

BACHELORARBEIT

Mischbarkeitseffekte im Verhalten von Flüssigkeitsfilmen auf Polymerbürsten

Eingereicht von
DAVID LEMLI

28. August 2021

Erstgutachter
Prof. Dr. Uwe THIELE

Zweitgutachter
PD Dr. Svetlana GUREVICH

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
2. Theoretische Grundlagen	2
2.1. Grundlagen dünner Filme	2
2.1.1. Stokes-Gleichung	2
2.1.2. Randbedingungen	3
2.1.3. Schmiermittelnäherung	4
2.2. Flüssigkeitsfilme auf Polymerbürsten	5
2.3. Energiefunktional	7
2.3.1. Krümmungsdruck	8
2.3.2. Trennungsdruck	8
2.3.3. Bürstenenergie	9
2.4. Entdimensionalisierung	12
2.5. Numerische Methoden	12
2.5.1. Kontinuierung	13
2.5.2. Zeitsimulationen	13
2.6. Parameterwahl für nachfolgende Untersuchungen	13
3. Analytische Betrachtung möglicher Gleichgewichtszustände	15
3.1. Untersuchung der Bürstenenergie	15
3.2. Entmischung in zwei Phasen unterschiedlicher Konzentration	19
3.3. Lineare Stabilitätsanalyse	22
3.3.1. Film ohne Substrat	22
3.3.2. Film mit Substrat	23
4. Numerische Analyse der Gleichgewichtszustände	30
4.1. Kontinuierung	30
4.2. Zeitsimulationen	31
4.2.1. Tropfen	31
4.2.2. Flacher Film	35
4.2.3. Vergleich von Tropfen und flachem Film	37
5. Dynamik der Entnetzung	38
6. Schlussfolgerung und Ausblick	41
A. Literatur	43
B. Anhang	44
B.1. Berechnung der Anzahl aller möglichen Bürstenzustände	44
B.2. Lineare Stabilitätsanalyse: Eigenwerte	44

1. Einführung

Das Verhalten von Flüssigkeiten ist seit Jahrhunderten Gegenstand der theoretischen und experimentellen Physik. Einen wichtigen Beitrag lieferte Leonhard Euler, der 1757 die Euler-Gleichungen veröffentlichte. Damit war eine erste mathematische Beschreibung von idealen nicht-viskosen Flüssigkeiten möglich. Schon 1845 ersetzte die Navier-Stokes-Gleichung für die meisten Anwendungen die Euler-Gleichungen. Diese ermöglicht die mathematische Handhabung von viskosen Flüssigkeiten.

Die große Zeitspanne seit der Formulierung dieser Gleichungen bedeutet, dass die theoretische Beschreibung von Fluiden in weiten Teilen abgeschlossen ist. Ein noch nicht abschließend erforschter Bereich ist das Verhalten von Flüssigkeiten auf adaptiven Substraten. Hierbei verändert sich die Oberfläche auf der die Flüssigkeit strömt dynamisch. Naturgemäß wirkt sich dies insbesondere auf sehr dünne Filme aus. In dieser Arbeit soll ausgehend von [13] das Verhalten von Flüssigkeit auf einer Polymerbürste erforscht werden. Der Fokus wird dabei auf Effekte gelegt, die durch die Mischung der Bürstenpolymere mit der Flüssigkeit entstehen.

Dabei werden Wechselwirkungen auf molekularer Ebene nicht explizit berücksichtigt. Stattdessen liefert die verwendete und der Hydrodynamik entnommene Methodik eine phänomenologische Beschreibung [1, S. 1]. Der Fokus liegt dabei auf der Analyse von Gleichgewichtszuständen. Zunächst werden analytisch Vorhersagen getroffen, die dann durch Kontinuierung und direkte Numerik überprüft werden können. Darauf aufbauend wird die Dynamik des Systems kurz diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Grundlagen dünner Filme

2.1.1. Stokes-Gleichung

Für die mathematische Beschreibung der Strömungen von Newtonschen Flüssigkeiten hat sich die Navier-Stokes-Gleichung als Modell etabliert. Gilt für die Dichteverteilung der Flüssigkeit $\rho(\vec{r}, t) = \text{const.}$, so spricht man von einer *inkompressiblen* Flüssigkeit. Die Navier-Stokes-Gleichung für inkompressible Flüssigkeiten lautet

$$\rho [\partial_t \vec{v} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}] = -\nabla p + \vec{f} + \eta \Delta \vec{v}. \quad (2.1)$$

Hierbei ist ρ die konstante Dichte, $\vec{v} = \vec{v}(\vec{r}, t)$ die Fließgeschwindigkeit, $p = p(\vec{r}, t)$ der Druck, \vec{f} beschreibt externe Kräfte pro Einheitsvolumen und η ist die dynamische Viskosität. Im Folgenden soll aus der Navier-Stokes-Gleichung (2.1) eine vereinfachte Gleichung für dünne Flüssigkeitsfilme, die sogenannte Dünnschichtgleichung, hergeleitet werden. Die Herleitung orientiert sich dabei an [1, Kap. 7.3]. Zur weiteren Untersuchung wird Gleichung (2.1) zunächst entdimensionalisiert. Zuerst wird dafür angenommen, dass ein Potential für \vec{f} existiert, dass also $\vec{f} = \nabla U$ gilt. Damit lässt sich der verallgemeinerte Druck $P := p + U$ definieren [1, S. 275]. Dann werden die mit einem Strich gekennzeichneten dimensionslosen Variablen durch

$$\vec{r} = L \cdot \vec{r}', \quad \vec{v} = U \cdot \vec{v}', \quad t = t_0 \cdot t' = \frac{L}{U} t', \quad P = P_0 \cdot P'$$

eingeführt. Dabei sind L die Längenskala, U die Geschwindigkeitsskala, t_0 die Zeitskala und P_0 die Druckskala. Gleichung (2.1) ergibt sich mit den eingeführten dimensionslosen Parametern und Skalen zu

$$\begin{aligned} \frac{U^2}{L} [\partial_t' \vec{v}' + (\vec{v}' \cdot \nabla') \vec{v}'] &= -\frac{P_0}{L\rho} \nabla' P' + \frac{\eta U}{\rho L^2} \Delta' \vec{v}' \\ \iff \partial_t' \vec{v}' + (\vec{v}' \cdot \nabla') \vec{v}' &= -\frac{P_0}{U^2 \rho} \nabla' P' + \frac{\eta}{\rho U L} \Delta' \vec{v}'. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Über $\frac{P_0}{U^2 \rho} \stackrel{!}{=} 1$ ergibt sich die Druckskala $P_0 = U^2 \rho$ und mit $Re_e := \frac{\rho U L}{\eta}$ kann eine dimensionslose Konstante, die sogenannte *Reynolds-Zahl* definiert werden. Für sehr kleine Reynolds-Zahlen ($Re_e \ll 1$) ist die Stokes-Gleichung eine gute Approximation der Navier-Stokes-Gleichung für inkompressible Flüssigkeiten [1, S. 188].

$$\eta \Delta \vec{v} = \nabla P \quad (2.3)$$

Für flache Filme ist die Reynolds-Zahl sehr klein, da die Längenskala L sehr klein gewählt werden muss. Gleichung (2.3) beschreibt in Verbindung mit der Kontinuitätsgleichung für inkompressible Flüssigkeiten

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (2.4)$$

das Strömungsfeld \vec{v} [1, S. 275]. Gleichung (2.4) ergibt sich aus der üblichen Kontinuitätsgleichung

$$\begin{aligned} \partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) &= 0 \\ \iff \partial_t \rho + (\nabla \rho) \cdot \vec{v} + \rho (\nabla \cdot \vec{v}) &= 0, \end{aligned}$$

welche die Massenerhaltung in hydrodynamischen Systemen beschreibt. Ist eine Flüssigkeit inkompressibel, so ist die Massendichte zeitlich und örtlich konstant. Somit ergibt sich Gleichung (2.4).

2.1.2. Randbedingungen

Ziel ist die Beschreibung des Höhenprofils $h(x, y, t)$ des Flüssigkeitsfilms. Da die gewählten Randbedingungen die Entwicklung des Systems maßgeblich beeinflussen, sollen diese zunächst diskutiert werden.

Die zeitliche Änderung der Höhe kann durch zwei unterschiedliche Effekte bedingt werden. Erstens verändert sich die Höhe, wenn die Geschwindigkeitskomponente v_z nicht verschwindet [1, S. 64]. Dieser Effekt wird durch

$$\partial_t h_{\text{vert}} = v_z(x, y, z = h(x, y, t), t) \quad (2.5)$$

beschrieben. Ist $h(x, y, t)$ nicht räumlich konstant, so kann sich die Höhe zweitens auch durch eine rein horizontale Strömung verändern [1, S. 64]. Sei \vec{n} der Normalenvektor, der senkrecht auf der Oberfläche des Films steht und $\vec{v}_{\text{hor}} = (v_x, v_y)$ die horizontale Geschwindigkeit. Dann kann der zweite Effekt durch die Projektion von \vec{v}_{hor} auf \vec{n} angegeben werden.

$$\vec{v}_{\text{hor}} \cdot \vec{n} = \frac{-v_x \partial_x h - v_y \partial_y h}{\sqrt{1 + (\nabla h)^2}} \approx -v_x \partial_x h - v_y \partial_y h = \partial_t h_{\text{hor}}(x, y, t) \quad (2.6)$$

Gleichungen (2.5) und (2.6) ergeben zusammen die Änderungsrate des Höhenprofils

$$\partial_t h(x, y, t) = v_z - v_x \partial_x h(x, y, t) - v_y \partial_y h(x, y, t) \quad \text{bei } z = h, \quad (2.7)$$

welche als *kinematische Randbedingung* bezeichnet wird.

Als weitere Randbedingung wird die *no-slip* Randbedingung verwendet [1, S. 173]. Sie besagt, dass das Geschwindigkeitsfeld an der Kontaktlinie von Flüssigkeit und Untergrund verschwindet. Es gilt also

$$\vec{v}|_{z=0} = 0. \quad (2.8)$$

Insbesondere ist damit der Eintritt der Flüssigkeit in feste Oberflächen nicht möglich. Wenn sich ein Gleichgewicht einstellt, dann ändert sich die Filmhöhe zeitlich nicht. D.h. alle Kräfte, die orthogonal zur Oberfläche wirken, müssen sich gegenseitig aufheben.

$$p|_{\Omega} = p_a + \hat{n} \cdot \underline{\sigma}|_{\Omega} \cdot \hat{n} + P_L \quad (2.9)$$

Dabei ist p_a der Außendruck, \hat{n} der Normalenvektor, der senkrecht auf der Oberfläche steht, $\underline{\sigma}$ der Reibungstensor und P_L der Laplace-Druck, der in Kap. 2.3.1 angegeben wird. Bei konstanter Oberflächenspannung γ müssen zusätzlich die tangentialen Scherkräfte verschwinden, d.h. es muss

$$\hat{t}_i \cdot \underline{\sigma}|_{\Omega} \cdot \hat{n} = 0 \quad i = 1, 2 \quad (2.10)$$

gelten. \hat{t}_i sind die Tangenteneinheitsvektoren in x - bzw. y -Richtung. Da die Oberflächenspannung im Rahmen dieser Arbeit als konstant angenommen wird, genügt diese Randbedingung. Der Reibungstensor für inkompressible Flüssigkeiten lautet

$$\underline{\sigma}_{ik} = \eta (\partial_i v_k + \partial_k v_i), \quad (2.11)$$

wobei ∂_i und ∂_k räumliche Ableitungen sind. Bei flachen Filmen wird angenommen, dass der Normalenvektor auf der Oberfläche ungefähr in z -Richtung zeigt. Dies wird damit begründet, dass die horizontale Ausbreitung der Flüssigkeit sehr viel höher als die vertikale Ausbreitung ist, die örtlichen Ableitungen des Feldes $h(x, y, t)$ also klein sind.

Mit dieser Näherung folgt aus den Gleichungen (2.9) und (2.10) die Randbedingung an der freien Oberfläche.

$$2\eta\partial_z v_z|_{z=h} = p|_{z=h} - p_a - p_L \quad (2.12a)$$

$$\partial_z v_x|_{z=h} = 0 \quad (2.12b)$$

$$\partial_z v_y|_{z=h} = 0 \quad (2.12c)$$

2.1.3. Schmiermittelnäherung

Zur Bestimmung des Höhenprofils kann die kinematische Randbedingung (2.7) herangezogen werden. Durch Integration der Kontinuitätsgleichung (2.4) über z erhält man unter Anwendung der Leibnizregel für Parameterintegrale die folgende Gleichung:

$$\partial_t h = -\partial_x \int_0^{h(x,y,t)} v_x dz - \partial_y \int_0^{h(x,y,t)} v_y dz. \quad (2.13)$$

Zur Berechnung des Integrals wird die Schmiermittelnäherung verwendet [1, Kap. 8.6.1]. Dazu wird der sogenannten Kleinheitsparameter δ

$$\delta = \frac{d}{l} \ll 1 \quad (2.14)$$

mit der durchschnittlichen Filmhöhe d und einer systemspezifischen horizontalen Länge l definiert. Mit den Skalierungen für Ort, Druck und Geschwindigkeit

$$\begin{aligned} x &= x'l, & y &= y'l, & z &= z'd \\ v_x &= v'_x \frac{l}{\tau}, & v_y &= v'_y \frac{l}{\tau}, & v_z &= v'_z \frac{d}{\tau}, & P &= P' \frac{\eta}{\delta^2 \tau} \end{aligned}$$

ergibt sich aus der Stokes-Gleichung (2.3) ein Gleichungssystem.

$$\eta (\delta^2 \partial_{xx}^2 + \delta^2 \partial_{yy}^2 + \partial_{zz}^2) v'_x = \partial'_x P \quad (2.15a)$$

$$\eta (\delta^2 \partial_{xx}^2 + \delta^2 \partial_{yy}^2 + \partial_{zz}^2) v'_y = \partial'_y P \quad (2.15b)$$

$$\eta \delta^2 (\delta^2 \partial_{xx}^2 + \delta^2 \partial_{yy}^2 + \partial_{zz}^2) v'_z = \partial'_z P \quad (2.15c)$$

Für $\delta \rightarrow 0$ kann aus Gleichung (2.15c) abgeleitet werden, dass der Druck in z -Richtung konstant ist, also $P = P(x, y)$ gilt. Dies ermöglicht die Bestimmung von v_x und v_y durch die zweifache Integration der Gleichungen (2.15a) und (2.15b) über z für $\delta = 0$.

$$\eta v_x(x, y, z) = \frac{1}{2} (\partial_x P(x, y)) z^2 + f_1(x, y) \cdot z + g_1(x, y) \quad (2.16a)$$

$$\eta v_y(x, y, z) = \frac{1}{2} (\partial_y P(x, y)) z^2 + f_2(x, y) \cdot z + g_2(x, y) \quad (2.16b)$$

f_i und g_i sind Integrationskonstanten. Mit den Randbedingungen für den festen Rand (no-slip (2.8)) und den Randbedingungen für die freie Oberfläche (s. Gleichungen (2.12a)-(2.12c)) können sie bestimmt werden.

$$f_i(x, y) = -\partial_i P(x, y) \cdot h(x, y) \quad i = 1, 2 \quad (2.17a)$$

$$g_i(x, y) = 0 \quad i = 1, 2 \quad (2.17b)$$

Damit sind die Geschwindigkeiten v_x und v_y bestimmt und können in die integrierte Kontinuitätsgleichung (2.13) eingesetzt werden. Durch das Ausführen der Integration über z

ergibt sich die Dünnschichtgleichung für eine räumlich konstante Oberflächenspannung in zwei Dimensionen zu

$$\partial_t h = \nabla_2 \cdot \left[\frac{h^3}{3\eta} \nabla_2 P(x, y) \right]. \quad (2.18)$$

Dabei bezeichnet ∇_2 den Nabla-Operator in den zwei horizontalen Dimensionen. Im folgenden gilt $\nabla = \nabla_2$. Diese Konvention gilt für die gesamte Arbeit. Über die Dünnschichtgleichung wird die sogenannte Mobilität Q definiert.

$$Q(h) = \frac{h^3}{3\eta} \quad (2.19)$$

Da die Dynamik des dünnen Films neben der Mobilität nur vom verallgemeinerten Druck P abhängt, lässt sich die Dünnschichtgleichung (2.18) zu

$$\partial_t h = \nabla_2 \cdot \left[Q(h) \nabla_2 \frac{\delta F[h]}{\delta h} \right] \quad (2.20)$$

umschreiben, wobei das Funktional $F[h]$ derart gewählt werden muss, dass für die Funktionalableitung von $F[h]$

$$\frac{\delta F[h]}{\delta h} = P(x, y)$$

erfüllt ist. Dieser Ausdruck ähnelt dem in der Thermodynamik beschriebenen Zusammenhang zwischen freier Energie \tilde{F} und Druck P .

$$- \frac{\partial \tilde{F}}{\partial V} = P \quad (2.21)$$

Deshalb wird auch das Funktional F im folgenden als freie Energie bezeichnet. Die Wahl der freien Energie legt Gleichgewichtszustände und Dynamik des Systems fest, sie wird daher im Folgenden näher diskutiert (Kap. 2.3). Gleichung (2.20) entspricht dabei einer sogenannten Gradientendynamik [12]. Die Struktur dieser Gleichung kann auch für die Dynamik anderer Felder verwendet werden. Sei $\Psi(\vec{x}, t)$ ein Feld, dann kann die zeitliche Entwicklung beschrieben werden über

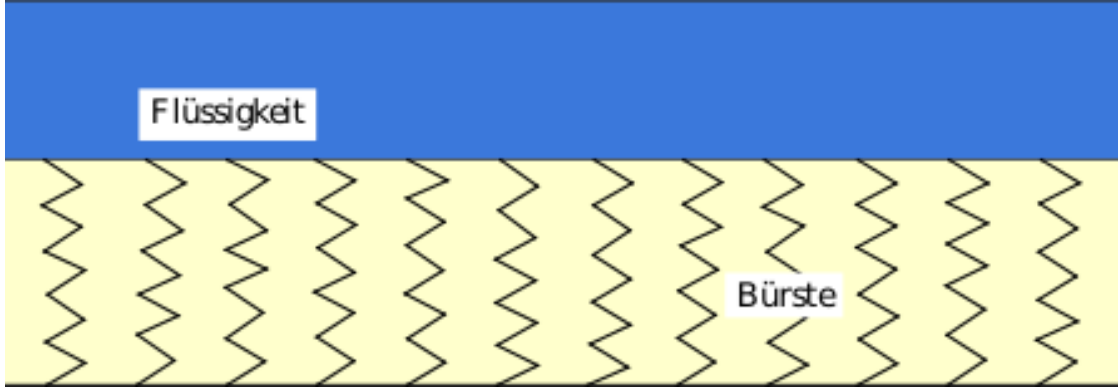
$$\partial_t \Psi = \nabla \cdot \left[Q(\Psi) \nabla \frac{\delta F}{\delta \Psi} \right]. \quad (2.22)$$

Diese verallgemeinerte Gleichung dient als Grundlage für das in dieser Arbeit untersuchte System. Im nächsten Kapitel wird sie verwendet, um das Zwei-Feld-System für die Polymerbürste und den Flüssigkeitsfilm zu formulieren.

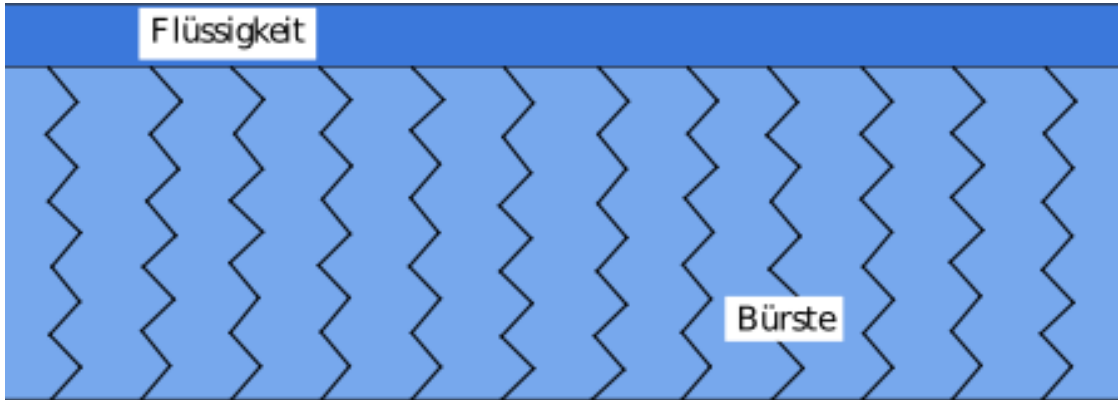
2.2. Flüssigkeitsfilme auf Polymerbürsten

Ziel ist die Beschreibung eines dünnen Flüssigkeitsfilms auf einer Polymerbürste durch Gradientendynamik. Eine Polymerbürste besteht aus Polymeren, die auf eine Oberfläche gepropft sind, sich von der Oberfläche wegstrecken und sich dabei kaum überlappen [8]. Wird auf diese Polymerbürste Flüssigkeit aufgetragen, so kann diese in die Polymerbürste eindringen und Veränderungen wie bspw. Höhenänderung auslösen.

In diesem Modell werden alle Polymere als gleichförmig angenommen, d.h. die Wechselwirkungsenergie mit der Flüssigkeit ist für alle Polymere identisch. Außerdem haben alle Polymere den gleichen Polymerisationsgrad N und die gleiche Kuhnlänge l_K . Die Angabe der Kuhnlänge impliziert, dass die Polymere als frei bewegliche Kette modelliert



a) Flüssigkeit wird auf ein trockenes Substrat aufgebracht.



b) Flüssigkeit zieht in Bürste ein. Die Polymere strecken sich.

Abbildung 2.1: Skizze des untersuchten Zwei-Felder-Modells. Hier ist eine mögliche zeitliche Entwicklung gezeigt.

werden. Für die Kuhnlänge gilt $l_K = L/N$. Dabei ist L die Länge der frei beweglichen Kette, wenn sie vollständig gestreckt ist. Das Modell ist in Abb. 2.1 skizziert. Hier wird ein Flüssigkeitsfilm auf eine zunächst trockene Bürste der Höhe H_{trocken} aufgetragen. Die Flüssigkeit kann von der Bürste teilweise absorbiert werden, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Dabei strecken sich die Polymere. In dem Modell wird angenommen, dass keine Flüssigkeit verdunstet, daher bleibt das Gesamtflüssigkeitsvolumen erhalten. Durch Entnetzung können sich in der Flüssigkeitsschicht zudem Tropfen ausbilden. Die absorbierte Flüssigkeit wird durch das Feld $\zeta(x, y, t)$ angegeben [13].

Eine weitere wichtige Kenngröße der Bürste ist ihre Pfropfungsdichte σ_{abs} . Sie gibt die Anzahl der Polymerketten pro Fläche an. Mithilfe der relativen Pfropfungsdichte $\sigma = \sigma_{\text{abs}} l_K^2$ kann die Höhe der trockenen Bürste beschrieben werden

$$H_{\text{trocken}} = \sigma N l_K. \quad (2.23)$$

Für die Polymerbürste wird vereinfachend angenommen, dass sich die Polymere nicht überlappen. Die Höhe einer Bürste, die bereits Flüssigkeit absorbiert hat, ist somit antiproportional zum Volumenanteil der Monomere am Gesamtvolumen c .

$$H = \frac{\sigma N l_K}{c} \quad (2.24)$$

Da das Volumen in der Bürste entweder von Monomeren oder Flüssigkeit ausgefüllt wird, entspricht die Menge der absorbierten Flüssigkeit genau dem Volumen, welches in der

Bürste nicht durch Monomere besetzt ist.

$$\zeta = (1 - c)H \quad (2.25)$$

Unter Verwendung von Gleichung (2.24) kann zwischen dem Volumenanteil der Monomere und der absorbierten Flüssigkeit der Zusammenhang zwischen c und ζ bestimmt werden.

$$c = \frac{\sigma N l_K}{\zeta + \sigma N l_K} \quad (2.26)$$

Die Bürstenhöhe wächst also linear mit ζ .

$$H(x, y, t) = \zeta(x, y, t) + \sigma N l_K \quad (2.27)$$

Der in Gleichung (2.22) vorgestellte Ansatz zur Gradientendynamik wird nun für die Formulierung des Modells benutzt. Da der Ansatz noch keinen Austausch des Flüssigkeitsvolumens beinhaltet, werden zusätzliche nicht-konservierende Terme eingeführt, die diesen ermöglichen. Dieser Ansatz führt zu zwei gekoppelten partiellen Differentialgleichungen für die Felder $h(\vec{x}, t)$ und $\zeta(\vec{x}, t)$.

$$\partial_t h = \nabla \cdot \left[Q_{hh} \nabla \frac{\delta F}{\delta h} + Q_{h\zeta} \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] - M_{hh} \frac{\delta F}{\delta h} - M_{h\zeta} \frac{\delta F}{\delta \zeta} \quad (2.28a)$$

$$\partial_t \zeta = \nabla \cdot \left[Q_{\zeta h} \nabla \frac{\delta F}{\delta h} + Q_{\zeta\zeta} \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] - M_{\zeta h} \frac{\delta F}{\delta h} - M_{\zeta\zeta} \frac{\delta F}{\delta \zeta} \quad (2.28b)$$

$\mathbf{Q}, \mathbf{M} \in \mathbb{R}^{2 \times 2}$ sind die Mobilitätsmatrizen. Die Gleichungen lassen sich aufteilen in einen konservierten Anteil und einen nicht-konservierten Anteil [13]. Die von \mathbf{Q} abhängigen Terme beschreiben die Transportprozesse innerhalb der Bürste bzw. des Flüssigkeitsfilms. Hier bleibt die Masse des jeweiligen Feldes erhalten. Die von \mathbf{M} abhängigen Terme ermöglichen einen Masseaustausch, d.h. die Masse eines einzelnen Feldes kann sich verändern, während die Gesamtmasse erhalten bleibt. In diesem Modell wird vereinfachend angenommen, dass ein Druckgradient in der Bürste keinen direkten Einfluss auf die Flüssigkeit hat und umgekehrt. Damit ergibt sich \mathbf{Q} zu einer Diagonalmatrix. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass der Flüssigkeitstransport innerhalb der Bürste den Gesetzmäßigkeiten der Diffusion gehorcht. Damit kann \mathbf{Q} ausgedrückt werden durch

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} h^3/3\eta & 0 \\ 0 & D\zeta \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

Unter der Annahme, dass keine Flüssigkeit verdunstet oder in die Oberfläche unter der Polymerbürste einzieht, muss die Gesamtmasse der Flüssigkeit im System erhalten bleiben. Daher muss der Fluss aus dem Flüssigkeitsreservoir dem Fluss in die Polymerbürste entsprechen, ebenso wie der Fluss aus der Polymerbürste dem Fluss in das Flüssigkeitsreservoir entsprechen muss. Dies kann durch

$$\mathbf{M} = M \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

ausgedrückt werden. M impliziert eine konstante Übertragungsrate. Damit sind die Mobilitäten bestimmt. Zur Vervollständigung muss nun die freie Energie gewählt werden.

2.3. Energiefunktional

Das Energiefunktional setzt sich zusammen aus der Energiedichte der Kapillarenergie f_{cap} , der Energiedichte der Benetzungsenergie f_{wet} und der Bürstenenergiedichte f_B

$$F = \int_A f_{\text{cap}}(h, \zeta) + f_{\text{wet}}(h) + f_B(\zeta) dx dy. \quad (2.31)$$

2.3.1. Krümmungsdruck

Bei einer gekrümmten Oberfläche ist der Innendruck höher als der Außendruck. Der Druck entlang der Außenfläche hängt dabei von der Stärke der Krümmung ab [1, S. 64]. Dieser Druck ist Teil des Kräftegleichgewichts im Gleichgewichtszustand an der freien Oberfläche (2.9) und wird Laplace-Druck P_L genannt. Der Laplace-Druck kann sowohl für den Flüssigkeitsfilm ($P_{L,F}$) als auch für die Bürste ($P_{L,B}$) formuliert werden.

$$P_{L,F} = -\gamma_{lg}\Delta(h + \zeta) \quad (2.32a)$$

$$P_{L,B} = -\gamma_{bl}\Delta\zeta \quad (2.32b)$$

Hierbei ist γ_{lg} die Oberflächenspannung an der Flüssigkeit-Gas-Grenze und γ_{bl} die Oberflächenspannung an der Flüssigkeit-Bürsten-Grenze. Sie werden im Gleichgewicht als konstant angenommen. Die freie Energie F_{cap} , die sogenannte Kapillarenergie, die im Rahmen der Gradientendynamik verwendet wird, lautet:

$$F_{cap} = \int_A \underbrace{\frac{\gamma_{lg}}{2} |\nabla(h + \zeta)|^2 + \frac{\gamma_{bl}}{2} |\nabla\zeta|^2}_{f_{cap}} dx dy. \quad (2.33)$$

Dabei werden die Krümmungsdrücke der Bürste und der Flüssigkeit zusammengefasst.

2.3.2. Trennungsdruck

Trägt man Flüssigkeit auf eine Oberfläche auf, so kann man die Entstehung von Tropfen beobachten. Diesem Phänomen wird mit dem Trennungsdruck Rechnung getragen. Mit dem hier gewählten Ansatz wird der Trennungsdruck $\Pi(h)$ über eine kurzreichweitige und eine langreichweitige Kraft modelliert.

$$\Pi(h) = -\frac{A}{h^3} + \frac{B}{h^6} \quad (2.34)$$

A und B sind dabei Hamaker-Konstanten, die die Stärke der jeweiligen Wechselwirkung angeben. Dem ersten, also dem langreichweitigen Term liegt die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der Polymerbürste zugrunde [7]. Die kurzreichweitige Kraft begründet sich durch abstoßende Kräfte zwischen diesen [1, S. 285]. Nimmt die Schichtdicke eines dicken Films lokal an einer Stelle ab, so wird dieser Effekt durch den Trennungsdruck verstärkt und Flüssigkeit wird aus dem flachen Bereich in den hohen Bereich gedrückt. Durch die entstandene Instabilität können sich Tropfen ausbilden. Dass die Höhe des Flüssigkeitsfilms nicht beliebig klein wird, liegt an den abstoßenden Kräften, die zwischen Flüssigkeit und Substrat existieren. Der Trennungsdruck verschwindet für eine Filmhöhe

$$h_p = \left(\frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.35)$$

Den Film dieser Höhe bezeichnet man als Precursor-Film. Der Precursor-Film kann experimentell beobachtet werden und hat eine typische Höhe von wenigen Nanometern [1, S. 285]. Dieser bildet das Minimum des Flüssigkeitsfilms. Ein Film mindestens dieser Höhe breitet sich über die gesamte untersuchte Domäne aus. Umgeschrieben in die freie Energie ergeben die beschriebenen Phänomene das Energiefunktional der Benetzungsenergie F_{wet} mit der Energiedichte f_{wet}

$$F_{wet} = \int_A \underbrace{-\frac{A}{2h^2} + \frac{B}{5h^5}}_{f_{wet}} dx dy. \quad (2.36)$$

2.3.3. Bürstenenergie

Für die Modellierung der Bürstenenergie werden zwei Phänomene berücksichtigt. Diese sind Mischbarkeitseffekte der Polymere in einer Lösung und die Elastizität der Polymerketten.

Die Elastizität wird über

$$F_{\text{stretch}} = \int_A \underbrace{\frac{k_B T \sigma N}{l_K^2} \frac{\sigma^2}{2c^2}}_{f_{\text{stretch}}} dx dy \quad (2.37)$$

in der Gradientendynamik berücksichtigt [11]. Hierbei bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Werden die Polymere gestreckt, so gibt es eine rücktreibende Kraft. Diese Kraft ist proportional zur Auslenkung, d.h. die Elastizität von Polymeren kann durch das Hookesche Gesetz beschrieben werden [3, S. 614f.]. Da eine Auslenkung eines Polymers einer Höhenänderung (s. Gleichung (2.24)) entspricht, gilt somit die erwartete Proportionalität

$$F_{\text{stretch}} \propto H^2. \quad (2.38)$$

Zur Modellierung der Mischbarkeitseffekte wird das Flory-Huggins-Modell zugrunde gelegt. Das Flory-Huggins-Modell ist ein Gittermodell. Die Herleitung der Bürstenenergie aus dem Flory-Huggins-Modell orientiert sich an [3, S. 596 ff.] und [4, S. 16 ff.]. Zugrundeliegende Annahmen sind, dass ein Monomer und ein Flüssigkeitsmolekül das gleiche Volumen v_0 einnehmen, und dass der untersuchte Raum vollständig von Monomeren und Flüssigkeitsmolekülen besetzt ist. Aus diesen Aussagen folgt

$$N_{\text{tot}} = N_F + NN_P, \quad c = \frac{NN_P}{N_{\text{tot}}}. \quad (2.39)$$

N_F und N_P sind die Anzahl aller Flüssigkeitsmoleküle bzw. Polymere und N ist der Grad der Polymerisation. N_{tot} ist dementsprechend die Gesamtzahl aller Gitterplätze und c ist der Volumenanteil der Monomere am Gesamtvolumen.

Die freie Energie F kann über die innere Energie U , die Temperatur T und die Entropie S bestimmt werden

$$F = U - TS. \quad (2.40)$$

Zunächst soll die innere Energie U bestimmt werden. Dafür müssen die Wechselwirkungsenergien ϵ_{FF} , ϵ_{PP} und ϵ_{PF} , die die jeweilige Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit-Flüssigkeit, Monomer-Monomer und Monomer-Flüssigkeit beschreiben, festgelegt werden [3, S. 599 f.]. U berechnet sich dann über die mit der Wechselwirkungsenergie gewichtete Summe aller Nachbarpaare.

$$U = \epsilon_{FF}N_{FF} + \epsilon_{PP}N_{PP} + \epsilon_{PF}N_{PF} \quad (2.41)$$

Dabei sind N_{FF} , N_{PP} und N_{PF} die Anzahl aller entsprechenden Nachbarpaare. Hat eine Zelle z Nachbarn, so kann die Anzahl der Nachbarpaare in Verbindung mit der Anzahl der Flüssigkeitsmoleküle und Monomere gebracht werden [3, S. 599].

$$zN_F = 2N_{FF} + N_{PF} \quad (2.42a)$$

$$zNN_P = 2N_{PP} + N_{PF} \quad (2.42b)$$

Hierbei handelt es sich um eine Approximation. Gleichung (2.42b) vernachlässigt, dass bis auf Anfang und Ende des Polymers jedes Monomer Kontakt zu mindestens zwei weiteren Monomeren hat. Mit der Vereinfachung berechnet sich U zu

$$U = \frac{\epsilon_{FF}}{2} (zN_S - N_{PF}) + \frac{\epsilon_{PP}}{2} (zNN_P - N_{PF}) + \epsilon_{PF}N_{PF}. \quad (2.43)$$

Um die Anzahl der Monomer-Flüssigkeit-Nachbarpaare abzuschätzen, wird die *Bragg-Williams mean field approximation* verwendet [3, S. 599]. Dabei wird angenommen, dass die Monomere gleichverteilt sind, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass eine Gitterzelle von einem Monomer besetzt ist lautet NN_P/N_{tot} . Damit kann die Anzahl aller Nachbarpaare geschätzt werden

$$N_{PF} \approx z \frac{NN_P}{N_{\text{tot}}} N_F. \quad (2.44)$$

Mit dieser Approximation ergibt sich U zu

$$U = \frac{z\epsilon_{FF}}{2} N_F + \frac{z\epsilon_{PP}}{2} NN_P + k_B T \chi \frac{N_F NN_P}{N_{\text{tot}}}. \quad (2.45)$$

Dabei ist

$$\chi = \frac{z}{2k_B T} (2\epsilon_{PF} - \epsilon_{FF} - \epsilon_{PP}) \quad (2.46)$$

der dimensionslose Wechselwirkungsparameter des Flory-Huggins-Modells. Da das Mischungsverhalten untersucht wird, ist mit ΔU_{mix} die Energiedifferenz zwischen dem System, in dem Flüssigkeit und Polymere vermischt sind, und dem System der getrennten Stoffe, gesucht. Sind die Stoffe getrennt, so kann die innere Energie durch die ersten beiden Terme ausgedrückt werden. Daher gilt

$$\Delta U_{\text{mix}} = k_B T \chi \frac{N_F NN_P}{N_{\text{tot}}}. \quad (2.47)$$

Die Entropieänderung ΔS_{mix} berechnet sich über

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B \ln \left(\frac{W(N_P, N_F)}{W(0, N_F) W(N_P, 0)} \right). \quad (2.48)$$

Dabei steht W für die Anzahl der Mikrozustände in den jeweiligen Systemen. $W(N_P, N_F)$ steht für das gemischte System, $W(0, N_F)$ und $W(N_P, 0)$ jeweils für die ungemischten Systeme.

Für die Entropie des gemischten Systems stellt man sich zunächst vor, dass in einem ersten Schritt das erste Monomer jedes Polymers auf dem Gitter platziert wird. Dafür gibt es K Möglichkeiten. Nun werden die zweiten Monomere gesetzt, dann die dritten, usw. Dafür gibt es insgesamt R Möglichkeiten. Da ab dem zweiten Monomer eines Polymers die Monomere immer in Nachbarschaft zu einem bereits platzierten Monomer gesetzt werden müssen, gibt es nur noch z Möglichkeiten das zweite Monomer zu platzieren, ab dem dritten sogar nur noch $(z-1)$ Möglichkeiten. Des Weiteren wird vereinfachend angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Platz in der Nachbarschaft noch frei ist, durch $(N_{\text{tot}} - k)/N_{\text{tot}}$ bestimmt ist, wobei k die Anzahl aller bereits platzierten Monomere ist [3, S. 597]. Somit folgt

$$K = \frac{N_{\text{tot}}!}{(N_{\text{tot}} - N_P)!}, \quad (2.49a)$$

$$R \approx \left(\frac{z-1}{N_{\text{tot}}} \right)^{N_P(N-1)} \frac{(N_{\text{tot}} - N_P)!}{(N_{\text{tot}} - NN_P)!}, \quad (2.49b)$$

Die explizite Rechnung ist im Anhang aufgeführt (s. B.1). Daraus folgt für ununterscheidbare Polymere

$$W(N_P, N_F) = \frac{KR}{N_P!} = \left(\frac{z-1}{N_{\text{tot}}} \right)^{N_P(N-1)} \frac{N_{\text{tot}}!}{N_F! N_P!}, \quad (2.50a)$$

$$W(N_P, 0) = \left(\frac{z-1}{NN_P} \right)^{N_P(N-1)} \frac{(NN_P)!}{N_P!}, \quad (2.50b)$$

$$W(0, N_F) = 1. \quad (2.50c)$$

Somit gilt für die Entropie unter Verwendung der Sterling-Formel und der Gleichungen aus (2.39)

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k_B [N_F \ln(1-c) + N_P \ln(c)]. \quad (2.51)$$

Die freie Energie ΔF_{mix} ergibt sich durch

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{mix}} &= \int_V \frac{1}{V} (\Delta U_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}) dz dx dy \\ &= \int_V \frac{k_B T}{v_0} \left[\frac{1}{N} c \ln(c) + (1-c) \ln(1-c) + \chi c(1-c) \right] dz dx dy. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Wird angenommen, dass die Energiedichte in z -Richtung homogen ist, so kann das Integral in z -Richtung ausgeführt werden. Dies entspricht einer Höhenmittlung.

$$\Delta F_{\text{mix}} = \int_A \frac{k_B T}{v_0} H(c) \left[\frac{1}{N} c \ln(c) + (1-c) \ln(1-c) + \chi c(1-c) \right] dx dy \quad (2.53)$$

Wird die in Gleichung (2.24) angegebene Relation für die Höhe und das Volumen einer Gitterzelle $v_0 = l_K^3$ eingesetzt, so erhält man

$$\Delta F_{\text{mix}} = \int_A \frac{k_B T \sigma N}{l_K^2} \left[\frac{1}{N} \ln(c) + \left(\frac{1}{c} - 1 \right) \ln(1-c) + \chi(1-c) \right] dx dy. \quad (2.54)$$

Die Bürstenenergie F_B als Kombination aus der Elastizität der Polymere und der Energie aus der Mischung ergibt sich zu

$$F_B = \int_A \underbrace{\frac{k_B T \sigma N}{l_K^2} \left[\frac{\sigma^2}{2c^2} + \frac{1}{N} \ln(c) + \left(\frac{1}{c} - 1 \right) \ln(1-c) + \chi(1-c) \right]}_{:= \hat{f}_B} dx dy. \quad (2.55)$$

Die hier bestimmte Bürstenenergiedichte \hat{f}_B kann nun durch den in Gleichung (2.26) beschriebenen Zusammenhang zwischen ζ und c in Abhängigkeit des Feldes ζ ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} f_B &= \frac{\sigma N k_B T}{l_K^2} \left[\frac{1}{2} \frac{(\zeta + \sigma N l_K)^2}{N^2 l_K^2} + \frac{1}{N} \ln \left(\frac{\sigma N l_K}{\zeta + \sigma N l_K} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\zeta}{\sigma N l_K} \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma N l_K} \right) + \chi \frac{\zeta}{\zeta + \sigma N l_K} \right] \end{aligned} \quad (2.56)$$

2.4. Entdimensionalisierung

Die Entdimensionalisierung erfolgt wie in [13]. Zunächst werden die Funktionalableitungen berechnet.

$$\frac{\delta F}{\delta h} = -\gamma_{\text{lg}}\Delta(h + \zeta) + A \left(\frac{1}{h^3} - \frac{h_{\text{p}}^3}{h^6} \right) \quad (2.57a)$$

$$\frac{\delta F}{\delta \zeta} = -\gamma_{\text{lg}}\Delta(h + \zeta) - \gamma_{\text{bl}}\Delta\zeta + f'_{\text{B}}(\zeta) \quad (2.57b)$$

Ziel ist die Überführung der Gleichungen (2.28a) und (2.28b) in ein dimensionsloses Modell. Daher werden zunächst die Skalen $h = h_0\tilde{h}$, $\zeta = h_0\tilde{\zeta}$, $x = x_0\tilde{x}$, $t = t_0\tilde{t}$, $F = F_0\tilde{F}$ und $f_{\text{B}} = f_{\text{B},0}\tilde{f}_{\text{B}}$ eingeführt. In entdimensionalisierter Form können die Funktionalableitungen und die Ableitung der Bürstenenergie somit durch

$$\frac{\delta F}{\delta h} = -\Delta(h + \zeta) + \frac{1}{h^3} - \frac{1}{h^6} \quad (2.58a)$$

$$\frac{\delta F}{\delta \zeta} = -\Delta(h + \zeta) - \tilde{\gamma}\Delta\zeta + f'_{\text{B}} \quad (2.58b)$$

$$f'_{\text{B}} = \tilde{T} \left\{ \frac{\sigma}{\tilde{l}} (\sigma\tilde{l} + \zeta) + \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma\tilde{l}} \right) + \frac{\sigma\tilde{l}}{\zeta + \sigma\tilde{l}} \left[1 - \frac{1}{N} + \chi \frac{\sigma\tilde{l}}{\zeta + \sigma\tilde{l}} \right] \right\} \quad (2.58c)$$

angegeben werden, wobei die Skalen und dimensionslosen Parameter wie folgt festgelegt sind:

$$h_0 = \zeta_0 = h_{\text{p}}, \quad F_0 = f_{\text{B},0} = \frac{A}{h_{\text{p}}^2}, \quad x_0 = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{lg}}h_{\text{p}}^4}{A}}$$

$$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma_{\text{bl}}}{\gamma_{\text{lg}}}, \quad \sigma = \sigma_{\text{abs}}l_{\text{K}}^2, \quad \tilde{l} = \frac{Nl_{\text{K}}}{h_{\text{p}}}, \quad \tilde{T} = \frac{k_{\text{B}}Th_{\text{p}}^3}{Al_{\text{K}}^3}.$$

Die Tilden sind direkt wieder weggelassen worden. Die Gleichungen für die Gradientendynamik ergeben sich in entdimensionalisierter Form zu

$$\partial_t h = \nabla \cdot \left[h^3 \nabla \frac{\delta F}{\delta h} \right] - \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \quad (2.59a)$$

$$\partial_t \zeta = \nabla \cdot \left[\tilde{D} \zeta \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] + \tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \quad (2.59b)$$

mit den Skalen und dimensionslosen Parametern

$$t_0 = 3\eta\gamma_{\text{lg}} \frac{h_{\text{p}}^5}{A}, \quad \tilde{D} = \frac{3\eta D}{h_{\text{p}}^2}, \quad \tilde{M} = 3\eta\gamma_{\text{lg}} \frac{h_{\text{p}} M}{A}.$$

2.5. Numerische Methoden

Als grundlegende numerische Methode wird die *Finite-Elemente-Methode* (FEM) verwendet. Diese wird mithilfe der open source C++ Bibliothek *oomph-lib* implementiert [9][6]. Dafür wird die Domäne diskretisiert. Da das Verhalten nur in einer Raumdimension untersucht wird, wird das Gebiet in N Bereiche aufgeteilt. Die Größe dieser Bereiche kann konstant gewählt werden oder bei jedem Zeitschritt angepasst werden. Eine adaptive Anpassung ermöglicht es, in uninteressanten Bereichen weniger Stützstellen zu

verwenden. oomph-lib liefert eine Methode für die adaptive Bestimmung der Elementgröße, welche deshalb verwendet wird. Nun werden die Gleichungen (2.59a) und (2.59b) in die schwache Formulierung mit den allgemeinen Testfunktionen φ_i überführt [5, S. 32].

$$0 = \int_D \left[h^3 \nabla \frac{\delta F}{\delta h} \right] \cdot \nabla \varphi_i + \left(\tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] + \partial_t h \right) \varphi_i \, dx \quad (2.60a)$$

$$0 = \int_D \left[\tilde{D} \zeta \nabla \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] \cdot \nabla \varphi_i - \left(\tilde{M} \left[\frac{\delta F}{\delta h} - \frac{\delta F}{\delta \zeta} \right] + \partial_t \zeta \right) \varphi_i \, dx \quad (2.60b)$$

Als Testfunktionen werden in oomph-lib Hutfunktionen verwendet. Damit können numerische Lösungen für h_t und ζ_t bestimmt werden.

2.5.1. Kontinuierung

Kontinuierung kann als Hilfsmittel verwendet werden, um stationäre Lösungen im Parameterraum zu verfolgen [5, S. 28]. Als Grundlagen für die folgenden Erklärungen dienen [5, S. 28 ff.] und [14, S. 107 ff.]. Da es sich bei der Kontinuierung um eine numerische Methode handelt, wird zunächst die Domäne in ein uniformes Gitter diskretisiert. Dann wird ein Fixpunkt der untersuchten Gleichung gesucht. Ein Fixpunkt ist ein Punkt, an dem die zeitliche Ableitung verschwindet. Das System befindet sich also in einem Gleichgewichtszustand. In diesem Zustand \mathbf{u} ist die Gleichung

$$\mathbf{u}_t = 0 = \mathbf{G}(\mathbf{u}, \lambda) \quad (2.61)$$

erfüllt. Dies ist als Gleichungssystem aufzufassen, da \mathbf{u} ein diskretisierter Zustand ist. Es handelt sich also um einen Vektor, dessen Einträge z.B. mit der Filmhöhe an diskreten Gitterpunkten übereinstimmt. \mathbf{G} ist ein nichtlinearer Differentialoperator, der das Problem charakterisiert und λ ist der Kontrollparameter. Wird λ leicht verändert, so erfährt auch \mathbf{u} nur eine geringe Veränderung [14, S. 108]. Dies kann genutzt werden, um ausgehend vom gefundenen Fixpunkt den nächsten Fixpunkt zu berechnen. Dafür wird zunächst ein neues \mathbf{u} durch Bildung der Ableitung \mathbf{u}_λ geschätzt und anschließend mit dem Newton-Raphson-Verfahren angepasst. In dieser Arbeit wird die sogenannte Pseudo-Bogenlängen-Kontinuierung verwendet. Dies ermöglicht auch die Verfolgung von Lösungsästen, auf welchen der Kontrollparameter abnimmt. Für jeden Fixpunkt kann zudem festgestellt werden, ob er stabil oder instabil ist. Dafür wird das System mit einer kleinen Störung moduliert. Fällt die Störung in der zeitlichen Entwicklung ab, so ist der Fixpunkt stabil, andernfalls instabil.

2.5.2. Zeitsimulationen

Für die Zeitsimulationen wird nun auch die Zeit diskretisiert. Mithilfe des BDF2-Verfahrens können h und ζ für jeden Knoten berechnet werden. Dabei werden periodische Randbedingungen verwendet. Um eine Vielzahl von Simulationen gleichzeitig zu starten, wird der Computercluster PALMA der WWU Münster verwendet.

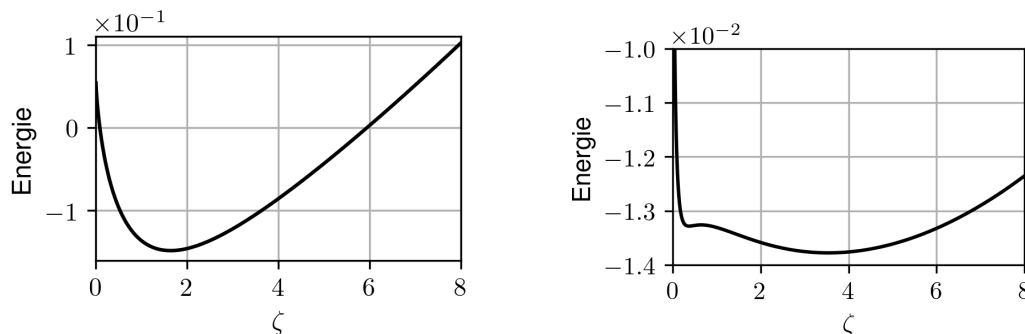
2.6. Parameterwahl für nachfolgende Untersuchungen

Das Verhalten des Systems verändert sich je nach Wahl der dimensionslosen Parameter. Für die unterschiedlichen Analysemethoden werden verschiedene Parameterebenen verwendet. Deshalb soll hier ein kurzer Überblick darüber gegeben werden, welche Parameterebenen in den folgenden Kapiteln untersucht werden.

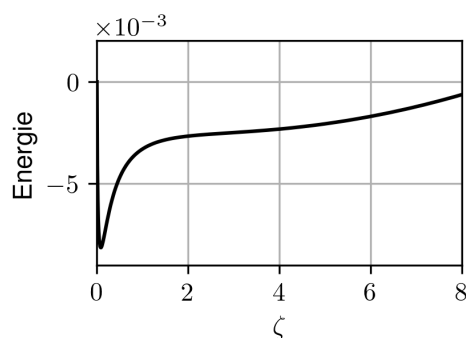
Zunächst wird die Bürstenenergie abhängig von der effektiven Höhe der absorbierten Flüssigkeit ζ näher untersucht. Hierbei werden sinnvolle Parameterwahlen für die nachfolgenden Untersuchungen herausgearbeitet. Anschließend wird das Themengebiet der Entmischung anhand der Spinodale und der Binodale erläutert. Um zu betonen, dass hier die Mischungseigenschaften von Polymeren und Bürste im Vordergrund stehen, wird hier die Bürstenenergie abhängig von der Konzentration c angegeben. Dabei ist insbesondere die quantitative Bestimmung der maximalen Pfropfungsdichte σ , bei der noch Mischungseffekte sichtbar sind, unabhängig davon, ob ζ oder c gewählt wird. Mithilfe der Spinodale und Binodale wird gezeigt, dass mit den Zeitsimulationen nach Gleichgewichtszuständen gesucht werden kann, in denen koexistierende Lösungen unterschiedlicher Konzentration vorliegen. Da die zweite Ableitung der Bürstenenergie nicht vom Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ abhängt, wird im Rahmen der Spinodale nicht näher auf diesen Parameter eingegangen. Dies ist für die Kontinuierung nicht relevant, weshalb χ im Rahmen der Kontinuierung variiert wird. Die Ergebnisse der Kontinuierung motivieren die Wahl von χ und der entdimensionalisierten Temperatur \tilde{T} als relevante Parameter für die Zeitsimulationen. Die Variation von χ ermöglicht die Beobachtung von Entmischung. Mit \tilde{T} kann der Beitrag der Bürstenenergie an der Gesamtenergie gesteuert werden. Die Variation von \tilde{T} ermöglicht somit das Differenzieren zwischen den Einflüssen der unterschiedlichen Energien.

3. Analytische Betrachtung möglicher Gleichgewichtszustände

3.1. Untersuchung der Bürstenenergie



- a) breites Minimum: $\sigma = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{T} = \mathbf{b}$) zwei Minima: $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{T} = 0,2$,
 $0,2$, $N = 20$ und $\chi = 1,1$. $N = 20$ und $\chi = 0,8$.



- c) schmales Minimum bei sehr kleinem ζ :
 $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{T} = 0,2$, $N = 20$ und
 $\chi = 1,1$.

Abbildung 3.1: Für die Bürstenenergie f_B (3.1) können abhängig von der Parameterwahl drei qualitativ unterschiedliche Verläufe festgestellt werden. Die gezeigten Energieprofile ergeben sich aus der Addition der verschiedenen Energieanteile (s. Abb. 3.2) und können daher durch die Wahl der dimensionslosen Parameter geformt werden.

Die Bürstenenergie bestimmt sowohl die Dynamik als auch die Gleichgewichtszustände des Systems wesentlich. Daher wird sie zunächst insbesondere hinsichtlich der Anzahl und Lage der Minima untersucht. Die Bürstenenergie hängt sowohl von der absorbierten Flüssigkeit ζ als auch von den dimensionslosen Parametern σ , \tilde{l} , \tilde{T} , N und χ ab

$$f_B = \sigma \tilde{l} \tilde{T} \left[\underbrace{\frac{(\zeta + \sigma \tilde{l})^2}{(2\tilde{l}^2)}}_{\text{Elastisch}} + \underbrace{\frac{1}{N} \ln \left(\frac{\sigma \tilde{l}}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) + \frac{\zeta}{\sigma \tilde{l}} \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right)}_{\text{Entropisch}} + \underbrace{\chi \frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}}}_{\text{Innere Energie}} \right]. \quad (3.1)$$

Zunächst ist festzustellen, dass \tilde{T} keinen Effekt auf die Lage und Anzahl der Minima hat, die entdimensionalisierte Bürstenenergie skaliert mit der entdimensionalisierten Temperatur. Je nach Wahl der anderen Parameter verändert sich das Energieprofil. Für die Energie können drei qualitativ unterschiedliche Verläufe bestimmt werden. Diese sind in Abb. 3.1 dargestellt. Wie die einzelnen Parameter die Energie beeinflussen kann an-

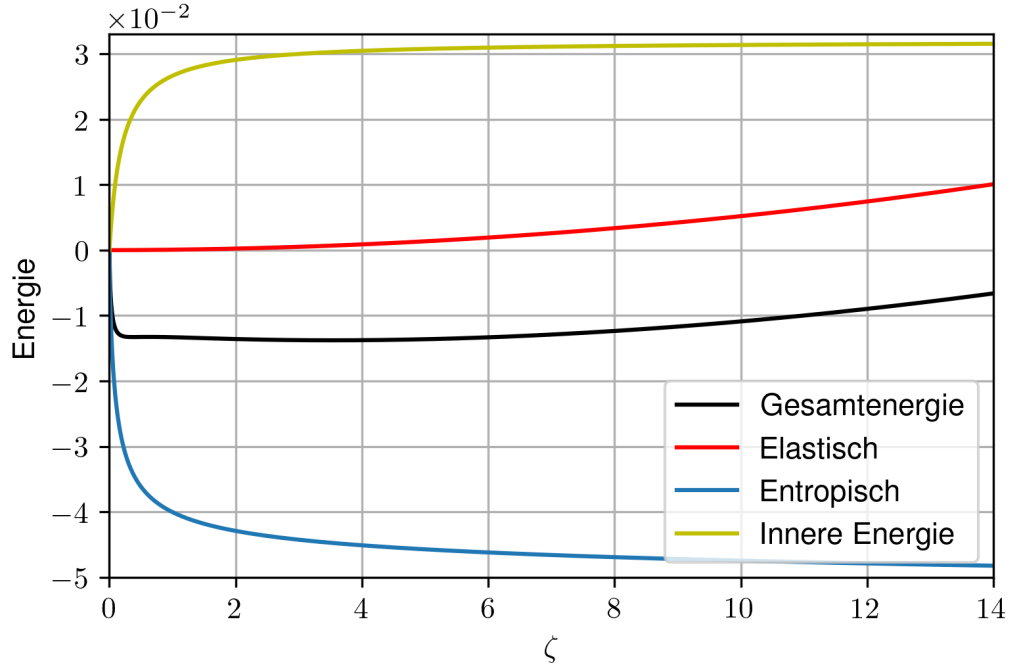


Abbildung 3.2: Die Abbildung zeigt die verschiedenen Energieanteile der Bürstenenergie f_B (3.1). Dabei sind die Parameter zu $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{T} = 0,2$, $N = 20$ und $\chi = 0,8$ gewählt. Die Gesamtenergie ergibt sich durch Addition der drei Energieanteile.

hand von Abb. 3.2 beschrieben werden. Da die Elastizität des Polymers näherungsweise dem Hookeschen Gesetz folgt, wird der elastische Anteil durch eine um $\sigma\tilde{l}$ nach links verschobene Parabel modelliert. Durch die Verschiebung ist der Energiebeitrag immer positiv. Nähert sich die absorbierte Flüssigkeit ζ lokal null an, so konvergiert der elastische Beitrag gegen $\sigma^3\tilde{l}\tilde{T}/2$. Der entropische Anteil der Bürstenenergie hat zunächst eine starke negative Steigung und flacht dann ab. Der Anteil der inneren Energie aus der Mischungsenergie hat zunächst eine starke positive Steigung, flacht aber ebenfalls schnell ab. Da die negative Steigung der entropischen Energie jedoch stärker ist, liefert die Mischungsenergie zunächst eine starke negative Steigung, die schnell abflacht.

Physikalisch bedeutet dies, dass der entropische Anteil der Energie die Vermischung von Flüssigkeit und Polymeren begünstigt. Je mehr die Bürste absorbiert, desto kleiner wird der entropische Term. Hingegen bestrafen der elastische Anteil und die inneren Energie die Vermischung energetisch. Bei kleinen Pflöpfungsdichten wächst der elastische Anteil im Vergleich mit den anderen Energietermen am langsamsten. Im Gegensatz zu den anderen Termen nimmt hier die Steigung aber zu, sodass der elastische Term das Eindringen von sehr viel Flüssigkeit verhindert. Dennoch gibt es bei diesem Modell keine Schranke für die absorbierte Flüssigkeit. Bei Rechnungen mit kleinen Pflöpfungsdichten

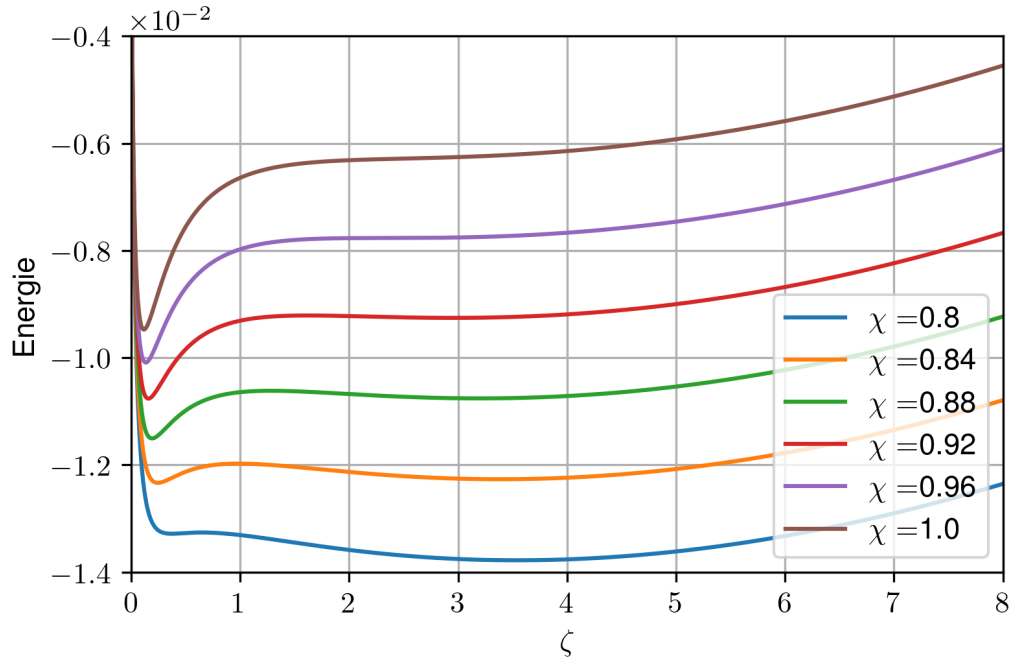


Abbildung 3.3: Die Abbildung zeigt, wie Bürstenenergien mit zwei Wendepunkten durch die Variation von χ eine unterschiedliche Anzahl von Minima zugewiesen werden können. Dabei sind die Parameter $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{T} = 0,2$ und $N = 20$ gewählt. Für $\chi = 0,8$ existieren zwei Minima. Auch für $\chi = 0,88$ existieren noch zwei Minima, allerdings hat sich das globale Minimum verändert. Mit wachsendem χ wird die Tiefe des rechten Minimums immer geringer, bis es schließlich verschwindet.

muss daher analysiert werden, ob die errechnete Bürstenhöhe, welche linear in ζ ist, noch physikalisch sinnvoll ist. Die Energie steigt durch den quadratisch mit ζ wachsenden Beitrag der elastischen Energie für große ζ an. Unabhängig von der Wahl der Parameter dominiert daher der elastische Anteil für große ζ und verhindert so, dass beliebig viel Flüssigkeit in die Bürste strömt.

Wenn σ ausreichend klein gewählt wird, fällt die Gesamtenergie für kleine ζ zunächst ab. Je kleiner \tilde{l} und σ gewählt werden, desto größer ist der Betrag der anfänglich negativen Steigung der Gesamtenergie. Da eine kleine Pfropfungsdichte σ zudem eine geringe elastische Energie für kleine ζ bedeutet, bildet sich für diese Parameterkombination ein schmales Minimum bei einem sehr kleinen ζ aus (s. Abb. 3.1b und 3.1c). Ein breites Minimum, zu sehen in Abb. 3.1a, bildet sich dementsprechend für große σ aus. In diesem Fall ähnelt die Bürstenenergie der von Sommer vorgeschlagenen Energie [11]. Wie klein σ gewählt werden muss, damit sich das schmale Minimum ausbildet wird in Kap. 3.2 genauer erörtert.

Energieprofile mit einem Minimum bei einem sehr kleinen ζ zeichnen sich dadurch aus, dass sie zwei Wendepunkte aufzeigen. Die Energieverläufe mit zwei Wendepunkten können wiederum aufgeteilt werden in Energieverläufe mit zwei Minima und solche mit einem Minimum. Dies wird durch die Wahl des Wechselwirkungsparameters des Flory-Huggins-Modells χ beeinflusst, was in Abb. 3.3 gezeigt wird. Hier bestätigt sich,

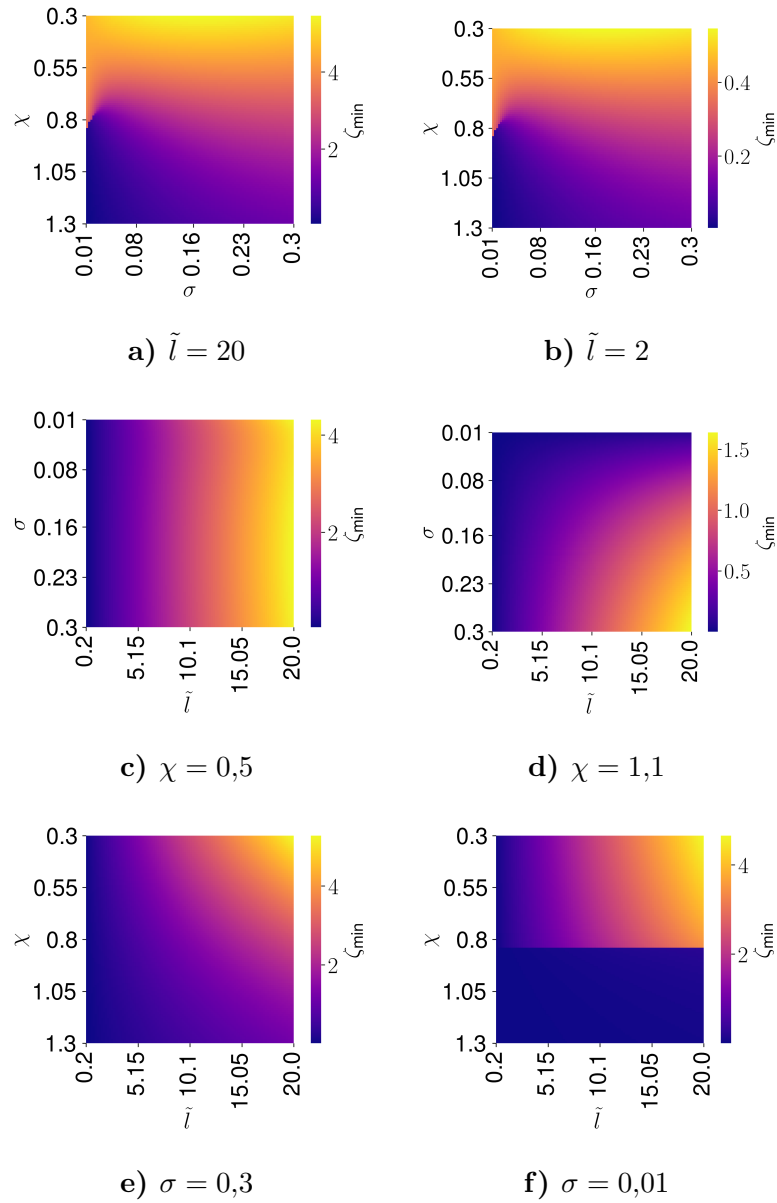


Abbildung 3.4: Die Heatmaps zeigen den Wert von ζ , für den die Bürstenenergie ihr globales Minimum abhängig von χ , σ und \tilde{l} annimmt. Dabei werden die festen dimensionslosen Parameter $N = 20$ und $\tilde{T} = 0,2$ verwendet. In den Bildern 3.4a und 3.4b ist zu erkennen, dass das globale Minimum mit wachsendem χ hin zu einem kleineren ζ verschoben wird. Die Wahl von \tilde{l} verändert nur die Skalierung. Wird \tilde{l} um den Faktor zehn größer gewählt, so wird auch ζ_{\min} um den Faktor zehn vergrößert. Der in Abb. 3.3 gezeigte diskontinuierliche Übergang ist dabei nur bei sehr kleinen Pflropfdichten zu beobachten. Dieser diskontinuierliche Übergang wird in Abb. 3.4f deutlich. Hier ist die Pflropfdichte mit $\sigma = 0,01$ ausreichend klein gewählt, sodass bei $\chi \approx 0,84$ das globale Minimum sprunghaft wechselt. Im Gegensatz dazu ist der diskontinuierliche Übergang in Abb. 3.4e nicht erkennbar. Hier ist $\sigma = 0,3$ gewählt. Das linke Minimum (s. Abb. 3.3) wird hier durch die hohe Pflropfdichte unterdrückt. Die Bilder 3.4c und 3.4d zeigen erneut, dass ζ_{\min} linear mit \tilde{l} wächst. Gleichzeitig wird beim Vergleich dieser beiden Bilder deutlich, dass ein groß gewählter Flory-Huggins-Parameter χ ζ_{\min} nach links verschiebt. Je kleiner σ ist, desto stärker ist dieser Einfluss.

dass die Wahl von χ beeinflusst, wie stark sich Flüssigkeit und Polymere vermischen. Wird χ erhöht, so wird die Tiefe des rechten Minimums immer geringer, bis es verschwindet. Ferner ist es besonders auffällig, dass sich das globale Minimum sprunghaft ändern kann. Wenn die Bürstenenergie also die dominierende Energie im Vergleich zu F_{cap} und F_{wet} ist, so sollte die Bürste durch Erhöhung des Wechselwirkungsparameters sprunghaft ihre Höhe ändern.

Dies motiviert die Betrachtung der globalen Minima, welche in Abb. 3.4 dargestellt sind. Für die geeignete Wahl von σ und χ kann das in Abb. 3.3 gezeigte Verhalten sichtbar gemacht werden. Anhand dieser Bilder kann zudem die Aussage getroffen werden, dass die Wahl von \tilde{l} hinsichtlich des diskontinuierlichen Verhaltens nicht entscheidend ist. Je größer \tilde{l} gewählt wird, desto höher ist die Menge an absorbierter Flüssigkeit im energetisch günstigsten Punkt im Hinblick auf die Bürstenenergie. Dies ergibt Sinn vor dem Hintergrund, dass $\tilde{l} = Nl_K/h_p$ gilt. Da ζ im Rahmen der Entdimensionalisierung in Einheiten von h_p angegeben wird, bedeutet ein größeres \tilde{l} schlichtweg, dass die Monomere mehr Volumen ausfüllen oder die Kettenlänge erhöht wurde. Beides steigert die Absorptionsfähigkeit der Polymerbürste. Dass \tilde{l} nur die Absorptionsfähigkeit skaliert, wird bereits in Gleichung (3.1) offenbar. Mit der Substitution $\bar{\zeta} = \zeta/\tilde{l}$ kann die Bürstenenergie unabhängig von \tilde{l} geschrieben werden. Das diskontinuierliche Verhalten ist in Abb. 3.4f sichtbar. Durch Variation von χ kann sich das globale Minimum also sprunghaft ändern. Um folgende Diskussionen zu erleichtern, wird in dieser Arbeit das breite Minimum bei größerem ζ das rechte Minimum genannt und das schmale Minimum bei kleinem ζ wird das linke Minimum genannt. Diese Konvention wird auch dann verwendet, wenn im Energieverlauf nur ein Minimum vorliegt.

3.2. Entmischung in zwei Phasen unterschiedlicher Konzentration

Im vorherigen Abschnitt wurde aufgezeigt, dass die gewählte Energie bei der Variation von χ für bestimmte Parameterkombinationen sprunghafte Wechsel des globalen Minimums erfährt. Um relative Pflropfungsdichten σ zu bestimmen, bei denen dieses Verhalten auftreten kann, werden die Spinodale und die Binodale der Bürstenenergie $\hat{f}_B(c)$ (2.55) verwendet. In diesem Abschnitt ist die Bürstenenergie also abhängig von der Konzentration c und nicht von der Menge der absorbierten Flüssigkeit ζ .

Spinodale und Binodale sind Kurven im Phasenraum, die Aussagen über die Stabilität einer Mischung ermöglichen. Nicht immer ist eine vollständige homogene Mischung energetisch am günstigsten. Kann die freie Energie durch das gleichzeitige Vorliegen unterschiedlicher Konzentrationen reduziert werden, so kann Entmischung beobachtet werden. Die Konzentration ist dann nicht mehr ortsunabhängig. In einem Bereich, in dem die Bürstenenergie $\hat{f}_B(c)$ konkav ist, ist die Mischung instabil [4, S. 14]. Die Spinodale beinhaltet dann alle Punkte im Phasenraum, an denen die zweite Ableitung der Energie bezüglich der Konzentration verschwindet. Liegt eine instabile Mischung vor, so sind zudem die Konzentrationen der zwei Lösungen interessant, die nach der Entmischung vorliegen. Wenn sich eine Lösung mit Volumen V und Konzentration c in zwei unterschiedlichen Phasen entmischt, so liegen danach zwei koexistierende Lösungen vor. Diese haben Volumen V_1 und V_2 mit den dazugehörigen Konzentrationen c_1 und c_2 . Dabei müssen sowohl das Gesamtvolumen als auch das Volumen des gelösten Stoffes erhalten bleiben

$$V = V_1 + V_2, \quad cV = c_1V_1 + c_2V_2. \quad (3.2)$$

Aus dieser Bedingung kann das Volumen der beiden neuen Lösungen in Abhängigkeit der Konzentrationen und des Gesamtvolumens berechnet werden

$$V_1 = \frac{c_2 - c}{c_2 - c_1} V, \quad V_2 = \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} V. \quad (3.3)$$

Die freie Energie ergibt sich für die Bürstenenergie $\hat{f}_B(c)$ aus Gleichung (2.55) folglich zu

$$F_B = V_1 \hat{f}_B(c_1) + V_2 \hat{f}_B(c_2) = V \underbrace{\left[\frac{c_2 - c}{c_2 - c_1} \hat{f}_B(c_1) + \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} \hat{f}_B(c_2) \right]}_{:=y}. \quad (3.4)$$

Für ein gegebenes Volumen V kann die freie Energie über y minimiert werden. y beschreibt eine Gerade, die die Punkte $(c_1, \hat{f}_B(c_1))$ und $(c_2, \hat{f}_B(c_2))$ miteinander verbindet. Da F minimiert werden soll, liegen nach der Entmischung also die zwei Konzentrationen vor, bei denen diese Gerade die geringste Höhe am Punkt $(c, \hat{f}_B(c))$ besitzt [4, S. 14]. Da c in einem konkaven Bereich liegt, können die Konzentrationen c_1 und c_2 durch die sogenannte Maxwell-Konstruktion gefunden werden, die in Abb. 3.5 gezeigt ist. Die Punkte, die mit der Maxwell-Konstruktion verbunden werden ergeben die Binodale.

Das Phasendiagramm in Abb. 3.6 zeigt die Spinodale und die Binodale. Der Phasen-

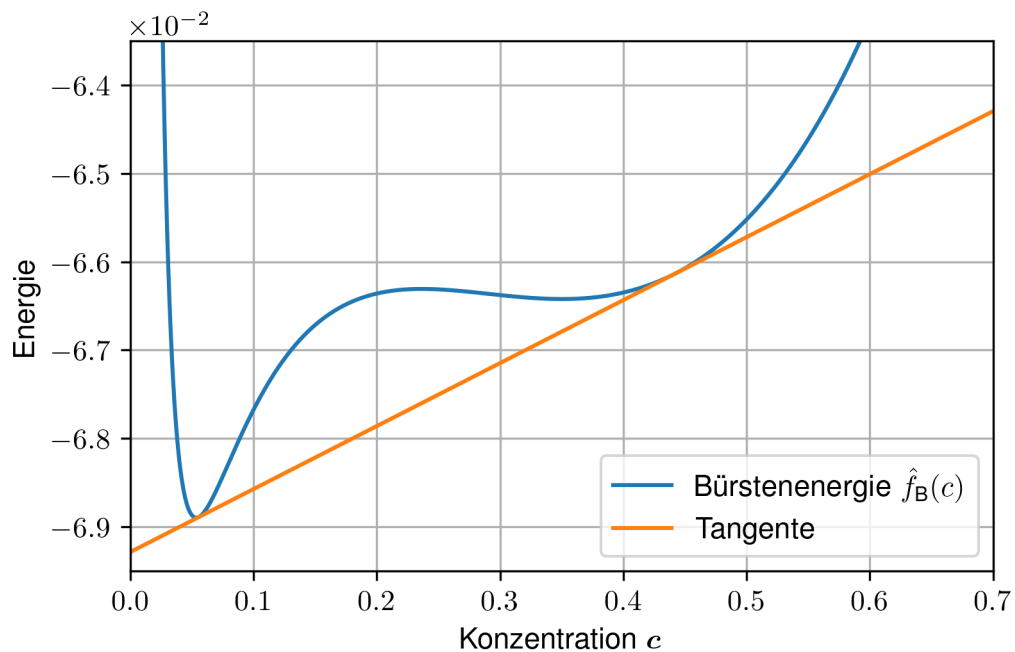


Abbildung 3.5: Die Abbildung zeigt die Maxwell-Konstruktion für die Bürstenenergie. Durch die eingezeichnete Tangente werden die zwei unterschiedlichen Konzentrationen c_1 und c_2 ermittelt, in die sich die Lösung entmischt, wenn sie sich in einem instabilen Zustand befindet. Die Mischung ist in einem instabilen Zustand, wenn c im konkaven Bereich der Bürstenenergie \hat{f}_B (2.55) liegt.

raum ist zweidimensional mit den Koordinaten σ und c . Da die zweite Ableitung wegen

der vorgenommenen Höhenmittlung nicht von χ abhängt, wurde σ stattdessen gewählt. Liegt ein Punkt in der instabilen Region des Phasenraums, dann ist $\hat{f}_B(c)$ für dieses c und dieses σ konkav. Im metastabilen Bereich liegen alle Punkte, die zwischen dem Wendepunkt und den durch die Maxwell-Konstruktion gefundenen Punkten liegen. Hier ist die Mischung lokal stabil.

Die maximale Pfropfungsdichte, bei der die Bürstenenergie konkave Regionen besitzt, wird als kritischer Punkt σ_{krit} bezeichnet. Sie ist abhängig von N und χ . Mithilfe der Spinodale kann vorhergesagt werden, wie klein σ gewählt werden muss, damit das in Kap. 3.1 demonstrierte diskontinuierliche Verhalten beobachtet werden kann. Schließlich ist die Voraussetzung dafür die Existenz von zwei Wendepunkten. Dies wird im Rahmen der Zeitsimulationen verwendet, um die Regionen zu finden, in der kleine Änderungen eines Parameters starke Auswirkungen auf die Entwicklung des Systems haben, weil hier die Koexistenz zweier verschiedener Bürstenzustände vorliegt. Bei der Simulation eines dünnen Flüssigkeitsfilms auf einer Polymerbürste wird die Gesamtenergie des Systems minimiert. Somit nehmen neben der Bürstenenergie auch die Kapillarenergie (2.33) und die Benetzungsenergie (2.36) auf die Gleichgewichtszustände Einfluss. Die Binodale genügt somit nicht, um die Gleichgewichtszustände des Systems vorherzusagen.

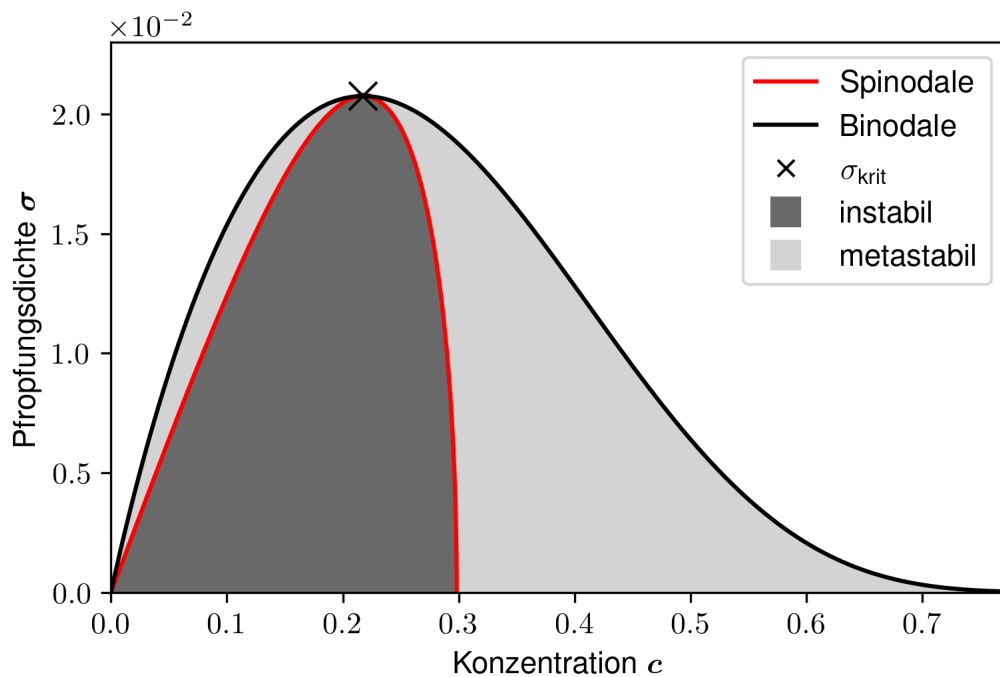


Abbildung 3.6: Spinodale und Binodale für $\chi = 0,8$ und $N = 20$. Die maximale Pfropfungsdichte, bei der die Bürstenenergie konkave Regionen besitzt wird als σ_{krit} bezeichnet. Für die hier gewählten Parameter gilt $\sigma_{\text{krit}} \approx 0,021$.

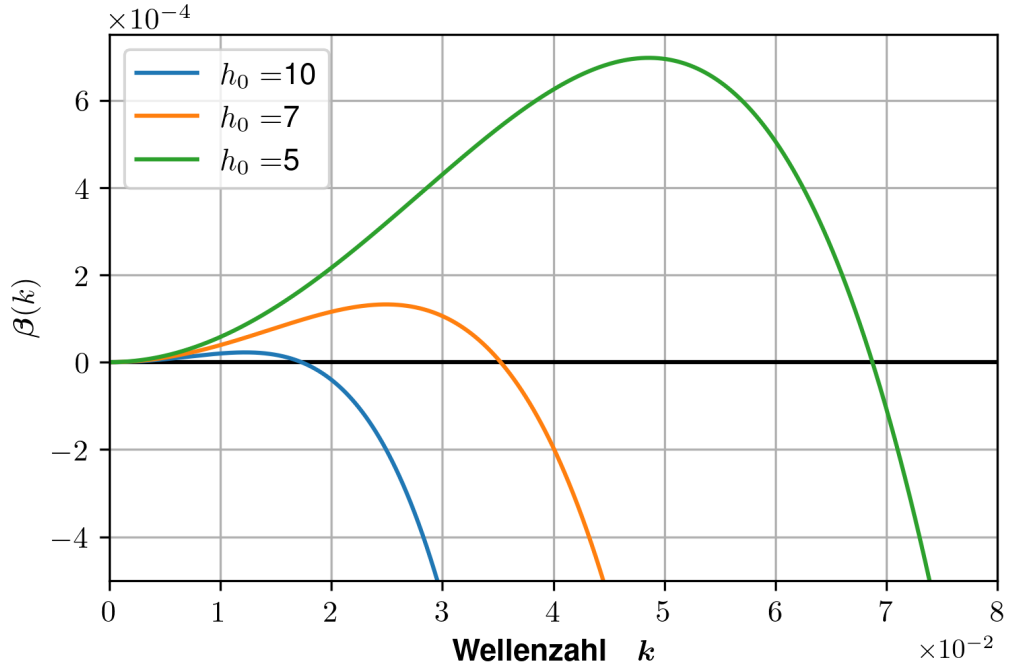


Abbildung 3.7: Die Abbildung zeigt die Dispersionsrelation der zeitlichen Entwicklung einer Störung mit Wellenzahl k . Für $\beta \leq 0$ klingt die Störung ab, für $\beta > 0$ nimmt die Störung zu. Mit $k_{\max}(h_0)$ wird die größte Wellenzahl bezeichnet, für die $\beta = 0$ gilt. Je größer h_0 ist, desto größer ist k_{\max} , d.h. desto kleiner kann die Wellenlänge einer Störung sein, die Instabilitäten hervorruft.

3.3. Lineare Stabilitätsanalyse

3.3.1. Film ohne Substrat

Die bisherigen Untersuchungen der Stabilität der Bürstenzustände sollen nun durch Überlegungen zur Stabilität des Gesamtsystems ergänzt werden. Dafür wird eine lineare Stabilitätsanalyse des Systems vorgenommen. Bei der linearen Stabilitätsanalyse wird ein Gleichgewichtszustand der Dünnschichtgleichung gewählt und mit einer kleinen Störung moduliert. Klingt die Störung mit der Zeit wieder ab, so nennt man dieses ein linear stabiles Gleichgewicht gegenüber dieser Störung.

Um einen Vergleichswert für die Stabilität unterschiedlicher Gleichgewichte zu erhalten, wird zunächst eine lineare Stabilitätsanalyse für einen dünnen Flüssigkeitsfilm auf einer nicht verformbaren und undurchdringlichen Oberfläche durchgeführt [5, S. 34]. Dieser Flüssigkeitsfilm kann durch die Dünnschichtgleichung beschrieben werden

$$\partial_t h = -\partial_x \left[Q(h) \partial_x \frac{\delta F}{\delta h} \right]. \quad (3.5)$$

Wie bereits diskutiert, ergibt sich die freie Energie aus dem Krümmungs- und Trennungsdruck. Mit der bereits vorgestellten Mobilität und einer analogen Entdimensionalisierung kann die Dünnschichtgleichung vollständig angegeben werden

$$\partial_t h = -\partial_x [Q(h) \partial_x (\gamma \Delta h + \Pi(h))]. \quad (3.6)$$

Im Gleichgewichtszustand verschwindet die zeitliche Ableitung. Da für den flachen Film ohne jede Störung alle räumlichen Ableitungen verschwinden, ist ebendieser ein möglicher Gleichgewichtszustand. Die Höhe h_0 des flachen Films kann dabei beliebig gewählt werden.

Mit dem Ansatz

$$h(x, t) = h_0 + \epsilon \exp [\beta(k)t + ikx] \quad (3.7)$$

wird das Gleichgewicht gestört um zu überprüfen, ob der flache Film eine stabile Lösung ist. Eine stabile Lösung liegt vor, wenn die Störung nach einiger Zeit abklingt. Dies ist genau dann der Fall, wenn $\beta(k) < 0$ gilt. Durch die Wahl $\epsilon \ll 1$ wird sichergestellt, dass es sich um eine sehr kleine Störung handelt. Außerdem gilt für jede differenzierbare Funktion

$$f(h) = f(h_0) + \epsilon h_1 f_h(h_0) + \mathcal{O}(\epsilon^2). \quad (3.8)$$

Mit der Kettenregel kann Gleichung (3.6) umgeschrieben werden

$$h_t = -Q(h) [\Delta^2 h + \Pi_h(h)\Delta h + \Pi_{hh}(h)(\nabla h)^2] - Q_h(h)\nabla h [\nabla \Delta h + \Pi_h(h)\nabla h]. \quad (3.9)$$

Dabei steht die tiefgestellte Variable für eine Ableitung nach ebendieser. h_t steht also für die zeitliche Ableitung von h . Setzt man Gleichung (3.7) und (3.8) in Gleichung (3.9) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \epsilon \beta(k) e^{\beta t + ikx} &= -Q(h_0) k^2 \epsilon e^{\beta t + ikx} [k^2 - \Pi_h(h_0)] + \mathcal{O}(\epsilon^2) \\ \Leftrightarrow \beta(k) &= -Q(h_0) k^2 [k^2 - \Pi_h(h_0)]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Die zeitliche Entwicklung hängt also von der Wellenzahl k der Störung ab. Wie man Gleichung (3.10) entnehmen kann, existiert für alle Gleichgewichtshöhen h_0 ein k_{\max} , sodass für alle $k < k_{\max}$ die Störung zunimmt und für alle $k \geq k_{\max}$ abklingt. Dies ist in Abb. 3.7 dargestellt. Sehr langwellige Störungen werden dementsprechend zeitlich immer zunehmen. Physikalisch bedeutet dies, dass sich im untersuchten System immer Tropfen ausbilden, die sich im sogenannten Vergrößerungsprozess zu einem Tropfen zusammenschließen. Für $k = 0$ gilt $\beta = 0$. Eine Störung mit $k = 0$ entspricht einer Volumenänderung, bei der die glatte Form der freien Oberfläche erhalten bleibt. Die Lösung ist also metastabil gegenüber Volumenänderungen. Dies ist konsistent damit, dass flache Filme mit beliebiger Filmhöhe eine Lösung der Dünnschichtgleichung sind.

3.3.2. Film mit Substrat

Auch für das gekoppelte System soll eine lineare Stabilitätsanalyse vorgenommen werden. Untersucht wird dabei der Gleichgewichtszustand, bei dem sowohl der Flüssigkeitsfilm als auch die Bürste eine konstante Höhe haben. Wie bereits gezeigt, verschwinden alle zeitlichen und örtlichen Ableitungen der Felder in diesem Zustand. Aus den Gleichungen (2.59a) und (2.59b) verbleibt also der nicht-konservierte Anteil

$$0 = -\tilde{M} [-\Pi(h_0) - f'_B(\zeta_0)] \quad (3.11a)$$

$$0 = \tilde{M} [-\Pi(h_0) - f'_B(\zeta_0)]. \quad (3.11b)$$

Der nicht-konservierte Anteil verschwindet, wenn der Trennungsdruck und die Ableitung der Bürstenenergie den gleichen Betrag mit unterschiedlichem Vorzeichen annehmen. Dies ist insbesondere der Fall, wenn ζ_0 die Bürstenenergie minimiert und h_0 der Höhe des Precursor-Films entspricht. Der Fall für $f'_B(\zeta_0) = 0$ ist dementsprechend behandelt. Für beliebige Höhen wird zunächst die Gesamthöhe $m := \zeta_0 + h_0$ definiert.

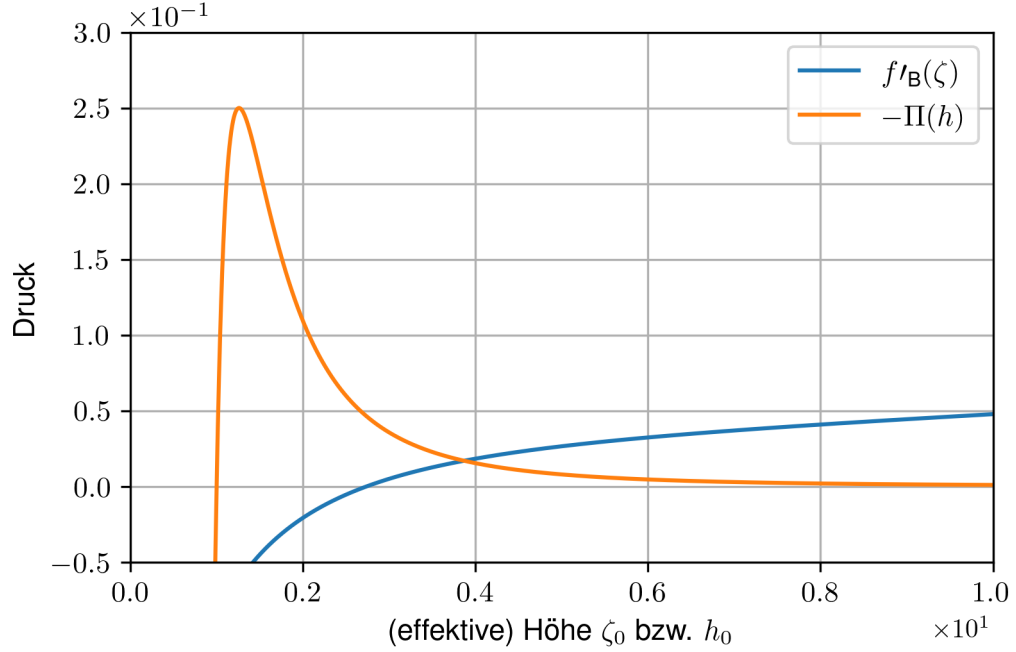


Abbildung 3.8: Die Abbildung zeigt den Trennungsdruck und die Ableitung der Bürstenenergie mit den Parametern $\sigma = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{T} = 0,2$, $N = 20$ und $\chi = 0,8$.

In Abb. 3.8 lässt sich bereits erkennen, dass jede Höhe m eine Gleichgewichtshöhe sein kann. Hier ist die erste Ableitung der Bürstenenergie und der an der x -Achse gespiegelte Trennungsdruck aufgetragen. Punkte mit gleichem y -Wert lösen die Gleichungen (3.11a) und (3.11b). Sei $\zeta_0 \in \mathbb{R}^+$ eine feste aber beliebige Filmhöhe, für die gilt $f'_B(\zeta_0) \neq 0$. Setzt man den Trennungsdruck ein, so kann h_0 in Abhängigkeit von ζ_0 für einen festgelegten Parametersatz der Bürstenenergie bestimmt werden

$$h_{0,1} = \left(\frac{1}{2f'_B(\zeta_0)} + \sqrt{\left(\frac{1}{2f'_B(\zeta_0)}\right)^2 - \frac{1}{f'_B(\zeta_0)}} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.12a)$$

$$h_{0,2} = \left(\frac{1}{2f'_B(\zeta_0)} - \sqrt{\left(\frac{1}{2f'_B(\zeta_0)}\right)^2 - \frac{1}{f'_B(\zeta_0)}} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.12b)$$

Die Gesamthöhe des Systems m kann also in Abhängigkeit von ζ_0 festgelegt werden.

$$m_1 = \left(\frac{1}{2f'_B(\zeta_0)} + \sqrt{\left(\frac{1}{2f'_B(\zeta_0)}\right)^2 - \frac{1}{f'_B(\zeta_0)}} \right)^{\frac{1}{3}} + \zeta_0, \quad (3.13a)$$

$$m_2 = \left(\frac{1}{2f'_B(\zeta_0)} - \sqrt{\left(\frac{1}{2f'_B(\zeta_0)}\right)^2 - \frac{1}{f'_B(\zeta_0)}} \right)^{\frac{1}{3}} + \zeta_0. \quad (3.13b)$$

Folglich kann es für die gleiche Höhe m mehrere Realisierungen geben. Dies ist in

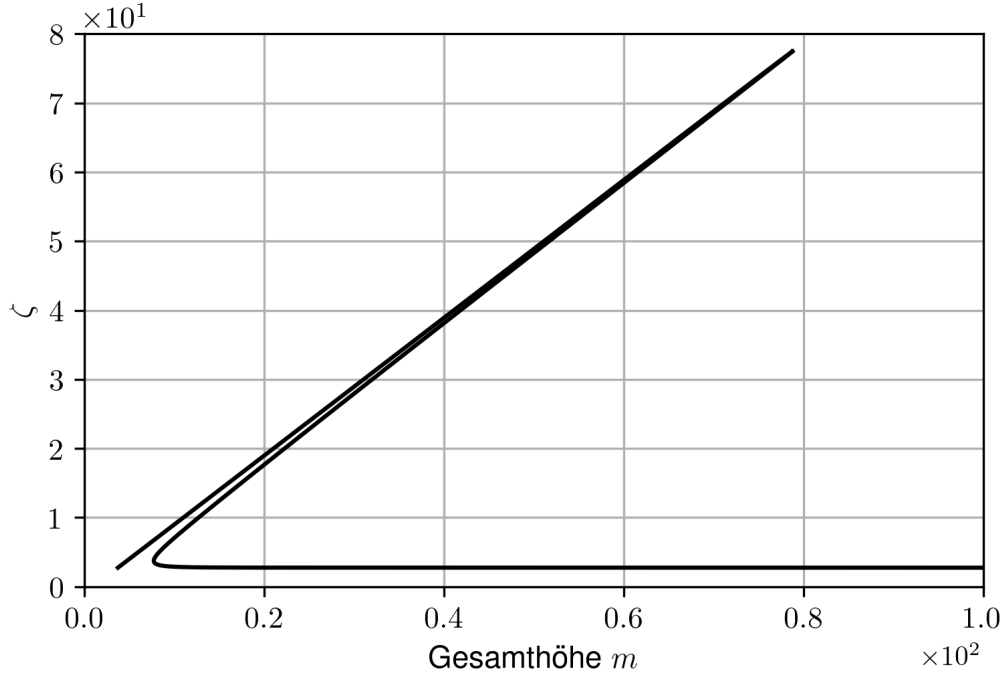


Abbildung 3.9: Die Abbildung zeigt die möglichen Werte für ζ abhängig von der kombinierten Höhe m . Für die Bürstenenergie sind die Parameter $\sigma = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{T} = 0,2$, $N = 20$ und $\chi = 0,8$ gewählt. Die hier angegebenen Werte für ζ liegen über der maximalen physikalisch sinnvollen Höhe. Damit ζ_0 physikalisch sinnvoll ist, muss $\zeta_0 < \zeta_{\max} = \tilde{l}(1 - \sigma) = 19,8$ gelten.

Abb. 3.9 dargestellt. Für eine Gesamthöhe m gibt es bis zu drei Kombinationsmöglichkeiten aus h_0 und ζ_0 . Für alle ζ_0 , für die

$$f'_B(\zeta_0) > \frac{1}{4}$$

gilt, gibt es nur noch eine Möglichkeit. Dies liegt daran, dass der Trennungsdruck maximal den Wert $1/4$ annimmt. Im folgenden werden zwei Restriktionen eingeführt, mit denen ζ_0 und h_0 festgelegt werden. Erstens wird eine Gesamthöhe m festgelegt. Zudem wird gefordert, die Filmhöhe immer über der Höhe des Precursorfilms liegen muss. Dies führt zu den in Abb. 3.10 eingezeichneten Gleichgewichtszuständen.

Die lineare Stabilitätsanalyse für die gezeigten Gleichgewichtszustände wird nun analog zur bereits gezeigten Analyse für Flüssigkeitsfilme ohne Substrat vorgenommen. Unter Berücksichtigung der Ketten- und Produktregel der Ableitung ergibt sich zunächst

$$\begin{aligned} \partial_t h &= \partial_h Q_{11} \partial_x h [-\partial_{xxx} [h + \zeta] - \partial_h \Pi(h) \partial_x h] \\ &\quad + Q_{11} [-\partial_{xxxx} [h + \zeta] - \partial_{hh} \Pi(h) (\partial_x h)^2 - \partial_h \Pi(h) \partial_{xx} h] \\ &\quad - \tilde{M} [-\Pi(h) + \tilde{\gamma} \partial_{xx} \zeta - g'_B(\zeta)] \\ \partial_t \zeta &= \partial_\zeta Q_{22} \partial_x \zeta [-\partial_{xxx} [h + \zeta] - \tilde{\gamma} \partial_{xxx} \zeta + g''_B \partial_x \zeta] \\ &\quad + Q_{22} [-\partial_{xxxx} [h + \zeta] - \tilde{\gamma} \partial_{xxxx} \zeta + g'''_B (\partial_x \zeta)^2 + g''_B \partial_{xx} \zeta] \\ &\quad + \tilde{M} [-\Pi(h) + \tilde{\gamma} \partial_{xx} \zeta - g'_B(\zeta)]. \end{aligned}$$

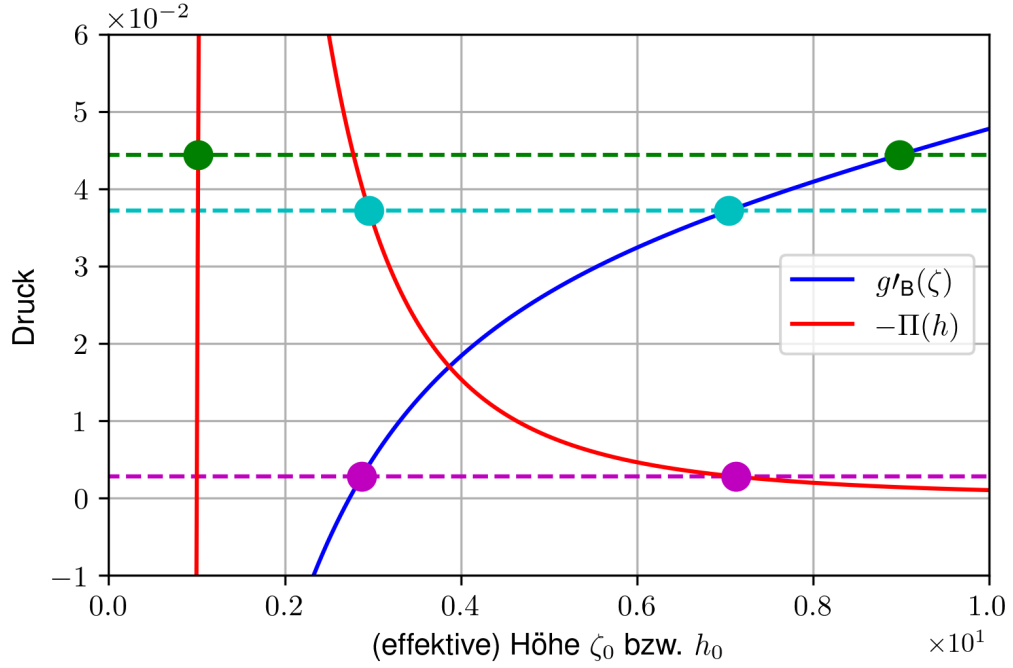


Abbildung 3.10: Gleichgewichtslagen für einen flachen Flüssigkeitsfilm auf einer flachen Polymerbürste. Ist der Trennungsdruck gleich der Ableitung der Bürstenenergie, so ist der flache Film mit flachem Substrat eine Lösung des untersuchten Gleichungssystems. Das Maximum des Trennungsdrucks liegt außerhalb des Plots. Die Parameter für die Bürstenenergie sind so gewählt, dass sich ein Energieverlauf mit einem einzelnen, breiten Minima ergibt (s. Abb. 3.1a).

Auch hier können die Ansätze 3.7 und 3.8 eingesetzt werden. Unter Vernachlässigung der Terme quadratischer Ordnung in ϵ ergeben sich

$$\begin{aligned}
\beta h_1 &= \underbrace{\left\{ -Q_{11}(h_0)k^2 [k^2 - \Pi(h_0)] + \tilde{M}\Pi_h(h_0) \right\}}_{:=A_{11}} h_1 \\
&\quad + \underbrace{\left\{ -Q_{11}(h_0)k^4 + \tilde{M} [\tilde{\gamma}k^2 + g_B''(\zeta_0)] \right\}}_{:=A_{12}} \zeta_1, \\
\beta \zeta_1 &= \underbrace{\left\{ -Q_{22}(\zeta_0)k^4 - \tilde{M}\Pi_h(h_0) \right\}}_{:=A_{21}} h_1 \\
&\quad + \underbrace{\left\{ -Q_{22}(\zeta_0)k^2 [k^2 + \tilde{\gamma}k^2 + g_B''(\zeta_0)] - \tilde{M} [\tilde{\gamma}k^2 + g_B''(\zeta_0)] \right\}}_{:=A_{22}} \zeta_1.
\end{aligned}$$

Damit kann das Eigenwertproblem aufgestellt werden

$$\beta \begin{pmatrix} h_1 \\ \zeta_1 \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} h_1 \\ \zeta_1 \end{pmatrix}. \tag{3.14}$$

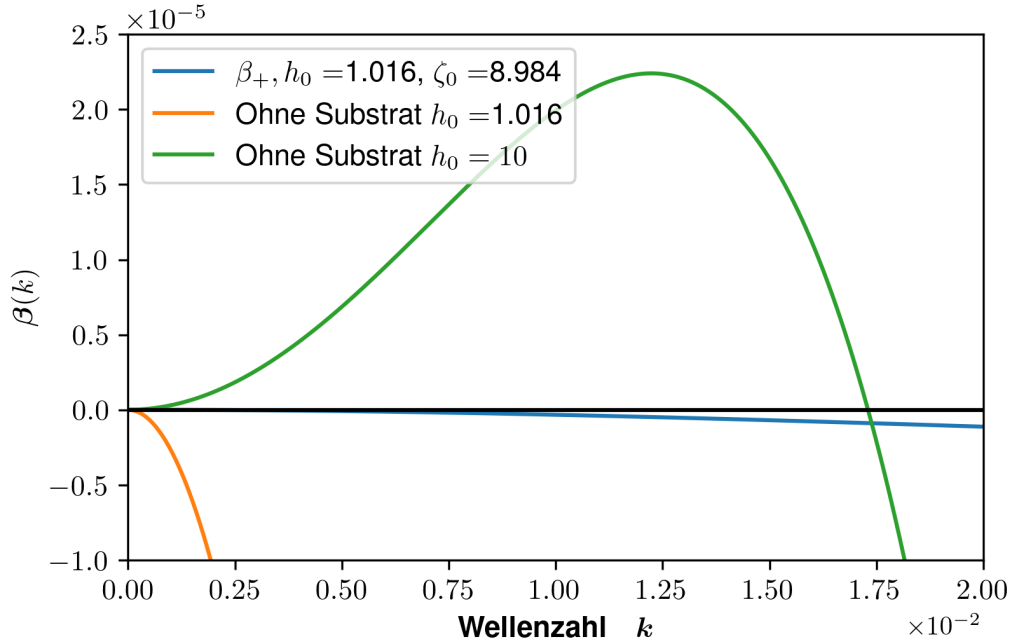


Abbildung 3.11: Lineare Stabilitätsanalyse für $m = 10$. Hier ist der Fall untersucht, in dem ζ_0 maximal und h_0 minimal ist. Dies entspricht dem in Abb. 3.10 grün eingezeichneten Gleichgewicht. Alle Werte des Eigenwerts $\beta_-(k)$ liegen außerhalb des Plots im negativen Bereich. Zusätzlich zum Eigenwert $\beta_+(k)$ ist der Eigenwert des Systems ohne adaptives Substrat eingezeichnet. Die grüne Kurve zeigt, dass bei einem Flüssigkeitsfilm der Höhe $h_0 = 10$ Störungen anwachsen können, während dies bei einem Film der Höhe $h_0 = 1,016$ nur bei sehr großen Systemgrößen überhaupt möglich ist.

Dabei gilt

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}.$$

Damit können für β zwei unterschiedliche Werte berechnet werden. Diese sind die Eigenwerte der Matrix A , die genauen Eigenwerte sind im Anhang (s. B.2) aufgeführt. Für eine Gesamthöhe $m = 10$, $\tilde{D} = 0,0001$, $\tilde{M} = 0,001$ und die Bürstenenergieparameter $\sigma = 0,3$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{T} = 0,2$, $N = 20$, $\chi = 0,8$ sind die drei in Abbildung 3.10 eingezeichneten Kombinationen aus h_0 und ζ_0 möglich. Für diese sind jeweils die Eigenwerte in den Abb. 3.11-3.13 eingezeichnet.

In Abb. 3.11 sind die Ergebnisse der linearen Stabilitätsanalyse für das grüne Gleichgewicht (s. Abb. 3.10) eingezeichnet. Der Verlauf der Eigenwerte abhängig von k ist für das System mit Bürste und das ohne Bürste für einen Flüssigkeitsfilm gleicher Höhe unterschiedlich. Die Aussage über die Stabilität bleibt jedoch die gleiche. Beide sind nur instabil gegenüber Störungen mit sehr langen Wellenlängen. Für das System mit der Polymerbürste klingen die Störungen allerdings deutlich langsamer ab. Ähnlich verhält es sich bei dem in Abb. 3.13 gezeigten Gleichgewicht. Die minimale Wellenlänge, die eine anwachsende Störung besitzen kann, ist für das System mit der Polymerbürste

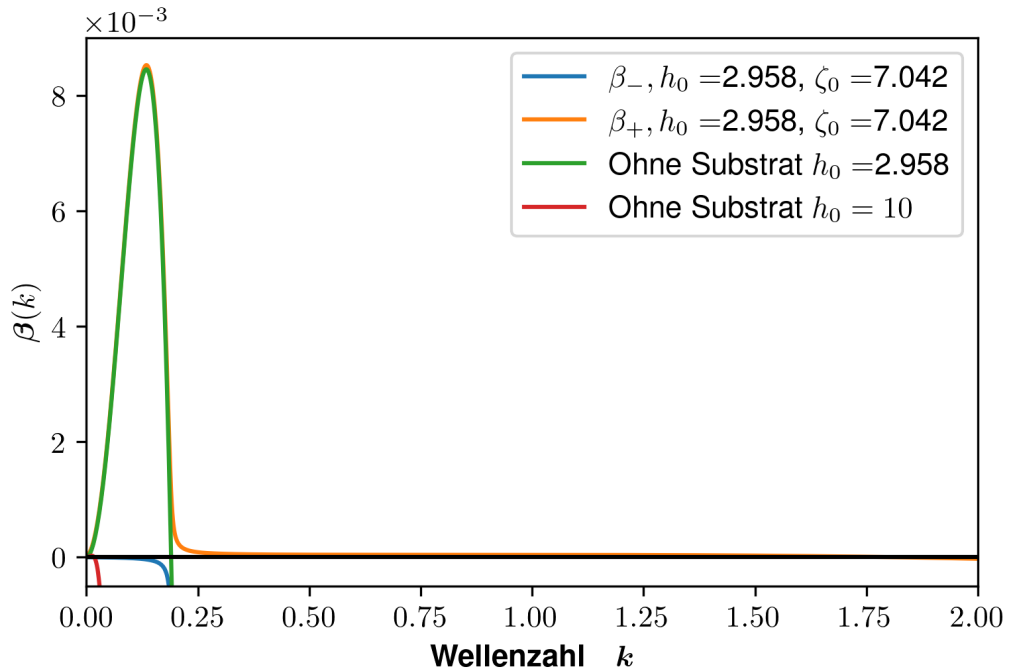


Abbildung 3.12: Lineare Stabilitätsanalyse für $m = 10$. Hier ist das in Abb. 3.10 in cyan eingezeichnete Gleichgewicht untersucht. Der Eigenwert $\beta_-(k)$ ist für alle k negativ. β_+ zeigt für geringe Wellenzahlen einen sehr ähnlichen Verlauf wie die Kurve ohne Substrat mit $h_0 = 2,958$. Allerdings ist das System mit adaptivem Substrat gegenüber Störungen mit sehr viel kleineren Wellenlängen instabil. Störungen mit einer Wellenzahl $k > 1,85$ nehmen wieder ab.

nur geringfügig kleiner als für das System mit undurchlässigem Substrat. Störungen im System mit Bürste klingen langsamer ab, als Störungen im System ohne Bürste. Das System verhält sich jedoch stark anders gegenüber dem System ganz ohne Bürste, wenn das gleiche Volumen aufgetragen wird. Im Hinblick auf die Stabilität für diese beiden Gleichgewichte kann der Unterschied zwischen dem System mit Bürste und dem ohne Bürste darin gefunden werden, dass im System mit Bürste Flüssigkeit aus dem Film entfernt und in die Bürste integriert wird. Dies steht im Kontrast zum Gleichgewicht, dass in Abb. 3.12 gezeigt ist. Dieses ist gegenüber dem System ohne Bürste instabil für deutlich kleinere Wellenlängen. Dementsprechend kann dieses Gleichgewicht vermutlich nicht beobachtet werden.

Wird weißes Rauschen als Störung verwendet, so wachsen die Moden am schnellsten, für die $\beta(k)$ am größten ist. Mit der linearen Stabilitätsanalyse kann also gesagt werden, dass in linearer Approximation sehr ähnliche Moden in einem System mit Bürste und einem System ohne Bürste am schnellsten anwachsen, wenn die Flüssigkeitsfilmhöhe auf der Bürste, der Filmhöhe auf der festen Oberfläche entspricht. Dies bedeutet, dass die sich anfänglich bildenden Tropfen in beiden Systemen eine sehr ähnliche charakteristische Wellenlänge aufweisen.

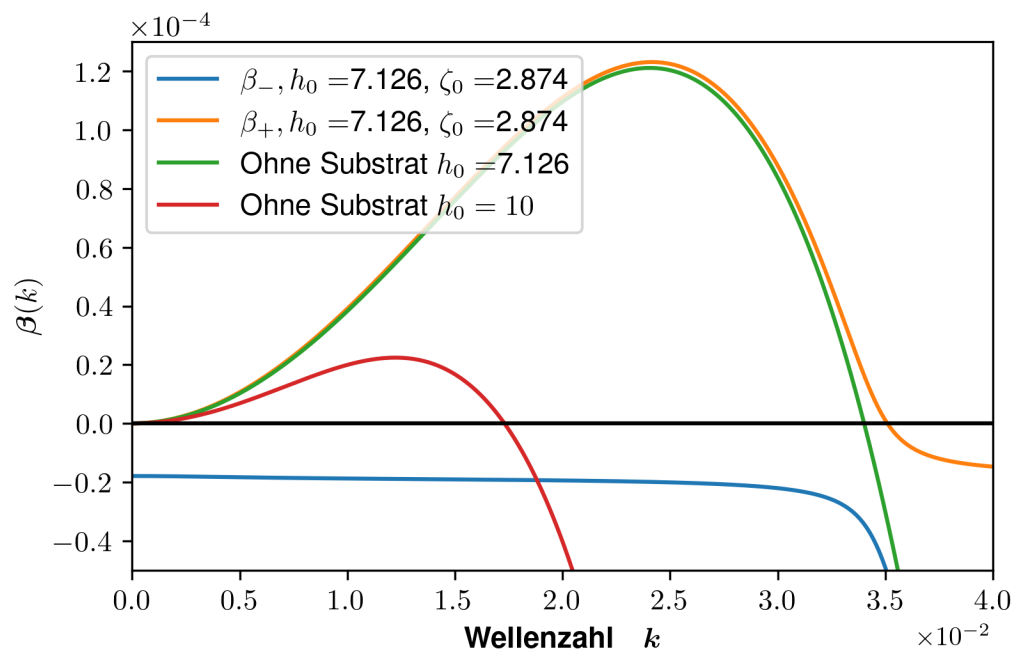


Abbildung 3.13: Lineare Stabilitätsanalyse für $m = 10$. Hier ist das Gleichgewicht untersucht, bei dem h_0 maximal und ζ_0 minimal ist. Dies entspricht dem in Abb. 3.10 in magenta eingezeichneten Gleichgewicht. Auch hier ist $\beta_-(k)$ für alle k negativ. Wie schon in Abb. 3.12 ist die Steigung des Eigenwerts β_+ ab einer bestimmten Wellenzahl abgeflacht. Ab dieser ist der Eigenwert aber bereits negativ.

4. Numerische Analyse der Gleichgewichtszustände

4.1. Kontinuierung

Die Untersuchungen in Kap. 3.3.2 haben gezeigt, dass für eine gewählte Parameterkombination flache Filme unterschiedlicher Höhe eine Lösung sein können. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, dass durch Wahl des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ bei genügend kleiner Pfropfungsdichte σ Energieverläufe mit mehreren Minima konstruiert werden können. Dies motiviert die Kontinuierung einer flachen Lösung mit dem Kontrollparameter χ . Mithilfe der Kontinuierung einer flachen Lösung kann eine Bistabilität

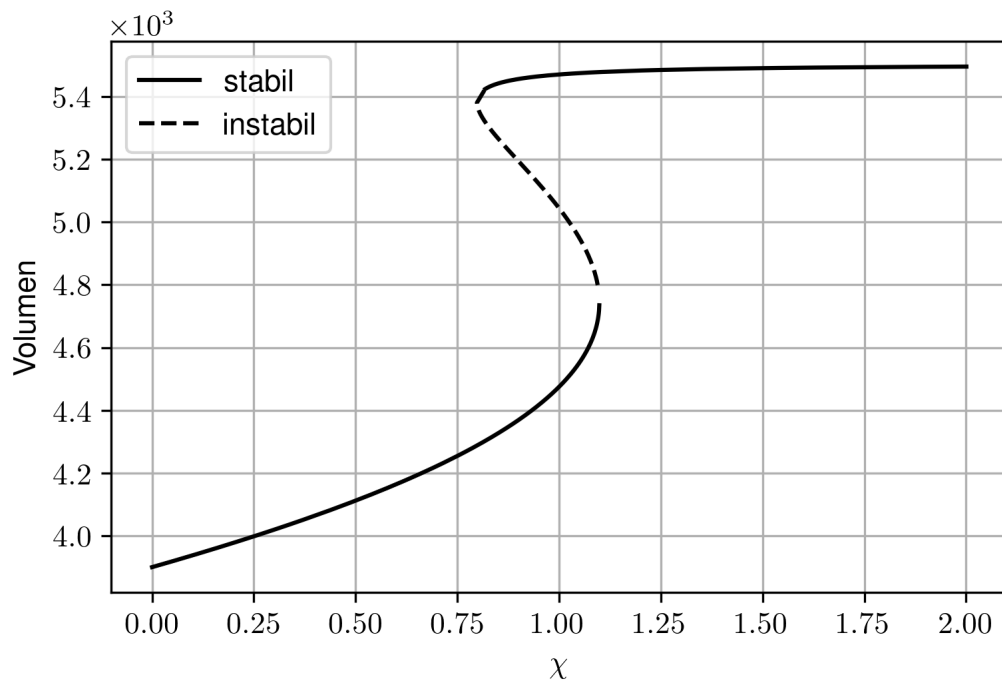


Abbildung 4.1: Bifurkationsdiagramm für eine flache Lösung mit festem Volumen $V = m \cdot L$ für ein Gebiet der Größe $L = 500$ und $m = 22$ mit den Parametern $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,001$, $\tilde{D} = 0,0001$, $\tilde{\gamma} = 0,01$, $\tilde{T} = 0,2$ und $N = 20$. Aufgetragen ist das Volumen der Flüssigkeit außerhalb der Bürste gegen den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ . Da es sich um flache Filme handelt, ist h_0 proportional zu diesem Volumen. Die durch Kontinuierung gefundene Kurve im Lösungsraum ist s-förmig.

festgestellt werden. Diese ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die beiden stabilen Lösungen sind durch Sattel-Knoten-Bifurkationen verbunden. Es kann ein Intervall für χ bestimmt werden, in welchem drei Lösungen der Gleichung existieren, von denen zwei stabil sind. Für alle diese Lösungen liegt die Filmhöhe deutlich über der des Precursor-Films. Die Intervallgrenzen sind dabei abhängig von der Wahl der restlichen Parameter. Mit Ausnahme der Bistabilität ist der Trend zu erkennen, dass die Wahl eines höheren Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ dazu führt, dass weniger Flüssigkeit von der Bürste absorbiert wird. Dies ergibt sich bereits aus Gleichung (2.46). Je größer χ ist, desto höher ist die Energie, die für eine Mischung notwendig ist. Es kommt somit zur Entmischung.

Die Kurve flacht am Ende ab, weil sich der Großteil des Gesamtflüssigkeitsvolumens bereits außerhalb der Bürste befindet.

4.2. Zeitsimulationen

Mit der in Kap. 2.5.2 vorgestellten Methodik werden die Zeitsimulationen für das gekoppelte System durchgeführt. In diesem Kapitel werden zunächst die Gleichgewichtszustände untersucht. Aufgrund der Erkenntnisse der linearen Stabilitätsanalyse wird bei flachen Filmen mit einer maximalen Höhe von $h_0 = 10$ gerechnet. Ziel der Simulationen ist es, das Verhalten von Tropfen, insbesondere im Hinblick auf den Wechsel des globalen Minimums, auf einer Polymerbürste besser zu verstehen. Für flache Filme soll herausgefunden werden, für welche Parameter sich Tropfen bilden, und für welche Parameter Polymere und Flüssigkeit homogen mischen.

4.2.1. Tropfen

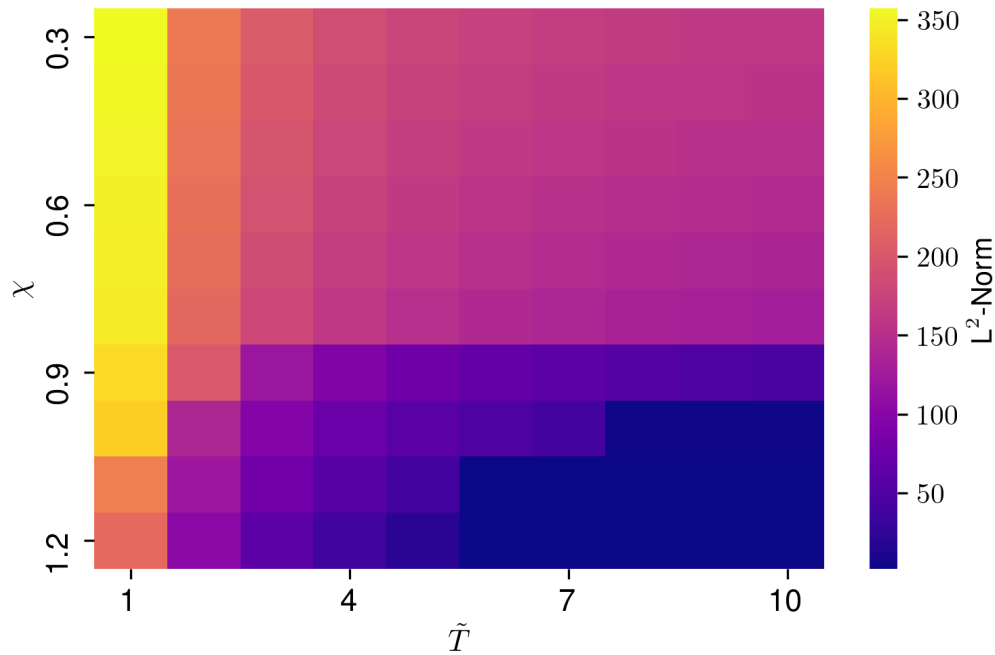


Abbildung 4.2: Die Abbildung zeigt die L^2 -Norm des Feldes ζ im Gleichgewichtszustand, wenn als Anfangswert für h ein Tropfen und für ζ eine konstante Höhe benutzt wird, abhängig von der dimensionslosen Temperatur \tilde{T} und dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ . Für die Simulationen werden die Parameter $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,001$, $\tilde{D} = 0,0001$, $\tilde{\gamma} = 0,01$ und $N = 20$ verwendet. Die L^2 -Norm des ζ -Feldes nimmt sowohl mit steigendem \tilde{T} als auch mit steigendem χ ab. Es findet ein diskontinuierlicher Übergang von $\chi = 0,8$ zu $\chi = 0,9$ statt. Hier nimmt die L^2 -Norm sprunghaft ab. Dieser Übergang wird in Abb. 4.3 genauer untersucht.

Für die Untersuchung eines Tropfens mit Zeitsimulationen wird mit der vorgestellten Methodik der Parameterraum abgetastet. Zur Unterscheidung der Bürstenzustände wird

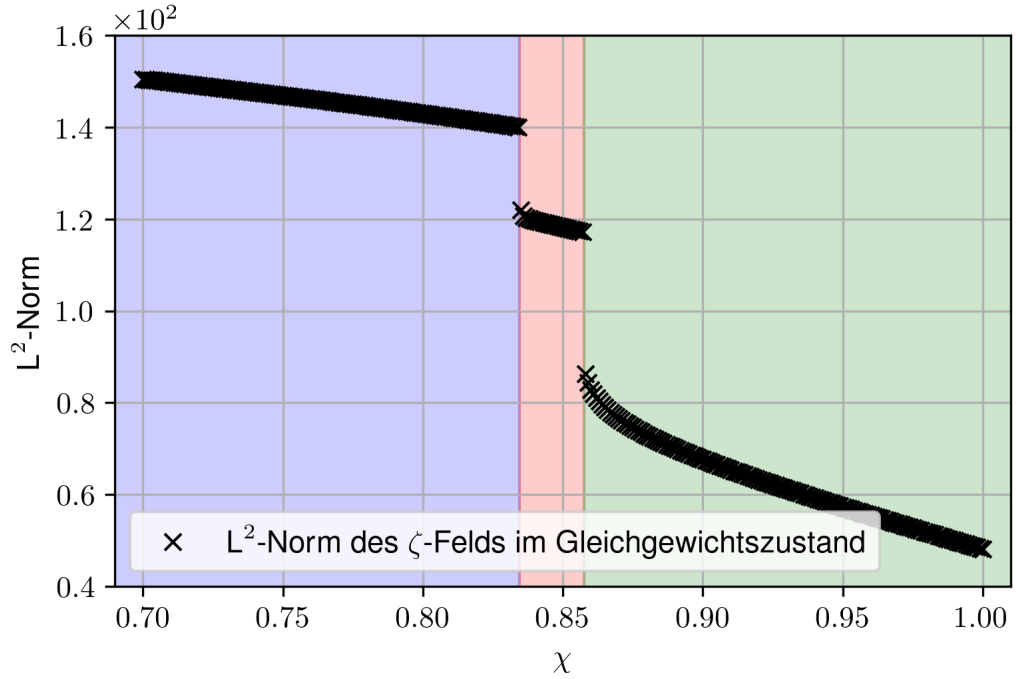


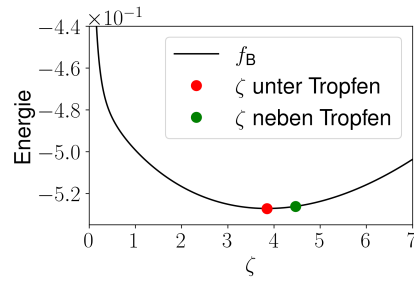
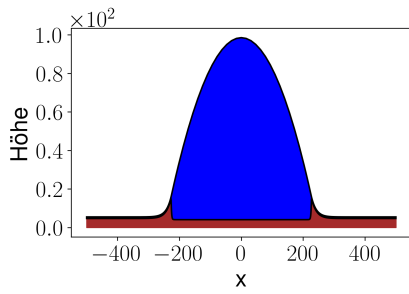
Abbildung 4.3: Die Abbildung zeigt die L^2 -Norm des Feldes ζ im Gleichgewichtszustand, wenn als Anfangswert für h ein Tropfen und für ζ eine konstante Höhe benutzt wird, abhängig vom Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ . Für die Simulationen werden die Parameter $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,001$, $\tilde{D} = 0,0001$, $\tilde{\gamma} = 0,01$, $\tilde{T} = 6$ und $N = 20$ verwendet. Die Werte von χ haben einen Abstand von 0,001 zueinander. Mithilfe der L^2 -Norm können drei unterschiedliche Lösungen identifiziert werden. Diese sind in Abb. 4.4 dargestellt.

die L^2 -Norm des Feldes der Polymerbürste ζ im Gleichgewichtszustand berechnet. Die L^2 -Norm von $\zeta(x, t \rightarrow \infty)$ berechnet sich für eine Systemgröße L durch

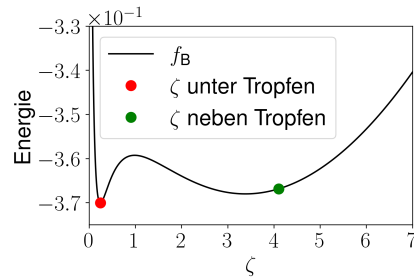
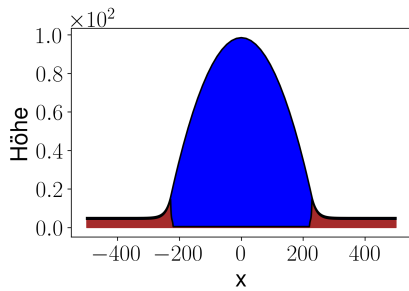
$$\|\zeta(x, t \rightarrow \infty)\|_{L^2} = \left(\int_{-L/2}^{L/2} \zeta^2(x, t \rightarrow \infty) dx \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.1)$$

Da keine analytische Funktion für die Bürstenhöhe angegeben werden kann, wird numerisch mit der Trapezregel integriert. Dafür wird die im Python Paket *scipy* enthaltene Methode genutzt. Die L^2 -Norm ist in Abb. 4.2 dargestellt. Eine steigende dimensionslose Temperatur \tilde{T} bzw. ein steigender Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ sorgen dafür, dass die Bürste weniger Flüssigkeit absorbiert. Dies ist gleichbedeutend mit einem Sinken der L^2 -Norm. Die beispielhaft in Abb. 4.4 gezeigten Lösungsprofile demonstrieren dies. Im Rahmen der Analyse der Bürstenenergie wurde bereits festgestellt, dass der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ direkten Einfluss auf das Mischverhalten hat. Je größer χ gewählt wird, desto schlechter mischen sich Flüssigkeit und Polymere. Da die dimensionslose Temperatur \tilde{T} für die Lage der Minima unerheblich ist, wurde ihr Einfluss auf das System bisher nicht diskutiert.

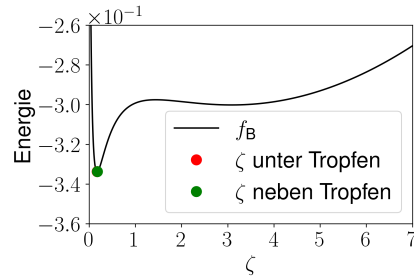
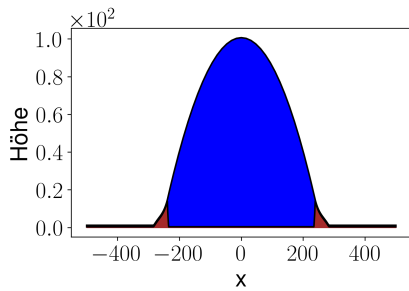
In diesem Modell wirkt auf das Feld h der Trennungsdruck. Dieser verschwindet für



a) Lösung blauer Bereich, $\chi = 0,7$



b) Lösung roter Bereich, $\chi = 0,84$



c) Lösung grüner Bereich, $\chi = 0,9$. Die Punkte für ζ unter Tropfen und ζ neben Tropfen liegen übereinander.

Abbildung 4.4: Gleichgewichtszustände für die in Abb. 4.2 angegebenen Parameter, wenn als Anfangswert ein Tropfen verwendet wird. Zusätzlich sind die Energieverläufe für die der jeweiligen Simulation zugrundeliegenden Parameterkombination dargestellt. Die dort eingezeichnete effektive Höhe neben dem Tropfen entspricht dem ζ , welches am Rand angenommen wird. Dass es sich tatsächlich um unterschiedliche Lösungen handelt, ist zum einen der in Abb. 4.3 dargestellten L^2 -Norm zu entnehmen, zum anderen dem Energieverlauf. Unter dem Tropfen nimmt die Energie immer ein lokales Minimum an. In den dargestellten Beispielen ist dies auch immer das globale Minimum. Dies gilt aber nicht für alle Lösungen. Neben dem Tropfen liegt die Höhe nicht genau im Minimum der Energie. Für hohe χ (s. Abb. 4.4c) ist die Abweichung vom Minimum jedoch nur sehr gering.

die Precursor-Filmhöhe h_p . Folglich ist die Benetzungsenergie F_{wet} minimal, wenn der Flüssigkeitsfilm auf der Bürste die Precursor-Filmhöhe annimmt. Der Trennungsdruck sorgt also dafür, dass Flüssigkeit in die Bürste gedrückt wird. Demgegenüber steht die Bürstenenergie, die für $\zeta \rightarrow \infty$ gegen unendlich läuft. Daher kann nicht beliebig viel Flüssigkeit von der Bürste aufgenommen werden. Ein stabiles Gleichgewicht stellt sich ein, wenn weiterer Flüssigkeitsaustausch einen Zugewinn an Energie bedeuten würde. Der Betrag der Bürstenenergie wird mit \tilde{T} skaliert. Wird also ein kleines \tilde{T} gewählt, so kann ihr Beitrag an der Gesamtenergie so klein werden, dass im energetisch günstigsten Zustand die gesamte Flüssigkeit bis auf den Precursor-Film in die Bürste einzieht. Im Gegenzug bedeutet ein sehr großes \tilde{T} , dass die Bürstenenergie ihr Minimum annimmt und keine weitere Flüssigkeit aufnimmt. In diesem Fall verhält sie sich ähnlich wie eine feste Oberfläche. An dieser Stelle sei daran erinnert, dass der Wert von \tilde{T} neben der Temperatur auch vom Längenverhältnis der Kuhlänge l_K und der Precursor-Filmhöhe h_p abhängt. Für hohe Temperaturen findet das Modell keine Anwendung, da hier viele nicht berücksichtigte Effekte (z.B. Verdampfen der Flüssigkeit, Aufbrechen der Polymerketten) eine wesentliche Rolle spielen. Daher ist unter einer Erhöhung der dimensionslosen Temperatur \tilde{T} in dieser Arbeit zu verstehen, dass das Verhältnis von l_K und h_p angepasst wird. Dies ist insbesondere hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit von χ entscheidend. Würde \tilde{T} durch eine Temperaturerhöhung vergrößert werden, müsste sich dies auch auf χ auswirken.

Die L^2 -Norm in Abb. 4.2 zeigt einen Sprung auf, ebenso wie Abb. 3.4f die sprunghafte Änderung des globalen Minimums zeigt. Der Sprung ist daher in einer ähnlichen Parameterregion erkennbar. Da es ein Ziel dieser Arbeit ist, diskontinuierliches Verhalten der Bürste zu untersuchen, wird dieser Bereich für ein festes $\tilde{T} = 6$ mit einer Schrittweite in χ von 0,001 abgetastet. Die L^2 -Norm von ζ ist in Abb. 4.3 gegen χ aufgetragen. Hier können drei Bereiche voneinander getrennt werden. Im blauen Bereich zeigt die Energie ein breites Minimum (s. Abb. 4.4a). Unter dem Tropfen nimmt die Bürste genau die Höhe an, die die Bürstenenergie minimiert. Neben dem Tropfen ist die Bürstenhöhe etwas höher. Für die Parameter im roten Bereich besitzt die Energie zwei Minima. Dies gilt allerdings auch für Energieverläufe aus dem blauen bzw. grünen Bereich. Der rote Bereich unterscheidet sich vom blauen und grünen Bereich aber insofern, dass hier unter dem Tropfen das linke Minimum angenommen wird (s. Abb. 4.4b). Neben dem Tropfen ist die absorbierte Flüssigkeitsmenge in der Bürste allerdings wesentlich höher und liegt nah bei dem rechten Minimum. Der Übergang vom blauen in den roten Bereich findet nicht statt, wenn das globale Minimum wechselt. Somit liegen im roten Bereich Lösungen, bei denen die Höhe unter dem Tropfen die Energie nur lokal und nicht global minimiert. Im grünen und blauen Bereich stellt sich im Gegensatz dazu immer die Höhe ein, die die Energie global minimiert. Im grünen Bereich wird unter dem Tropfen das linke Minimum angenommen und auch die Höhe neben dem Tropfen ist sehr nah beim linken Minimum (s. Abb. 4.4c).

Weist die Energie zwei Minima auf, so kann also für bestimmte Parameter Entmischung beobachtet werden. Hier ist abhängig vom Ort die Höhe der Bürste stark verschieden. Die lokal unterschiedlichen Zustände können jeweils verschiedenen Energieminima zugeordnet werden. Die bisher getätigten Überlegungen weisen darauf hin, dass durch die Erhöhung des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters sprunghaft der Zustand der Bürste geändert werden kann. Durch Simulationen kann dies aber nur bis hin zur untersuchten Schrittweite von $\chi = 0,001$ bestätigt werden. Es gibt nur einen kleinen Bereich für χ , bei dem abhängig vom Ort völlig unterschiedliche Polymerkonzentrationen vorliegen.

4.2.2. Flacher Film

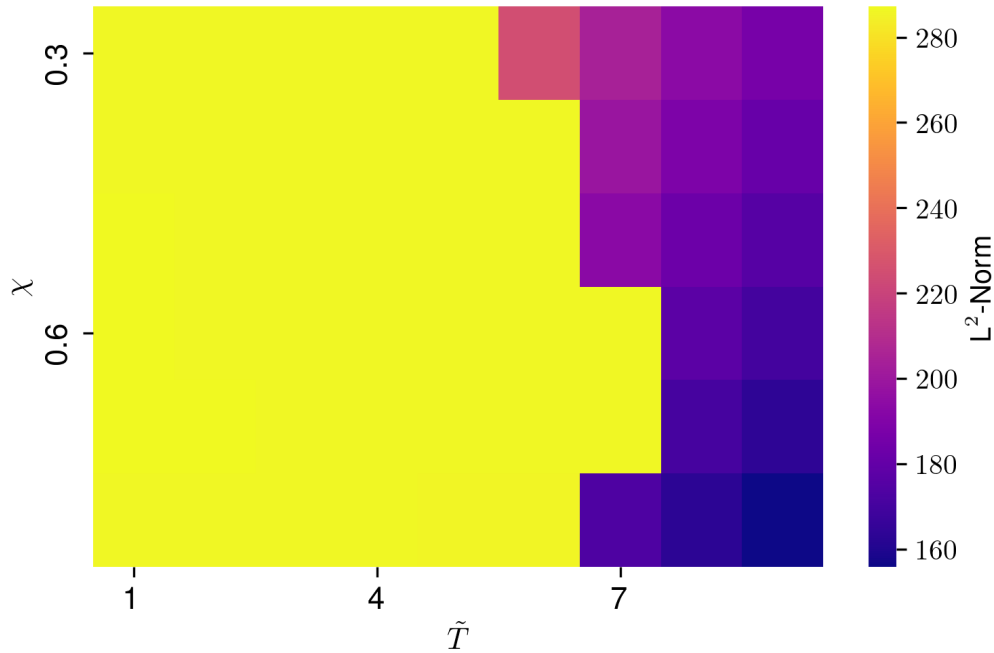
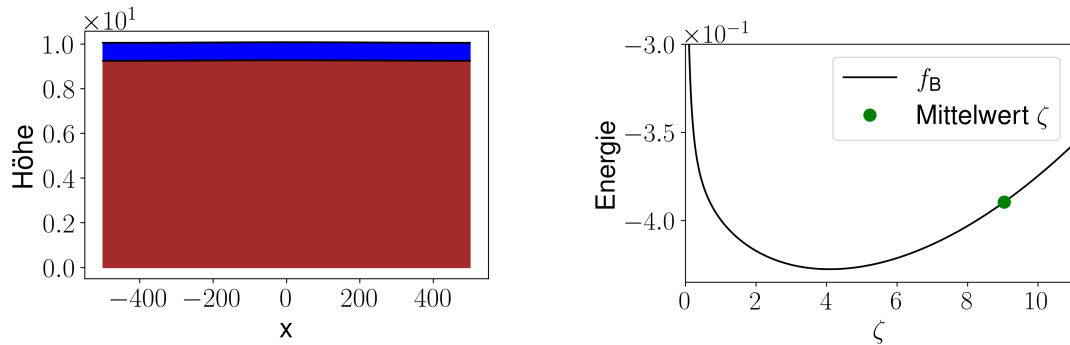


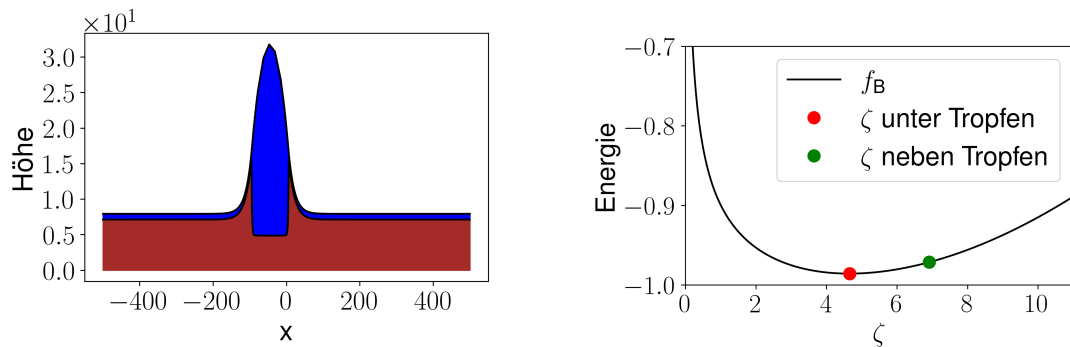
Abbildung 4.5: Die Abbildung zeigt die L^2 -Norm des Feldes ζ im Gleichgewichtszustand, wenn ein modulierter dicker Film für $m = 10,1$ auf einer konstant hohen flachen Bürste als Anfangsbedingung benutzt wird, abhängig von der dimensionslosen Temperatur \tilde{T} und dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ . Für die Simulationen werden die Parameter $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,001$, $\tilde{D} = 0,0001$, $\tilde{\gamma} = 0,01$ und $N = 20$ verwendet.

Nun werden Simulationen betrachtet, in denen mit einem flachen Flüssigkeitsfilm und einer flachen Bürste gestartet wird. Um die verschiedenen Lösungen zu untersuchen, werden auch hier die Parameter χ und \tilde{T} variiert. Als Anfangsbedingungen werden $\zeta(x, 0) = 0.1$ und $h(x, 0) = 10 + \sin(\pi x/50)$ gewählt.

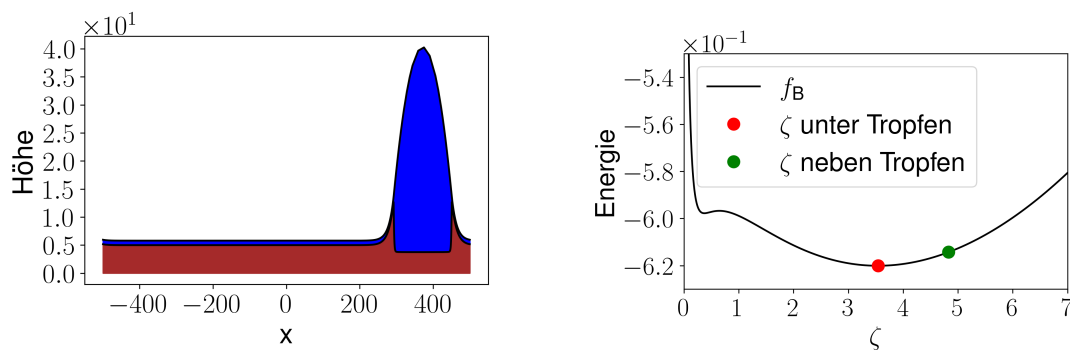
Die Ergebnisse sind in Abb. 4.5 dargestellt. Die Darstellung der L^2 -Norm ermöglicht eine Einteilung der möglichen Gleichgewichtslösungen in zwei unterschiedliche Bereiche. Das ist erstens der Bereich mit hoher L^2 -Norm, der gelb eingefärbt ist. Zustände in diesem Bereich unterscheiden sich von Zuständen außerhalb des Bereichs durch ein niedrigeres \tilde{T} . Abb. 4.6a zeigt eine dieser Lösungen. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass sich fast die gesamte Flüssigkeit des Systems in der Bürste befindet. Lediglich der Precursor-Film verbleibt auf der Bürste. Wie im vorherigen Abschnitt erklärt, ist ein niedrigeres \tilde{T} gleichbedeutend mit einem geringeren Beitrag der Bürstenenergie an der Gesamtenergie. Der Trennungsdruck überwiegt folglich und drückt alle Flüssigkeit bis auf den Precursor-Film in die Bürste. Der im Gleichgewicht angenommene Zustand des Feldes ζ ist ortsabhängig, d.h. die Bürstenhöhe ist nicht konstant. Dem gegenüber stehen die Zustände mit einer höheren entdimensionalisierten Temperatur \tilde{T} . Hier ist die L^2 -Norm von ζ geringer, sie sind in rot und violett eingezeichnet. Abb. 4.6b und 4.6c zeigen, dass



a) flacher Film, $\chi = 0,6$, $\tilde{T} = 4$



b) schmaler Tropfen, $\chi = 0,3$, $\tilde{T} = 6$



c) breiter Tropfen, $\chi = 0,8$, $\tilde{T} = 9$

Abbildung 4.6: Die Abbildung zeigt repräsentative Beispiele der Lösungen für die in Abb. 4.5 gezeigten Bereiche. Zusätzlich sind die Energieverläufe für die der jeweiligen Simulation zugrundeliegenden Parameterkombination dargestellt. Die dort eingezeichnete effektive Höhe neben dem Tropfen entspricht dem ζ , welches am Rand mit möglichst hohem Abstand zum Tropfen angenommen wird.

eine Tropfenbildung im Flüssigkeitsfilm für die geringere L^2 -Norm ursächlich ist. Die Tropfenlösungen zeigen die gleichen Eigenschaften, wie die in Kap. 4.2.1 vorgestellten Lösungen.

4.2.3. Vergleich von Tropfen und flachem Film

Abschließend sollen die Zeitsimulationen für unterschiedliche Anfangsbedingungen miteinander verglichen werden. Der qualitative Unterschied der Gleichgewichtszustände für die untersuchten Parameter ist bei den Zeitsimulationen für flache Filme größer. Hier kann zwischen Tropfenlösungen und Lösungen, bei denen die Flüssigkeit fast vollständig absorbiert wird, unterschieden werden. Dies liegt daran, dass die Wahl des Tropfens als Anfangsbedingung gleichzeitig ein wesentlich höheres Gesamtflüssigkeitsvolumen bedeutet. Flache Filme mit gleich großem Gesamtflüssigkeitsvolumen sind bei der untersuchten Systemgröße jedoch stabil. Durch die Wahl eines sehr kleinen \tilde{T} könnte auch für den Tropfen als Anfangsbedingung eine Lösung gefunden werden, bei der sich die gesamte Flüssigkeit bis auf den Precursor-Film in der Bürste befindet. In diesem Fall wäre die effektive Bürstenhöhe aber deutlich über der physikalisch sinnvollen Bürstenhöhe.

Die Tropfen, die sich durch Entnetzung des flachen Films bilden, haben die gleichen

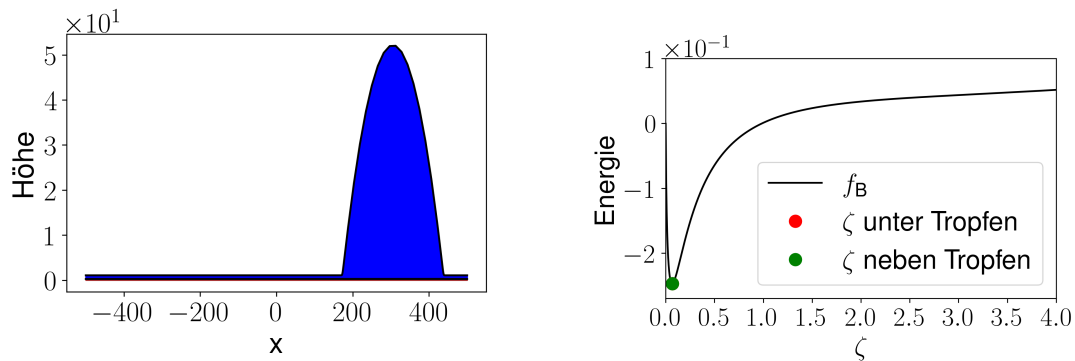


Abbildung 4.7: Die Abbildung zeigt den numerisch berechneten Gleichgewichtszustand für die Parameter $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,001$, $\tilde{D} = 0,0001$, $\tilde{\gamma} = 0,01$, $\tilde{T} = 7$, $\chi = 1,2$ und $N = 20$, wenn als Anfangswert der modulierte Film verwendet wird. Die Punkte für ζ unter Tropfen und ζ neben Tropfen liegen übereinander. Die Höhen unter dem Tropfen und neben dem Tropfen sind nahezu identisch.

Eigenschaften wie die Tropfen aus Kap. 4.2.1. Dies kann an den Abb. 4.6b, 4.6c und 4.7 nachvollzogen werden. Für $\chi = 0,8$ liegt sowohl die Höhe der Bürste unter dem Tropfen, als auch die Höhe neben dem Tropfen im rechten Minimum. Für $\chi = 1,2$ befinden sich die beiden Höhen hingegen im linken Minimum.

5. Dynamik der Entnetzung

Die Dynamik des untersuchten Systems kann anhand der Gesamtenergie des Systems erläutert werden. Für die Berechnung der Gesamtenergie werden die entdimensionalisierten Energien

$$F_{\text{cap}} = \int_D \frac{1}{2} |\nabla(h + \zeta)|^2 + \frac{\tilde{\gamma}}{2} |\nabla\zeta|^2 dx \quad (5.1a)$$

$$F_{\text{wet}} = \int_D \frac{1}{5h^5} - \frac{1}{2h^2} dx \quad (5.1b)$$

$$F_{\text{B}} = \int_D \sigma \tilde{l} \tilde{T} \left[\frac{(\zeta + \sigma \tilde{l})^2}{(2\tilde{l}^2)} + \frac{1}{N} \ln \left(\frac{\sigma \tilde{l}}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) + \frac{\zeta}{\sigma \tilde{l}} \ln \left(\frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right) + \chi \frac{\zeta}{\zeta + \sigma \tilde{l}} \right] dx \quad (5.1c)$$

verwendet. Durch Integration mit der Trapezregel über die gesamte Domäne D kann die Gesamtenergie bestimmt werden.

Abb. 5.1 zeigt die zeitliche Entwicklung der Gesamtenergie, sowie der Kapillarenergie F_{cap} , der Benetzungsenergie F_{wet} und der Bürstenenergie F_{B} . Die Betrachtung der Energie ermöglicht eine Einteilung der Dynamik in vier Phasen. In der ersten sehr kurz andauernden Phase sind die Energien nahezu konstant. Diese ist in blau eingezeichnet. Der flache Film, der nach dem Abklingen der anfänglich addierten Störung entstanden ist, verändert sich kaum und bleibt flach (Abb. 5.2b). Mit Beginn des grünen Bereichs beginnt die Entnetzung, d.h. der flache Film bricht auf und es bilden sich Tropfen (Abb. 5.2c). Das Aufbrechen des flachen Films erhöht F_{cap} . Dies folgt zwingend, da eine Erhöhung der Krümmung mit einer Erhöhung von F_{cap} einhergeht. Dass der Film dennoch aufbricht liegt daran, dass F_{wet} stärker sinkt als F_{cap} steigt. Je näher die Filmhöhe der Flüssigkeit der Precursor-Filmhöhe kommt, desto negativer wird F_{wet} . Die ursprünglich sehr großen Tropfen verändern sich zunächst (Abb. 5.2d) und brechen fast in zwei weitere Tropfen auf. Sie werden zeitgleich aber zunehmend schmaler, sodass die beginnende Entnetzung wieder abbricht. Dieser Prozess führt zu den schmalen Tropfen (Abb. 5.2e). Dabei bleibt die Bürstenhöhe nahezu konstant, weshalb die Bürstenenergie näherungsweise unverändert bleibt. Der grüne Bereich endet zu diesem Zeitpunkt und der rote Bereich beginnt. Auf einer festen Oberfläche würde nun der Vergrößerungsprozess einsetzen, bei dem sich die beiden Tropfen zusammenschließen. Im untersuchten System bilden sich aber zunächst *wetting ridges* aus. Das bedeutet, dass am Rand der Tropfen die Polymerbürste Flüssigkeit absorbiert (Abb. 5.2f). Dies führt zu einer Erhöhung der Bürstenenergie. Unter den Tropfen quillt die Bürste von den *wetting ridges* ausgehend vom Tropfenrand hin zur Tropfenmitte von beiden Seiten auf (Abb. 5.2g). Dies passiert gleichzeitig bei beiden Tropfen. Der Mittelpunkt der Tropfen, d.h. der höchste Punkt des Flüssigkeitsfilms, verbleibt dabei am gleichen Ort. Überall dort, wo die Bürste in die Tropfenmitte wächst, verbleibt nur ein Flüssigkeitsfilm mit Precursor-Filmhöhe auf der Bürste (Abb. 5.2h). Dies führt zu einem sukzessiven Sinken von F_{wet} . Auch F_{cap} fällt vom maximal erreichten Wert etwas ab. Zwischen den Tropfen nimmt die Bürste eine Höhe an, die sehr nah am globalen Minimum der Bürstenenergie liegt. Am Ende dieses Prozesses ist die Flüssigkeit bis auf den Precursor-Film von der Bürste absorbiert worden, F_{wet} wird minimal (Abb. 5.2i). Damit endet der rote Bereich. Im türkisen Bereich bestimmt F_{cap} die Dynamik, da die örtliche Krümmung reduziert wird. Durch Diffusion breitet sich die Flüssigkeit in der Bürste aus, bis überall nahezu die gleiche Konzentration von Polymeren existiert. So liegt am Ende im Gleichgewicht eine homogene Mischung vor.

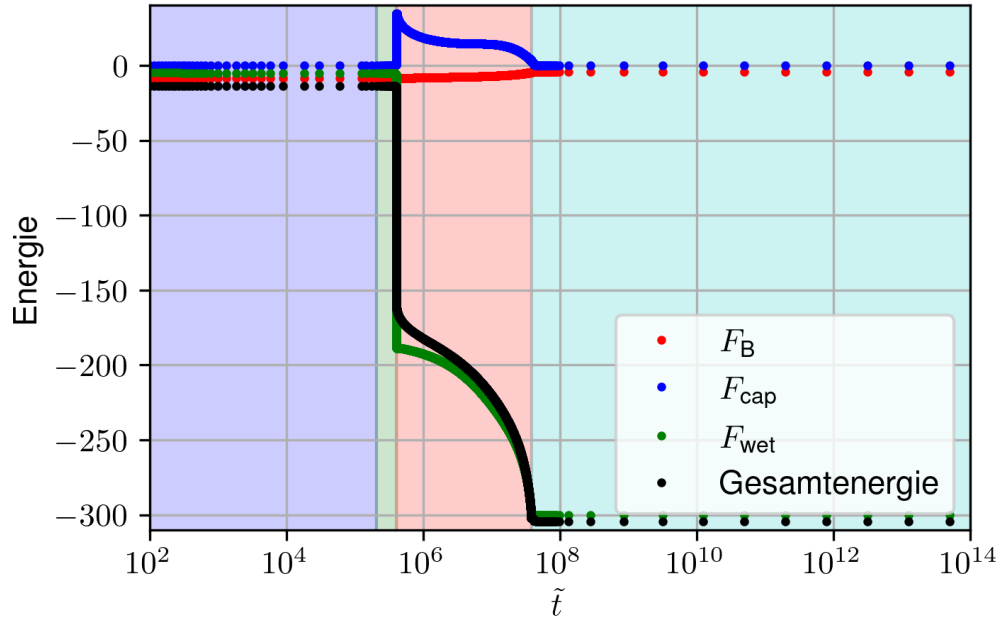


Abbildung 5.1: Die Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung der Gesamtenergie und der ihr zugrundeliegenden Energierterme für die Parameter $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,001$, $\tilde{D} = 0,0001$, $\tilde{\gamma} = 0,01$, $\tilde{T} = 2$, $\chi = 1$ und $N = 20$. Dabei wird die entdimensionalisierte Zeit \tilde{t} verwendet. Sie ist durch die Skala $t_0 = 3\eta\gamma_{lg}h_p^5/A$ mit der dimensionsbehafteten Zeit verknüpft. Zudem ist die Zeitachse logarithmisch. Die Entwicklung des Systems lässt sich in vier Phasen einteilen. Diese sind farblich in blau, grün, rot und türkis markiert. Die Zustände des Systems sind in Abb. 5.2 dargestellt. Als Anfangswerte dienen $h(0, x) = 10 + \sin(\pi x/50)$ und $\zeta(0, x) = 0,1$. Der Zustand zum Zeitpunkt 0 ist auch in Abb. 5.2a zu sehen. Da zunächst die Störung abklingt, ist dieser Teil nicht in dieses Energiediagramm aufgenommen worden.

Die zu beobachtende Dynamik hängt von den gewählten Parametern ab. Dies gilt auch für die Zeitskala. Im blauen und grünen Bereich ist die Dynamik des Flüssigkeitsfilms zu beobachten. Hier wird die Zeitskala durch die Viskosität der Flüssigkeit festgelegt. Der rote Bereich zeigt die Transportprozesse. Die Zeit, die für den Austausch von Flüssigkeit zwischen Flüssigkeitsfilm und Bürste vergeht, kann durch \tilde{M} beeinflusst werden. Im türkis Bereich diffundiert Flüssigkeit in der Bürste, dementsprechend ist hier die entdimensionalisierte Diffusionskonstante \tilde{D} für die Zeitskala entscheidend.

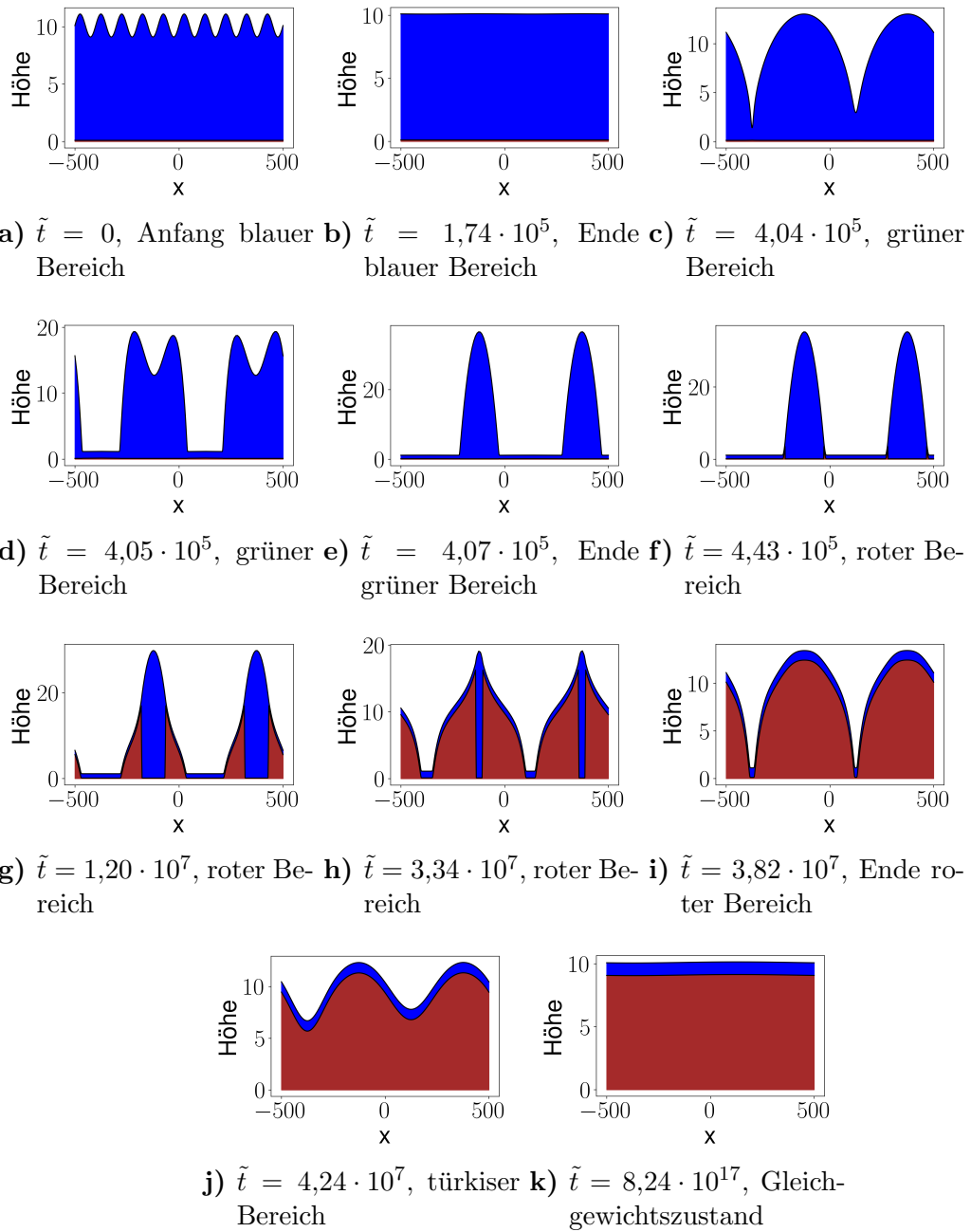


Abbildung 5.2: Dynamik eines flachen modulierten Films für die Parameter $\sigma = 0,01$, $\tilde{l} = 20$, $\tilde{M} = 0,001$, $\tilde{D} = 0,0001$, $\tilde{\gamma} = 0,01$, $\tilde{T} = 2$, $\chi = 1$ und $N = 20$.

6. Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Verhalten von Flüssigkeit auf einer Polymerbürste anhand eines idealisierten Modells auf Mischungseffekte untersucht. Dabei wurde insbesondere auf den Einfluss unterschiedlicher Parameter auf das System eingegangen. Es konnte durch die Berechnung der Binodale festgestellt werden, dass nur für kleine Pfpfungs-dichten σ Entmischung beobachtet werden kann. Der starke Einfluss des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ auf die Entwicklung des Systems konnte durch die sprunghafte Änderung des globalen Minimums der Bürstenenergie unter Variation von χ vorhergesagt werden. Dieses sprunghafte Verhalten des Systems konnte durch eine Kontinuierung und durch Zeitsimulationen bestätigt werden. Durch die Variation von \tilde{T} kann der Bürstenenergie unterschiedliche Gewichtung beigemessen werden. Kleine \tilde{T} ermöglichen ein Einziehen der Flüssigkeit in die Bürste, große \tilde{T} unterdrücken dies.

Mithilfe einer linearen Stabilitätsanalyse konnten Aussagen über die Entnetzung des flachen Flüssigkeitsfilms auf einer Bürste mit hoher Pfpfungs-dichte getroffen werden. Dies betrifft zum einen die Stabilität. Hier konnte gefunden werden, dass ein Precursor-Film auf der Bürste ein sehr stabiles System darstellt. Befindet sich das System in einem Zustand, in der der Flüssigkeitsfilm höher als die Bürste ist, so konnte festgestellt werden, dass sich das System sehr ähnlich zu einem System ohne Substrat verhält. Insbesondere ist die charakteristische Wellenlänge der sich anfänglich bildenden Tropfen sehr ähnlich. Die Entmischung bei kleinen Pfpfungs-dichten konnte mithilfe von Zeitsimulationen nachgewiesen werden. Dafür muss der Bürstenenergie im Vergleich zur Benetzungsenergie eine große Bedeutung zukommen. Dies wird durch die Erhöhung von \tilde{T} erreicht.

Kleine Pfpfungs-dichten können die Aussagekraft des Modells über die physikalische Realität begrenzen. Erstens kann die Bürste in diesem Modell unbegrenzt Flüssigkeit aufnehmen. Die Bürste kann aber nicht tatsächlich beliebig hoch werden, sie ist durch die Länge der Polymere begrenzt. Für große Pfpfungs-dichten wirkt der elastische Anteil der Bürstenenergie der Flüssigkeitsaufnahme entgegen. Bei kleinen σ kann durch die Wahl eines großen \tilde{T} entgegengewirkt werden. Dies verhindert das unbegrenzte Einziehen der Flüssigkeit in die Bürste auch für kleine Pfpfungs-dichten. Zweitens wurde in dieser Arbeit vereinfachend davon ausgegangen, dass die Polymere auch für geringe Pfpfungs-dichten eine Bürste bilden. Dies gilt jedoch im Allgemeinen nicht. Typischerweise nehmen gepfropfte Polymere die Form einer Bürste an, wenn die sogenannte *tethered density* Σ mindestens den Wert 1 annimmt [2]. Sie ist definiert durch

$$\Sigma = \sigma_{\text{abs}} \pi R_g^2. \quad (6.1)$$

Dabei ist R_g der Radius, den ein einzelnes Polymer abdeckt und σ_{abs} die absolute Pfpfungs-dichte. R_g ist im Allgemeinen nicht konstant, sondern hängt von der Temperatur und der Wahl des Lösungsmittels ab. Im verwendeten Modell findet all dies keine Berücksichtigung.

Das Modell könnte dadurch verbessert werden, dass die Parameter χ und $\tilde{\gamma}$ nicht mehr als konstant angenommen werden. $\tilde{\gamma}$ könnte abhängig von der Temperatur formuliert werden. Zudem ist der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter eigentlich konzentrationsabhängig [10]. Dies würde das Modell allerdings auch verkomplizieren. Alternativ zur Flory-Huggins-Theorie könnte ein eigenes Gittermodell entworfen werden. Das Flory-Huggins-Modell behandelt freie Polymere in Lösung und berücksichtigt daher nicht, dass die Polymere auf eine Oberfläche gepfropft sind.

Vertiefend könnte zudem eine auf Abb. 4.3 basierende Kontinuierung durchgeführt werden. Damit könnten die verbindenden Lösungsäste zwischen den beobachteten stabilen Lösungen aufgeklärt werden.

A. Literatur

- [1] Michael Bestehorn. *Hydrodynamik und Strukturbildung: Mit einer kurzen Einführung in die Kontinuumsmechanik*. Springer-Verlag, 2006.
- [2] William J Brittain und Sergiy Minko. “A structural definition of polymer brushes”. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 45.16 (2007), S. 3505–3512.
- [3] Ken A Dill, Sarina Bromberg und Dirk Stigter. *Molecular driving forces: statistical thermodynamics in biology, chemistry, physics, and nanoscience*. Garland Science, 2010.
- [4] Masao Doi. *Soft matter physics*. Oxford University Press, 2013.
- [5] Sebastian Engelnkemper. “Nichtlineare Analyse physikochemisch getriebener Entzerrung-Statik und Dynamik”. Diss. Westfälische Wilhelm-Universität Münster, 2017.
- [6] Matthias Heil und Andrew L Hazel. “oomph-lib—an object-oriented multi-physics finite-element library”. In: *Fluid-structure interaction*. Hrsg. von Hans-Joachim Bungartz und Michael Schäfer. Springer-Verlag, 2006, S. 19–49.
- [7] Jacob Nissim Israelachvili und David Tabor. “The calculation of van der Waals dispersion forces between macroscopic bodies”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 331.1584 (1972), S. 39–55.
- [8] Scott Thomas Milner. “Polymer brushes”. In: *Science* 251.4996 (1991), S. 905–914.
- [9] *oomph-lib: The Finite Element Method*. URL: <http://oomph-lib.maths.man.ac.uk/doc/intro/html/index.html> (besucht am 10.08.2021).
- [10] Norbert Schuld und Bernhard A Wolf. “Solvent quality as reflected in concentration- and temperature-dependent Flory–Huggins interaction parameters”. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39.6 (2001), S. 651–662.
- [11] Jens-Uwe Sommer. “Adsorption–attraction model for co-nonsolvency in polymer brushes”. In: *Macromolecules* 50.5 (2017), S. 2219–2228.
- [12] Uwe Thiele. “Thin film evolution equations from (evaporating) dewetting liquid layers to epitaxial growth”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22.8 (2010), S. 084019.
- [13] Uwe Thiele und Simon Hartmann. “Gradient dynamics model for drops spreading on polymer brushes”. In: *The European Physical Journal Special Topics* 229.10 (2020), S. 1819–1832.
- [14] Sarah Christine Trinschek. “Thin-film modelling of complex fluids and bacterial colonies”. Diss. Westfälische Wilhelms-Universität, 2019.

B. Anhang

B.1. Berechnung der Anzahl aller möglichen Bürstenzustände

Die Entropie der Polymerbürste hängt im Flory-Huggins-Modell direkt davon ab, wie viele Möglichkeiten es gibt die Polymerketten und die Flüssigkeitsmoleküle auf einem Gitter zu verteilen. R ist dabei die Anzahl der Möglichkeiten die Monomere ab dem zweiten Monomer pro Polymer auf ein ansonsten leeres Gitter zu verteilen. Hier ist die Rechnung dafür angegeben.

$$R = \underbrace{\left[z \frac{N_{\text{tot}} - N_{\text{P}}}{N_{\text{tot}}} \cdot z \frac{N_{\text{tot}} - N_{\text{P}} - 1}{N_{\text{tot}}} \cdot \dots \cdot z \frac{N_{\text{tot}} - 2N_{\text{P}} + 1}{N_{\text{tot}}} \right]}_{\text{2. Monomer}} \quad (\text{B.1})$$

$$\underbrace{\left[(z-1) \frac{N_{\text{tot}} - 2N_{\text{P}}}{N_{\text{tot}}} \cdot (z-1) \frac{N_{\text{tot}} - 2N_{\text{P}} - 1}{N_{\text{tot}}} \cdot \dots \cdot (z-1) \frac{N_{\text{tot}} - 3N_{\text{P}} + 1}{N_{\text{tot}}} \right]}_{\text{3. Monomer}} \quad (\text{B.2})$$

$$\underbrace{\left[(z-1) \frac{N_{\text{tot}} - (N-1)N_{\text{P}}}{N_{\text{tot}}} \cdot (z-1) \frac{N_{\text{tot}} - (N-1)N_{\text{P}} - 1}{N_{\text{tot}}} \cdot \dots \cdot (z-1) \frac{N_{\text{tot}} - NN_{\text{P}} + 1}{N_{\text{tot}}} \right]}_{\text{N. Monomer}} \quad (\text{B.3})$$

$$= \left[\left(\frac{z}{N_{\text{tot}}} \right)_{\text{P}}^N \frac{(N_{\text{tot}} - N_{\text{P}})!}{(N_{\text{tot}} - 2N_{\text{P}})!} \right] \left[\left(\frac{z-1}{N_{\text{tot}}} \right)^{N_{\text{P}}(N-2)} \frac{(N_{\text{tot}} - 2N_{\text{P}})!}{(N_{\text{tot}} - NN_{\text{P}})!} \right] \quad (\text{B.4})$$

$$\approx \left(\frac{z-1}{N_{\text{tot}}} \right)^{N_{\text{P}}(N-1)} \frac{(N_{\text{tot}} - N_{\text{P}})!}{(N_{\text{tot}} - NN_{\text{P}})!} \quad (\text{B.5})$$

B.2. Lineare Stabilitätsanalyse: Eigenwerte

Die Eigenwerte der linearen Stabilitätsanalyse für ein Zwei-Felder-System bestehend aus Flüssigkeitsfilm und Polymerbürste:

$$\begin{aligned} \beta_{\pm} = & \frac{-\tilde{M}}{2} (-\Pi_h(h_0) + f_{\text{B}}''(\zeta_0)) \\ & - \frac{k^4}{2} (Q_{11}(h_0) + \tilde{\gamma}Q_{22}(\zeta_0) + Q_{22}(\zeta_0)) \\ & - \frac{k^2}{2} (-Q_{11}(h_0)\Pi_h(h_0) + f_{\text{B}}''(\zeta_0)Q_{22}(\zeta_0) + \tilde{\gamma}\tilde{M}) \\ & \pm \frac{1}{2} \left[\tilde{M}^2 (-\Pi_h + f_{\text{B}}'')^2 \right. \\ & + k^8 \cdot ((Q_{11}(h_0) - \tilde{\gamma}Q_{22}(\zeta_0))^2 + Q_{22}(\zeta_0)(2Q_{11}(h_0) + 2\tilde{\gamma}Q_{22}(\zeta_0) + Q_{22}(\zeta_0))) \\ & + 2k^6 [Q_{22}(\zeta_0)(Q_{11}(h_0)\Pi_h(h_0)(\tilde{\gamma} + 1) + f_{\text{B}}''(Q_{22}(\zeta_0)(\tilde{\gamma} + 1) - Q_{11}(h_0)) \\ & \quad + \tilde{\gamma}\tilde{M}(\tilde{\gamma} - 1)) - Q_{11}(h_0)(Q_{11}(h_0)\Pi_h(h_0) + \tilde{\gamma}\tilde{M})] \\ & + k^4 [Q_{11}(h_0)^2 \Pi_h(h_0)^2 + 2Q_{11}(h_0)\Pi_h(h_0)f_{\text{B}}''(\zeta_0)Q_{22}(\zeta_0) - 2Q_{11}(h_0)f_{\text{B}}''(\zeta_0)\tilde{M} \\ & \quad + 2Q_{11}(h_0)\Pi_h(h_0)\tilde{M}(\tilde{\gamma} + 1) + 2\Pi_h(h_0)Q_{22}(\zeta_0)\tilde{M}(\tilde{\gamma} + 1) \\ & \quad + (f_{\text{B}}''(\zeta_0)Q_{22}(\zeta_0) + \tilde{\gamma}\tilde{M})^2 + 2f_{\text{B}}''(\zeta_0)Q_{22}(\zeta_0)\tilde{M}(\tilde{\gamma} - 1)] \\ & \left. + 2k^2 [\tilde{M}(Q_{11}(h_0)\Pi_h(h_0)^2 + f_{\text{B}}''(\zeta_0)^2 Q_{22}(\zeta_0)) + \Pi_h(h_0)f_{\text{B}}''(\zeta_0)\tilde{M}(Q_{11}(h_0) + Q_{22}(\zeta_0)) \right. \\ & \quad \left. + \tilde{\gamma}\tilde{M}^2(-\Pi_h(h_0) + f_{\text{B}}''(\zeta_0))] \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Plagiatserklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit über „Mischbarkeitseffekte im Verhalten von Flüssigkeitsfilmen auf Polymerbürsten“ selbstständig verfasst worden ist, dass keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt worden sind und dass die Stellen der Arbeit, die anderen Werken – auch elektronischen Medien – dem Wortlaut oder Sinn nach entnommenen wurden, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Münster, den 28.08.21 D. Geul
(Datum, Unterschrift)

Ich erkläre mich mit einem Abgleich der Arbeit mit anderen Texten zwecks Auffindung von Übereinstimmungen sowie mit einer zu diesem Zweck vorzunehmenden Speicherung der Arbeit in eine Datenbank einverstanden.

Münster, den 28.08.21 D. Geul
(Datum, Unterschrift)