

# Abstract

In many biological or material systems, the mutual interdiffusion and interaction of nanoscopic building blocks plays a crucial role. To investigate the flow behavior of microstructured materials on the micro- or nanoscale with spatial resolution, an increasing number of methods have been developed. When the size of the probe particles is in the same range as the characteristic length scales within the material, deviations from the rheological performance, as obtained by conventional methods, are expected. In this work, nanorheological experiments on different polymer model systems using the method of *Magnetic Particle Nanorheology* (MPN) are performed under systematic variation of the tracer size.

For this purpose, magnetically blocked  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles of variable hydrodynamic size with narrow size distribution are synthesized and characterized, whereby the size of the particles is adjusted by coating with a  $\text{SiO}_2$  shell. The tracer particles are used to extract frequency-dependent rheological properties such as storage  $G'$  and loss  $G''$  modulus, viscosity  $\eta$ , relaxation time  $\tau$ , rotational diffusion coefficient  $D_r$  and scaling relations, among others.

A spectrum of polymeric model materials are investigated ranging from linear poly(ethylene glycol) (PEG) aqueous solutions over covalently crosslinked polyacrylamide hydrogels (PAMH) to functionalized star-shaped PEG molecules with moieties able to form dynamic networks in the presence of metal ions.

Different size relation regimes of the structural units within the sample to tracer particle size are obtained from MPN for the different polymeric systems. For the PEG solutions, the correlation depends on the polymer volume fraction and molar mass of the polymer. If the hydrodynamic particle size is below the radius of gyration,  $R_g$ , three different time regimes are accessible, depending on the relationship between the correlation length  $\xi$ , the tube diameter  $a$  and the hydrodynamic particle diameter  $d_h$ . If covalently crosslinked networks are investigated by doping with tracer particles embedded in the meshes, the nanorheological results clearly depend on the relation of tracer particle size to mesh size. There is a sharp transition when the mesh size of the gel equals the hydrodynamic diameter  $d_h$  of the tracers. For the star-PEG dynamic networks, a mesh size close to the expected value of an ideal network, as well as close to the particle size is found. This allows the probe particle to detect local dynamic processes like for example the breaking of the metal-ligand bond.

The results provide substantial insight into the structural and dynamic behavior of the investigated polymer systems by analyzing the diffusion properties of probe particles of variable hydrodynamic size.

# Kurzzusammenfassung

In vielen biologischen oder materiellen Systemen spielt die korrelative Diffusion und Wechselwirkung nanoskopischer Bausteine eine entscheidende Rolle. Zur Untersuchung des Fließverhaltens mikrostrukturierter Materialien mit räumlicher Auflösung wurde in den letzten Jahren eine zunehmende Anzahl unterschiedlicher Methoden entwickelt. Wenn die Größe der Sondenpartikel im gleichen Bereich liegt wie die charakteristischen Längenskalen innerhalb des Materials, werden starke Abweichungen von dem rheologischen Verhalten, welches mit herkömmlichen Methoden erhalten wird, erwartet. In dieser Arbeit werden nanorheologische Experimente an verschiedenen Polymermodellsystemen mit der Methode *Magnetic Particle Nanorheology* (MPN) unter systematischer Variation der Tracergröße durchgeführt. Zu diesem Zweck werden magnetisch blockierte  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel mit variabler hydrodynamischer Größe und enger Größenverteilung synthetisiert und charakterisiert, wobei die Größe der Partikel durch Beschichtung mit einer  $\text{SiO}_2$ -Hülle eingestellt wird. Die Sondenpartikel werden verwendet, um frequenzabhängige rheologische Eigenschaften, wie unter anderem Speicher- und Verlustmodul ( $G'$  und  $G''$ ), Viskosität  $\eta$ , Relaxationszeit  $\tau$ , Rotationsdiffusionskoeffizient  $D_r$  und Skalierungsbeziehungen zu extrahieren. Es wird ein Spektrum polymerer Modellmaterialien untersucht, welches von linearen wässrigen Poly(ethylenglykol) (PEG)-Lösungen über kovalent vernetzte Poly(acrylamid)-Hydrogele (PAMH) bis hin zu funktionalisierten sternförmigen PEG-Molekülen mit Endgruppen, die in Gegenwart von Metallionen dynamische Netzwerke bilden können, reicht. Aus MPN werden für die Polymersysteme unterschiedliche Größenabhängigkeiten von den Struktureinheiten innerhalb der Probe zur Partikelgröße erhalten. Für die PEG-Lösungen hängt die Korrelation vom Polymer volumenanteil und der Molmasse des Polymers ab. Wenn die Partikelgröße unterhalb des Gyrationradius  $R_g$  liegt, sind drei verschiedene Zeitbereiche zugänglich, die von der Relation zwischen der Korrelationslänge  $\xi$ , dem Röhrchendurchmesser  $a$  und dem Partikeldurchmesser  $d_h$  abhängen. Werden kovalent vernetzte Netzwerke untersucht, die mit in den Maschen eingebetteten Sondenpartikeln dotiert sind, hängen die nanorheologischen Ergebnisse eindeutig vom Verhältnis der Partikelgröße zur Maschengröße ab. Ein klarer Übergang liegt vor, wenn die Maschenweite des Gels kleiner oder größer ist als der Durchmesser  $d_h$  der Partikel. Für die dynamischen Stern-PEG-Netzwerke wird eine Maschengröße nahe dem erwarteten Wert eines idealen Netzwerks sowie nahe der Partikelgröße gefunden. Auf diese Weise kann das Sondenpartikel lokale dynamische Prozesse detektieren, wie zum Beispiel das Aufbrechen der Metall-Liganden-Bindung. Die Ergebnisse liefern einen wesentlichen Einblick in das strukturelle und dynamische Verhalten der untersuchten Polymersysteme, indem die Diffusionseigenschaften von Sondenpartikeln mit variabler Größe analysiert werden.