

Abstract

The aim of the work is the development of a new evaluation method, which allows the determination of the rheological properties of complex fluids at the nanometer scale via AC-susceptometry data. For this purpose, magnetic nanoparticles are embedded in complex fluids and their dynamic behavior is investigated by means of AC-susceptometry.

Therefore, mainly magnetically-blocked and sphere-shaped CoFe_2O_4 @PAA-nanoparticles are synthesized as tracer particles, showing a narrow size distribution and well-defined magnetic and hydrodynamic properties.

The development and verification of the method first takes place by investigating aqueous ethylene glycol and triethylene glycol solutions of various concentrations, which show approximate Newtonian behavior. The interpretation of the measurement curves provides the effective viscosity, which corresponds very well to the macroscopic one.

Afterwards, the aforementioned measurement method is applied to study complex fluids, where aqueous solutions of polyethylene glycol are used as model systems. In this case, both the polymer concentration and the molar mass of the polymer are varied. The interpretation of the measurement data with various models provides information about the viscoelasticity of the systems on different time scales. It is shown that a modified version of the Gemant-DiMarzio-Bishop model can be applied to derive frequency-dependent rheological magnitudes like storage or loss moduli directly from the measurement data. The frequency dependence of both moduli is interpreted by means of the extended scaling theory^[1]. From the intersection point of both moduli, characteristic relaxation times are determined and compared with theoretical values. In accordance with the theory the comparison between effective and macroscopic viscosity shows that the ratio of the particle size to the gyration radius of the polymer, as well as the mesh size is crucial regarding the correspondence of effective and macroscopic viscosity.

As a next step, the complexity of the system is further increased by introducing dynamic bonds between the single polymer chains. The employed polymer is a four-armed, star-shaped polyethylene glycol which is endgroup-functionalized with terpyridine units^[2,3], and thus able to form supramolecular structures by coordination to metal ions. Therefore, the polymer concentration, the number of crosslinks depending on the polymer/metal ion ratio, as well as the metal ion are varied. From the received loss and storage moduli, conclusions concerning the dynamics and the concentration of effective crosslinks inside of the polymer network can be successfully drawn.

Kurzzusammenfassung

Ziel der Arbeit ist es, ein neues Auswerteverfahren zu entwickeln, das es ermöglicht aus AC-Suszeptometrie-Daten die rheologischen Eigenschaften komplexer Fluide auf der Nanometerskala zu bestimmen. Dafür werden magnetische Nanopartikel in unterschiedliche Fluide eingebettet und ihre Dynamik mit der AC-Suszeptometrie untersucht.

Als Sondenpartikel werden CoFe_2O_4 @PAA-Nanopartikel hergestellt, die eine annähernd sphärische Form besitzen, vorwiegend magnetisch blockiert sind sowie eine enge Größenverteilung und wohldefinierte magnetische und hydrodynamische Eigenschaften aufweisen.

Die Entwicklung und Verifizierung der Methode erfolgt zunächst an unterschiedlich konzentrierten wässrigen Ethylen- und Triethylenglykollösungen, die annähernd Newtonsches Verhalten aufweisen. Aus den Messkurven wird die effektive Viskosität extrahiert, die gut mit makroskopisch ermittelten Werten übereinstimmt.

Anschließend wird die Methode auf komplexere Fluide angewendet, wobei als Modellsysteme wässrige Polyethylenglykollösungen verwendet werden, bei denen neben der Polymerkonzentration auch die Molmasse des Polymers variiert wird. Die Auswertung der Messdaten mit unterschiedlichen Modellen gibt Aufschluss über die Viskoelastizität der Systeme auf verschiedenen Zeitskalen. Es wird gezeigt, dass es mit einer abgeänderten Version des Gemant-DiMarzio-Bishop-Modells möglich ist, frequenzabhängige rheologische Größen wie Verlust- und Speichermoduln direkt aus den Messdaten zu bestimmen. Die Frequenzabhängigkeit beider Moduln wird mit der erweiterten Skalierungstheorie^[1] interpretiert und über deren Schnittpunkte charakteristische Relaxationszeiten bestimmt und mit theoretischen Werten verglichen. Der Vergleich der effektiven und der makroskopischen Viskosität zeigt in Übereinstimmung mit der Theorie, dass sowohl das Verhältnis von Partikelgröße zum Gyrationradius des Polymers als auch zur Maschengröße entscheidend ist, ob die effektive Viskosität der makroskopischen Viskosität entspricht.

Die Komplexität wird nochmals erhöht, indem dynamische Bindungen zwischen den einzelnen Polymermolekülen eingeführt werden. Als Polymer wird dabei ein vierarmiges, mit Terpyridin-Einheiten endgruppenfunktionalisiertes, sternförmiges Polyethylenglykol verwendet^[2,3], das über die Koordination an Metallionen supramolekulare Strukturen ausbilden kann. Dabei werden die Polymerkonzentration, die Anzahl an Vernetzungsstellen durch unterschiedliche Polymer/Metallion-Verhältnisse sowie das Metallion variiert. Über die erhaltenen Verlust- und Speichermoduln können erfolgreich Rückschlüsse auf die Dynamik und die Konzentration an effektiven Vernetzungsstellen innerhalb des Netzwerkes gezogen werden.