cellulose Characterised by in situ Raman Spectroscopy. Posterwettbewerb der Jung-DGM. Darmstadt - Deutschland, 2017.
- ALENA K. BELL, S. WENDENBURG, M. BIESALSKI, R. W. STARK. In situ Raman Spectroscopy on Paper Fibres during Tensile Testing and during Hydration. DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie. Berlin - Deutschland, 2018.
- ALENA K. BELL, R. W. STARK. Concentration Gradient Measurements by Raman Spectroscopy. Jahrestagung des SFB 1194. Brombachtal - Deutschland, 2018.
- A. K. BELL, R. W. STARK. Raman-spektroskopische Untersuchung des Stofftransportes und des Konzentrationsgefälles in Gemischen. Workshop des SFB 1194. Darmstadt - Deutschland, 2019.

**Publikationen**

- **A. K. BELL<sup>1</sup>**, **J. KIND<sup>1</sup>**, M. HARTMANN, B. KRESSE, M. V. HÖFLER, B. B. STRAUB, G. K. AUERNHAMMER, M. VOGEL, C. M. THIELE, R. W. STARK; Concentration gradients in evaporating binary droplets probed by spatially resolved Raman and NMR spectroscopy, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, DOI: 10.1073/pnas.2111989119 (2022).
- **A. FRITSCHEN**, **A. K. BELL**, I. KÖNIGSTEIN, L. STÜHN, R. W. STARK, A. BLAESER; Investigation and comparison of resin materials in transparent DLP-printing for application in cell culture and organs-on-a-chip, *Biomaterials Science*, DOI: 10.1039/D1BM01794B (2022).
- **J. AUERNHAMMER<sup>1</sup>**, **A. K. BELL<sup>1</sup>**, M. SCHULZE, Y. DU, L. STÜHN, S. WENDENBURG, I. PAUSE, M. BIESALSKI, W. ENSINGER, R. W. STARK; Nanomechanical characterisation of a water-repelling terpolymer coating of cellulosic fibres, *Cellulose*, DOI: 10.1007/s10570-020-03675-9 (2021).
- **A. KHALIL**, M. ZIMMERMANN, **A. K. BELL**, U. KUNZ, S. HARDT, H.-J. KLEEBE, R. W. STARK, P. STEPHAN, A. ANDRIEU-BRUNSEN; Insights into the interplay of wetting and transport in mesoporous silica films, *Journal of Colloid and Interface Science*, DOI: 10.1016/j.jcis.2019.09.093 (2019).

---

<sup>1</sup>geteilte Erstautorenschaft

---

# Betreute studentische Arbeiten

## Bachelorarbeiten

- MAXIM ALEXANDER PARNICKI. Konzentrationsmessungen binärer Mischungen mittels Ramanspektroskopie in 3D gedruckten Mikrokanälen. TU Darmstadt, 2020.
- (INGA KÖNIGSTEIN. 3D-DLP-printing of a microfluidic chip for application in organs-on-a-chip. TU Darmstadt, 2021.)

## Forschungspraktika

- Advanced Research Lab:  
PEYMAN MALEK MOHAMMADI NOURI. 3D Printing of Microfluidic Devices with Internal and External Features. TU Darmstadt, 2020.
- Advanced Research Lab:  
ALEXANDER ERB. Stereolithography 3D printing: Surface modification and sample production process optimization. TU Darmstadt, 2021.
- Advanced Research Lab:  
ANGELA METZGER. Transparent 3D printing of circular and square micro-channels with steel platform for use in Raman spectroscopy. TU Darmstadt, 2021.

## Masterarbeiten

- ADRIANA GAUIDIA MORENO. Additive Manufacturing and Performance Evaluation of Microfluidic Devices. TU Darmstadt, 2018.
- ANNA FRITSCHEN. Stereolithographic 3D printing of transparent and biocompatible devices. TU Darmstadt, 2019.
- ALEXANDER ERB. *In situ* concentration gradient measurements of binary alcohol mixtures in 3D printed microfluidic Y-mixers with Raman microscopy. TU Darmstadt, 2022.



---

## Danksagung

An dieser Stelle gilt es, DANKE zu sagen. Die Arbeit wird zwar nur unter meinem Namen eingereicht, dennoch haben sehr viele Personen dabei geholfen, sie zu Ende zu bringen.

An erster Stelle möchte ich PROF. DR. ROBERT STARK danken für die Möglichkeit, in seiner Gruppe zu arbeiten und zu promovieren. Danke für die tolle Unterstützung und Diskussionen beim wissenschaftlichen Arbeiten und Schreiben, auch für die vielen – teilweise herausfordernden Aufgaben – im Rahmen der Arbeitsgruppe und dem SFB.

Vielen Dank an meine weiteren Prüfer\*innen: PROF. DR. WOLFGANG ENSINGER, PROF. DR. CHRISTINA THIELE und PROF. DR. RALPH KRUPKE, die sich die Zeit für meine Arbeit und für die Disputation genommen haben.

Ein weiterer großer Dank geht an die Arbeitsgruppe *Physics of Surfaces* mit den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern – mit Euch allen zusammen hat die Arbeit sehr viel Spaß gemacht. Wir hatten viele fachliche und private Gespräche, die ich auf keinen Fall missen möchte. Ein Extra-Danke geht an DR. CHRISTIAN DIETZ und SABINE HESSE, die immer wieder geholfen haben, wenn ich mit den Geräten im Reinraum nicht weiter wusste. Ohne die Hilfe von DR. JULIA AUERNHAMMER, DR. CHRISTIAN DIETZ und DR. MARCUS SCHULZE wären die zahlreichen AFM-Messungen für den SFB 1194 bis heute vermutlich noch nicht beendet – schließlich waren das AFM und ich uns selten einig.

Diese Arbeit wäre ohne sehr viele Stunden der Diskussion und den Input in Bezug auf deuterierte Substanzen von DR. JONAS KIND und DR. BENJAMIN KRESSE sicherlich nicht das, was sie heute ist. Bei allen möglichen Fragen konnte ich zu Euch kommen und Ihr hattet immer die Ruhe und Geduld, mir alles zu erklären.

Danke auch an alle Mit-WiMis und PIs im SFB 1194 für sehr viele Gespräche und Kooperationen, aus denen ich sehr viel gelernt habe; vor allem, dass nicht alle Fachbereiche in den gleichen Größenordnungen und Methoden denken, wie ich es vorher aus dem Studium kannte.

Danke an das großartige SFB 1194-Mentoring-Team mit PAULINE BRUMM, ELISABETH DIEHL, DR. BEATRICE FICKEL, MICHELLE SEIBERT und den beiden Mentorinnen DR. VERENA KLAPDOR und PROF. DR. ELLEN LONGMIRE. Wir “Mentees“ hatten einige unterhaltsame, lehrreiche und motivierende Ausflüge nach Düsseldorf, Mülheim und Berlin mit tollen Werksbesichtigungen bei Siemens, Essen und Eis.

Natürlich konnte ich auch nicht alle Messungen und CAD-Zeichnungen selbst machen, daher geht auch ein herzlicher Dank an alle Bacheloranden, Masteranden, Praktikanten und HiWis, die über die Zeit mit mir gearbeitet haben: ADRIANA GUAIDIA MORENO, ANNA FRITSCHEN, MAXIM PARNICKI, PEYMAN MALEK MOHAMMADI NOURI, ALEXANDER ERB, ANGELA METZGER und INGA KÖNIGSTEIN. Nicht nur Eure 3D-Drucke und Messungen haben mir sehr weiter geholfen, sondern vor allem auch alle Eure Fragen und anschließenden Diskussionen.

---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich auch DOMINIK HEROLD aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Christina Thiele danken, der uns bei den UV Vis Messungen betreut und bei der Auswertung mit Rat und Tat beiseite stand.

In der Zeit in der *Physics of Surfaces*-Gruppe war ich für den Reinraum zuständig. Hier auch vielen Dank an alle, die ebenfalls dort gearbeitet haben und vor allem die, die immer dann geholfen haben und eingesprungen sind, wenn MaskAligner oder Spincoater nicht mehr funktioniert haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an DR. SABINE EULER für die hervorragende lqo-Design  $\LaTeX$ -Vorlage, die mir das Schreiben dieser Dissertation sehr vereinfacht hat. Du warst immer zur Stelle, wenn es doch mal nicht geklappt hat oder ich Fragen hatte zu  $\LaTeX$ . Hättest Du mir nicht schon im ersten Semester gesagt, ich soll mit diesem Programm arbeiten, hätte ich mich dort auch nicht so eingearbeitet und hätte anderen nicht helfen können.

Ohne Korrekturen können solche Arbeiten auch nicht abgegeben werden, deshalb geht noch ein großes Danke schön an PETER BELL, ALINA DOLLHEIMER, TINA STIER und DR. MARCUS SCHULZE für Rechtschreibkorrekturen und fachliche Korrekturen an der Arbeit. Vielen Dank an meine gesamte FAMILIE, dass Ihr immer an mich geglaubt (auch wenn ich es nicht mehr getan habe) und mich motiviert habt, weiter zu machen. Gerade in der letzten Zeit haben meine ELTERN und mein MANN mir den Rücken freigehalten zum Schreiben und so viel Arbeit abgenommen – DANKE!

Zu guter Letzt danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung. Das Projekt wurde im SFB 1194 (Wechselseitige Beeinflussung von Transport- und Benetzungsvorgängen) unter der Projekt-ID 265191195 gefördert.

---

---

# Akademischer Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Alena Katharina Bell  
geboren in Dieburg

## Hochschulausbildung

---

- |             |   |
|-------------|---|
| 2017 – 2023 | Promotion in Materialwissenschaften (Dr. rer. nat.),<br>Technische Universität Darmstadt<br><br>DOKTORARBEIT: “Abbildendes <i>Raman Deuterium Stable Isotope Probing</i> von Fluidgemischen in Tropfen und Mikrokanälen“      |
| 2015 – 2017 | Masterstudium Materials Science (M.Sc.), Technische Universität Darmstadt<br><br>MASTERARBEIT: “ <i>In situ</i> Raman Spectroscopy on Paper Fibres during Tensile Testing and during Hydration“                               |
| 2011 – 2015 | Bachelorstudium Materialwissenschaften (B.Sc.), Technische Universität Darmstadt<br><br>BACHELORARBEIT: “Grüne Synthese von Platin- und Platin-Gold Nanostrukturen und deren Anwendung in der Methanol- und Ethanoloxidation“ |





---

## Literaturverzeichnis

- [1] E. L. TALBOT, L. YANG, A. BERSON und C. D. BAIN. Control of the Particle Distribution in Inkjet Printing through an Evaporation-Driven Sol–Gel Transition. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** (2014), 9572–9583.
- [2] H. WIJSHOFF. Drop dynamics in the inkjet printing process. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **36** (2018), 20–27.
- [3] D. MAMPALLIL und H. B. ERAL. A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect. *Advances in Colloid and Interface Science* **252** (2018), 38–54.
- [4] A. NILGHAZ, L. ZHANG und W. SHEN. Coffee stains on paper. *Chemical Engineering Science* **129** (2015), 34–41.
- [5] S. MANUKYAN, H. M. SAUER, I. V. ROISMAN, K. A. BALDWIN, D. J. FAIRHURST, H. LIANG, J. VENZMER und C. TROPEA. Imaging internal flows in a drying sessile polymer dispersion drop using Spectral Radar Optical Coherence Tomography (SR-OCT). *Journal of Colloid and Interface Science* **395** (2013), 287–293.
- [6] J. Z. WANG, Z. H. ZHENG, H. W. LI, W. T. S. HUCK und H. SIRRINGHAUS. Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces. *Nature Materials* **3** (2004), 171–176.
- [7] S. KARPITSCHKA, F. LIEBIG und H. RIEGLER. Marangoni contraction of evaporating sessile droplets of binary mixtures. *Langmuir* **33** (2017), 4682–4687.
- [8] C. DIDDENS, J. G. KUERTEN, C. VAN DER GELD und H. WIJSHOFF. Modeling the evaporation of sessile multi-component droplets. *Journal of colloid and interface science* **487** (2017), 426–436.
- [9] C. DIDDENS, H. S. TAN, P. Y. LV, M. VERSLUIS, J. G. M. KUERTEN, X. H. ZHANG und D. LOHSE. Evaporating pure, binary and ternary droplets: thermal effects and axial symmetry breaking. *Journal of Fluid Mechanics* **823** (2017), 470–497.
- [10] C. DIDDENS. Detailed finite element method modeling of evaporating multi-component droplets. *Journal of Computational Physics* **340** (2017), 670–687.
- [11] C. POULARD, G. GUÉNA und A. CAZABAT. Diffusion-driven evaporation of sessile drops. *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005), S4213.
- [12] X. CAI, N. XIE, Z. QIU, J. YANG, M. HE, K. S. WONG, B. Z. TANG und H. QIU. Aggregation-Induced Emission Luminogen-Based Direct Visualization of Concentration Gradient Inside an Evaporating Binary Sessile Droplet. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9** (2017), 29157–29166.
- [13] A. K. BELL, J. KIND, M. HARTMANN, B. KRESSE, M. V. HÖFLER, B. B. STRAUB, G. K. AUERNHAMMER, M. VOGEL, C. M. THIELE und R. W. STARK. Concentration gradients in evaporating binary droplets probed by spatially resolved Raman and NMR spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **119** (2022), e2111989119.
- [14] C. V. RAMAN. A new radiation. *Indian Journal of physics* **2** (1928), 387–398.


- [15] R. K. ARYA. Calibration curves to measure concentrations in multicomponent polymeric coatings using confocal Raman spectroscopy. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* **2** (2011), 421.
- [16] Y. NUMATA, Y. IIDA und H. TANAKA. Quantitative analysis of alcohol–water binary solutions using Raman spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **112** (2011), 1043–1049.
- [17] Z. DU, J. CHEN, W. YE, J. GUO, X. ZHANG und R. ZHENG. Investigation of two novel approaches for detection of sulfate ion and methane dissolved in sediment pore water using Raman spectroscopy. *Sensors* **15** (2015), 12377–12388.
- [18] J. QUINAN und S. WIBERLEY. Infrared and Raman Spectra of Series of Deuterated Alcohols. *Analytical Chemistry* **26** (1954), 1762–1764.
- [19] M. ITO, M. SUZUKI und T. YOKOYAMA. Raman spectra of hydrogen and deuterium halide crystals. *The Journal of Chemical Physics* **50** (1969), 2949–2960.
- [20] M. MAJUMDER, C. S. RENDALL, J. A. EUKEL, J. Y. WANG, N. BEHABTU, C. L. PINT, T.-Y. LIU, A. W. ORBAEK, F. MIRRI und J. NAM. Overcoming the “coffee-stain” effect by compositional Marangoni-flow-assisted drop-drying. *The Journal of Physical Chemistry B* **116** (2012), 6536–6542.
- [21] C. LIU, E. BONACCURSO und H.-J. BUTT. Evaporation of sessile water/ethanol drops in a controlled environment. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10** (2008), 7150–7157.
- [22] C. LIU und E. BONACCURSO. Microcantilever sensors for monitoring the evaporation of microdrops of pure liquids and mixtures. *Review of Scientific Instruments* **81** (2010), 013702.
- [23] A. SIDDIQUE. Surface modification for enhanced cell adhesion under high shear stress conditions. Thesis. 2020.
- [24] N. SINN. Flüssigkeitstransport durch elektrische Krafteinwirkung an Fluid-Fluid-Grenzflächen. Thesis. 2020.
- [25] A. FRITSCHEN, A. K. BELL, I. KÖNIGSTEIN, L. STÜHN, R. W. STARK und A. BLAESER. Investigation and comparison of resin materials in transparent DLP-printing for application in cell culture and organs-on-a-chip. *Biomaterials Science* **10** (2022), 1981–1994.
- [26] A. K. AU, W. HUYNH, L. F. HOROWITZ und A. FOLCH. Mikrofluidik aus dem 3D-Drucker. *Angeordnete Chemie* **128** (2016), 3926–3946.
- [27] S. CHAKRABORTY. *Microfluidics and microfabrication* (2010).
- [28] P.-G. DE GENNES, F. BROCHARD-WYART und D. QUÉRÉ. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Bd. 315. Springer 2004.
- [29] P.-G. DE GENNES. Wetting: statics and dynamics. *Reviews of modern physics* **57** (1985), 827.
- [30] T. YOUNG. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical transactions of the royal society of London* (1805), 65–87.
- [31] P. DE LAPLACE. *Mécanique Céleste*, suppl. au X. Livre, Croucier, Paris (1805).
- [32] Y. O. POPOV. Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit. *Physical Review E* **71** (2005), 036313.

- 
- [33] K. BIRDI, D. VU und A. WINTER. A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface. *The Journal of physical chemistry* **93** (1989), 3702–3703.
- [34] H. D. BAEHR und K. STEPHAN. *Wärme-und stoffübertragung*. Bd. 7. Springer 1994.
- [35] J. BERTHIER. *Micro-drops and digital microfluidics*. William Andrew 2012.
- [36] H.-J. BUTT, K. GRAF und M. KAPPL. *Physics and chemistry of interfaces*. John Wiley & Sons 2013.
- [37] S. SEMENOV, V. M. STAROV und R. G. RUBIO. Evaporation of pinned sessile microdroplets of water on a highly heat-conductive substrate: Computer simulations. *The European Physical Journal Special Topics* **219** (2013), 143–154.
- [38] M. STILL. *Temperaturmessungen und Analyse von Wärme-und Stofftransportvorgängen bei verdunstenden Tropfen* (2017).
- [39] V. L. POPOV. *Kontaktmechanik und Reibung: von der Nanotribologie bis zur Erdbebendynamik*. Springer-Verlag 2016.
- [40] R. PERICET-CÁMARA, A. BEST, H.-J. BUTT und E. BONACCURSO. Effect of capillary pressure and surface tension on the deformation of elastic surfaces by sessile liquid microdrops: an experimental investigation. *Langmuir* **24** (2008), 10565–10568.
- [41] I. N. BRONSTEIN, J. HRONKOVIC, B. LUDERER, H.-R. SCHWARZ, J. BLATH, A. SCHIED, S. DEMPE, G. WANKA und S. GOTTWALD. *Taschenbuch der mathematik*. Bd. 1. Springer-Verlag 2012.
- [42] H. HU und R. G. LARSON. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002), 1334–1344.
- [43] R. G. LARSON. Transport and deposition patterns in drying sessile droplets. *AIChE Journal* **60** (2014), 1538–1571.
- [44] R. PICKNETT und R. BEXON. The evaporation of sessile or pendant drops in still air. *Journal of colloid and Interface Science* **61** (1977), 336–350.
- [45] G. DUNN, S. WILSON, B. DUFFY, S. DAVID und K. SEFIANE. The strong influence of substrate conductivity on droplet evaporation. *Journal of Fluid Mechanics* **623** (2009), 329–351.
- [46] V. STAROV. Static contact angle hysteresis on smooth, homogeneous solid substrates. *Colloid and Polymer Science* **291** (2013), 261–270.
- [47] D. BONN, J. EGGERS, J. INDEKEU, J. MEUNIER und E. ROLLEY. Wetting and spreading. *Reviews of modern physics* **81** (2009), 739.
- [48] D. OREJON, K. SEFIANE und M. E. SHANAHAN. Stick-slip of evaporating droplets: substrate hydrophobicity and nanoparticle concentration. *Langmuir* **27** (2011), 12834–43.
- [49] N.-T. NGUYEN. Micro-magnetofluidics: interactions between magnetism and fluid flow on the microscale. *Microfluidics and nanofluidics* **12** (2012), 1–16.
- [50] J. M. STAUBER, S. K. WILSON, B. R. DUFFY und K. SEFIANE. On the lifetimes of evaporating droplets. *Journal of Fluid Mechanics* **744** (2014), R2.
- [51] N. M. KOVALCHUK, A. TRYBALA und V. M. STAROV. Evaporation of sessile droplets. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **19** (2014), 336–342.

- [52] S. SEMENOV, A. TRYBALA, R. G. RUBIO, N. KOVALCHUK, V. STAROV und M. G. VELARDE. Simultaneous spreading and evaporation: recent developments. *Advances in colloid and interface science* **206** (2014), 382–398.
- [53] S. SEMENOV, V. STAROV, M. VELARDE und R. RUBIO. Droplets evaporation: Problems and solutions. *The European Physical Journal Special Topics* **197** (2011), 265–278.
- [54] C. CZESLIK, H. SEEMANN und R. WINTER. *Basiswissen Physikalische Chemie*. 4th ed. 2010. Studienbücher Chemie. 2010.
- [55] K. SEFIANE, L. TADRIST und M. DOUGLAS. Experimental study of evaporating water–ethanol mixture sessile drop: influence of concentration. *International journal of heat and mass transfer* **46** (2003), 4527–4534.
- [56] K. SEFIANE. On the Dynamic Capillary Effects in the Wetting and evaporation process of Binary Droplets. *Fluid Dynamics and Material Processing* **1** (2005), 267–276.
- [57] K. SEFIANE, S. DAVID und M. E. SHANAHAN. Wetting and evaporation of binary mixture drops. *The Journal of Physical Chemistry B* **112** (2008), 11317–11323.
- [58] L. SHI, P. SHEN, D. ZHANG, Q. LIN und Q. JIANG. Wetting and evaporation behaviors of water–ethanol sessile drops on PTFE surfaces. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* **41** (2009), 951–955.
- [59] D. B. MURPHY. *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*. John Wiley & Sons 2002.
- [60] J. PAWLEY. *Handbook of biological confocal microscopy*. Bd. 236. Springer Science & Business Media 2006.
- [61] M. MINSKY. Microscopy apparatus US patent 3013467. USP Office, Ed. US **658** (1961).
- [62] C. V. RAMAN und K. S. KRISHNAN. A new type of secondary radiation. *Nature* **121** (1928), 501–502.
- [63] A. SMEKAL. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften* **11** (1923), 873–875.
- [64] C. G. DARWIN. A quantum theory of optical dispersion. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **9** (1923), 25–30.
- [65] C. G. DARWIN. The wave theory and the quantum theory. *Nature* **111** (1923), 771–773.
- [66] A. H. COMPTON und N. L. FREEMAN. The Intensity of X-ray Reflection from Powdered Crystals. *Nature* **110** (1922), 38–38.
- [67] C. V. RAMAN. A change of wave-length in light scattering. *Nature* **121** (1928), 619–619.
- [68] C. RAMAN und N. NAGENDRA NATHE. The diffraction of light by high frequency sound waves: Part I. In: *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A*. Bd. 2. Springer 1935, 406–412.
- [69] E. SMITH und G. DENT. *Modern Raman spectroscopy : a practical approach*. Second edition. 2019.
- [70] P. VANDENABEELE. *Practical Raman spectroscopy: an introduction*. John Wiley & Sons 2013.
- [71] T. MAYERHÖFER und J. POPP. *Micro-raman spectroscopy : theory and application*. 2020.
- [72] E. HECHT. Understanding energy as a subtle concept: A model for teaching and learning energy. *American Journal of Physics* **87** (2019), 495–503.

- 
- [73] R. DOHLUS. Technische Optik. In: Technische Optik. De Gruyter (O) 2015.
- [74] E. HECHT. Optik. 7. Auflage. De Gruyter Studium. 2018.
- [75] E. HERING und R. MARTIN. Optik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. Grundlagen und Anwendungen. München: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag (2017).
- [76] D. A. LONG und D. LONG. The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules (2002).
- [77] J. B. LAMBERT, S. GRONERT, H. F. SHURVELL und D. A. LIGHTNER. Spektroskopie. Aufl. München: Person Education. 2012.
- [78] M. HARTMANN und S. HARDT. Stability of Evaporating Droplets on Chemically Patterned Surfaces. *Langmuir* **35** (2019), 4868–4875.
- [79] T. M. MAYER, M. P. de BOER, N. D. SHINN, P. J. CLEWS und T. A. MICHALSKE. Chemical vapor deposition of fluoroalkylsilane monolayer films for adhesion control in microelectromechanical systems. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **18** (2000), 2433–2440.
- [80] J. K. PARK, J. RYU, B. C. KOO, S. LEE und K. H. KANG. How the change of contact angle occurs for an evaporating droplet: effect of impurity and attached water films. *Soft Matter* **8** (2012), 11889–11896.
- [81] D. J. WHITEHOUSE. Surfaces and their Measurement. CRC Press 2002.
- [82] T. OWEN. Fundamentals of UV-visible spectroscopy. Agilent Technologies 2000.
- [83] K. DUNN. Process Improvement using Data. In:
- [84] K. SIEBERTZ, D. van BEBBER und T. HOCHKIRCHEN. Statistische Versuchsplanung : Design of Experiments (DoE). 2nd ed. 2017. VDI-Buch. 2017.
- [85] A. FRITSCHEN. Stereolithographic 3D printing of transparent and biocompatible devices. Thesis. 2019.
- [86] A. ERB. Stereolithography 3D printing: Surface modification and sample production process optimization. Thesis. 2021.
- [87] A. METZGER. Transparent 3D printing of circular and square micro-channels with steel platform for use in Raman spectroscopy. Thesis. 2021.
- [88] R. FÖRSTER und A. FÖRSTER. Einführung in die Fertigungstechnik: Lehrbuch für Studenten ohne Vorpraktikum. Springer Berlin Heidelberg 2018.
- [89] A. GEBHARDT. Additive Fertigungsverfahren: Additive Manufacturing und 3D-Drucken für Prototyping-Tooling-Produktion. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG 2017.
- [90] C. W. HULL. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. United States Patent, Appl., No. 638905, Filed (1984).
- [91] A. URRIOS, C. PARRA-CABRERA, N. BHATTACHARJEE, A. M. GONZALEZ-SUAREZ, L. G. RIGATBRUGAROLAS, U. NALLAPATTI, J. SAMITIER, C. A. DEFOREST, F. POSAS und J. L. GARCIA-CORDERO. 3D-printing of transparent bio-microfluidic devices in PEG-DA. *Lab on a Chip* **16** (2016), 2287–2294.

- [92] S. WAHEED, J. M. CABOT, N. P. MACDONALD, T. LEWIS, R. M. GUIJT, B. PAULL und M. C. BREADMORE. 3D printed microfluidic devices: enablers and barriers. *Lab on a Chip* **16** (2016), 1993–2013.
- [93] M. A. PARNICKI. Konzentrationsmessungen binärer Mischungen mittels Ramanspektroskopie in 3D gedruckten Mikrokanälen. Thesis. 2020.
- [94] D. LI. *Electrokinetics in microfluidics*. Elsevier 2004.
- [95] J. N. ISRAELACHVILI. *Intermolecular and surface forces*. Third edition. 2011.
- [96] F.-I. LI, P. H. LEO und J. A. BARNARD. Dendrimer pattern formation in evaporating drops: solvent, size, and concentration effects. *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008), 14266–14273.
- [97] S. KAKAÇ, B. KOSOY, D. LI und A. PRAMUANJAROENKIJ. *Microfluidics based microsystems: fundamentals and applications*. Springer 2010.
- [98] V. HESSEL, H. LÖWE und F. SCHÖNFELD. Micromixers—a review on passive and active mixing principles. *Chemical engineering science* **60** (2005), 2479–2501.
- [99] S. HARDT, K. DRESE, V. HESSEL und F. SCHÖNFELD. Passive micro mixers for applications in the micro reactor and  $\mu$ TAS field. In: *International conference on nanochannels, microchannels, and minichannels*. Bd. 41642. 2004, 45–55.
- [100] H. AREF. Stirring by chaotic advection. *Journal of Fluid Mechanics* **143** (1984), 1–21.
- [101] H. AREF. The development of chaotic advection. *Physics of Fluids* **14** (2002), 1315–1325.
- [102] M. A. STREMLER, F. R. HASELTON und H. AREF. Designing for chaos: applications of chaotic advection at the microscale. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **362** (2004), 1019–1036.
- [103] D. BOTHE, C. STEMICH und H.-J. WARNECKE. Fluid mixing in a T-shaped micro-mixer. *Chemical Engineering Science* **61** (2006), 2950–2958.
- [104] D. GOBBY, P. ANGELI und A. GAVRIILIDIS. Mixing characteristics of T-type microfluidic mixers. *Journal of Micromechanics and microengineering* **11** (2001), 126.
- [105] A. ERB. In situ concentration gradient measurements of binary alcohol mixtures in 3D printed microfluidic Y-mixers with Raman microscopy. Thesis. 2022.
- [106] F. SARRAZIN, J.-B. SALMON, D. TALAGA und L. SERVANT. Chemical reaction imaging within microfluidic devices using confocal raman spectroscopy: The case of water and deuterium oxide as a model system. *Analytical chemistry* **80** (2008), 1689–1695.
- [107] P.-S. FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR GRENZFLÄCHEN- UND BIOVERFAHRENSTECHNIK IGB. EUROoC-Netzwerk setzt Grundstein für eine gemeinsame Organ-on-a-Chip-Forschung; <https://www.igb.fraunhofer.de/de/presse-medien/presseinformationen/2018/eurooc.html>; abgerufen am 02.08.2022. Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB, Presse-Stelle (2018).
- [108] D. BESTE. Springer Professional, *Mikrosystemtechnik*, Online-Artikel; <https://www.springerprofessional.de/mikrosystemtechnik/mechatronik/sehende-chips/17160850?searchResult=1.sehende%20chips&searchBackButton=true>; abgerufen am 02.08.2022. Springer Professional, *Mikrosystemtechnik*, Online-Artikel (2019).

- 
- 
- 
- [109] E. KOTZ, K. ARNOLD, W. BAUER, D. SCHILD, N. KELLER, K. SACHSENHEIMER, T. M. NARGANG, C. RICHTER, D. HELMER und B. E. RAPP. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass. *Nature* **544** (2017), 337–339.
- [110] E. KOTZ, N. SCHNEIDER, A. STRIEGEL, A. WOLFSCHLÄGER, N. KELLER, M. WORGULL, W. BAUER, D. SCHILD, M. MILICH und C. GREINER. Glassomer—processing fused silica glass like a polymer. *Advanced Materials* **30** (2018), 1707100.
- [111] M. MADER, O. SCHLATTER, B. HECK, A. WARMBOLD, A. DORN, H. ZAPPE, P. RISCH, D. HELMER, E. KOTZ und B. E. RAPP. High-throughput injection molding of transparent fused silica glass. *Science* **372** (2021), 182–186.