

**Untersuchung der Rotationsdynamik von
ferromagnetischen Nanostäben in
Polyethylenoxid-Lösungen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Micha Gratz

Saarbrücken

2020

Tag des Kolloquiums: 15.12.2020

Dekan: Prof. Dr. Jörn E. Walter

Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Birringer
Prof. Dr. Christian Wagner

Vorsitzender: Prof. Dr. Rolf Pelster

Akad. Mitarbeiter: Dr. Stephan Kucera

Kurzfassung

Untersucht wird die Rotation von Ni-Nanostäben in verdünnten und halbverdünnten Polyethylenoxid(PEO)-Lösungen. Die Stäbe werden mittels AAO-Templatbasierter-Methode mit gleichem Durchmesser bei unterschiedlichen Längen hergestellt, mit TEM und optischer Transmissionmessung in statischen Magnetfeldern (SFOT) charakterisiert. Die Rotationsbewegung der Nanostäbe wird bei optischer Transmission in oszillierenden Magnetfeldern (OFOT) gemessen. Daraus werden die lokalen dynamischen Moduln der Polymerlösungen bestimmt. Der Effekt der Sondengröße wird im Verhältnis zu den intrinsischen Längenskalen der Polymerlösung durch Variation der Stabgröße, molaren Masse und Konzentration untersucht. Im Bereich halbverdünnter verschlaufter Lösungen wird in Abhängigkeit der hydrodynamischen Länge der Stäbe L_h und des Gyrationradius des Polymers R_g , jedoch unabhängig von der PEO-Konzentration, eine signifikante Abnahme in der Nullscherratenviskosität beobachtet. Die relative Viskosität kann durch $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro} = \exp(-5.6R_g/L_h)$ approximiert werden. Die makroskopisch dynamischen Moduln der verschlaufenen Lösungen werden mittels oszillatorischer Schermessungen bestimmt. In den durch OFOT-Messungen ermittelten lokalen dynamischen Moduln zeigen sich mit abnehmender Sondengröße systematische Veränderungen. Diese deuten auf eine abnehmende Anzahl an Verschlaufungen hin, welche den physikalischen Ursprung des größenabhängigen Effekts in diesem speziellen Partikel/Polymer System erklärt.

Abstract

The present study investigates the rotation of Ni nanorods, dispersed in dilute and semidilute poly(ethylene oxid) solutions. The nanorods are synthesized with similar diameter but different lengths by the AAO-template method and characterized by transmission electron microscopy and static field-dependent optical transmission (SFOT) of linearly polarized light. From the rotational motion of nanorods, determined by oscillation magnetic field-dependent optical transmission (OFOT) measurements, the local dynamic modulus are derived of the polymer solutions. The effect of prob size relative to intrinsic length scales of the polymer solution is systematically investigated by variation of the nanorod size, polymer molar mass and concentration. A significant decrease in the zero-shear rate viscosity is observed in the semidilute entangled regime, which depends on the hydrodynamic length L_h of the nanorods and polymer radius of gyration R_g , but not on PEO concentration. The relative viscosity can be approximated by $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro} = \exp(-5.6R_g/L_h)$. The macroscopic dynamic modulus of the entangled polymer solutions are measured by small-amplitude oscillatory shear. The local dynamic modulus obtained from the OFOT measurements, exhibits systematic changes with decreasing size of the probe particles which indicate entanglement reduction as the physical origin of the size effect in this particular particle/polymer system.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Magnetische Eigenschaften der Nickelnanostäbe	9
2.2	Optische Eigenschaften der Nickelnanostäbe	15
2.3	Struktur eines Polymers	18
2.3.1	Ideale Polymerkette	18
2.3.2	Reale Polymerkette	20
2.4	Dynamische Eigenschaften von Polymerlösungen	26
2.4.1	Verdünnte Lösungen	27
2.4.1.1	Zimm-Modell	27
2.4.2	Halbverdünnte unverschlaufte Lösungen	32
2.4.2.1	Rouse-Modell	33
2.4.3	Halbverdünnte verschlaufte Lösungen	38
2.4.3.1	Röhrenmodell	38
3	Probensubstanzen und Messmethoden	43
3.1	Verwendete Nanostäbe	43
3.2	Verwendete Polymerlösungen	45
3.3	Makroskopische Rheometrie	47
3.3.1	Kugelrollviskosimeter	47
3.3.2	Scherrheometer	47
3.3.3	Oszillationsrheometer	50
3.4	Elektronenmikroskopie	52
3.4.1	Transmissionselektronenmikroskopie	52
3.5	Optische Transmissionsmessungen	52
3.5.1	Optische Transmissionsmessungen in statischen Magnetfelder	54
4	Optische Transmissionsmessungen in oszillierenden Magnetfeldern	57
4.1	Messprinzip	57
4.2	Dynamischer Modul und optische Response-Funktion	58
4.3	Bestimmung der Verteilungsfunktion $P(K)$ aus einer Referenzmessung	60
4.4	Einfluss des Lösungsmittels auf $P(K)$	66
4.5	Linear-viskoelastischer Bereich, Auflösungsgrenze und Viskositätsbereich	69
5	Skalenabhängigkeit der Rotationsdynamik von Ni-Nanostäben in PEO-Lösungen	71
5.1	Charakterisierung der PEO-Polymerlösungen	71

5.2	Mikrorheometrie mit Nanostäben an PEO-Polymerlösungen	79
5.2.1	Charakterisierung Nanostabsonden	79
5.2.2	Nanoviskosität	82
5.2.3	Dynamischer Modul	86
6	Zusammenfassung und Ausblick	92
A	Eigenschaften PEO-Lösungen und Charakterisierung der Nanostäbe	94
A.1	Intrinsische Viskosität und Flory-Exponent	94
A.2	SFOT	94
A.3	TEM	95
B	OFOT-Methode	96
B.1	Linear-viskoelastischer Bereich	96
C	Zusätzliche Datenanalysen	97
C.1	Größenabhängige Viskosität nach dem Modell von Wisniewska <i>et al.</i>	97
C.2	Mathematische Betrachtungen der Skalenabhängigkeit	99
C.3	Korrelationslänge als Skalierungsgröße	101
C.4	Einfluss der Nanostäbe auf das Relaxationsverhalten der Polymere	101
D	Dynamische Moduln von PEO-220k-Lösungen	103

1 Einleitung

Die Kopplung der Dynamik von kolloidalen Partikeln und Makromolekülen in einer gemeinsamen Phase und insbesondere ihre Abhängigkeit von den intrinsischen Längenskalen ist aus sehr unterschiedlichen Perspektiven von großem Interesse. Beispielsweise zeigen verschiedene Polymer-Nanopartikel-Komposite (PNCs) eine unerwartete Abnahme der makroskopischen Viskosität bei Zugabe von Nanopartikeln [90, 140], entgegen der für Mikropartikel typischen und von Einstein auch theoretisch vorhergesagten Zunahme [38]. Aufgrund des großen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses werden die für die Verarbeitung wichtigen Fließeigenschaften solcher Komposite durch die lokale Relaxationsdynamik an der Partikel/Polymer-Grenzfläche bestimmt [83, 93, 120]. Ein anderer Blickwinkel ergibt sich aus der Verwendung kolloidaler Sondenpartikel in komplexer weicher Materie für mikrorheologische Messungen [142]. Es ist bekannt, dass die Analyse der Partikelbewegung nur im Kontinuumsgrenzfall die makroskopischen viskoelastischen Eigenschaften liefert, d.h. bei Verwendung von Tracerpartikeln, die viel größer sind als die intrinsischen Längenskalen der Umgebungsphase [100, 29, 132, 88, 37, 148, 21]. Ansonsten wird die Partikeldynamik durch lokale Wechselwirkung bestimmt und die aus der Stokes-Einstein (SE)-Gleichung abgeleitete effektive Viskosität unterschätzt die makroskopischen Eigenschaften erheblich. Ein weiteres Beispiel ist die vorteilhafte Verwendung der schnellen Mobilität von Nanopartikeln in biologischer Umgebung für den Transport pharmazeutischer Wirkstoffe [70]. Zu jedem Kontext existieren zahlreiche Untersuchungen mit einem Fokus auf spezielle Aspekte. Übergreifend ist davon auszugehen, dass die Wechselwirkungen von Nanopartikeln und Makromolekülen gemeinsamen physikalischen Grundprinzipien gehorchen. Daher ist das Skalenverhalten der gekoppelten Dynamik, also deren Abhängigkeit von der Partikelgröße in Relation zu den intrinsischen Längenskalen der Makromoleküle, von grundlegendem Interesse.

Ein vergleichsweise einfaches und häufig untersuchtes Modellsystem sind chemisch möglichst inerte Nanopartikel in homogenen Polymerlösungen oder Polymerschmelzen. Die Abhängigkeit der Partikeldynamik von der Größe der Nanopartikel relativ zu den intrinsischen Längenskalen, in diesem Fall dem Trägheits- bzw. Gyrationradius R_g , dem Edwards-Röhrendurchmesser a_t und der Korrelationslänge ξ , wurde in der Vergangenheit sowohl experimentell als auch theoretisch intensiv untersucht [118]. Die entscheidenden Fragen lauten, welche dieser Größen, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch genauer definiert werden, tatsächlich relevant sind, welches physikalische Skalierungsverhalten aufweisen und unter welchen Bedingungen Übergänge zwischen Regimen mit unterschiedlichen Skalenabhängigkeiten stattfinden.

In frühen Sedimentationsexperimenten von Laurent *et al.* wurde bereits empirisch eine exponentielle Abhängigkeit der Sedimentationsrate vom Produkt aus Sondengröße und der

Wurzel der Polymerkonzentration vorgeschlagen [81]. Langevin ersetzte die Konzentration durch die Korrelationslänge ξ und führt damit das Verhältnis zweier Längenskalen als wesentliche skalierte Variable ein [79]. Cukier entwickelte ein Modell für die Diffusion eines kugelförmigen Partikels unter hydrodynamischer Wechselwirkung mit räumlich fixierten Hindernissen [27]. Phillies beschrieb die Selbstdiffusion von Makromolekülen in nicht-verdünnten Lösungen durch eine gestreckte Exponentialfunktion und einen durch hydrodynamische Wechselwirkungen beeinflussten Reibungskoeffizienten, der von der Größe der Moleküle und deren Konzentration abhängt [105]. Diese empirische Beschreibung erwies sich als außerordentlich zutreffend bei der Analyse zahlreicher Messdaten. Von Holyst *et al.* stammt der Vorschlag, den gestreckten Exponentialausdruck $\sim \exp(b(R/\xi)^a)$ zu verallgemeinern und mit identischen Modellparametern a und b sowohl die makroskopische Viskosität als auch die Viskositätsdaten aus Tracerdiffusionsmessungen zu beschreiben [60]. Der Parameter R im Argument der Exponentialfunktion war entweder der Gyrationradius R_g des Polymers (makroskopische Viskosität) oder die Größe R_p des Sondenpartikels (Nanoviskosität) mit Übergang $R_p = R_g$ [74]. Neuerdings wird der Übergang von der makroskopischen Viskosität zur lokalen Größe einer Sondenmessung dadurch implementiert, dass die Größe $R = R_{eff} = (R_h^{-2} + R_p^{-2})^{-1/2}$ über den hydrodynamischen Radius des Polymers R_h und den Radius des Sondenpartikels R_p definiert ist [66]. Dies bedeutet, dass im Grenzfall $R_p \ll R_h$, das Argument der Exponentialfunktion $R_{eff} = R_p$ (Nanoviskosität) ist, wohingegen im Grenzfall $R_p \gg R_h$ für $R_{eff} = R_h$ (makroskopische Viskosität) folgt. In diesem Modell wird die spezifische Hierarchie der Kettenrelaxation auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen allerdings nicht explizit berücksichtigt.

Um nicht nur das Diffusionsverhalten im Langzeitlimes, sondern auch die Relaxationsdynamik auf kurzen Zeitskalen quantitativ beschreiben zu können, hat Cai *et al.* [18] das Skalierungsmodell von Brochard Wyart und de Gennes [15] erweitert. Im Rahmen dieser Erweiterung werden Probenpartikel in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers D_p , sowie der Korrelationslänge ξ und dem Röhrendurchmesser a_t des betrachteten Polymersystems, wie folgt kategorisiert: (i) klein, wenn $D_p < \xi$, (ii) intermediär, wenn $\xi < D_p < a_t$, und (iii) groß, wenn $D_p > a_t$. Während das Langzeitverhalten kleiner Partikel rein diffusiv und durch die Viskosität des Lösungsmittels bestimmt ist, ist das Langzeitverhalten von großen Partikeln durch die makroskopischen Eigenschaften der Polymerschmelze oder -lösung bestimmt. Intermediäre Partikel hingegen zeigen auf mittlerer Zeitskala ein subdiffusives Verhalten und besitzen eine vom Molekulargewicht des Polymers unabhängige effektive Viskosität $\eta_{eff} \sim (D_p/\xi)^2$. Das Skalierungsverhalten nach Cai ist teilweise durch experimentelle Ergebnisse bestätigt worden [74, 106, 94]. In den beiden zuvor beschriebenen Modellen wird davon ausgegangen, dass die Struktur und Dynamik des Polymers nicht durch die Existenz der Sondenpartikel beeinflusst wird, was eine starke Vereinfachung darstellt. Die Konzentration eines nicht adsorbierenden Polymers nimmt in der Nähe einer Partikeloberfläche durch den Verlust der Konfigurationsentropie ab [4, 44]. In halbverdünnter Lösung ist die Breite der Verarmungsschicht nahezu unabhängig von der Molekülgröße und entspricht ungefähr der Korrelationslänge ξ [62]. Ausgehend von der Partikeloberfläche steigt die lokale Viskosität im Bereich

der Verarmungsschicht von der Lösungsmittelviskosität auf die makroskopische Viskosität im Abstand ξ an [41, 149]. In Polymerschmelzen erklärt die Zunahme des freien Volumens in der makromolekularen Struktur in der Nähe einer Partikeloberfläche beispielsweise die Erhöhung der Gasdurchlässigkeit, die in PNC-Polymermembranen beobachtet werden [98], sowie die abnehmende Viskosität von nanopartikelhaltigen Polymerschmelzen [90]. Neuere Computersimulationen [65] und experimentelle Untersuchungen [96] deuten dabei auf zwei konkurrierende Effekte hin, eine langsamere Rouse-Relaxation der Kettensegmente und einen zunehmenden Röhrendurchmesser. Dominiert Letzteres, führt die reduzierte Verschlaufungsdichte zu einer allgemeinen Viskositätsabnahme, wobei die Änderung der Konformation [126] und der Dynamik [65] durch die Partikelgröße bestimmt ist. Außerdem tragen neben den Kettenverschlaufungen die Partikel selbst zu einer geometrischen Einschränkung der Makromolekülbewegung bei [121, 83]. Der Spannungsabbau ist somit nicht nur durch Reptation der Makromoleküle mit charakteristischer Reptation- oder *disengagement*-Zeit τ_d , sondern auch durch die Diffusion der Partikel mit der Partikelfluchtzeit τ_p bedingt [93, 87, 86]. Durch Studien an Polymeren mit geometrischer Einschränkung, wie beispielsweise in dünnen Schichten oder Nanoporen, konnten entsprechende Grenzflächeneffekte bereits aufgezeigt werden. Molekulardynamische Simulationen zeigen, dass die Konformation einer Polymerkette normal zur Richtung einer undurchdringlichen Wand komprimiert ist [127, 16, 131] und die effektive mittlere Anzahl an Verschlaufungen je Kette geringer ist als in der Volumenphase $\langle Z \rangle_{eff} < \langle Z \rangle_{bulk}$. Die räumliche Ausdehnung dieses Bereiches skaliert mit dem Gyrationradius R_g [16, 131, 46].

Im Gegensatz zu kugelförmigen Partikeln induzieren Nanostäbe in einem Kompositmaterial aufgrund ihrer Form eine lokale Anisotropie [139]. Die Diffusion von Nanostäben hängt von der Bewegungsrichtung parallel (D_{\parallel}) oder senkrecht (D_{\perp}) zu deren Stabachse ab. Es wurde beobachtet, dass das moderate Verhältnis $D_{\parallel}/D_{\perp} \approx 2$ in niedermolekularen Flüssigkeiten für zylinderförmige Partikel unterhalb einer kritischen Größe stark zunimmt [15]. Aufgrund der gleichzeitigen schnellen Rotationsdiffusion der Nanopartikel, liefern Experimente in der Regel einen effektiven Mittelwert aus den beiden Diffusionskoeffizienten D_{\parallel} und D_{\perp} . Die effektiven Diffusionskoeffizienten von Nanostäben intermediärer Größe (Durchmesser $D < a_t$) in Polymerschmelzen sind, abhängig vom Molekulargewicht, um einige Größenordnungen niedriger, als durch die Kontinuumsvorhersage der Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben wird [24, 2]. Auch die Diffusionskoeffizienten der Rotationsbewegung von Nanopartikeln weichen von der Kontinuumsvorhersage ab. Experimentelle Ergebnisse für sphärische Partikel mit $R_p < R_g$ konnten durch Einführung einer konzentrisch umliegenden Verarmungsschicht um den rotierenden Partikel beschrieben werden [73, 138, 92]. Da das Strömungsfeld, das durch die Bewegung der Polymere induziert wird, sehr schnell mit dem Abstand zum Partikel abnimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die Verarmungsschicht einen größeren Einfluss auf die Rotationsbewegung der Sondenpartikel hat als die Translationsbewegung [73, 41, 138]. Diese Entkopplung von Rotations- und Translationsbewegung erwartet man jedoch nur bei sphärischen Sondenpartikeln. Erwartungsgemäß wurde sie bei Nanostäben auch nicht beobachtet [2]. Des Weiteren ist bekannt, dass der aktive, durch eine äußere Kraft getriebene

Transport von Nanopartikeln durch polymere Flüssigkeiten, zusätzliche, nichtlineare Effekte bedingt. Die nichtlinearen Effekte werden dabei durch einen Aufstau von Makromolekülen in Bewegungsrichtung des Partikels und einer Verarmung auf dessen Rückseite verursacht [53].

Offensichtlich ist die Partikel-Polymer-Interaktion ein komplexes Zusammenspiel mehrerer Faktoren, wie etwa hydrodynamischer oder chemischer Wechselwirkung, Kettenrelaxation, Konformation, geometrischer Einschränkungen aufgrund von Verschlaufungen oder Partikeln, Partikelgröße und -form, sowie Art der Bewegung. Trotz erheblicher Fortschritte auf diesem Gebiet sind die im Einzelfall relevanten Effekte noch nicht gut verstanden. Aus diesem Grund müssen weitere systematische Studien mit Variationen aller beteiligten Längenskalen durchgeführt werden um zum besseren Verständnis der Nanopartikel-Polymer-Wechselwirkung beizutragen.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Bedeutung von Partikelgröße und -form für das dynamische Verhalten von Partikeln in einer Polymerlösung. Weitere wichtige Aspekte wie der Einfluss der chemischen Wechselwirkung auf die Phasenstabilität, Dispersion, Polymerdichte und Konformation werden in anderen Arbeiten behandelt [55] und hier nicht weiter diskutiert. In dieser Arbeit wird die Rotationsdynamik von Nickelnanostäben in Polyethylenoxid(PEO)-Lösungen untersucht. Die Nanostäbe sind uniaxiale Ferromagnete [10], die sich in kolloidaler Dispersion mit ihrer langen Stabachse parallel zu einem äußeren Magnetfeld [72] ausrichten. Aufgrund des kollinearen, optisch anisotropen Extinktionsquerschnitts kann diese Ausrichtung bereits bei extrem niedriger Konzentration (10 pM) durch Transmissionsmessungen von linear polarisiertem Licht [72, 77] nachgewiesen werden. Der Response der aktiv in einem oszillierenden Magnetfeld getriebenen Nanostäbe wird mittels optischen Transmissionsmessungen (*Oscillating magnetic Field-dependent Optical Transmission* - OFOT) ermittelt und daraus der lokale dynamische Modul bestimmt. Der lokale dynamische Modul aus den OFOT-Messungen wird anschließend mit den makroskopischen oszillatorischen Schermessungen mit kleiner Amplitude (*Small Amplitude Oscillatory Shear* - SAOS) derselben Polymerlösungen verglichen. Weitere Beispiele aktiver mikrorheologischer Untersuchungen, welche auf der Rotationsbewegung magnetischer Sondenpartikel in zeitabhängigen Magnetfeldern basieren, finden sich in den folgenden experimentellen [145, 12, 20, 23, 19, 115, 134, 114, 136, 11, 112, 113] und theoretischen [110, 109, 107, 108, 119] Arbeiten. Im Vergleich zu magnetischen Nickelmikrostäben, die bereits in früheren Studien [20, 23, 134] verwendet wurden, ist die Größe der Nickelnanostäbe in der vorliegenden Arbeit um eine Größenordnung reduziert. Die Nanostabsonden liegen somit näher an den intrinsischen Längenskalen der Polymerlösungen. Um die relevanten Längenskalen zu unterscheiden, wurde die unterschiedliche Abhängigkeit von der Polymergröße oder -konzentration genutzt und Messungen mit systematischer Variation der hydrodynamischen Stablänge, sowie der molaren Masse und Konzentration des Polymers durchgeführt.

Im Folgenden wird ein pragmatischer Überblick über die einzelnen Kapitel gegeben, der gegebenenfalls auch überschlagen werden kann, um direkt mit den Theoriekapitel fortzufahren.

In **Kapitel 2** sind die theoretisch relevanten Grundlagen zusammengefasst. Es werden die magnetischen und optischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe spezifiziert, die diese zur Verwendung als mikrorheologische Sonden prädestinieren. Die Struktur eines Polymermoleküls in Lösung wird beschrieben und die intrinsischen Längenskalen in Polymerlösungen, wie End-to-end-Abstand R_{ee} , Gyrationradius R_g , Korrelationslänge ξ und Röhrendurchmesser a_t , werden eingeführt. Am Beispiel von PEO-1M-Polymerlösungen werden die Skalenabhängigkeiten der intrinsischen Größen und das Potenzverhalten der Viskosität für die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche - verdünnt, halbverdünnt unverschleift und verschleift - dargelegt. Zur Beschreibung der Dynamik der Polymere wird das Rouse-, Zimm- und Röhrenmodell eingeführt.

In **Kapitel 3** werden die experimentellen Details zur Herstellung der Nickelnanostäbe und PEO-Polymerlösungen sowie die zur Charakterisierung der Eigenschaften der PEO-Lösungen verwendeten makroskopischen Messmethoden der Kugellrollviskosimetrie, der Scher- und Oszillationsrheometrie mit kleiner Amplitude (SAOS) vorgestellt. Die zur Auflösung der Mikrostruktur der Nanostabproben verwendete Methode der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird eingeführt und die statistische Auswertung der TEM-Aufnahmen zur Bestimmung der mittleren Länge und des mittleren Durchmessers an einer Stabprobe demonstriert. Abschließend wird die zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaft, Probenqualität und Stabilität einer Nanostabprobe verwendete Messmethode der optischen Transmissionsmessung mit linear polarisiertem Licht in statischen Magnetfeldern (SFOT) vorgestellt.

In **Kapitel 4** wird die zur Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften der PEO-Polymerlösungen zentrale mikrorheologische Messmethode der optischen Transmissionsmessung mit linear polarisiertem Licht in oszillierenden Magnetfeldern (OFOT) erläutert. Es wird beschrieben, wie aus der optischen Response-Funktion einer OFOT-Messung der dynamische Modul und die charakteristische Verteilungsfunktion $P(K)$ einer Nanostabprobe einer Referenzlösung bestimmt wird. Der Einfluss von unterschiedlichen Referenzlösungen auf die Profildfunktion $P(K)$ wird aufgezeigt und durch Variation der Oszillationsamplitude der Gültigkeitsbereich des linear-viskoelastischen Verhaltens überprüft. Abschließend wird die Auflösungsgrenze und der realisierbare Viskositätsbereich des Messverfahrens bestimmt.

In **Kapitel 5** wird das konzentrationsabhängige Skalierungsverhalten der spezifischen Viskosität von PEO-1M-, PEO-220k, und PEO-50k-Lösungen untersucht und hierbei die charakteristischen Konzentrationsbereiche - verdünnt, halbverdünnt unverschleift und verschleift -

identifiziert. Die hydrodynamischen Abmessungen der Nanostäbchen werden durch OFOT-Messungen ermittelt und die Ergebnisse der makroskopischen SAOS-Messungen an PEO-1M-Lösungen im halbverdünnten verschlachten Bereich werden unter Berücksichtigung des Likhtman-McLeish-Modell auf Plausibilität überprüft. Im Bereich halbverdünnter PEO-Lösungen wird ein empirischer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der durch OFOT-Messungen ermittelten Nanoviskosität und der makroskopischen Nullscherratenviskosität ermittelt. Zur weiteren Untersuchung der Rotationsdynamik der unterschiedlich langen Nanostäbchen in halbverdünnten verschlachten PEO-Lösungen werden die ermittelten dynamischen Moduln der OFOT-Messungen mit den Moduln der SAOS-Messungen verglichen.

In **Kapitel 6** werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick über möglich folgende Untersuchungen vorgestellt.

Im **Anhang A - D** sind weitere Informationen zu den Eigenschaften der PEO-Lösungen, den Ergebnissen der Charakterisierung der verwendeten Nanostäbchen durch SFOT und TEM, der OFOT-Methode, zusätzliche Ansätze und Betrachtungen sowie die dynamischen Moduln der PEO-220k-Lösungen zusammengefasst.

Nomenklatur und Dezimaltrennzeichen

In dieser Arbeit wird der englische Terminus verwendet, wenn hierzu in der Literatur kein geeigneter deutscher Fachbegriff existiert. Zur Darstellung von Zahlen wird auf die Verwendung des Punktes als vorwiegendem Dezimaltrennzeichen zurückgegriffen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Magnetische Eigenschaften der Nickelnanostäbe

Ferromagnetismus von Nickel

Ferromagnetische Festkörper besitzen unterhalb der Curie-Temperatur T_C auch ohne Anwesenheit eines äußeren Feldes eine spontane Magnetisierung. Da Nickel eine Curie-Temperatur von $T_C = 628\text{ K}$ besitzt, verhält sich das Material bei Raumtemperatur ferromagnetisch [128]. Die spontane Magnetisierung resultiert aus der Austauschwechselwirkung der atomaren magnetischen Momente untereinander. Sie bedingt in einem idealen Festkörper die parallele Ausrichtung aller magnetischen Momente entlang einer entsprechenden Vorzugsrichtung mit materialspezifischer Sättigungsmagnetisierung M_s . In einem realen Festkörper kommt es hingegen aufgrund der endlichen Ausdehnung und der Wirkung äußerer Streufelder zur Ausbildung von Domänen. Einzelne Domänen besitzen den gleichen Betrag der Magnetisierung, weisen jedoch unterschiedliche Orientierungen auf. Die Domänenstruktur im Festkörper entspricht dabei dem Bestreben die Gesamtenergie des Systems zu minimieren. Die Magnetisierungsrichtung der einzelnen Domänen ist lokal entlang der sogenannten leichten Richtung, im Fall von Nickel die kristallographische [111]-Richtung, orientiert. Unterhalb einer kritischen Partikelgröße kann es jedoch energetisch günstiger sein, wenn alle magnetischen Momente im Material parallel zueinander in eine Richtung ausgerichtet sind. Solche Partikel werden als Eindomänenpartikel bezeichnet.

Eindomänenpartikel

Der Übergang zwischen Ein- und Mehrdomänenzustand wird am Beispiel einer ferromagnetischen Nickelkugel, basierend auf den Lehrwerken von Blundell [13], sowie Skomski und Coey [128, 25] eingeführt und die Ausprägung der uniaxialen Magnetisierung entlang der langen Stabachse der Nickelnanostäbe motiviert.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den (a) Eindomänen- und (b) Zweidomänenzustand einer ferromagnetischen Kugel. In der Zweidomänenstruktur ändert sich die Magnetisierungsrichtung um π , aufgrund der Austauschwechselwirkung jedoch nicht sprunghaft, sondern inkrementell über die Breite $\delta_0 = \sqrt{A/K_1}$. Die Breite δ_0 kann mit den materialspezifischen Größen der Austauschkonstante A und der Anisotropiekonstante K_1 berechnet werden. Der in Abbildung 2.1 dargestellte Übergangsbereich wird als 180° Bloch-Domänenwand (BW) bezeichnet. Aufgrund der Austauschenergie und der Anisotropieenergie in diesem Bereich ist der Einbau der Domänenwand mit einer Erhöhung der Gesamtenergie verbunden. Die zur

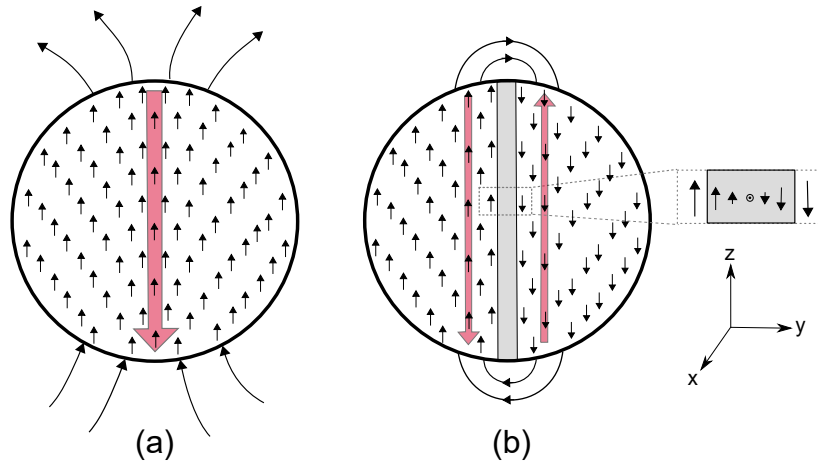


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Querschnittes einer ferromagnetischen Kugel im Zustand eines (a) Eindomänenpartikels (b) Zweidomänenpartikels. Die inneren schwarzen Pfeile kennzeichnen die Magnetisierungsrichtung mit Vorzugsrichtung entlang der z-Achse, die inneren roten Pfeile das Entmagnetisierungsfeld H_D . Durch Aufspalten in eine Zweidomänenstruktur ist die maximale Entmagnetisierungsenergie gegenüber dem Eindomänenzustand reduziert. Der hierzu notwendige Einbau einer 180° Bloch-Domänenwand ist jedoch mit einem erhöhten Beitrag von Austausch- und magnetokristalliner Anisotropieenergie verbunden.

Realisierung benötigte Energie [13, 128]

$$E_{BW,(b)} = 4\pi\sqrt{AK_1}R^2 \quad (2.1)$$

kann für den Zweidomänenzustand der Kugel mit Radius R bestimmt werden. Für die Entmagnetisierungsenergie der Konfigurationen (a) und (b) gilt unter der Annahme, dass die Aufspaltung in eine Zweidomänenstruktur den Beitrag des Entmagnetisierungsfeldes halbiert, der Zusammenhang [13]

$$E_{D,(b)} = \frac{1}{2}E_{D,(a)} = \frac{\mu_0 M_S^2 \pi R^3}{9}. \quad (2.2)$$

Über den Vergleich der magnetischen Gesamtenergien beider Zustände $E_{ges,(b)} = E_{D,(b)} + E_{BW,(b)}$ und $E_{ges,(a)} = E_{D,(a)}$ kann die kritische Übergangsgröße des Kugelradius [128]

$$R_{krit,Kugel} = \frac{36\sqrt{AK_1}}{\mu_0 M_s^2}, \quad (2.3)$$

bestimmt werden. Mit Unterschreiten der kritischen Größe favorisiert das System also den Eindomänenzustand.

Für einen kugelförmigen Partikel aus Nickel mit $A = 3.4 \cdot 10^{-12}$ J/m, $K_1 = -5 \cdot 10^3$ J/m und $M_S = 488 \cdot 10^3$ A/m ist der kritische Radius $R_{krit,Kugel} = 15.7$ nm [128, 8].

Für einen homogen magnetisierten zylinderförmigen Partikel kann die Abschätzung jedoch nicht verwendet werden. In diesem Fall liefern die Ergebnisse mikromagnetischer Simulationen von Ross *et al.* die kritische Größe des Durchmessers [116]

$$D_{krit,Zylinder} \approx 3.5\sqrt{\frac{4\pi A}{\mu_0 M_s^2}}. \quad (2.4)$$

Der kritische Durchmesser für einen Zylinder aus Nickel kann somit zu $D_{krit,Zylinder} \approx 42$ nm abgeschätzt werden. Da die in dieser Arbeit verwendeten Nickelnanostäbe einen wesentlich geringeren Durchmesser aufweisen (Kap. A.3), können diese als Eindomänenpartikel betrachtet werden. Ausgehend von dem Beitrag der magnetokristallinen Anisotropieenergie wäre zu erwarten, dass die Magnetisierung in den Stäben entlang der für Nickel kristallographischen Vorzugsrichtung orientiert ist. Die Nanostäbe sind jedoch, wie im Folgenden gezeigt wird, aufgrund der Formanisotropieenergie E_F uniaxial entlang der langen Stabachse magnetisiert.

Formanisotropieenergie

Wird die Form eines Nanostabes durch die eines Ellipsoids angenähert, so kann mit Hilfe des Modells eines homogen magnetisierten Rotationsellipsoids mit Volumen V , analytisch ein Ausdruck für die Entmagnetisierungsenergie

$$E_D = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (1 - 3N_{\parallel}) \sin^2 \alpha + \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 N_{\parallel} \quad (2.5)$$

hergeleitet werden [128], wobei N_{\parallel} der Entmagnetisierungsfaktors entlang der Stabachse, sowie α der Winkel zwischen Magnetisierung und langer Achse ist. Die Entmagnetisierungsenergie setzt sich dabei aus einer orientierungsabhängigen Funktion und einem physikalisch unrelevanten konstanten Anteil zusammen, es gilt $E_D = E_F + c$. Analog zur Kristallanisotropie ist es möglich, eine Anisotropiekonstante K_F zu definieren [128]. Mit der Formanisotropieenergie

$$E_F = K_F V \sin^2 \alpha, \quad (2.6)$$

ergibt sich die Formanisotropiekonstante

$$K_F = \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 (1 - 3N_{\parallel}). \quad (2.7)$$

Diese kann mit Hilfe des von Osborn für homogen magnetisierte ellipsoide Teilchen analytisch bestimmten Entmagnetisierungsfaktors [104]

$$N_{\parallel} = \frac{1}{n^2 - 1} \left(\frac{n}{2\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left(\frac{n + \sqrt{n^2 - 1}}{n - \sqrt{n^2 - 1}} \right) - 1 \right), \quad (2.8)$$

berechnet werden, wobei $n = l/d$ das Aspektverhältnis von langer zu kurzer Achse ist. Für Ellipsoide aus Nickel mit einem Aspektverhältnis $n = 3$ ist die Formanisotropiekonstante bereits um den Faktor 10 größer als die Kristallanisotropiekonstante. Die Formanisotropie dominiert somit die magnetische Anisotropie und die in dieser Arbeit verwendeten Nickelnanostäbe mit Aspektverhältnis $n > 3$ sind uniaxial ferromagnetische Eindomänenpartikel, die im Grundzustand näherungsweise homogen entlang ihrer langen Stabachse magnetisiert sind. Das Magnetisierungsverhalten eines solch idealisierten Nickelnanostabes in einer festen Matrix kann vereinfacht mit dem im Folgenden vorgestellte Modell von Stoner und Wohlfarth beschrieben werden [130].

Stoner-Wohlfarth-Modell

Abbildung 2.2 (a) zeigt exemplarisch ein homogen magnetisiertes Ellipsoid mit uniaxialer Anisotropie entlang der langen Achse, das unter dem Winkel Θ fest in einer starren Matrix fixiert ist. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes H kann die Magnetisierung aus der langen Achse herausgedreht und die Formanisotropieenergie (Gl.2.6) basierende Energiebarriere des Partikels überwunden werden. Wird die Feldstärke sukzessiv erhöht, so richtet sich das totale magnetische Momente des Partikels $m = M_s V$ durch eine Rotation um einen Winkel $\alpha = (\Theta - \Phi)$ mehr und mehr in Richtung des externen Magnetfeldes H aus.

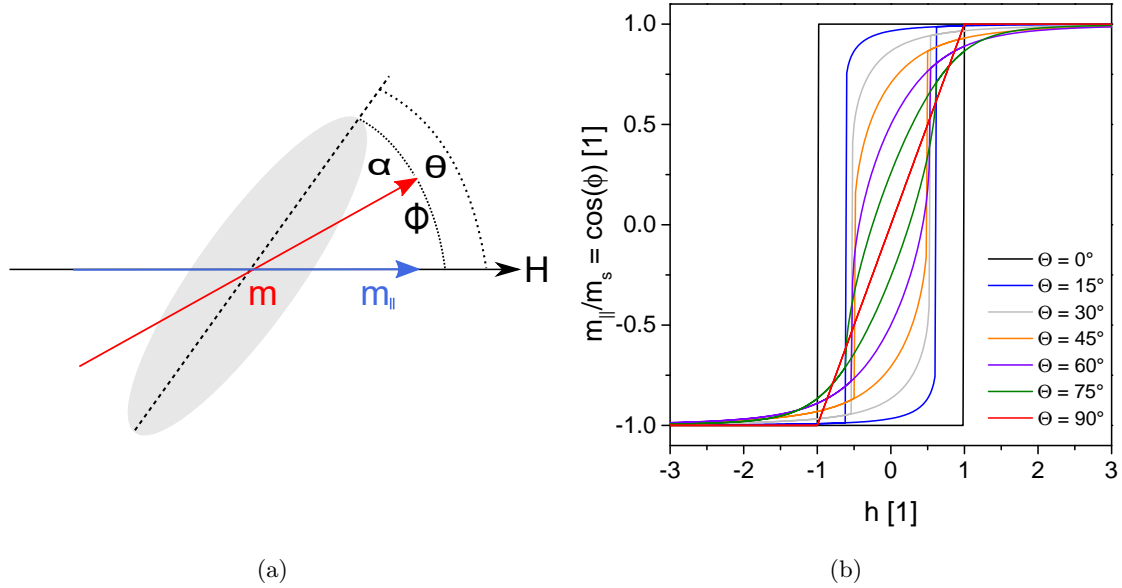


Abbildung 2.2: (a) Schematische Darstellung eines um den Winkel Θ zum angelegten Magnetfeld orientierten, fest fixierten Stoner-Wohlfarth-Partikels. Die Rotation der Magnetisierung M um den Winkel α aus der Vorzugsrichtung (lange Achse) in die Magnetfeldrichtung nimmt mit steigender Feldstärke H zu. (b) Darstellung der berechneten normierten Magnetisierungskurven (Gl. 2.10) des Stoner-Wohlfarth-Modell für $\Theta = 0 - 90^\circ$.

Die kohärente Rotation des ellipsoidalen Eindomänenpartikels unter dem Einfluss eines homogenen Magnetfeldes kann durch das Stoner-Wohlfarth-Modell beschrieben werden [130]. Im Stoner-Wohlfarth-Modell ergibt sich die Gesamtenergie des Systems aus der Formanisotropieenergie und der Zeeman-Energie zu

$$E_{ges} = K_F V \sin^2(\alpha) + \mu_0 H M_s V \cos(\Phi). \quad (2.9)$$

Durch Einführung normierter Größen $\epsilon = E_{ges}/2K_F V$ und $h = \mu_0 H M_s/2K_F$, sowie Verwendung der Winkelabhängigkeit $\alpha = \Theta - \Phi$, kann die Gesamtenergie des Systems entsprechend

$$\epsilon = \frac{1}{2} \sin^2(\Theta - \Phi) + h \cos(\Phi) \quad (2.10)$$

vereinfacht dargestellt werden. Abbildung 2.2 (a) zeigt den, im Rahmen der Energieminimierung und unter Berücksichtigung der zuvor anliegenden Feldstärke, numerisch berechneten Verlauf der richtungsabhängigen Magnetisierung bzw. den dazu äquivalenten, auf das

magnetische Sättigungsmoment normierten Beitrag des magnetischen Moments in Feldrichtung $m_{\parallel}/m_s = \cos\phi(h)$. Für die parallele Ausrichtung der langen Achse zur Feldrichtung ($\Theta = 0^\circ$), ergibt sich eine kastenförmige Hysterese mit Koerzitivfeldstärke von $h_c = 1$ bzw. $\mu_0 H_c = 2K_F/M_s$. Die Ummagnetisierung findet in diesem Fall sprunghaft und ausschließlich irreversibel statt. Im Fall der senkrechten Ausrichtung der langen Achse zur Feldrichtung ($\Theta = 90^\circ$) liegt hingegen eine reversible Ummagnetisierung vor. Die feldabhängige Magnetisierung verläuft linear mit einer dem Kehrwert der Koerzitivfeldstärke entsprechenden Steigung von $1/h_c$ bzw. $M_s/2K_F$ bis zum Sättigungsfeld $h = 1$.

Vergleich mit experimentellen Ergebnissen:

Magnetisierungsverhalten von Nickelnanostäben in fester Matrix

Unter Berücksichtigung der Partikelorientierung in einer Matrix, kann das Magnetisierungsverhalten eines Stoner-Wohlfarth-Partikels auf eine Vielzahl von idealen Partikeln übertragen werden. In Experimenten wird jedoch eine Vielzahl an Nickelnanostäben verwendet, die sich in ihrer Form und Länge von der eines idealen Stoner-Wohlfarth-Partikels unterscheiden. Abbildung 2.3 zeigt exemplarisch die von Bender gemessene Magnetisierungskurven einer Probe aus Nickelnanostäben, die parallel zueinander in einer mechanisch steifen Gelatine-Hydrogelmatrix fixiert sind [10]. Es ist ersichtlich, dass die Verläufe der winkelabhängigen

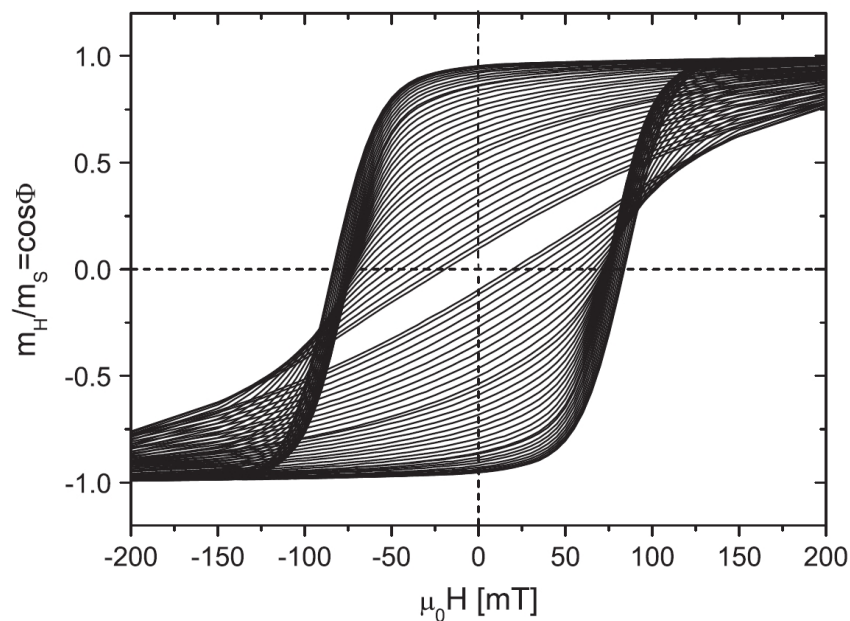


Abbildung 2.3: Winkelabhängige Magnetisierungsmessung einer Probe Nickelnanostäbe, die parallel zueinander in einer mechanisch steifen 10%-Gelatine-Hydrogelmatrix fixiert sind. Das normierte magnetische Moment in Feldrichtung m_H/m_s ist als Funktion des externen Magnetfeldes $\mu_0 H$ aufgetragen. Die Orientierung Θ variiert in 2.5° -Schritten von $\Theta = 0-90^\circ$. Das Beispiel für Nickelnanostäbe in einer festen Matrix entstammt der Messung von Bender an der Universität des Saarlandes [10].

Magnetisierungsmessungen qualitativ den berechneten Verläufen des Stoner-Wohlfahrt-Modells entsprechen und die für Eindomänenteilchen charakteristische hohe Remanenz und maximale Koerzitivfeldstärke bei paralleler Ausrichtung der Stäbe zum Feld vorliegt. Die leichten Unterschiede gegenüber dem Modell, wie Scherung, abgerundete Verläufe und die

Aufspaltung bei senkrechter Ausrichtung der Stäbe zum Feld und deren Ursache, wurden bereits untersucht und können in Detail in den Arbeiten von Bender [8], sowie der Arbeit von Schopphoven [122] nachvollzogen werden. Ein wesentlicher Befund dieser Untersuchungen ist, dass die fixierten Nickelnanostäbe wechselwirkungsfrei in der Matrix dispergiert sind [10] und der gekrümmte Verlauf durch eine Verteilung der Anisotropiekonstanten der Stäbe erklärt werden kann [122].

Magnetisierungsverhalten von Nickelnanostäben in viskoser Matrix

Betrachtet man hingegen Nickelnanostäbe, die frei drehbar in einer viskosen Matrix dispergiert sind, so findet der Ausrichtungsprozess entlang des Feldes nicht durch Drehung der Magnetisierung aus der Stabachse, sondern durch eine mechanische Rotation der gesamten Stäbe statt. Abbildung 2.4 zeigt exemplarisch die von Günther gemessene Magnetisierungs-

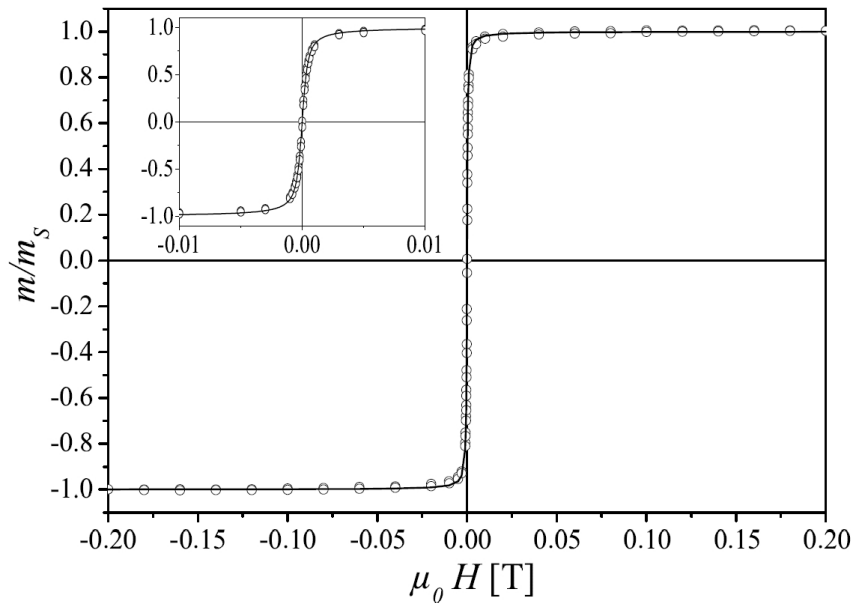


Abbildung 2.4: Magnetisierungsmessung einer Probe Nickelnanostäbe, die in Wasser dispergiert wurden. Das normierte magnetische Moment in Feldrichtung m/m_s ist als Funktion des externen Magnetfeldes $\mu_0 H$ aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung der Messwerte (Gl. 2.11) mit $m = 2.3 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ und $m_s = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2$. Das Beispiel für Nickelnanostäbe in einer flüssigen Matrix entstammt der Messung von Günther an der Universität des Saarlandes [51].

kurve einer Probe Nickelnanostäbe, die in Wasser dispergiert sind [54]. Das Magnetisierungsverhalten der ferromagnetischen Nickelnanostäbe in der Flüssigkeit kann offensichtlich durch das Verhalten von Superparamagneten beschrieben werden [13]. Der Verlauf des normierten magnetischen Moment in Feldrichtung m/m_s bzw. das erste Moment der Orientierungsfunktion $\langle \cos \Theta \rangle$ [50], wird in diesem Fall durch die Langevin-Funktion [7]

$$\frac{m}{m_s} = \langle \cos \Theta \rangle = L(\zeta) = \coth(\zeta) - \frac{1}{\zeta}, \quad (2.11)$$

beschrieben, wobei $\zeta = m\mu_0 H/k_B T$ der Quotient aus magnetischer und thermischer Energie ist. Da es sich hierbei um das Phänomen der Brown-Relaxation und nicht um den thermisch bedingten Prozess der Néel-Relaxation handelt, kann durch Abschätzung des Verhältnisses

der maximale Formanisotropieenergie $K_F V$ mit der thermischen Energie $k_B T$ bestätigt werden. Für typische Nickelnanostäbe mit Aspektverhältnis $n > 3$ ist $K_F V / k_B T > 500$ [52]. Die winkelh abhängige Messung der Stabrotation kann nicht nur mittels Magnetisierungsmessungen, sondern auch durch Transmissionsmessungen mit linear polarisiertem Licht in magnetischen Feldern erfolgen. Der folgende Abschnitt liefert hierzu einen kurzen Überblick.

2.2 Optische Eigenschaften der Nickelnanostäbe

Extinktionsverhalten

Neben der magnetischen Anisotropie verfügen die Nickelnanostäbe über eine optische Anisotropie, deren Ursprung in der unterschiedlich elektrischen Polarisierbarkeit entlang der kurzen und langen Stabachse begründet ist. Die optische Anisotropie ermöglicht es mittels Transmissionsmessungen mit linear polarisiertem Licht das feld- und richtungsabhängige Extinktionsverhaltens von Nanostäben in statischen und dynamischen Magnetfeldern zu detektieren und zu nutzen, um die Rotationsbewegung der Stäbe zu untersuchen [123, 50, 54]. Das Extinktionsverhalten von Nanostäben wurde in vorangegangenen Arbeiten, basierend auf der Rayleigh-Näherung, durch das Extinktionsverhalten von Ellipsoiden angenähert und konnte insbesondere im Hinblick auf die Feldabhängigkeit der relativen Extinktion gut beschrieben werden [14, 72, 51, 137]. Da die Näherung jedoch keine quantitativ zuverlässigen Werte für Extinktionskoeffizienten liefert, werden die von Krämer mittels FEM-Simulation bestimmten Werte zur Beschreibung des Extinktionsverhaltens von Nanostäben in magnetischen Feldern [76, 77] vorgestellt und zur Anpassung der optischen Transmissionsmessungen von Nickelnanostäben in statischen Magnetfeldern verwendet.

Transmissionsverhalten von Nickelnanostäben in quasistatischen Felder

Licht kann als elektromagnetische Welle mit den Komponenten des elektrischen Feldvektors \vec{E} und magnetischen Feldvektors \vec{H} betrachtet werden, deren Intensität I über den Betrag des zeitlichen Mittelwert des Poynting-Vektors $|\langle \vec{S} \rangle| = |\langle \vec{E} \times \vec{H} \rangle|$ bestimmt ist. Trifft Licht der Intensität I_0 auf Partikel, die in einer lichtdurchlässigen Suspension homogen dispergiert sind, so wird lediglich ein Teil des einfallenden Lichtes transmittiert und die Anfangsintensität I_0 auf den Wert I reduziert. Als Maß für die Abschwächung der Intensität dient die sogenannte Extinktion $E = -\ln(\tau)$, welche über den negativen natürlichen Logarithmus des Transmissionsgrades $\tau = I/I_0$ gegeben ist. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes $E = h\gamma$, und dem Ansatz, dass der Extinktionskoeffizient γ proportional zum mittleren Extinktionsquerschnitt $\langle C_{ext} \rangle$ und der Anzahl N pro Einheitsvolumen der absorbierenden Partikel ist, kann der Zusammenhang

$$I = I_0 \exp(-Nh\langle C_{ext} \rangle) \quad (2.12)$$

hergeleitet werden. Die Größe h ist hierbei die Länge des optischen Weges, den das Licht im Medium zurücklegt. Sind Nanostäbe homogen in einem viskosen Medium dispergiert, so richten sich diese, ausgehend von der isotropen Verteilung im Nullfeld, mit zunehmender

Feldstärke mehr und mehr in Feldrichtung aus (Kap. 2.1). Zur Beschreibung des feldabhängigen Transmissionsverhalten der Nanostäbe wurden in vorangegangenen Arbeiten [72, 51] die Partikeln als Ellipsoide angenähert und die unbekannte Größe in Gleichung 2.12 des mittleren Extinktionsquerschnitts $\langle C_{ext} \rangle$ im Rahmen der Rayleigh-Näherung über die Polarisierbarkeit der Stäbe analytisch berechnet. Die Rayleigh-Näherung ist jedoch fragwürdig, da die Längen der Nanostäbe auch im Größenbereich der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ liegen. Vergleichende Berechnungen mittels FEM-Simulationen haben gezeigt, dass die mittels analytischer Näherung berechneten Extinktionsquerschnitte jedoch mit steigenden Aspektverhältniss $n = L/D$ wesentlich von den Simulationsergebnissen für $\langle C_{ext} \rangle$ abweichen [76]. Aus diesem Grund wurde der von Krämer generierte und tabellierte Datensatz an längen- und durchmesserabhängigen Extinktionsquerschnitten $C_{ext,L}$, $C_{ext,T1}$ und $C_{ext,T2}$ für die drei Hauptachsen relativ zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes [77] verwendet, um die mittleren Extinktionsquerschnitte der drei experimentell relevanten Orientierungen für die Transmissionsmessungen in statischen magnetischen Feldern (SFOT) zu bestimmen. Für den mittleren Extinktionsquerschnitt $\langle C_{ext} \rangle_x$ eines statistisch verteilten Ensembles aus Nanostäben in einer Suspension ohne Einfluss eines externen Magnetfeldes gilt [77]:

$$\langle C_{ext} \rangle_x = \frac{1}{3}(C_{ext,L} + C_{ext,T1} + C_{ext,T2}) \quad (2.13)$$

Der mittlere Extinktionsquerschnitt $\langle C_{ext} \rangle_{\parallel}$ für linear polarisiertes Licht parallel zum angelegten Magnetfeld ($\vec{E} \parallel \vec{H}$) bzw. senkrecht zum angelegten Magnetfeld ($\vec{E} \perp \vec{H}$) beträgt [77]:

$$\begin{aligned} \langle C_{ext} \rangle_{\parallel} &= \langle \cos^2 \Theta \rangle C_{ext,L} \\ &+ \frac{1}{2}(1 - \langle \cos^2 \Theta \rangle)(C_{ext,T1} + C_{ext,T2}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \langle C_{ext} \rangle_{\perp} &= \frac{1 - \langle \cos^2 \Theta \rangle}{2} C_{ext,L} + \frac{1 + \langle \cos^2 \Theta \rangle}{2} C_{ext,T2} \\ &+ \langle \cos^2 \Theta \rangle (C_{ext,T1} - C_{ext,T2}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Hierbei ist Θ der Winkel zwischen dem kollinear zur Stabachse verlaufenden magnetischen Moment eines einzelnen Nanostabes und der Richtung des angelegten Magnetfeldes, siehe Abbildung 2.2 (a). Das entscheidende zweite Moment der Orientierungsverteilungsfunktion beträgt [107]:

$$\langle \cos^2 \Theta \rangle = \frac{2 + \zeta^2 - 2\zeta \coth \zeta}{\zeta^2}, \quad (2.16)$$

wobei $\zeta = m\mu_0 H/k_B T$. Durch Einsetzen der Extinktionsquerschnitte in Gleichung 2.12 ergeben sich die transmittierten Intensitäten:

$$I_x = I_0 \exp(-Nh \langle C_{ext} \rangle_x) \quad (2.17)$$

$$I(H)_{\perp, \parallel} = I_0 \exp(-Nh (\langle C_{ext}(H) \rangle_{\perp, \parallel} (H))) \quad (2.18)$$

Der aus Gleichung 2.18 und Gleichung 2.17 gebildete Quotient liefert den Ausdruck

$$\frac{I_{\perp,\parallel}}{I_x} = \exp(-Nh(\langle C_{ext} \rangle_{\perp,\parallel}(H) - \langle C_{ext} \rangle_x)). \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.5 sind exemplarisch die für eine Nanostabprobe in Lösung berechneten Verläufe der beiden normierten transmittierten Intensitäten I_{\perp}/I_x und I_{\parallel}/I_x dargestellt. Hierbei wurde ein Aspektverhältnis $n = L/D = 10$, ein magnetisches Moment $m = 9 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$, eine Anzahl $N = 3.5 \cdot 10^{15}$ Nanostäbe pro Einheitsvolumen, ein optischer Weg $h = 0.01 \text{ m}$ und die von Krämer ermittelten Extinktionsquerschnitten zugrunde gelegt. Da sich die Nanostäbe mit zunehmender Feldstärke H mehr und mehr in Feldrichtung orientieren, nimmt die Intensität I_{\parallel}/I_x (schwarze Linie) für polarisiertes Licht parallel zum angelegten Magnetfeld aufgrund der höheren Polarisierbarkeit entlang der langen Stabachse ab, wohingegen die Intensität I_{\perp}/I_x (rote Linie) für polarisiertes Licht senkrecht zum angelegten Magnetfeld zunimmt. In Kapitel 3.5.1 wird näher beschrieben, wie die experimentellen Daten einer SFOT-Messung mit Gleichung 2.19 angepasst und die hier vorgegebenen Größen der Anzahl an Nanostäbe pro Einheitsvolumen N und das magnetische Moment m einer Nanostabprobe bestimmt werden können.

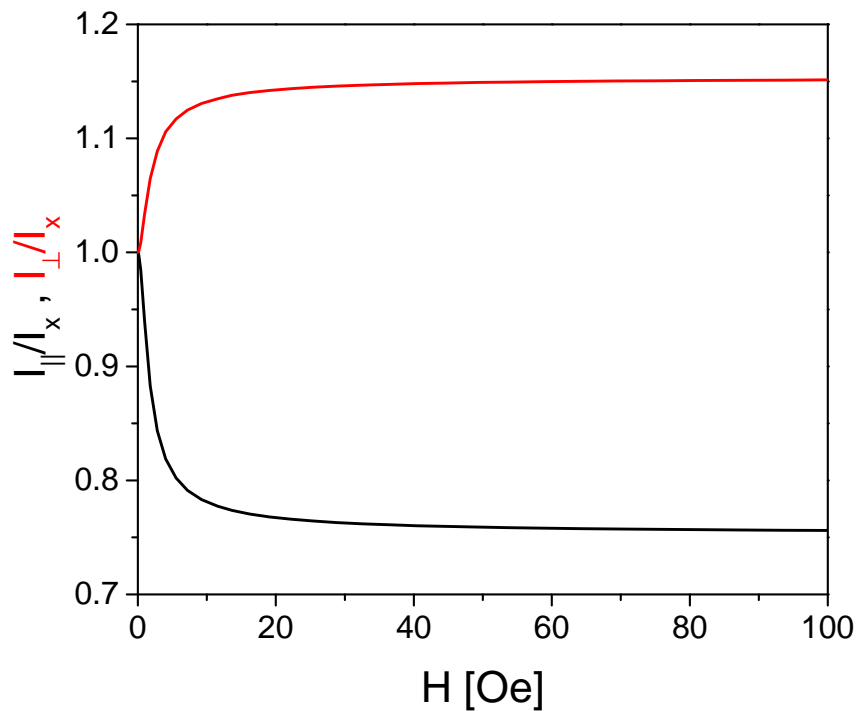


Abbildung 2.5: Darstellung der mit Gleichung 2.19 berechneten Verläufe der normierten transmittierten Intensität I_{\parallel}/I_x (schwarze Linie) und I_{\perp}/I_x (rote Linie). Der Berechnung liegen die von Krämer ermittelten Extinktionsquerschnitte für eine Nanostabprobe mit Aspektverhältnis von $n = L/D = 10$, das magnetische Moment $m = 9 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$, die Anzahl $N = 3.5 \cdot 10^{15}$ Nanostäbe pro Einheitsvolumen und der optischer Weg von $h = 0.01 \text{ m}$ zugrunde.

2.3 Struktur eines Polymers

Die nachfolgende Beschreibung der Struktur eines Polymers orientieren sich an zwei Standardwerken von Teraoka [133] sowie Rubinstein und Colby [118].

Ein Polymermolekül, das aus n gleichen Wiederholeinheiten (Monomer) aufgebaut ist, wird als Homopolymer bezeichnet. Liegen hingegen unterschiedliche Monomere als Grundbausteine des Polymers vor, so handelt es sich um ein Copolymer. Neben der Anordnung der Wiederholeinheit unterscheiden sich Polymere in ihrer Architektur. Sie können entweder eine lineare, verzweigte oder vernetzte Struktur aufweisen, Abbildung 2.6. Im Rahmen dieser Arbeit werden wasserbasierte Lösungen des Polymers Polyethylenoxid (PEO) untersucht. Bei PEO handelt es sich um ein lineares Homopolymer, das aus einer Anzahl n an Monomeren, Ethylenoxid ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), aufgebaut ist, Abbildung 2.6 (a). Betrachtet man ein aus n Monomeren der Länge l aufgebautes lineares Polymermolekül, das auf maximale Länge gezogen wurde, so definiert der Abstand zwischen den beiden Enden des Polymers, die sogenannte Konturlänge $l_{cont} = nl$. Das Auftreten eines auf maximale Länge elongierten Polymermoleküls ist aufgrund entropischer Kräfte jedoch äußerst unwahrscheinlich. In der Regel nehmen Polymere in Lösungen daher eine eher knäuelähnliche Struktur an. Im folgenden Kapitel werden einfache Modelle zur Beschreibung der Konformation einer linearen Polymerkette vorgestellt und wichtige Größen zur Charakterisierung eingeführt.

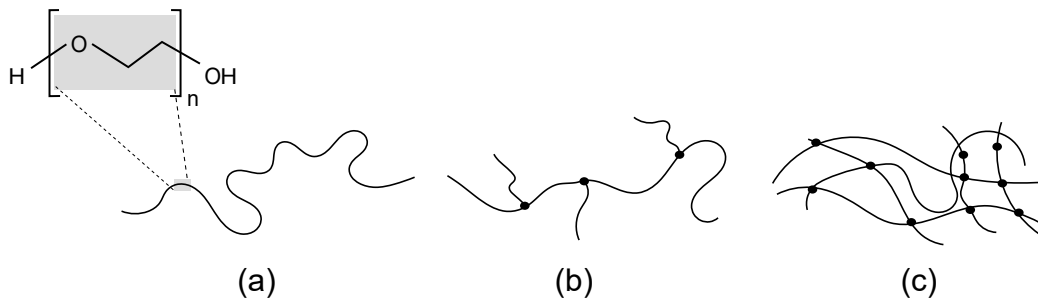


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines (a) linearen Polyethylenoxid (PEO) Homopolymers, bestehend aus n Ethylenoxid (EO) Monomereinheiten ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); (b) verzweigten und (c) vernetzten Homopolymers.

2.3.1 Ideale Polymerkette

Die einfachste Beschreibung der Konformation eines knäuelähnlichen Polymers liefert das Modell einer frei beweglichen Kette (*freely jointed chain*). Unter der Annahme, dass Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Monomeren der Polymerkette vernachlässigbar sind, sowie die einzelnen Kettensegmenten unkorreliert frei und ungehindert rotieren können, kann die fraktale Struktur durch das mathematische *random walk*-Modell beschrieben werden. Abbildung 2.7 zeigt exemplarisch einen 2-dimensionalen *random walk*, welcher ausgehend vom Startpunkt \mathbf{r}_0 in n Schritte der Länge l verläuft. Erfolgt ein jeder Schritt $\Delta\mathbf{r}_i$ dabei unkorreliert von seinem nachfolgenden Schritt $\Delta\mathbf{r}_j$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit, so können die

statistischen Bedingungen

$$\langle \Delta \mathbf{r}_i \rangle = 0, \quad \langle \Delta \mathbf{r}_i \cdot \Delta \mathbf{r}_j \rangle = l^2 \delta_{ij} \quad (2.20)$$

für die mittlere zu erwartende Verschiebung $\langle \Delta \mathbf{r}_i \rangle$ und für die mittlere quadratische Verschiebung $\langle \Delta \mathbf{r}_i \cdot \Delta \mathbf{r}_j \rangle$ verwendet werden, um den Mittelwert des *end-to-end*-Vektors $\langle \mathbf{R} \rangle$ und das mittlere Quadrat $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ zu bestimmen [133]:

$$\langle \mathbf{R} \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \mathbf{R}^2 \rangle = nl^2 \quad (2.21)$$

Gegenüber dem Mittelwert des *end-to-end*-Vektors $\langle \mathbf{R} \rangle$ ist das mittlere Quadrat $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ eine von Null verschiedene Größe, die zur Beschreibung der Konformation eines Polymeres herangezogen werden kann.

Da die Anordnung der Monomere einer Polymerkette jedoch, z.B. wegen vorgegebenem Bindungswinkel korreliert erfolgt, ist bei langen Polymerketten das mittlere Quadrat des *end-to-end*-Abstandes

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = C_\infty nl^2, \quad (2.22)$$

um den Faktor $C_\infty > 1$ erhöht. Der Faktor C_∞ ist charakteristisch für die lokale Steifigkeit einer Polymerkette und ergibt sich aus dem sogenannten Flory-Verhältnis C_n für $n \rightarrow \infty$ [118]. Eine Polymerkette entsprechender Steifigkeit kann allgemein, wie in Abbildung 2.7 exemplarisch gezeigt, durch eine äquivalente Polymerkette mit gleichem mittleren Quadrat

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb^2 = C_\infty nl^2 \quad (2.23)$$

und gleichem maximalen *end-to-end*-Abstand $R_{max} = Nb$ beschrieben werden.

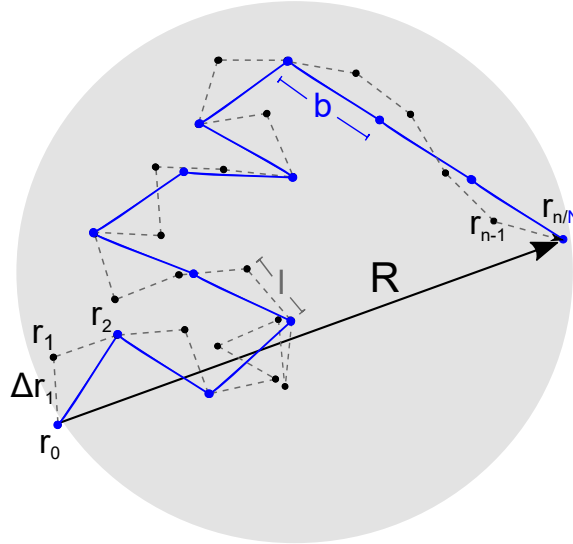


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines 2-dimensionalen *random walk* (gestrichelte Linie) der Schrittweite l und Anzahl n zur Beschreibung der Konformation einer frei beweglichen idealen Polymerkette, sowie kongruente Beschreibung der Konformation (blaue Linien) durch eine äquivalente Polymerkette der Anzahl N an Kuhn-Monomere und der Kuhn-Länge b .

Ein wesentlicher Aspekt ist, dass die durch Kuhn eingeführte, äquivalente Beschreibung eines

Polymers mit Hilfe der charakteristischen Größen der Kuhn-Anzahl an Monomeren N , Kuhn-Länge je Kettensegment b und molare Masse eines Kuhn-Monomers M_0 , welche proportional zur molaren Masse

$$M_w = N \cdot M_0 \quad (2.24)$$

des Polymers ist, auch auf reale Polymere (Kap. 2.3.2) übertragen werden kann.

Neben dem mittleren quadratischen *end-to-end*-Abstand $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ eignet sich das mittlere Quadrat des Streumassenradius, bzw. der Gyrationradius $\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle$ als weitere Größe zur Beschreibung der Konformation. Das mittlere Quadrat des Gyrationradius definiert sich über den mittleren quadratischen Abstand aller Monomere zum Massenmittelpunkt des Polymers. Im Fall eines idealen Polymers entspricht $\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle$ einem Sechstel des mittleren quadratischen *end-to-end*-Abstand [118]:

$$\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle = \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}{6} = \frac{Nb^2}{6} \quad (2.25)$$

Aus der Wurzel von $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ und $\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle$ ergeben sich die beiden charakteristischen Größen des *end-to-end*-Abstandes R_0 und des Gyrationradius $R_{g,0}$ zu:

$$R_0 = \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle} = bN^{0.5}, \quad (2.26)$$

$$R_{g,0} = \sqrt{\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle} = \frac{bN^{0.5}}{\sqrt{6}}. \quad (2.27)$$

Mittels Neutronenstreuexperimenten konnte nachgewiesen werden, dass unterschiedliche Polymere in Schmelzen [84, 49], darunter auch PEO [91], der idealen *random walk*-Statistik folgen und somit ideale Kettenkonformation vorliegt [64]. In Polymerlösungen wechselwirken jedoch die einzelnen Monomere untereinander und mit den Lösungsmittelmolekülen. Die ideale Kettenkonformation mit R_0 bzw. $R_{g,0}$ (Gl. 2.26 bzw. 2.27) ist ausschließlich gegeben, wenn die attraktive Wechselwirkung zwischen den Monomeren exakt durch die sterisch bedingte *hard-core*-Repulsion kompensiert wird. Überwiegt hingegen einer der beiden Beiträge, so expandiert das Polymerknäuel in seiner Ausdehnung oder schrumpft zusammen. Das entsprechende Bestreben eines realen Polymers in Lösung wird im folgenden Kapitel behandelt.

2.3.2 Reale Polymerkette

Mayer f-Funktion und excluded volume

Um die Konformation realer Polymere und ihre Abhängigkeit vom Lösungsmittel besser beschreiben zu können, werden im Folgenden die Begriffe Mayer f-Funktion und *excluded volume* eingeführt.

Betrachtet man zwei Monomere in einer Lösung, so kann die Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden Teilchen vereinfacht mit dem Lennard-Jones-(12,6)-Potential

$$U(r) = U_A(r) + U_B(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \quad (2.28)$$

wobei r der Abstand zwischen den Monomeren ist [63], beschrieben werden. Das Potential $U(r)$ setzt sich aus einem repulsiven Anteil $U_A(r)$ und einem attraktiven Anteil $U_B(r)$ zusammen. Die Konstanten A und B sind stoffspezifische Größen, die in Abbildung 2.8 (a) exemplarisch $A = 2 \cdot 10^{13} \text{ eVnm}^{12}$ und $B = -1 \cdot 10^6 \text{ eVnm}^6$ gewählt wurden. Der repulsive Anteil ergibt sich dem Pauli-Prinzip nach aus der Eigenschaft, dass Elektronen im gleichen Raum nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen und somit die Elektronenhüllen der Teilchen nicht überlappen können [13]. Der attraktive Anteil resultiert aus den Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Für kleine Abstände $r < r_{min}$ dominiert der repulsive Anteil und $U(r) \rightarrow \infty$. Aufgrund des schwächeren attraktiven Anteils strebt das Potential $U(r)$ für $r > r_{min}$ hingegen gegen Null. Das Potential weist im Abstand r_{min} ein Minimum auf und das System befindet sich im Gleichgewicht.

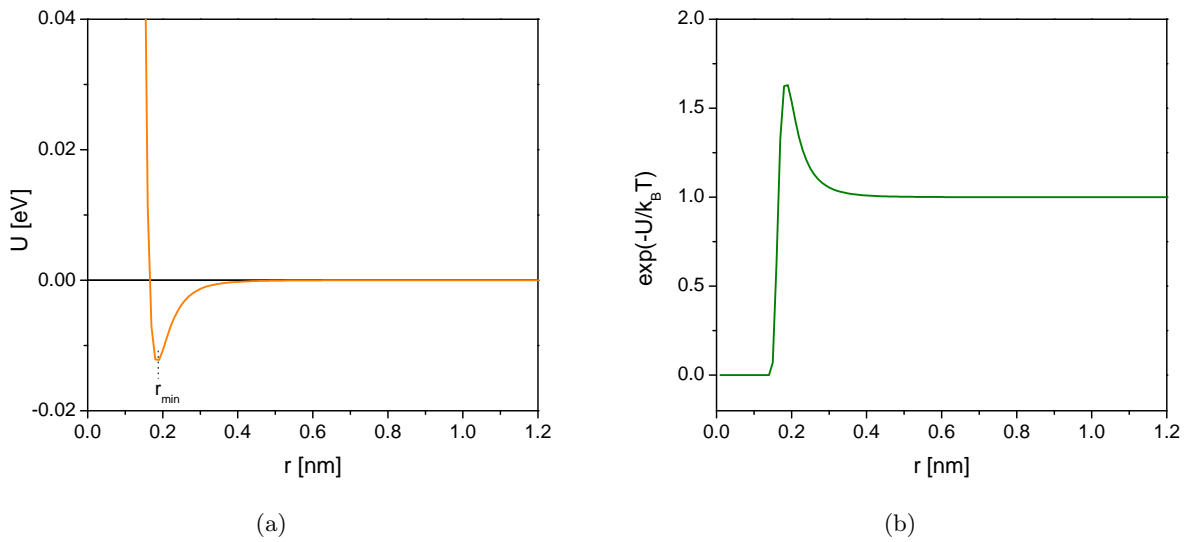


Abbildung 2.8: (a) Verlauf des nach Gleichung 2.28 berechneten Lennard-Jones-Potentials $U(r)$ mit $A = 2 \cdot 10^{13} \text{ Jm}^{12}$ und $B = -1 \cdot 10^6 \text{ Jm}^6$. Für $r < r_{min}$ überwiegt der repulsive Beitrag und die Monomere stoßen sich ab. Für $r > r_{min}$ überwiegt der attraktive Beitrag und die Monomere ziehen sich an. (b) Der für das Potential berechnete Verlauf des Boltzmann-Faktors $\exp[-U/k_B T]$ in Abhängigkeit des Teilchenabstands r für die Temperatur $T = 293 \text{ K}$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das eine Monomer im Abstand r zum anderen Monomer befindet, ist im wesentlichen über den Boltzmann-Faktor $\exp[-U(r)/k_B T]$ bestimmt. In Abbildung 2.8 (b) ist der berechnete Verlauf von $\exp[-U(r)/k_B T]$ des Potential $U(r)$ aus Abbildung (a) für die Temperatur $T = 293 \text{ K}$ dargestellt. Für sehr große Abstände kann davon ausgegangen werden, dass keine langreichweitige Wechselwirkungen vorliegen, $\exp[-U(r)/k_B T] = 1$. Für kleine Abstände hingegen ist $\exp[-U(r)/k_B T] = 0$, was im Bild der *hard-core*-Barriere, dem Nicht-Überlappen von Monomeren entspricht. Betrachtet man den Fall, dass zwischen den beiden Monomeren keine Wechselwirkung vorliegt, so ergibt sich aus der Abweichung von $\exp[-U(r)/k_B T]$ vom Mittelwert 1, die Mayer f-Funktion

$$f(r) = \exp\left[\frac{-U(r)}{k_B T}\right] - 1, \quad (2.29)$$

welche für kleine Abstände aufgrund der *hard-core*-Repulsion negativ und für größere Abstände r positiv ist, siehe Abbildung 2.9. Über das negative Integral der Mayer f-Funktion kann

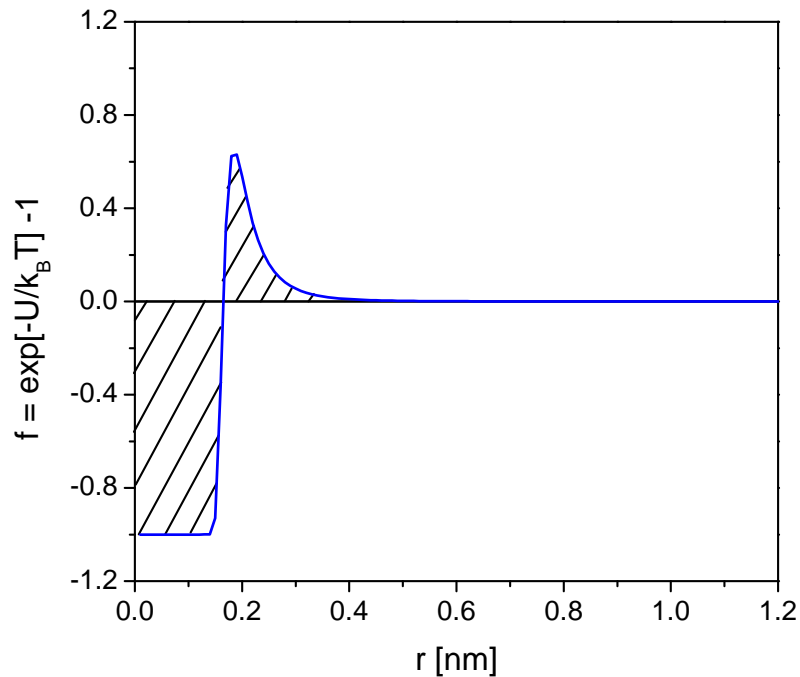


Abbildung 2.9: Verlauf der nach Gleichung 2.29 berechneten Mayer-f-Funktion (blaue Linie). Das negative Integral über die Mayer-f-Funktion (schraffierte Fläche) liefert entsprechend Gleichung 2.30 das *excluded volume* v .

abschließend das *excluded volume*

$$v = - \int f(r) d^3 r = \int \left(1 - \exp \left[\frac{-U(r)}{k_B T} \right] \right) d^3 r, \quad (2.30)$$

bestimmt werden. Das *excluded volume* liefert einen Wert für die Nettowechselwirkung zwischen den Monomeren in Lösung. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsbeiträge beschreibt $v < 0$ also eine Nettoanziehung zwischen den Monomeren, wohingegen $v > 0$ einer Nettoabstoßung zwischen den Monomere entspricht. Die mit Hilfe des *excluded volume* v vollzogene Klassifizierung der Lösungsmittelqualität einer Polymerlösung wird im Folgenden vorgestellt:

- **Athermisches Lösungsmittel**

Sind Monomere chemisch dem Lösungsmittel so ähnlich, dass sich die Wechselwirkungen zwischen den Monomeren und die Wechselwirkungen der Monomere mit den Lösungsmittelmolekülen exakt kompensieren, so verschwindet der attraktive Anteil und $U(r)$ ist ausschließlich repulsiv. Es handelt sich in diesem Fall um ein athermisches Lösungsmittel. Diese Situation tritt auch dann auf, wenn $k_B T \gg U(r)$, also hohe Temperaturen vorliegen. Unter Transformation des zuvor als sphärisch betrachteten Monomeres in ein zylinderförmiges Kuhn-Monomer der Länge b und des Durchmessers d , ergibt sich für das athermische Lösungsmittel ein *excluded volume* von $v \approx b^2 d$ [118].

- **Gute Lösungsmittel**

Gute Lösungsmittel zeichnen sich dadurch aus, dass die attraktive Monomer-Monomer-Wechselwirkung gegenüber der Monomer-Lösungsmittelmolekül-Wechselwirkung leicht erhöht ist. Da dieser Effekt mit fallender Temperatur zunimmt, reduziert sich das *excluded volume* v relativ zum athermischen Grenzfall und es gilt $0 < v < b^2d$. In guten und athermischen Lösungsmitteln ($v > 0$) kann die Kettenkonformation eines Polymers durch das Modell des *self-avoiding walk* beschrieben werden.

- **Theta Lösungsmittel**

Die attraktive Wechselwirkung zwischen den Monomere wird in Theta Lösungsmitteln exakt durch die sterisch bedingte *hard-core*-Repulsion kompensiert. Dieser Zustand wird bei einer spezifischen Temperatur, der sogenannten Theta-Temperatur T_θ erreicht. Das *excluded volume* besitzt den Wert $v = 0$. Im speziellen Fall eines Theta Lösungsmittels kann die Polymerkonformation durch das ideale *random walk*-Modell beschrieben werden (Kap. 2.3.1).

- **Schlechte Lösungsmittel**

Schlechte Lösungsmittel gehen mit einer Temperatur $T < T_\theta$ einher. In diesem Fall überwiegt der attraktive dem repulsiven Wechselwirkungsbeitrag und das ausgeschlossenen Volumen liegt im Bereich $-b^2d < v < 0$. Die Ketten sind gegenüber der *random walk* Konformation kontrahiert.

- **Nicht-Lösungsmittel**

Die attraktive Wechselwirkung zwischen den Monomeren des Polymers ist in Nicht-Lösungsmitteln so stark, dass die Lösungsmittelmoleküle annähernd vollständig aus dem durch das Polymerknäuel eingeschlossene Volumen herausgedrängt sind. Dieser Zustand stellt den Grenzfall eines schlechten Lösungsmittels dar und besitzt den Wert $v \approx -b^2d$.

Flory-Theorie

Eine einfache Beschreibung der Konformation eines realen Polymers in einem **athermischen** oder **guten Lösungsmittel** liefert das von Flory im Rahmen der Molekularfeldtheorie aufgestellte Modell. Hierbei wird ein Polymermolekül angenommen, das aus der Anzahl N an Monomere aufgebaut ist, welche homogen und unkorreliert in dem Volumen R^3 verteilt vorliegen. Die Größe des *end-to-end*-Abstandes $R > R_0 = bN^{0.5}$ (Gl. 2.26) wird über den Gleichgewichtszustand der freien Energie

$$F_{ges} = F_v + F_e \quad (2.31)$$

berechnet, welche sich aus der Summe der effektiven Wechselwirkungsenergie F_v und einen entropischen Beitrag F_e zusammensetzt. Die effektive Wechselwirkungsenergie F_v aller Monomere der Polymerkette ist um den Faktor N größer als der Energieaufwand pro Monomer $k_B T v N / R^3$, es gilt:

$$F_v \approx k_B T v \frac{N^2}{R^3} \quad (2.32)$$

Der hierbei verwendete Energieaufwand pro Monomer $k_B T v N / R^3$ ergibt sich aus dem Produkt der thermischen Energie $k_B T$ und der Wahrscheinlichkeit $v N / R^3$, ein Monomer im *excluded volume* v eines anderen Monomers anzutreffen. Die entropische Größe F_e entspricht der elastischen Energie, die benötigt wird um eine ideale Kette auf den *end-to-end*-Abstand $R > b N^{0.5}$ zu vergrößern, es gilt:

$$F_e \approx k_B T \frac{R^2}{N b^2}. \quad (2.33)$$

Für die Gesamtenergie F_{ges} , die sich entsprechend Gleichung 2.31 aus den Einzelbeiträgen ergibt, gilt somit:

$$F_{ges} \approx k_B T \left(v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{N b^2} \right). \quad (2.34)$$

Nach Flory folgt der gesuchte *end-to-end*-Abstand $R = R_F$ eines realen Polymers aus dem Minimum der freien Energie zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial R} = 0 &= k_B T \left(-3v \frac{N^2}{R_F^4} + 2 \frac{R_F^2}{N b^2} \right) \\ \Rightarrow R_F &= v^{1/5} b^{1/2} N^{3/5} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Obwohl das Flory-Modell die Beiträge der Repulsion-, Wechselwirkung- und elastische Energie im realen Polymersystem ($v > 0$) überschätzt, liefert die vereinfachte Beschreibung mit dem Skalierungsexponenten $\nu = 3/5$ eine gute Näherung der Potenzabhängigkeit $R \sim N^\nu$ (vgl. Gl. 2.35) zwischen dem *end-to-end*-Abstand R und der Anzahl N an Monomeren in realen Polymerlösungen.

Theoretische Berechnungen des Flory-Exponenten ν mittels numerischer Simulation oder Renormierungsgruppentheorie unter Berücksichtigung von Segmentdichtefluktuationen der Polymerkette liefern für athermische Lösungsmittel $\nu = 0.588$ [18, 48], was zeigt, wie gut das Flory-Modell die Konformation beschreibt. Der Exponent ν realer Polymeren fällt aufgrund der Ausdehnung der Polymerkette in athermischen oder guten Lösungsmitteln ($v > 0$) also höher als der Exponenten idealer Polymere $\nu = 0.5$ in Theta-Lösungsmitteln ($v = 0$) aus. In Analogie zu Gleichung 2.26 und 2.27 lassen sich die charakteristischen Größen des *end-to-end*-Abstandes R_{ee0} und Gyrationradius R_g eines realen Polymers somit wie folgt definieren [133]:

$$R_{ee0} = \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle} = b N^\nu, \quad (2.36)$$

$$R_{g0} = \sqrt{\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle} = \frac{b N^\nu}{((2\nu + 1)(2\nu + 2))^{1/2}} \quad (2.37)$$

Der Gyrationradius kann mit der Methode der Neutronen-, Röntgenstreuung und auch mit der Methode der statischen Lichtstreuung an verdünnten Polymersystemen bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden keine eigenen Lichtstreuexperimente durchgeführt, jedoch wird im späteren Verlauf auf die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen zurückgegriffen.

Die Größe des Flory-Exponent ν ist neben der Kuhn-Länge b und der molaren Masse eines Kuhn-Monomers M_0 eine weitere zentrale Größe, die zur Modellierung grundlegender struktureller und dynamischer Eigenschaften eines Polymersystems herangezogen wird. Im

nachfolgenden Kapitel werden die charakteristische Eigenschaften und Größen, sowie die Dynamik von Polymeren in Lösung vorgestellt und desweiteren die Theorie zur Bestimmung des Flory-Exponenten mittels Viskositätsmessungen an verdünnten Polymerlösungen erläutert.

2.4 Dynamische Eigenschaften von Polymerlösungen

Polymerschmelzen und Polymerlösungen zeigen ein reichhaltiges Spektrum viskoelastischer Eigenschaften, das auf die hydrodynamischen Wechselwirkungen der Makromoleküle mit dem Lösungsmittel, intramolekularen Relaxationen auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen sowie intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Um die für diese Arbeit essenziellen Elemente eines physikalischen Modells von Polymerlösungen darzustellen, wird der charakteristische Verlauf der Nullscherratenviskosität in Abhängigkeit der Polymerkonzentration betrachtet, welcher rein empirisch mit Hilfe einer gestreckten Exponentialfunktion (*stretched exponential*) beschrieben werden kann [60, 105].

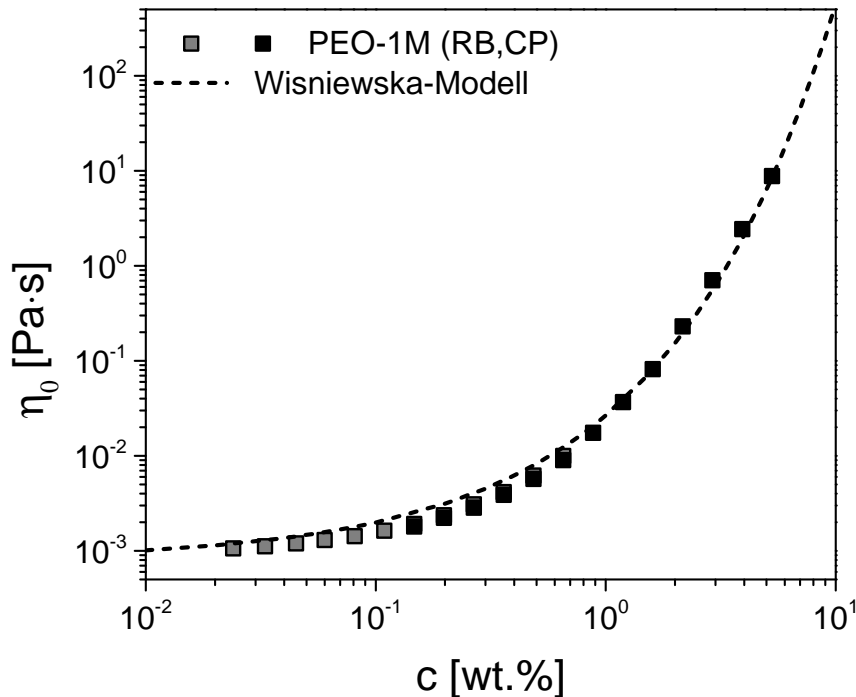


Abbildung 2.10: Nullscherratenviskosität η_0 von PEO-1M-Lösungen in Abhängigkeit der Massenkonzentration c . Die Viskositäten wurden für Lösungen mit $\eta < 0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ mit dem Kugelrollviskosimeter - RB (graue Symbole) und für Lösungen mit $\eta > 0.002 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ mit dem Scherrheometer mit Kegel-Platten Geometrie - CP (schwarze Symbole) ermittelt (Kap. 3.3). Die gestrichelte Linie ist der mit vorgegebenen Modellparametern nach dem Wisniewska-Modell berechnete Viskositätsverlauf. Weitere Details zum Modell finden sich im Anhang C.1 dieser Arbeit.

In Abbildung 2.10 ist exemplarisch die Nullscherratenviskosität η_0 in Abhängigkeit der Massenkonzentration c von PEO-1M-Lösungen dargestellt. Die Viskositäten wurden für Lösungen mit $\eta < 0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ mit dem Kugelrollviskosimeter (graue Symbole) und für Lösungen mit $\eta > 0.002 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ mit dem Scherrheometer (schwarze Symbole) ermittelt, Kapitel 3.3. Ebenso ist der unter Vorgabe von polymerspezifischen Parametern mit dem Wisniewska-Modell [146] berechnete Verlauf der Nullscherratenviskosität (gestrichelte Linie) dargestellt. Weitere Details zum verwendeten Modell, dem Gültigkeitsbereich und den vorgegebenen Modellparametern, finden sich im Anhang C.1 dieser Arbeit. Es ist offensichtlich, dass bis auf einen kleinen Offset bei niedrigen Konzentrationen, der starke Anstieg der Viskosität der

PEO-Lösungen mit dem Wisniewska-Modell annähernd beschrieben werden kann. Das Modell beinhaltet dennoch keine Informationen über die physikalische Ursache des Anstieges und des Krümmungsverhaltens. Die theoretische Beschreibung der Eigenschaften von Polymerlösungen werden im Folgenden, basierend auf dem Lehrwerk von Rubinstein und Colby, vorgestellt [118]. Bei dieser theoretischen Beschreibung steht der Zusammenhang zwischen statischen und dynamischen Größen der Polymerlösung und experimentellen Variablen, wie z.B. Konzentration und Molmasse der Makromoleküle, der in der Regel durch Potenzgesetze beschrieben wird, im Vordergrund. Quantitative Modelle existieren in Einzelfällen, in der von Rubinstein und Colby vorgestellten Beschreibung werden jedoch konstante Vorfaktoren ignoriert.

2.4.1 Verdünnte Lösungen

In verdünnten Lösungen wechselwirken die Polymermoleküle in erster Linie mit den Lösungsmittelmolekülen. Die Polymermoleküle nehmen in diesem Fall eine reale Kettenstruktur (Kap. 2.3.2) an, welche durch den *self-avoiding random walk* beschrieben wird. In diesem Fall sind der *end-to-end*-Abstand R_{ee0} und Gyrationradius R_{g0} konzentrationsunabhängige Größen, die mit Gleichung 2.36 und 2.37 berechnet werden können. Der Gyrationradius kann in diesem System experimentell mittels statischer Lichtstreuexperimente untersucht werden. Für PEO-Moleküle wurde dabei in Abhängigkeit von der molaren Masse M_w , der Zusammenhang $R_{g0} \approx 0.2M_w^{0.58} \text{ \AA}$ bestimmt [31, 68]. Die Dynamik von Polymeren in verdünnten Lösungen kann mit dem Zimm-Modell [150] beschrieben werden.

2.4.1.1 Zimm-Modell

Das Zimm-Modell betrachtet ein Polymer als Kette, die aus N kugelförmigen Partikeln und $(N - 1)$ Federelementen der mittleren Länge b aufgebaut ist. Es wird davon ausgegangen, dass sich die in dem aufgespannten Volumen der Polymerkette $V_a \approx R_{ee0}^3$ befindlichen Lösungsmittelmoleküle gemeinsam mit der Polymerkette durch die Lösung bewegen. Es handelt sich dabei um eine kooperative Translationsbewegung, bei der die Bewegungen der Monomere durch hydrodynamische Wechselwirkungen gekoppelt sind, Abbildung 2.11.

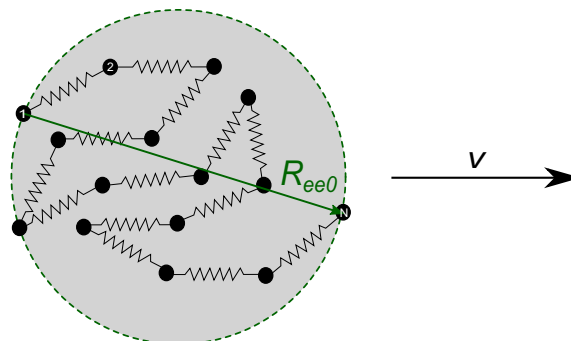


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer Zimm-Polymerkette die aus N kugelförmigen Partikeln und $(N - 1)$ Federelementen aufgebaut ist. Die Polymerkette vollzieht eine kooperative Translationsbewegung der Geschwindigkeit v , bei der die Bewegungen der Monomere durch hydrodynamische Wechselwirkungen gekoppelt sind.

Die Stressrelaxation der Polymerkette wird durch die Zimm-Zeitkonstante τ_Z bestimmt. Diese charakterisiert die Zeit, die das Polymermolekül benötigt, um über eine Distanz zu diffundieren, die der eigenen Größe $R_{ee0} \approx bN^\nu$ entspricht. Die Zimm-Diffusionskonstante kann unter Verwendung der Einstein-Relation [38]

$$D = \frac{k_B T}{\zeta}, \quad (2.38)$$

mit den Stokes Translationsreibungskoeffizienten eines sphärischen Partikels [129]

$$\zeta_Z \approx \eta_s R_{ee0}, \quad (2.39)$$

berechnet werden, es gilt:

$$D_Z = \frac{k_B T}{\zeta_Z} \approx \frac{k_B T}{\eta_s R_{ee0}} \approx \frac{k_B T}{\eta_s b N^\nu}. \quad (2.40)$$

Damit erhält man für die Zimm-Zeitkonstante

$$\tau_Z \approx \frac{R_{ee0}^2}{D_Z} \approx \frac{\eta_s R_{ee0}^3}{k_B T} \approx \frac{\eta_s b^3}{k_B T} N^{3\nu} \approx \tau_0 N^{3\nu}. \quad (2.41)$$

Die hierbei eingeführte Größe $\tau_0 \approx \eta_s b^3 / k_B T$ entspricht der sogenannten Relaxationszeit eines Kuhn-Monomers. Sie ist charakteristisch für die Zeit, die ein isoliertes sphärisches Kuhn-Monomer in Lösung der Viskosität η_s mit Reibungskoeffizienten $\zeta_0 \approx \eta_s b$ benötigt, um über die Distanz seiner Größe b zu diffundieren.

Der Beitrag des Polymers zur Nullscherratenviskosität kann über das Produkt aus Relaxationszeit τ_Z und Spannungsrelaxationsmodul bei dieser Zeit abgeschätzt werden. Nach dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip ist die bei einer einfachen Schermessung bestimmte Viskosität einer linear-viskoelastischen Flüssigkeit durch das Integral des Spannungsrelaxationsmoduls gegeben

$$\eta = \int_0^\infty G(\tau) dt. \quad (2.42)$$

Die Zimm-Zeitkonstante τ_Z ist die längste Relaxationszeit und die Spannungsrelaxation für $t > \tau_Z$ erfolgt in guter Näherung exponentiell, $G(t) = G_Z \exp(-t/\tau_Z)$. Daraus folgt für $t > \tau_Z$ die Nullscherratenviskosität

$$\eta_0 = G_Z \cdot \tau_Z. \quad (2.43)$$

Der Wert von G_Z entspricht etwa der thermischen Energie pro Polymerkette

$$G_Z \approx k_B T \cdot \frac{\phi}{N b^3}, \quad (2.44)$$

wobei ϕ die Volumenkonzentration der Polymere in der Lösung ist. Ausgehend von Gleichung 2.43 kann mit Gleichung 2.41 und 2.44, der Beitrag des Polymers zur Nullscherratenviskosität wie folgt abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} \eta_0 - \eta_s &\approx G_Z \tau_Z \approx \eta_s \phi N^{3\nu-1} \\ &\Rightarrow \eta_{sp} \approx \phi N^{3\nu-1} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Betrachtet man den auf die Lösungsmittelviskosität normierten Beitrag des Polymers zur Viskosität, bzw. die spezifische Viskosität $\eta_{sp} = (\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$ in Abhängigkeit der Volumenkonzentration ϕ bzw. Massenkonzentration $c = \rho\phi$, wobei ρ die Dichte des Polymers ist, so gilt [39]:

$$\eta_{sp} \sim \phi^1 \quad (2.46)$$

Anstelle der Viskosität ist in Abbildung 2.12 die spezifische Viskosität η_{sp} gegen die Konzentration aufgetragen. Es ist offensichtlich, dass der Verlauf der spezifischen Viskosität über einen gewissen Konzentrationsbereich recht gut durch die theoretische Steigung von eins (Gl.2.46) approximiert wird.

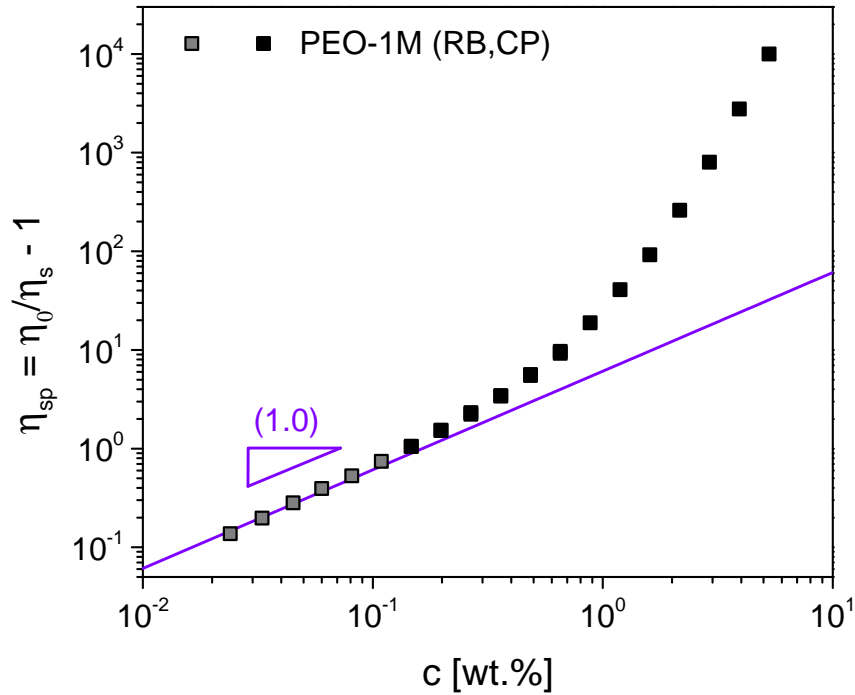


Abbildung 2.12: Log-Log-Darstellung der spezifischen Viskosität η_{sp} in Abhängigkeit der Massenkonzentration c . Für verdünnte Lösungen ergibt sich im Rahmen des Zimm-Modells das Potenzverhalten $\eta_{sp} \sim \phi^1$ (Gl.2.46). Der theoretisch vorhergesagte lineare Verlauf ist ausgehend von dem ersten gemessenen Viskositätswert extrapoliert (violette Linie).

Im Grenzfall sehr kleiner Konzentrationen kann aus $\eta_{sp} \approx \phi N^{3\nu-1}$, unter Verwendung der Beziehung $\phi = cb^3 N_{Av}/M_0$, wobei N_{Av} die Avogadrokonstante ist, die intrinsische Viskosität

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \approx \frac{b^3 N_{Av}}{M_0} N^{3\nu-1} \sim N^{3\nu-1} \quad (2.47)$$

abgeleitet werden. Da sich die Teilchenanzahl proportional zur molaren Masse des Polymermoleküls verhält $N \sim M_w$, lässt sich aus Gleichung 2.47 der Zusammenhang

$$[\eta] \sim N^{3\nu-1} \sim M_w^{3\nu-1} \quad (2.48)$$

folgern. Die intrinsische Viskosität wird, wie im Kapitel 5.1 näher gezeigt, experimentell

durch Viskositätsmessungen an verdünnten Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und Molmassen bestimmt.

Bisher wurde die Nullscherratenviskosität betrachtet, die das viskose Verhalten einer verdünnten Polymerlösung auf langen Zeitskalen $t > \tau_Z$ beschreibt. Auf kurzen Zeitskalen erfolgt die Spannungsrelaxation nicht exponentiell, sondern wird durch ein Spektrum von Relaxationsmoden bestimmt, welche die Relaxation von Teilsegmenten der Polymerkette charakterisieren. Auf Details der Beschreibung wird an dieser Stelle verzichtet und auf das Kapitel 8 im Lehrwerk von Rubinstein und Colby [118] verwiesen. Mit Hilfe des daraus hergeleiteten Relaxationsmoduls

$$G(t) \approx \frac{k_b T}{b^3} \phi \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{-1/3\nu} \exp \left(\frac{-t}{\tau_Z} \right) \quad (2.49)$$

kann der dynamische Modul einer verdünnten Polymerlösung berechnet werden.

Dynamischer Modul

Betrachtet man experimentell eine verdünnte Polymerlösung unter Anlegen einer periodischen Deformation

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (2.50)$$

wobei γ_0 die Deformationsamplitude und ω die angelegte Frequenz ist, so ergibt sich die zeitliche Antwort des Systems zu

$$\tau(t) = |G^*(\omega)| \gamma_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (2.51)$$

Die Größe δ ist hierbei die resultierende Phasenverschiebung und $|G^*(\omega)| = \sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2}$ der Betrag des komplexen Moduls. Im Rahmen des Zimm-Modells erhält man aus dieser Analyse [118]

$$G'(\omega) \approx \frac{\phi k_B T}{b^3 N} \frac{\sin[1 - 1/(3\nu)] \arctan(\omega \tau_Z)}{[1 + (\omega \tau_Z)^2]^{(1-1/3\nu)/2}}, \quad (2.52)$$

$$G''(\omega) \approx \frac{\phi k_B T}{b^3 N} \frac{\cos[1 - 1/(3\nu)] \arctan(\omega \tau_Z)}{[1 + (\omega \tau_Z)^2]^{(1-1/3\nu)/2}}. \quad (2.53)$$

Der mit Gleichung 2.52 und 2.53 berechneten Verlauf des Speichermodul G' und Verlustmodul G'' ist exemplarisch in Abbildung 2.13 dargestellt. Im Bereich niedriger Frequenzen $\omega < 1/\tau_Z$ überwiegt der viskose den elastischen Anteil. Der Verlustmodul G'' wächst direkt proportional mit der Frequenz, wohingegen der Speichermodul G' mit einer Potenz von zwei ansteigt. Im Bereich $1/\tau_Z \ll \omega \ll 1/\tau_0$ dominieren die hydrodynamischen und Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungen und die Moduln skalieren in der Form $G'(\omega) \cong G''(\omega) \sim \omega^{1/(3\nu)}$. Im hier dargestellten Fall eines athermischen Lösungsmittel mit $\nu = 0.588$ ist der charakteristische Exponenten gleich 0.57.

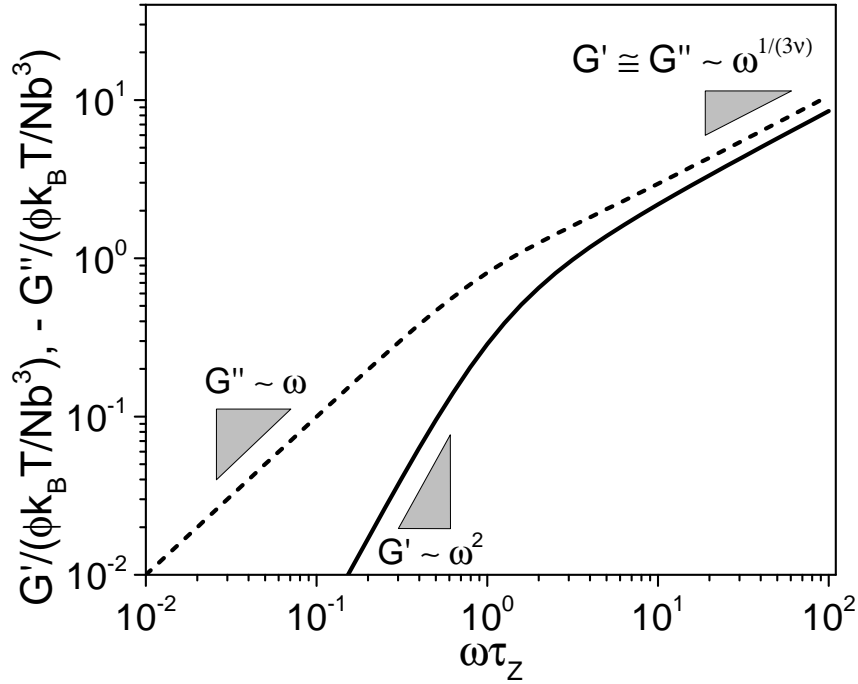


Abbildung 2.13: Der nach dem Zimm-Modell berechnete Verlauf des frequenzabhängigen Speicher- G' (Gl. 2.52) und Verlustmoduls G'' (Gl. 2.53) einer periodischen Deformation (Gl. 2.50) eines athermischen Lösungsmittel ($\nu = 0.588$). Im Bereich hoher Frequenzen skalieren die beiden Moduln mit $G'(\omega) \cong G''(\omega) \sim \omega^{1/(3\nu)} = \omega^{0.57}$.

Betrachten wir abschließend erneut den in Abbildung 2.14 dargestellten Verlauf der spezifischen Viskosität in Abhängigkeit der Konzentration. Es ist offensichtlich, dass die gemessenen Viskositäten ab einer bestimmten Konzentration (schraffierte Fläche im grauen Bereich), von dem theoretisch vorhergesagten Verlauf mit $\eta_{sp} \sim \phi^1$ (Gl. 2.46) abweicht. Die besagte Konzentration wird als Massen- c^* bzw. Volumen-Überlappungskonzentration ϕ^* (*overlap concentration*) bezeichnet und kann über die intrinsischen Viskosität abgeschätzt werden, es gilt $c^* \approx 1/[\eta]$ [133]. Strukturell betrachtet stellt die Konzentration c^* bzw. ϕ^* den Übergang dar, bei dem die Polymere anfangen, sich zu durchdringen, und annähernd den gesamten Raum des Lösungsmittel einnehmen, es gilt dann [118]:

$$\phi^* \approx N^{1-3\nu} \quad (2.54)$$

Ebenfalls liefert ϕ^* eine Orientierung für das Verlassen des Regimes verdünnter Polymerlösungen.

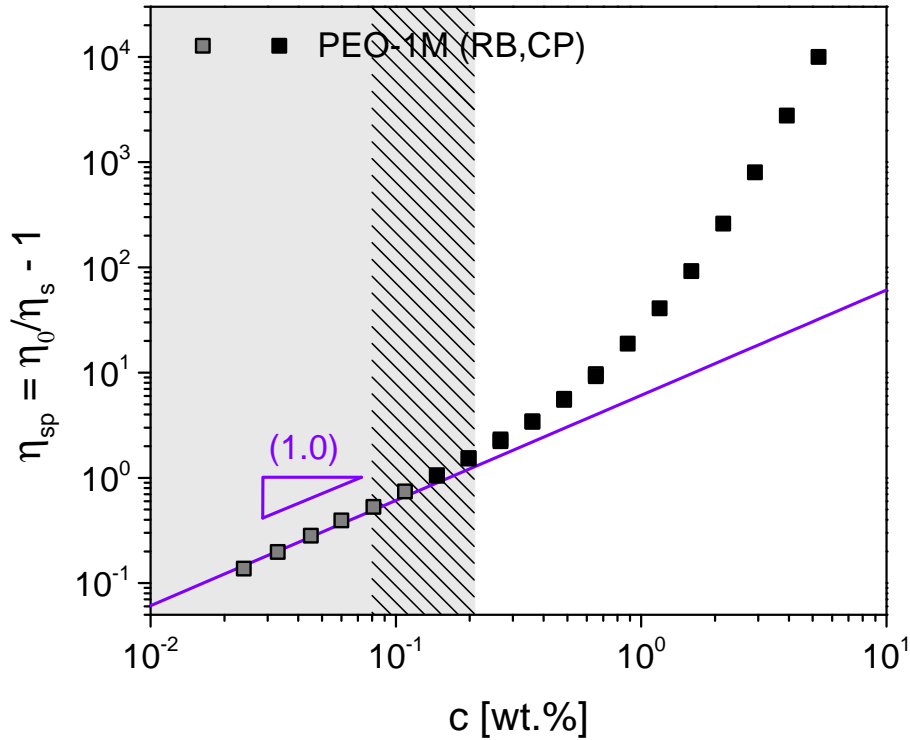


Abbildung 2.14: Log-Log-Darstellung der spezifischen Viskosität η_{sp} in Abhängigkeit der Massenkonzentration c . Für verdünnte Lösungen ergibt sich im Rahmen des Zimm-Modells das Potenzverhalten $\eta_{sp} \sim \phi^1$ (Gl.2.46). Ab einer bestimmten Konzentration weicht der gemessenen Viskositätsverlauf der PEO-1M-Lösung von dem theoretischen vorhergesagten linearen Verlauf ab (schraffierte Fläche im grauen Bereich).

2.4.2 Halbverdünnte unverschlaufte Lösungen

Mit Überschreiten von ϕ^* bzw. c^* und steigender Konzentration nehmen die Monomere eines Polymermoleküls ab einem bestimmten Abstand, der sogenannten Korrelationslänge (*correlation length*) ξ , den Einfluss von Monomeren anderer Polymermoleküle wahr. Die Abschirmung der intramolekularen Wechselwirkungen bedingt einen Übergang der Konformation eines realen Polymers (*self-avoiding-walk*-Modell) zu der eines idealen Polymers (*random walk*-Modell) auf Längenskalen, die größer als die Korrelationslänge sind. Der *end-to-end*-Abstand R_{ee} bzw. der Gyrationradius R_g , und die Korrelationslänge ξ sind für $\phi > \phi^*$ konzentrationsabhängige Größen, die folgendes Skalenverhalten aufweisen [118]:

$$R_{ee}(\phi) \approx R_{ee0} \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^{-\left(\frac{2\nu-1}{6\nu-2}\right)} \quad (2.55)$$

$$R_g(\phi) \approx R_{g0} \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^{-\left(\frac{2\nu-1}{6\nu-2}\right)} \quad (2.56)$$

$$\xi(\phi) \approx \xi_0 \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^{-\left(\frac{\nu}{3\nu-1}\right)} \quad (2.57)$$

Die Größen R_{ee0} und R_{g0} sind über Gleichung 2.36 und 2.37 definiert. Die Größe ξ_0 kann über den Zusammenhang des statischen Strukturfaktors einer Polymerkette in verdünnter

Lösung bestimmt werden, es gilt $\xi_0 = R_{g0}/\sqrt{3}$ [133]. Im Blob-Modell von de Gennes [47] ist die Korrelationslänge ξ eine von der Anzahl an Monomeren N bzw. der molaren Masse des Polymers M_w unabhängigen Größe, deren aufspannendes Kugelvolumen ξ^3 als sogenannter Korrelationsblob (*correlation blob*) bezeichnet wird. Die ursprünglich aus N Monomeren aufgebaute Polymerkette wird in diesem Modell durch das *random walk*-Modell einer Kette von N/g Korrelationsblobs beschrieben, wobei $g \approx \rho_m \xi^3$ die Anzahl an Monomeren je Blob und $\rho_m = (cNN_A)/M_w$ die Monomerdichte der Polymerlösung mit Massenkonzentration c ist [133]. Neben der Beschreibung des Skalenverhaltens von ξ ermöglichte die Einführung des Blob-Modells, die Dynamik von Polymeren in Lösung mit $\phi > \phi^*$ zu beschreiben [47, 118]. Für Längenskalen $r < \xi$ dominieren die hydrodynamischen Wechselwirkungen und die Dynamik kann mit dem Zimm-Modell (Kap. 2.4.1.1) beschrieben werden. Ist hingegen $r > \xi$, so sind die hydrodynamischen Wechselwirkungen und *excluded volume* Effekte abgeschirmt und das dynamische Verhalten der Polymere folgt dem Rouse-Modell kurzketziger Polymere in Schmelzen [117]. Im Folgenden wird das Rouse-Modell, basierend auf dem Lehrwerk von Rubinstein und Colby vorgestellt [118].

2.4.2.1 Rouse-Modell

Das Rouse-Modell betrachtet ein Polymer als Kette, welches aus N kugelförmigen Partikeln und $(N - 1)$ Federelementen der mittleren Länge b aufgebaut ist, Abbildung 2.15. Im Gegensatz zum Zimm-Modell werden in diesem Modell die hydrodynamischen Effekte nicht berücksichtigt. Es eignet sich daher um das dynamische Verhalten von Polymerschmelzen zu beschreiben, in denen die Korrelationslänge ungefähr der Größe eines Monomeres entspricht.

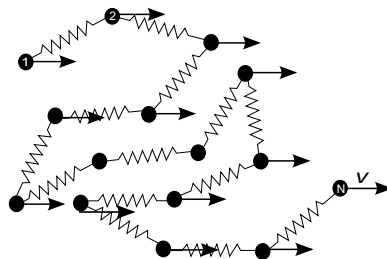


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung einer Rouse-Polymerkette die aus N kugelförmigen Partikeln und $(N - 1)$ Federelementen aufgebaut ist. Bei der translatorischen Diffusionsbewegung des Polymers mit Geschwindigkeit \mathbf{v} , durchströmen die Lösungsmittelmoleküle ungehindert das Kugelfederkonstrukt, da hydrodynamische Effekte nicht berücksichtigt werden.

Bei der translatorischen Diffusionsbewegung des Polymers mit Geschwindigkeit \mathbf{v} , durchströmen die Lösungsmittelmoleküle ungehindert das Kugel-Federkonstrukt. Unter der Annahme, dass ausschließlich die Partikel eine Reibungskraft erfahren, ergibt sich der Gesamtreibungskoeffizient der Rouse-Kette $\zeta_R = N\zeta_0$ folglich aus dem Produkt der N Monomerpunkte mit dem Reibungskoeffizienten nach Stokes [129] $\zeta_0 \approx \eta_s b$, wobei η_s die Lösungsmittelviskosität ist. Unter Verwendung der Einstein-Relation 2.38 folgt der Translationsdiffusionskoeffizient

$$D_R = \frac{k_B T}{\zeta_R} \approx \frac{k_B T}{N \eta_s b}. \quad (2.58)$$

Die charakteristische Rouse-Zeit τ_R , die das Polymer benötigt, um über die Distanz seiner Größe $R_{ee0} \approx bN^\nu$ zu diffundieren, kann wie folgt abgeschätzt werden [118]

$$\tau_R \approx \frac{R_{ee0}^2}{D_R} \approx \frac{\eta_s b^3}{k_B T} N^{1+2\nu} \approx \tau_0 N^{1+2\nu}. \quad (2.59)$$

Die Zeitkonstante τ_0 stellt im Polymersystem die kürzeste Relaxationszeit dar und ist identisch mit dem entsprechenden Ausdruck im Zimm-Modell. Vergleicht man das Skalierungsverhalten von τ_Z (Gl. 2.41) einer Kette in einer verdünnten Lösung mit τ_R (Gl. 2.59) einer Kette in einer Schmelze, so zeigt sich dass

$$3\nu < 2\nu + 1 \quad \text{für } \nu < 1 \quad (2.60)$$

gilt, was bedeutet, dass in einem halbverdünnten Polymersystem die Zimm-Zeit kürzer als die Rouse-Zeit ist.

Die Dynamik einer Polymerkette in einer halbverdünnten Lösung kann mit dem Blob-Modell beschrieben werden. Im Blob-Modell wird die ursprünglich aus N Monomeren aufgebaute Polymerkette durch eine Kette von N/g Korrelationsblobs ersetzt. Dieser ermöglicht es, die charakteristischen Zeitkonstanten einerseits mit Hilfe des Zimm-Modells und andererseits mit Hilfe des Rouse-Modells zu bestimmen. Die Relaxationszeit τ_ξ eines Korrelationsblobs ergibt sich nach dem Zimm-Modell zu [48]:

$$\tau_\xi = \frac{1}{2\sqrt{3\pi}} \frac{\eta_s}{k_B T} \xi^3 \quad (2.61)$$

Die Relaxationszeit der Gesamtkette bzw. die konzentrationsabhängige Langzeitrelaxationsmode der Polymerkette τ_{ch} ist nach dem Rouse-Modell gleich [48]:

$$\tau_{ch} = \frac{1}{3\pi} \tau_\xi \left(\frac{N}{g} \right)^2 \approx \frac{\eta_s b^3}{k_B T} N^2 \phi^{(2-3\nu)/(3\nu-1)} \quad (2.62)$$

Ähnlich wie zuvor im Zimm-Modell kann der Beitrag des Polymers zur Viskosität über das Produkt von $G_{ch} \approx \frac{k_B T \phi}{N b^3}$ und Relaxationszeit τ_{ch} abgeschätzt werden [118]:

$$\begin{aligned} \eta - \eta_s &\approx G_{ch} \tau_{ch} \approx \eta_s N \phi^{1/(3\nu-1)} \\ &\Rightarrow \eta_{sp} \approx N \phi^{1/(3\nu-1)} \end{aligned} \quad (2.63)$$

Für den Verlauf der spezifischen Viskosität halbverdünnter unverschlaufener Lösungen der Konzentration $\phi > \phi^*$ ergibt sich mit Gleichung 2.54 das Potenzverhalten

$$\eta_{sp} \sim \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^{\frac{1}{3\nu-1}}. \quad (2.64)$$

In Abbildung 2.16 ist ausgehend von der sechst niedrigsten Viskosität, der für Gleichung 2.64 ermittelte Steigungsverlauf eines athermischen Lösungsmittel mit $\nu = 0.588$ eingetragen (violette Linie). Es ist ersichtlich, dass zwischen dem Bereich halbverdünnter Lösungen $\eta_{sp} \sim \phi^{1.25}$ und dem theoretischen Verlauf des verdünnten Regimes $\eta_{sp} \sim \phi^{1.0}$ (gestrichelte schwarze Linie) nur ein geringer Steigungsunterschied besteht.

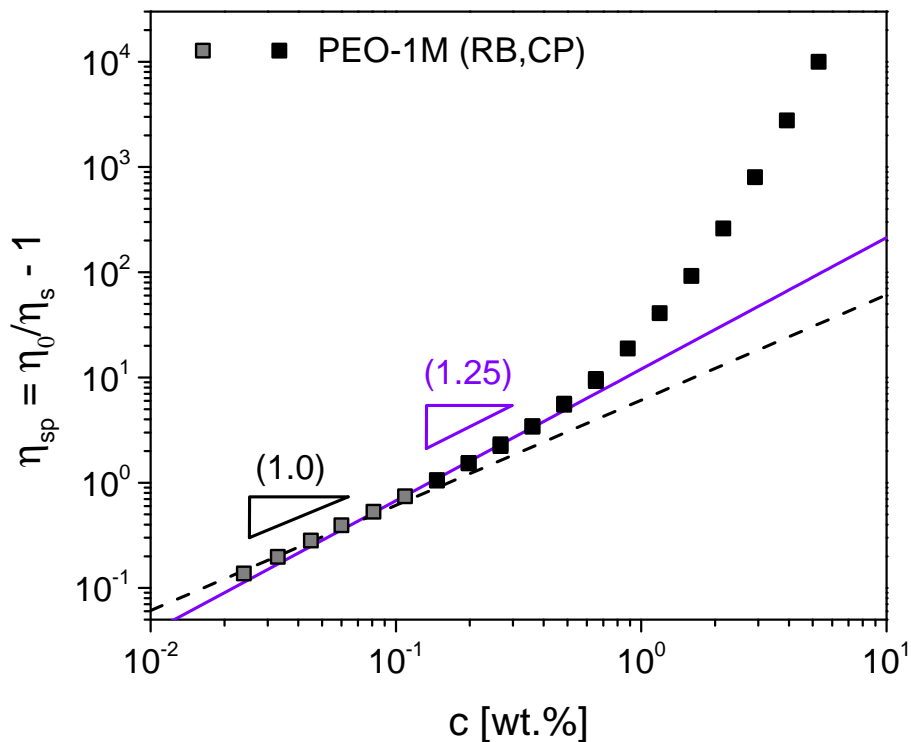


Abbildung 2.16: Log-Log-Darstellung der spezifischen Viskosität η_{sp} in Abhängigkeit der Massenkonzentration c . Im Bereich halbverdünnter unverschlaufener Lösungen liefert das Rouse-Modell ein Potenzverhalten von $\eta_{sp} \sim \phi^{1/(3\nu-1)}$ (Gl. 2.64). Der theoretisch vorhergesagte lineare Verlauf $\eta_{sp} \sim \phi^{1.25}$ eines athermischen Lösungsmittel mit $\nu = 0.588$ ist ausgehend von dem sechsten gemessenen Viskositätswert extrapoliert (violette Linie) Zwischen dem Verlauf des halbverdünnten Bereichs und des verdünnten Regimes $\eta_{sp} \sim \phi^{1.0}$ (gestrichelte schwarze Linie) besteht offensichtlich nur ein geringer Steigungsunterschied.

Dynamischer Modul

Analog zum Zimm-Modell kann das Relaxationsverhalten von Polymerschmelzen auf kurzen Zeitskalen durch ein Spektrum von Relaxationsmoden für die Bewegung von Teilssegmenten der Kette beschrieben werden. Mit dem daraus hergeleiteten Relaxationsmodul

$$G(t) \approx \frac{k_b T}{b^3} \phi \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{-1/2} \exp \left(\frac{-t}{\tau_R} \right), \quad (2.65)$$

erhält man für den Speicher- und Verlustmodul einer Polymerschmelze oder halbverdünnter Polymerlösung ($\tau_R = \tau_{ch}$) [118]:

$$G'(\omega) \approx \frac{\phi k_B T}{b^3 N} \frac{(\omega \tau_R)^2}{\sqrt{[1 + (\omega \tau_R)^2][\sqrt{1 + (\omega \tau_R)^2} + 1]}} \quad (\text{für } \omega < 1/\tau_0), \quad (2.66)$$

$$G''(\omega) \approx \frac{\phi k_B T}{b^3 N} \omega \tau_R \sqrt{\frac{\sqrt{1 + (\omega \tau_R)^2} + 1}{1 + (\omega \tau_R)^2}} \quad (\text{für } \omega < 1/\tau_0), \quad (2.67)$$

Abbildung 2.17 zeigt den mit Gleichung 2.66 und 2.67 berechneten Verlauf von G' und G'' . Im Bereich niedriger Frequenzen $\omega < 1/\tau_R$ überwiegt der viskose den elastischen Anteil. Der Verlustmodul G'' wächst in diesem Bereich wie im Zimm-Modell direkt proportional mit der Frequenz, wohingegen der Speichermodul G' mit der Potenz von zwei ansteigt. Im Bereich $1/\tau_R \ll \omega \ll 1/\tau_0$ skalieren beide Moduln mit derselben Potenz, es gilt $G'(\omega) \cong G''(\omega) \sim \omega^{1/2}$. Hier zeigt sich also ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Rouse- und Zimm-Modell.

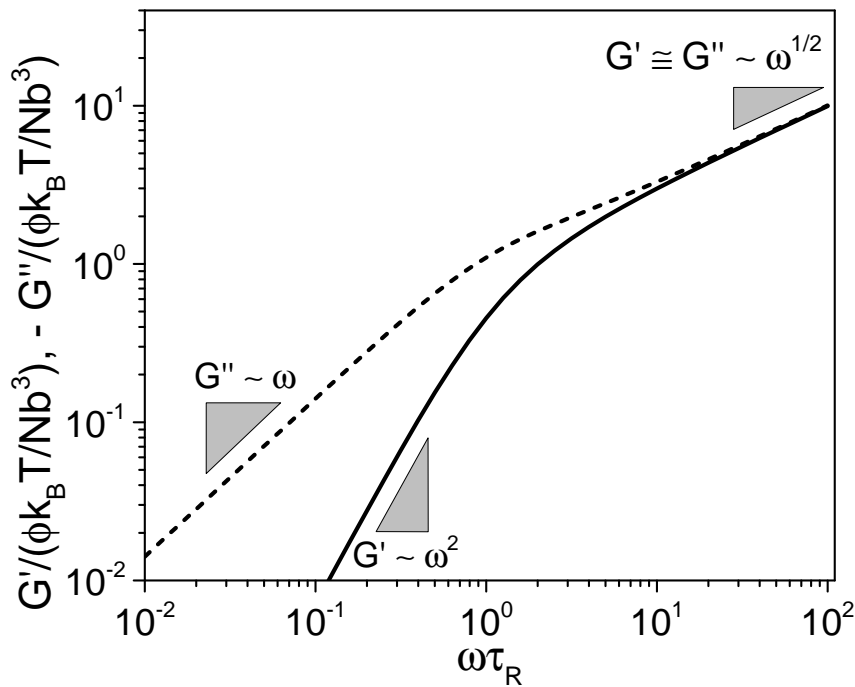


Abbildung 2.17: Der nach dem Rouse-Modell berechnete Verlauf des frequenzabhängigen Speicher- G' (Gl. 2.66) und Verlustmoduls G'' (Gl. 2.67) einer periodischen Deformation (Gl. 2.50). Im terminalen Bereich skaliert $G'(\omega) \cong G''(\omega) \sim \omega^{1/2}$.

Betrachten wir abschließend erneut den Verlauf der spezifischen Viskosität in Abhängigkeit der Konzentration (Abb. 2.18), so zeigt sich, dass wie bereits im Bereich verdünnter Polymerlösungen, offensichtlich auch im Bereich der halbverdünnten Lösungen, der gemessene Viskositätsverlauf ab einer bestimmten Konzentration (schraffierte Fläche im grauen Bereich), von dem theoretisch vorhergesagten Verlauf (Gl. 2.64 - violette Linie) abweicht. In diesem Konzentrationsbereich findet ein Übergang statt in einen Bereich, in dem die laterale Bewegung von Polymerketten durch Verschlaufungen mit anderen Ketten gehindert wird.

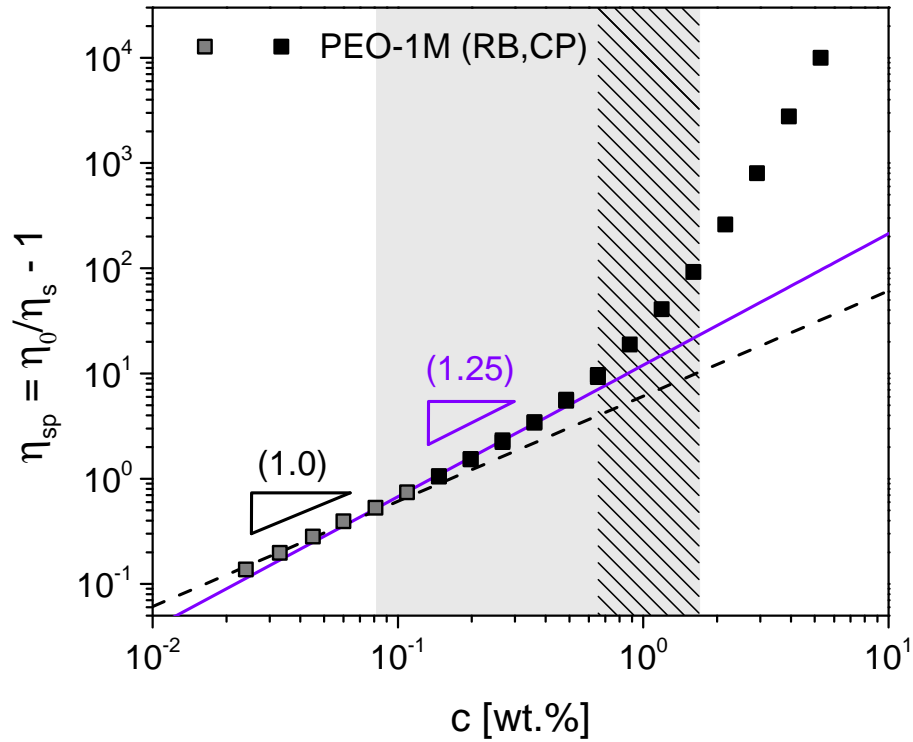


Abbildung 2.18: Log-Log-Darstellung der spezifischen Viskosität η_{sp} in Abhängigkeit der Massenkonzentration c . Die durchgezogene violette Linie kennzeichnet den für das Rouse-Modell mit Gleichung 2.64 ermittelten Steigungsverlauf $\eta_{sp} \sim \phi^{1.25}$ eines athermischen Lösungsmittel mit $\nu = 0.588$. Im Bereich halbverdünnter unverschlaufter Lösungen weicht der gemessenen Viskositätsverlauf der PEO-1M-Lösung ab einer bestimmten Konzentration von der theoretischen Steigung von 1.25 ab (schraffierte Fläche im grauen Bereich).

2.4.3 Halbverdünnte verschlaufte Lösungen

Mit Überschreiten der sogenannten Massen- $c > c_e$ bzw. Volumen-Verschlaufungskonzentration $\phi > \phi_e$ bilden Polymerketten untereinander Verschlaufungen (*entanglements*) aus [118], die diese Polymere in ihren Bewegungen einschränken. Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Dynamik von langen Polymerketten in konzentrierten Lösungen und Schmelzen stellt das mit Hilfe des Edwards-Röhrenmodells von de Gennes im Jahre 1971 eingeführte [47] und später in den Arbeiten von Doi und Edwards erweiterte [36] Reptationsmodell dar.

2.4.3.1 Röhrenmodell

Im Röhrenmodell ist die Seitwärtsbewegung von Polymerketten aufgrund umliegender Verschlaufungen eingeschränkt. Die sich dadurch ergebende räumliche Begrenzung wird durch eine effektive Röhre entlang der Kontur der Polymerkette mit charakteristischem Röhrendurchmesser (*tube diameter*) a_t beschrieben. Im Gleichgewicht entspricht der Röhrendurchmesser a_t dem mittleren Abstand zwischen den Verschlaufungen, Abbildung 2.19. Jede Polymerkette hat im Mittel Z Verschlaufungen zuteil.

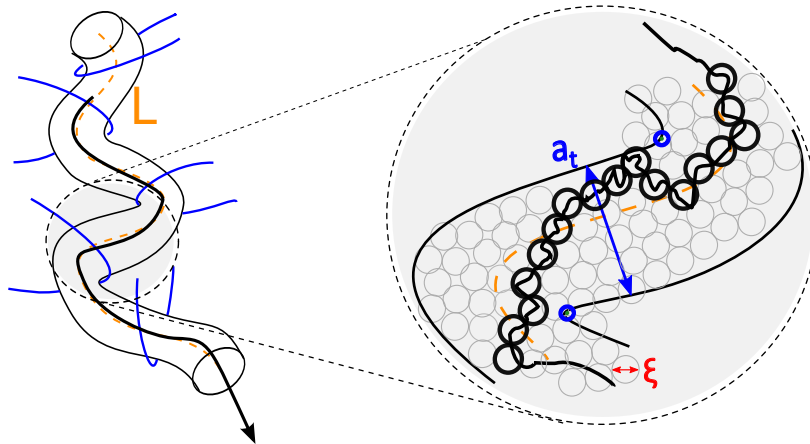


Abbildung 2.19: Aufgrund der Verschlaufungen umliegender Polymerketten (blaue Linien/Punkte) bewegt sich eine Polymerkette im Reptationsmodell nach Doi und Edwards entlang der Kettenkontur der Länge L in einer effektiven Röhre mit charakteristischem Röhrendurchmesser a_t . Die Bewegung entlang der effektiven Röhre wird im Blob-Modell von de Gennes durch das *random walk*-Modell einer Kette von Korrelationsblobs (dick umrandeten offenen Kreise) beschrieben. Die dünn umrandeten Kreise kennzeichnen die Korrelationsblobs anderer Ketten. Die in rot dargestellte Größe eines Korrelationsblobs ξ^3 wird durch die Korrelationslänge ξ beschrieben. Die charakteristische Zeit, welche die Polymerkette benötigt, um mittels Diffusion die Länge der Röhre zu überwinden, wird als Reptation- oder *disengagement*-Zeit τ_d bezeichnet.

Nach dem Reptationsmodell erfolgt die Spannungsrelaxation einer gescherten Polymerschmelze dadurch, dass die einzelnen Ketten durch eine lineare Diffusion ihre Röhre verlassen und dadurch die mechanisch belasteten Verschlaufungen lösen. Die Zeit, welche die Polymerkette hierfür benötigt, wird als *reptation*- oder *disengagement*-Zeit bezeichnet. Die *disengagement*-Zeit [36, 80]

$$\tau_d = 3Z^3\tau_e, \quad (2.68)$$

ergibt sich aus der Anzahl an Verschlaufungen pro Kette $Z = M_w/M_e$ und der *equilibration*-Zeit τ_e . Die Größe M_e kennzeichnet dabei die molare Masse des Kettensegmentes zwischen zwei benachbarten Verschlaufungspunkten, dem *entanglement strand* [34]. Die *equilibration*-Zeit entspricht der Rouse-Relaxationszeit eines *entanglement strands* (Gl.2.62) und ist $\tau_e = \tau_{ch}/Z^2$ [36, 80]. Der Beitrag des Polymers zur Viskosität kann wie zuvor durch das Produkt von $G_e(1) \approx \frac{\rho(1)RT}{M_e(1)}$ und der Relaxationszeit τ_d , wobei R die universale Gaskonstante und T die Temperatur ist und $\rho(1)$ die Dichte und $M_e(1)$ die polymerspezifischen Größen der Schmelze definieren, abgeschätzt werden, es gilt [118]:

$$\begin{aligned}\eta - \eta_s &\approx G_e(1)Z^3\tau_e \approx \eta_s M_w^3/M_e^2 \\ &\Rightarrow \eta_{sp} \approx M_w^3/M_e^2\end{aligned}\tag{2.69}$$

Für den Verlauf der spezifischen Viskosität halbverdünnter verschlaufter Polymerschmelzen der Konzentration $\phi > \phi_e$ ergibt sich das Potenzverhalten [118]

$$\eta_{sp} \sim N^3 \sim M_w^3.\tag{2.70}$$

Der dem Modell entsprechende, starke Anstieg der Viskosität mit Exponent drei, liegt nahe dem experimentell beobachteten Verhalten von $\eta \sim M_w^{3.4}$ [118]. Die Abweichungen im Exponenten werden durch das Phänomen der *contour length fluctuation* (CLF) erklärt. Aufgrund thermischer Schwankungen nimmt die mittlere Länge des primitiven Pfades L zeitweise ab, wodurch die Polymerkette gegenüber dem unkorrigierten Reptationsmodell schneller relaxiert [36]. Nach den Berechnungen von Doi ergibt sich im Fall von CLF das Potenzverhalten $\eta \sim M_w^{3.4}$ [118]. Neben CLF gibt es das Phänomen der *constraint release* (CR). Die Nachbarketten, die die Verschlaufungen bilden, unterliegen selber dem Reptationsprozess, d.h. Verschlaufungen können verschwinden bevor die Kette ihre Röhre verlassen hat. Wie im Kapitel 5.1 dargelegt wird, können durch die Erweiterung des Modells hinsichtlich CR und CLF nach Likhtmann and McLeish (L-ML-Modell) [85] gemessene dynamische Moduln von Polymerschmelzen theoretisch quantitativ gut beschrieben werden. Neben dem Röhrendurchmesser sind R_{ee} bzw. R_g und ξ weitere charakteristische Größe des Polymers, die in Schmelzen einen von der molaren Masse M_w unabhängigen konstanten Wert annehmen. In Polymerlösungen hingegen sind a_t , M_e und G_e konzentrationsabhängig [118, 36]:

$$a_t \approx a_t(1) \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^{\left(\frac{\nu}{3\nu-1} \right)}\tag{2.71}$$

$$M_e \approx M_e(1) \phi^{-1/(3\nu-1)}\tag{2.72}$$

$$G_e \approx G_e(1) \phi^{3\nu/(3\nu-1)}\tag{2.73}$$

Der Beitrag des Polymers zur Viskosität $\eta \sim G_e\tau_d$, bzw. das Potenzverhalten der spezifischen Viskosität im halbverdünnten verschlaufenen Bereich mit Konzentration $\phi > \phi_e$, ergibt sich zu [118]:

$$\eta_{sp} \sim \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^{\frac{3}{3\nu-1}}\tag{2.74}$$

In Abbildung 2.20 ist für den exemplarischen Fall des athermischen Lösungsmittel mit $\nu = 0.588$, die Steigung $\eta_{sp} \approx \phi^{3.93}$ dargestellt. Der theoretische Verlauf deckt sich, ausgehend vom letzten Datenpunkt, gut mit den gemessenen Viskositäten der PEO-1M-Lösung.

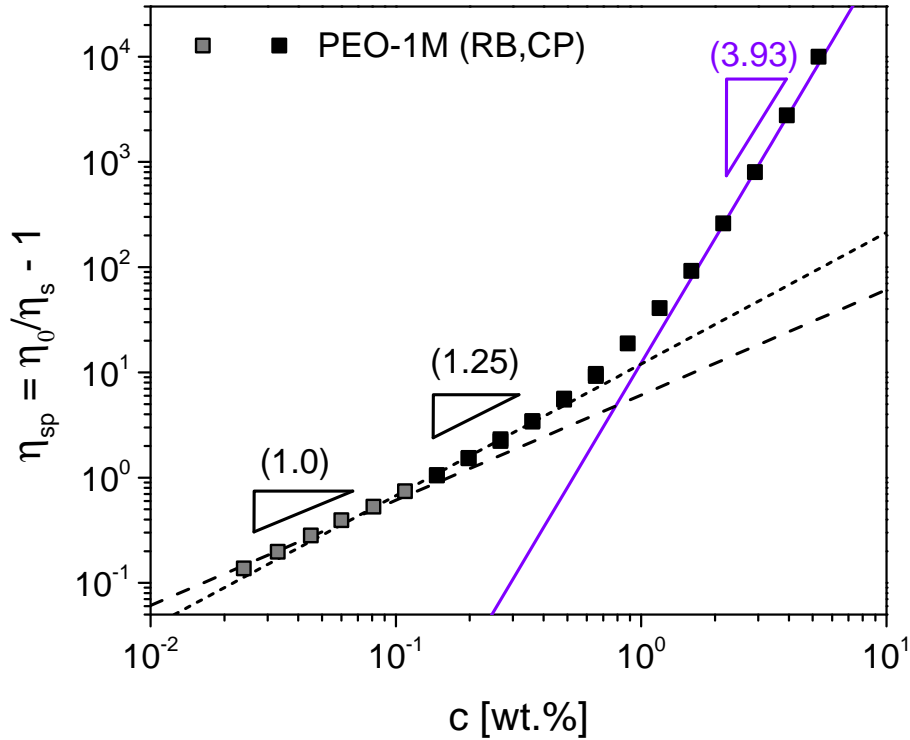


Abbildung 2.20: Log-Log-Darstellung der spezifischen Viskosität η_{sp} in Abhängigkeit der Massenkonzentration c . Im Bereich halbverdünnter verschlaufte Lösungen ist $\eta_{sp} \sim (\phi/\phi^*)^{3/(3\nu-1)}$ (Gl. 2.74). Der theoretisch vorhergesagte lineare Verlauf $\eta_{sp} \sim \phi^{3.93}$ eines athermischen Lösungsmittel mit $\nu = 0.588$ ist ausgehend von dem letzten gemessenen Viskositätswert extrapoliert (violette Linie). Es ist ersichtlich, dass zwischen dem Verlauf des halbverdünnten verschlaufte Bereichs und dem Verlauf des verdünnten (gestrichelte schwarze Linie) bzw. halbverdünnten Bereichs (fein gestrichelte schwarze Linie) ein deutlicher Steigungsunterschied vorliegt.

Dynamischer Modul

Mit der Beziehung $G_0 = 4/5G_e$ zwischen dem sogenannten Verschlaufungsmodul G_e und Plateau-Modul G_0 [85], kann aus dem von Doi und Edwards hergeleiteten Relaxationsmodul [35]

$$G(t) = G_e \sum_{\text{odd } p} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_d}\right), \quad (2.75)$$

der dynamische Modul berechnet werden. Der Relaxationsmodul entspricht einer Summe von Maxwell-Relaxationen mit abnehmender Zeitkonstante und Amplitude. Betrachtet man den größten Beitrag der Relaxationsmode $p = 1$ zu $G(t) \approx G_0 \exp(-t/\tau_d)$ [118], so können die folgenden Ausdrücke für Speicher- $G'(\omega)$ und Verlustmodul $G''(\omega)$ [118]

$$G'(\omega) \approx G_0 \frac{(\omega\tau_d)^2}{(1 + \omega\tau_d)^2}, \quad (2.76)$$

$$G''(\omega) \approx G_0 \frac{(\omega\tau_d)}{(1 + \omega\tau_d)^2}, \quad (2.77)$$

verwendet werden. Abbildung 2.21(a) zeigt den daraus berechneten Verlauf von G' und G'' .

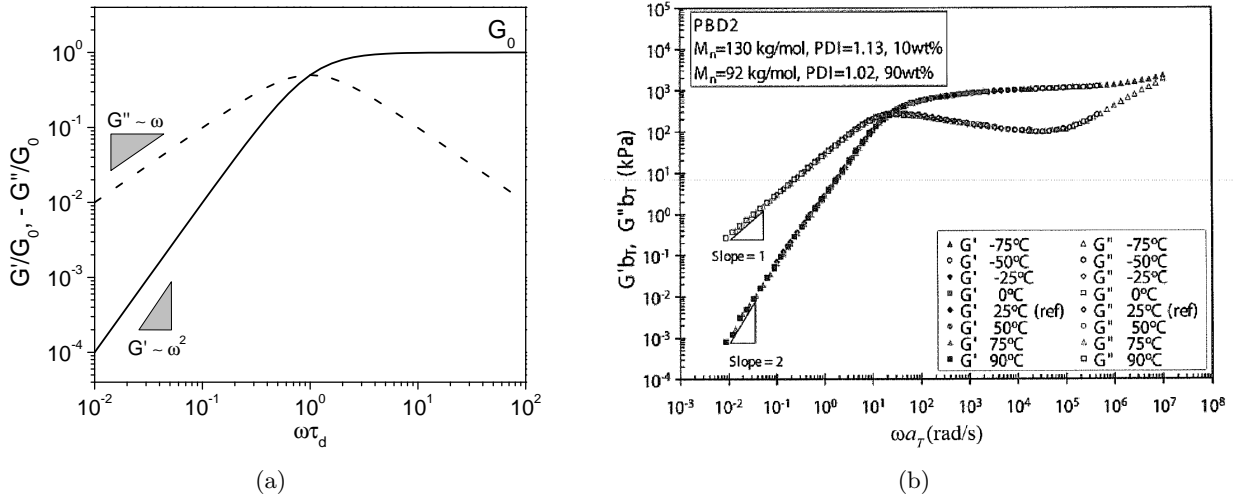


Abbildung 2.21: (a) Der nach dem Reptationsmodell von Doi und Edwards berechnete Verlauf des frequenzabhängigen Speicher- G' (Gl. 2.76) und Verlustmodul G'' (Gl. 2.77) einer periodischen Deformation (Gl. 2.50) (b) Beispiel für eine nach der TTS-Methode ermittelte Masterkurve des dynamischen Moduls von einer 10 wt% Polybutadiene Schmelze mit molarer Masse 130 kg/mol, bzw. einer 10 wt% Schmelze mit molarer Masse 92 kg/mol. Das Beispiel entstammt den Messungen von Michelle Li und Hee Eon Park an der McGill Universität [30].

Im Bereich niedriger Frequenzen $\omega < 1/\tau_d$ ist $G' \sim \omega^2$ und $G'' \sim \omega$. Mit Erreichen der Relaxationsfrequenz $\omega_d = 1/\tau_d$ ergibt sich der charakteristische Kreuzungspunkt $G' = G''$. Für $\omega > 1/\tau_d$ überwiegt der elastische den viskosen Anteil und der Speichermodul nimmt den Plateauwert G_0 an. Die Beschreibung des verbreiterten Relaxationsspektrums einer Polymerschmelze erhält man durch eine Superposition mehrerer Maxwell-Moden. Das gesamten Relaxationsspektrum einer Schmelze kann experimentell mit der *time-temperature-superposition*-Methode (TTS) dargestellt werden. Hierbei werden die zu unterschiedlichen Temperaturen T_0 gemessenen dynamischen Moduln mittels eines multiplikativen Zeitfaktors $a_T = \xi T_0 / (\xi_0 T)$ und Modulfaktors $b_T = \rho T / (\rho_0 T_0)$ entsprechend $G(t, T) = b_T G(t/a_T, T_0)$ zu einer Masterkurve kombiniert, wobei T die Ausgangstemperatur, ξ der Reibungskoeffizient und ρ die Dichte des Polymersystems ist [118]. Abbildung 2.21 (b) zeigt hierzu exemplarisch die von Michelle Li und Hee Eon Park über acht unterschiedliche Temperaturen ermittelte Masterkurve des Polymers Polybutadien [30]. Das thermorheologisch einfache Polymer Polybutadien zeichnet sich dadurch aus, dass alle Relaxationszeiten dieselbe Temperaturabhängigkeit besitzen. Dies bedingt den stetigen Verlauf von G' und G'' über viele Größenordnungen der Frequenz und liefert im dargestellten Fall eine gute Möglichkeit, den von der molaren Masse unabhängigen Plateau-Modul G_0 und die charakteristischen Zeitkonstanten einer Polymerschmelze abzuschätzen.

Zusammenfassung lässt sich festhalten, dass der zu Beginn des Kapitels 2.4 in Abbildung 2.10 dargestellte Viskositätsverlauf der PEO-1M-Lösungen in Abhängigkeit der Massenkonzentration, welcher von Holyst durch eine *stretched exponential* Funktion beschrieben wurde [60], nach den vorgestellten theoretischen Modellen eigentlich aus einer Sequenz von drei unterschiedlichen Regimen zusammengesetzt ist. Neben den Regimen selbst, können über die Abweichungen zwischen den gemessenen Viskositäten und den theoretisch zu erwartenden Verläufen, entsprechende Übergangsbereiche zwischen den einzelnen Regimen identifiziert werden, vgl. Abbildung 2.14, 2.18 und 2.22.

Die eingeführten Potenzverhalten der spezifischen Viskosität werden im Kapitel 5.1 verwendet um die unterschiedlichen Regime, verdünnter (Kap. 2.4.1), halbverdünnter unverschlauf-ter (Kap. 2.4.2) und verschlauf-ter (Kap. 2.4.3) PEO-Lösungen zu identifizieren. Ebenso werden die charakteristischen Größen des Gyrationradius R_g , der Korrelationslänge ξ und des Röhrendurchmessers a_t ermittelt, um basierend auf den Ergebnissen der OFOT-Messungen, die größenabhängigen Effekte in Relation zu den verwendeten Nanostabsonden zu untersuchen.

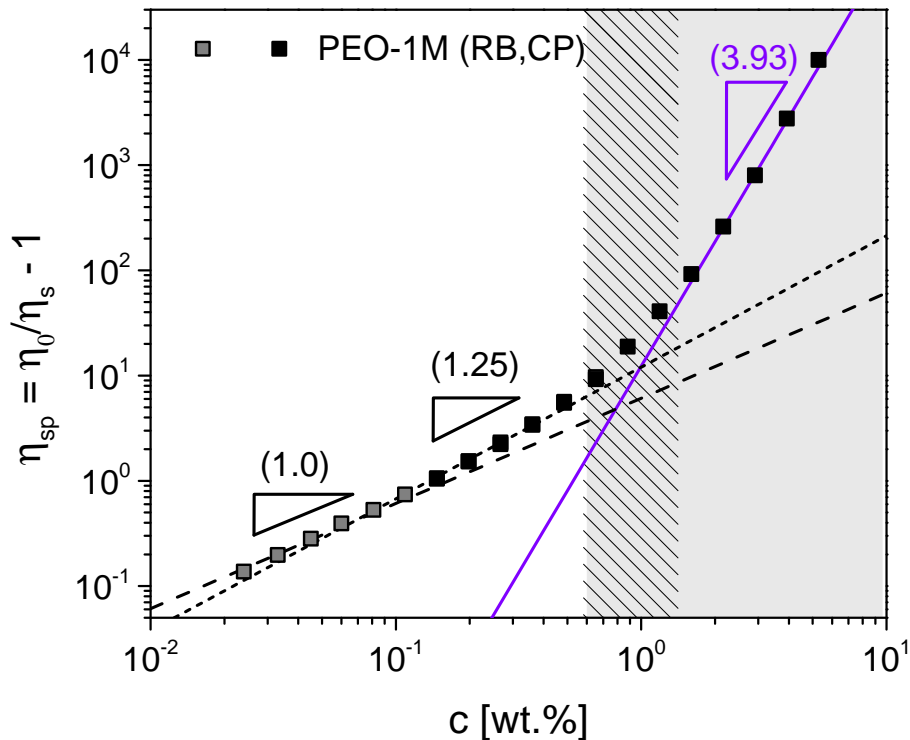


Abbildung 2.22: Log-Log-Darstellung der spezifischen Viskosität η_{sp} in Abhängigkeit der Massenkonzentration c . Ausgehend von einem athermischen Lösungsmittel mit $\nu = 0.588$ und den theoretischen Betrachtungen (Kap. 2.4) kann der Viskositätsverlauf der PEO-1M-Polymerlösung, in drei charakteristische Regime unterteilt werden. Den Bereich verdünnter Lösungen mit $\eta_{sp} \sim \phi^1$ (Gl. 2.46). Den Bereich halbverdünnter Lösungen mit $\eta_{sp} \sim \phi^{1.25}$ (Gl. 2.64) und den Bereich halbverdünnter verschlauf-ter Lösungen mit $\eta_{sp} \sim \phi^{3.93}$ (Gl. 2.74). Der theoretisch vorhergesagte lineare Verlauf (violette Linie) des halbverdünnten verschlauf-ten Regimes ist ausgehend von dem letzten gemessenen Viskositätswert extrapoliert. Abweichungen zwischen den gemessenen Viskositäten und dem theoretischen Verlauf treten im Übergangsbereich hin zu halbverdünnten unverschlauf-ten Lösungen auf (vgl. Abb. 2.18 - schraffierte Fläche im grauen Bereich),

3 Probensubstanzen und Messmethoden

3.1 Verwendete Nanostäbe

Die Nanostäbe wurden im Rahmen dieser Arbeit selbst hergestellt. Die hierbei durchgeführten Schritte der AAO-Templatsynthese, der Nickel-Nanostabsynthese und dem Überführen in eine kolloidal stabile Suspension [10, 101] werden im Folgenden vorgestellt und die verwendeten Parameter und Materialien aufgeführt. Abschließend wird der Prozess der Funktionalisierung der Stäbe mit Polyacrylsäure (PAA) beschrieben, welcher die Untersuchung der verwendeten Polymerlösungen erst ermöglicht.

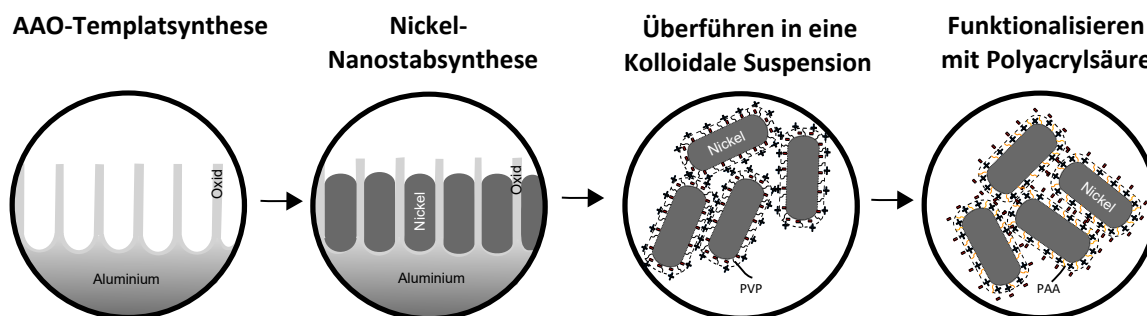


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der einzelnen Syntheschritte zur Herstellung der Nickel-Nanostäbe

AAO-Templatsynthese

Das als Templat verwendete Aluminiumblech der Firma *FW Metallservice* mit Reinheitsgrad 99.9% und Maßen 90 x 75 x 1 mm (Länge x Breite x Dicke) wurde vorab mit Ethanol gereinigt und die Oberfläche mittels Elektropolitur geglättet. Die Elektropolitur verlief mit einer Spannung von 20 V für 3 min in einer bei 3 °C temperierten Perchlorsäure-Ethanol Lösung (70 wt.% HClO₄ : C₂H₅OH = 1 : 4). Als Gegenelektroden dienten zwei Edelstahlbleche. Nach der Elektropolitur wurde das Templat mit destilliertem Wasser gereinigt und anschließend die zweistufige Anodisierung nach Masuda [97] durchgeführt. Nach jedem Behandlungsschritt wurden die Template mit destilliertem Wasser gereinigt. Bei der ersten Anodisierung wurden fünf Aluminiumbleche gleichzeitig in einer Schwefelsäure (1 M H₂SO₄) bei -6 °C mit 20 V Spannung für 24 Stunden oxidiert. Als Gegenelektroden dienten sechs Bleifolien. Die resultierende, mehrere hundert Mikrometer dicke, noch teils ungeordnete Oxidschicht wurde in einem auf 60 °C gehaltenen Chrom-Phosphorsäure Gemisch (0.2 M H₂CrO₄, 0.12 M H₃PO₄) aufgelöst. Um die Entstehung einer ungeordneten Oxidschicht an der 3-Phasengrenzfläche (Luft/Aluminiumblech/Schwefelsäure) bei der zweiten Anodisierung zu vermeiden, wurde das Aluminiumblech über die gesamte Breite mit einem 1 cm breiten Isolierbandstreifen auf

der Höhe von 6.5 cm abgeklebt. Die zweite Anodisierung erfolgte erneut in einer auf $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierten Schwefelsäure ($1\text{ M H}_2\text{SO}_4$). Die für etwa 15 min anliegende Spannung von 20 V wurde abschließend sukzessive alle 3 s in 1 V-Schritten bis auf 5 V reduziert. Dieser Prozess, wie auch das darauf folgende Eintauchen der Template für 15 min in eine Phosphorsäure ($0.1\text{ M H}_3\text{PO}_4$) bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, dienten der Reduktion der Oxidbarriere und dem Aufweiten der Poren, wodurch das Abscheiden von Nickel in den Poren begünstigt wurde.

Nickel-Nanostabsynthese

Das elektrochemische Abscheiden von Nickel in die geordnete Aluminiumoxidschicht erfolgte durch eine Aufeinanderfolge von Strompulsen [102] in einem auf $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierten Nickel-Watts-Bad ($300\text{ g/l NiSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $45\text{ g/l NiCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $45\text{ g/l H}_3\text{BO}_3$) [143]. Das Templat wurde dabei zwischen zwei als Gegenelektroden geschaltete Nickelfolien montiert und die Strompulse mittels eines programmierbaren Stromgebers Typ 2601 der Firma *Keithley* entsprechend der nachfolgenden Sequenz generiert. Einem kathodischen Strompuls mit einer Dauer von 16 ms zum Abscheiden von Nickel folgte ein anodischer Strompuls von 4 ms zum Entladen der Kapazität an der Oxidschicht (jeweils der Stromdichte 50 mA/cm^2). Abschließend wurde eine Pause von 200 ms eingehalten, um das Nachdiffundieren der Nickelionen in die Porenkanäle zu gewährleisten. Durch die Wahl der Anzahl der Wiederholungssequenzen N_p konnten so Nickelnanostäbe unterschiedlicher Länge synthetisiert werden.

Überführen in eine kolloidale Suspension

Die in der Oxidschicht hergestellten Nickelnanostäbe wurden nasschemisch in 250 ml eines Gemischs aus Natronlauge und Polyvinylpyrrolidon (PVP mit 0.01 g/ml) herausgelöst. Die Natronlauge dient dabei zum Auflösen der Oxidschicht und das PVP, mit mittlerem Molekulargewicht von 3500 g/mol des Herstellers *Acros Organics*, als sterischer Stabilisator. Die verwendeten Template wurden über einen Zeitraum von bis zu sechs Stunden bei konstantem pH-Wert 11.5 unter stetiger Zugabe von Natronlauge (1 M NaOH) gelagert. Nach vollständigem Auflösen der Oxidschicht erfolgte eine Reihe von Separations- und Waschrufen um Verunreinigungen zu reduzieren und die Stäbe in eine kolloidale Suspension überführen zu können. Das Gemisch wurde hierfür auf mehrere Zentrifugenröhrchen verteilt und für 20 min bei 15557 rcf mit einer Zentrifuge Typ 5804 des Herstellers *Eppendorf* zentrifugiert. Der Überstand wurde anschließend abgeschüttet und die zurückgebliebenen Stäbe am Boden des Zentrifugenröhrchens mit bidestilliertem Wasser in einem Ultraschallbecken redispersiert. Nach sechs dieser Waschrufen erfolgte über den Zeitraum von zwei Stunden eine abschließende Zentrifugation bei 200 rcf . Durch das langsame Zentrifugieren wurden größere Agglomerate von den Einzelstäben im Überstand separiert. Der Überstand wurde abpipettiert und zur weiteren Funktionalisierung in ein verschließbares Plastikröhrchen gegeben.

Funktionalisierung mit Polyacrylsäure

Zur Funktionalisierung der Nickelnanostäbe wurde Polyacrylsäure (PAA) mit mittlerem Molekulargewicht von 1800 g/mol des Herstellers *Sigma Aldrich* verwendet [28]. Die Beschichtung mit PAA wurde notwendig, da PVP Nickelnanostäbe in basischen Probensubstanzen mit pH-Wert > 8 koagulieren. Die Ursache hierfür liegt in der Abnahme der elektrostatischen Abschirmung durch den Verlust der positiven Oberflächenladung [137], was mit dem Erreichen des isoelektrischen Punktes von Nickeloxid (pH 8-9) erklärt werden kann[99]. Durch die Beschichtung mit PAA wird die zuvor protonierte Oberfläche der PVP-Nickelnanostäbe deprotoniert. Die nun negative mit PAA beschichteten Nanostäbe bilden über einen weiten pH Bereich stabile kolloidale Suspensionen [125]. Mit den Größen der Stablänge und des Durchmessers einer Nanostabprobe, die mittels Transmissionselektronenmikroskopie ermittelten wurden (Kap. 3.4.1), sowie der Anzahl an Nanostäben in einer Probe, die durch Anpassung einer vorab durchgeführten statischen-optischen Transmissionsmessung (SFOT) an einer verdünnten wässrigen Probe in Wasser ermittelt wurde (Kap. 3.5), konnte die zur Funktionalisierung vorliegende Nanostaboberfläche berechnet und die zur Beschichtung benötigte Menge an PAA von 1.5 g PPA pro m^2 Nanostaboberfläche eingestellt werden. Die hierzu notwendige Menge wurde mit einer Analysewaage vom Typ R200D des Herstellers *Sartorius* bis auf 0.1 mg genau in ein verschließbares Glasgefäß eingewogen und die zu beschichtende Suspension der Nickelnanostäbe zugegeben. Die Lösung mit \sim pH 3 wurde zur besseren Durchmischung für etwa 24 h auf einem Kreisschüttler 1000 des Herstellers *VWR* mit moderater Drehzahl von etwa 160 rpm gelagert. Abschließend erfolgten vier Waschschrte, wodurch die PAA beschichteten Nickelnanostäbe von der überschüssigen PAA in Lösung separiert wurden. Hierfür wurde ein Permanentmagnet an das Glasgefäß befestigt und nach hinreichender Wartezeit die überschüssige Lösung abpipettiert und die zurückgebliebenen Nanostäbe in bidestillierten Wasser unter Ultraschallbehandlung redispersiert. Da die Stabilität der Stabsuspension mit jedem Waschschrte zunahm, erhöhten sich die Wartezeiten zwischen erster und letzter Separation von 1 h bis auf 12 h. Im letzten Waschschrte wurde zum Erhöhen der Stabilität der kolloidalen Suspension anstelle des bidestillierten Wassers mit einer schwachen NaOH Lösung mit pH 8.0 redispersiert.

3.2 Verwendete Polymerlösungen (PEO)

Die mikro- und makrorheologischen Untersuchungen wurden an wasserbasierten Polymersystemen mit geringer Polydispersität ($PDI = 1.05-1.21$) durchgeführt. Die hierbei verwendeten Polyethylenoxide (PEO) wurden vom Hersteller *PSS Polymer Standards (Mainz)* bezogen. Die charakteristischen Größen, wie Massenmittel M_w , Zahlenmittel M_n , das Peakmaximum M_p der Molmasse und der Polydispersitätsindex $PDI = M_w/M_n$ sind den Produktinformationen und Analysezertifikaten des Herstellers entnommen und in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Um den Einfluss des Lösungsmittel auf die Polydispersität einer Nanostabprobe zu untersuchen, wurden desweiteren niedermolekulare Polyethylenglycole (PEG) von *Sigma Aldrich* verwendet. Die Angaben dieses Herstellers begrenzen sich auf den mittleren Wert $M_w = 4\text{ kg/mol}$ für PEG 4k (Best.-Nr. 81240) und $M_w = 8\text{ kg/mol}$ für PEG 8k (Best.-Nr.

89510). Da PEG und PEO aus der gleichen Monomereinheit Ethylenoxid (C_2H_4O) aufgebaut ist, wird im Rahmen dieser Arbeit auf eine weitere Differenzierung verzichtet und unabhängig vom Molekulargewicht die Bezeichnung PEO verwendet.

Für die mikro- bzw. makrorheologischen Untersuchungen wurden vorab Stammlösungen mit einer etwas höheren PEO Konzentration angesetzt. Die Konzentrationen wurden dabei so gewählt, dass nach Zugabe der wasserbasierten Nanostabsuspension bzw. Wasser, die jeweils angestrebte Konzentrationen für die mikro- bzw. makrorheologische Messung vorlag. Die benötigte Menge an PEO zur Herstellung der Stammlösung wurde mit einer Analysewaage vom Typ R200D des Herstellers *Sartorius* bis auf 0.1 mg abgewogen und anschließend die benötigte Menge sukzessive über einen Zeitraum von bis zu 6 Stunden dem Lösungsmittel Wasser in einem verschließbaren Glasgefäß zugegeben. Diese Prozedur erfolgte auf einem Kreisschüttler Standard 1000 des Herstellers *VWR* mit moderater Drehzahl von etwa 160 rpm. Um eine optisch homogene Probenlösung zu erzielen, wurde das Glasgefäß mit der Stammlösung für mindestens 24 Stunden auf einen in der Werkstatt gefertigten Überkopfmischer mit einer Drehzahl von etwa 5 rpm gelagert. Vor Durchführung der mikro- bzw. makrorheologischen Messungen wurde der Stammlösung die wasserbasierte Nanostabprobe bzw. Wasser im Verhältnis 1:9 zugegeben und das Gemisch abschließend für mindestens weitere 24 Stunden auf dem Überkopfschüttler homogen durchmischt. Um mögliche Degradationseffekte auszuschließen, erfolgten die anschließenden Messungen binnen einer Woche nach Herstellung der Stammlösung.

ID	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	M_p [kg/mol]	$PDI =$ M_w/M_n	Best.-Nr.
PEO-50k	53	49.5	54	1.07	PSS-peo50k
PEO-110k	106	101	106	1.05	PSS-peo110k
PEO-220k	220	197	222	1.11	PSS-peo220k
PEO-500k	480	398	450	1.21	PSS-peo500k
PEO-1M	1020	884	969	1.15	PSS-peo1m

Tabelle 3.1: Charakteristischen Größen der verwendeten Polyethylenoxide (PEO) von *PSS Polymer Standards* für die mikro- und makrorheologischen Untersuchungen.

3.3 Makroskopische Rheometrie

Da die rheologischen Eigenschaften der PEO Probensubstanzen mit Änderung der Konzentration oder des Molekulargewicht stark variieren, wurden zur Charakterisierung die unterschiedlichen Verfahren der Kugelrollviskosimetrie, der Scherrheometrie und Oszillationsrheometrie verwendet. Das Kugelrollviskosimeter wurde für Lösungen mit Viskositäten $\eta < 0.01$ Pa·s herangezogen, wohingegen die Untersuchungen mit dem Scherrheometer an Lösungen mit Viskositäten $\eta > 0.002$ Pa·s erfolgten. Die Messmethoden werden im Folgenden kurz vorgestellt und die verwendeten Parameter angegeben.

3.3.1 Kugelrollviskosimeter (RB)

Zur Bestimmung der Viskosität η einer Substanz wurde das Kugelrollviskosimeter (*rolling ball* - RB) Lovis 2000ME in Kombination mit dem Dichtemessgerät DMA4100M des Herstellers *Anton Paar* verwendet. Bei einem festen Neigungswinkel wird die Roll-, bzw. Gleitzeit t einer Kugel mit einem Durchmesser 1.5 mm über eine definierte Wegstrecke gemessen. Die Kugel befindet sich dabei in einer Kapillare mit Durchmesser von 1.59 mm, in welcher sie laminar von der umgebenden Probensubstanz der Dichte ρ umströmt wird. Unter Verwendung der Stokeschen Gleichung, kann mit bekannter Dichte ρ_K der verwendeten Stahlkugel 1.4125 (*AISI440C*) die Viskosität der Lösung

$$\eta = K \cdot (\rho_K - \rho)t, \quad (3.1)$$

berechnet werden. Die Dichte der unbekanntenen Probensubstanz ρ wird parallel zur Laufzeitmessung in einer Dichte-Messeinheit mittels der von Stabinger entwickelten Biegeschwinger-methode ermittelt [78]. Die Kugelkonstante K , welche durch die wirkende Gewichtskraft, den Auftrieb, die Reibung und den eingestellten Messwinkel zwischen $15^\circ - 80^\circ$ beeinflusst ist, wird durch Eichmessungen an Lösungen bekannter Viskosität ermittelt.

Bevor die Bestimmung der Viskosität bei einer kontrollierten Temperatur von 23.00 ± 0.02 °C erfolgte, wurde das System mit 8 ml des Probenvolumen befüllt und eine Messung im Standardmodus durchgeführt. Hierdurch konnten messtechnische Fehler, wie etwa vorzeitiges Gleiten der Kugel in der Kapillare oder Blasenbildung in der Probenflüssigkeit, bereits vorab identifiziert und behoben werden. Anschließend wurde die Viskosität mit einer Genauigkeit von bis zu 0.5% im RM Messmodus, welcher das mehrmalige Befüllen der Kapillare mit unterschiedlichen Probenvolumina und somit Wiederholungsmessungen ohne Zwischenreinigungen ermöglicht, ermittelt.

3.3.2 Scherrheometer (Shear)

Die scherrheometrischen Untersuchungen der Probensubstanzen wurden an einem MCR 702 TwinDrive Rheometer des Herstellers *Anton Paar* am Lehrstuhl für Experimentalphysik von Prof. Dr. Christian Wagner (Universität des Saarlandes) durchgeführt. Dabei wurde eine Kegel-Platte-Geometrie (*cone plate* - CP) mit Winkel von $\alpha = 0.5^\circ$ und Kegelradius von $r = 25$ mm verwendet, siehe Abbildung 3.2.

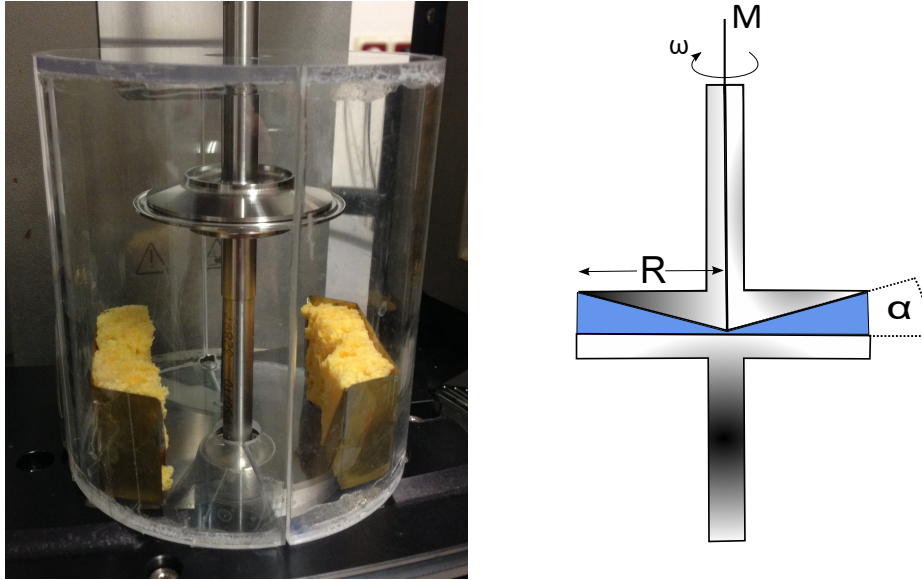


Abbildung 3.2: Links: Ausschnitt des verwendeten MCR702 TwinDrive Rheometer mit CP-Geometrie und Lösungsmittelfalle samt Feuchtigkeitsreservoir. Rechts: Schematischer Messaufbaus der verwendeten Geometrie mit Radius $R = 25 \text{ mm}$ und Kegelwinkel von $\alpha = 0.5^\circ$

Für kleine Winkel ($\alpha \ll 1$) kann die über den Spalt als konstant angenommene Scherrate $\dot{\gamma}$ aus dem Quotienten von Rotationsgeschwindigkeit ω und Winkel α des Kegels wie folgt genähert werden

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha} \left(1 - \frac{2\alpha}{3} \right) \approx \frac{\omega}{\alpha}. \quad (3.2)$$

Wird nun eine Probe zwischen Kegel und Platte aufgebracht und die Rotationsgeschwindigkeit bzw. die Scherrate variiert, so ergibt sich das zur Aufrechterhaltung der Bewegung benötigte Drehmoment M , bzw. die konstante Schub-/Scherspannung τ durch Integration über die Kegelfläche wie folgt [43]

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3}. \quad (3.3)$$

In diesem Fall handelt es sich um eine Messung im CSR-Modus (*controlled shear rate*), wohingegen unter Anlegen eines Drehmomentes (Schubspannung) und Messen der Rotationsgeschwindigkeit (Scherrate) von einer CSS-Messung (*controlled shear stress*) gesprochen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die scherratenabhängige Viskosität im TwinDrive CSR/CRM- (*Counter-Rotating Mode*) Modus gemessen. Im TwinDrive Modus fungiert neben dem Kegel die gegenläufige Platte als Antriebs- und Drehmoment-Messeinheit, wodurch eine Verdoppelung des maximal möglichen Messbereiches bis hin zu $\dot{\gamma} = 10^4 \text{ s}^{-1}$ erzielt wird. Die gegenläufige Drehbewegung der beiden Flächen reduziert außerdem Artefakte durch trägheitsbedingte Zentrifugalkräfte in der Probe, was sich in einem deutlich geringeren Abfall der Normalspannung widerspiegelt. Die scherratenabhängigen Messungen wurden in einer eigens hergestellten Lösungsmittelfalle, siehe Abbildung 3.2, bei konstanter Temperatur von $23.0 \pm 0.5^\circ \text{ C}$ jeweils dreimal an einem Probenvolumen von $290 \mu\text{l}$ durchgeführt. Da die einzelnen Messungen im Rahmen der Messgenauigkeit nur geringe Schwankungen aufweisen, wurde jeweils der Mittelwert gebildet. In Abbildung 3.3 (a) ist exemplarisch die gemittelte

Scherspannung τ als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ für die PEO-1M-Lösungen der Konzentration 5.29 wt.% (viereckige Symbole) mit linearer Anpassung im Newtonschen Bereich zur Bestimmung der Nullscherratenviskosität $\eta_0 = \tau/\dot{\gamma}$ (Linie) dargestellt. Das strukturviskose Verhalten der Polymerlösung zeigt sich nicht nur deutlich durch den abknickenden Verlauf der Scherspannung, sondern auch in der daraus berechneten, mit zunehmender Scherrate abnehmenden Viskosität, siehe Abbildung 3.3 (b). Zum Vergleich ist im zugänglichen Messbereich der Messverlauf einer rein viskosen 61.2 wt.% Glycerin-Wasser-Lösung (runde Symbole) und dessen lineare Anpassung (Linie) dargestellt.

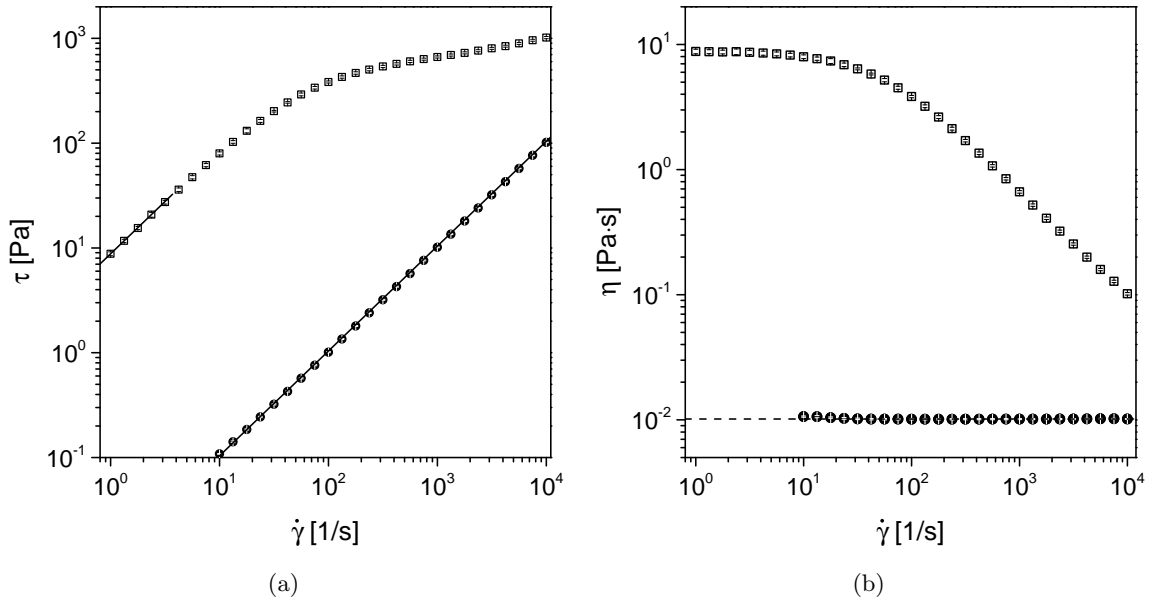


Abbildung 3.3: (a) Log-Log-Darstellung der gemittelten Schubspannung τ (3 Messungen) als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ für PEO-1M-Lösungen der Konzentration 5.29 wt.% (viereckige Symbole) mit Anpassung (Linie) zur Bestimmung der Nullscherratenviskosität $\eta_0 = \tau/\dot{\gamma}$ des Newtonschen Bereiches. Zum Vergleich ist eine 61.2 wt.% Glycerin-Wasser-Lösung (runde Symbole) und deren Anpassung (Linie) über den gesamten Scherratenbereich dargestellt. (b) Log-Log-Darstellung der berechneten Viskosität η als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$. Das strukturviskose Verhalten der PEO Polymerlösung zeigt sich deutlich in dem Verlauf der Viskosität. Diese fällt oberhalb 10^2 s^{-1} , im Gegensatz zur Glycerin-Wasser-Lösung, mit zunehmender Scherrate ab.

3.3.3 Oszillationsrheometer (SAOS)

Neben den scherratenabhängigen Messungen wurde das MCR 702 TwinDrive Rheometer auch für oszillationsrheometrische Untersuchungen verwendet. Hierbei wird eine sinusförmige oszillierende Deformation

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (3.4)$$

mit geringer Amplitude γ_0 angelegt und der zeitliche Response, bzw. die Scherspannung

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.5)$$

mit Amplitude τ_0 und Phasenwinkel δ untersucht. Im Falle kleiner Anregungsamplituden kann davon ausgegangen werden, dass es sich um einen linearen Response handelt. Diese Art der Messung wird als sogenannte SAOS-Messung (*small amplitude oscillatory shear*) bezeichnet. Für Gleichung 3.5 kann mit der trigonometrischen Beziehung $\sin(\omega t + \delta) = \cos(\delta) \sin(\omega t) + \sin(\delta) \cos(\omega t)$ eine alternative Darstellung unter Einführung der charakteristischen Größen des Speicher- G' und Verlustmoduls G'' vorgenommen werden, es gilt [147]:

$$\tau(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)], \quad (3.6)$$

wobei

$$G'(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad \text{und} \quad G''(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta). \quad (3.7)$$

Im Grenzfall eines elastischen Festkörpers mit $\delta = 0$ ist $G'(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$. Die gesamte Energie wird also elastisch im System gespeichert, wohingegen sie im Grenzfall einer Newtonschen Flüssigkeit mit $\delta = \pi/2$ irreversibel dissipiert und $G''(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} = \eta\omega$.

Für viskoelastische Probensubstanzen, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, liegt der Phasenwinkel zwischen $0 \leq \delta \leq \pi/2$.

Vor den SAOS-Messungen mit CP-Geometrie wurden sogenannte Amplitudentests (*amplitude sweeps*) durchgeführt. Diese dienen dazu, den linear-viskoelastischen Bereich zu identifizieren und die finale Anregungsamplitude γ_0 festzulegen. Mit einer festen Kreisfrequenz von $\omega = 1$ rad/s wurde das Rheometer nun so betrieben, dass die eine Seite der CP-Geometrie als Antrieb und die andere Seite zur Messung des Drehmoments fungierte. Unter Variation der Amplitude im Bereich zwischen 1 – 100 % konnte so der resultierende Speicher- und Verlustmodul als Funktion der Amplitude gemessen werden. Der mit zunehmender Amplitude beginnende Abfall im Speicher- bzw. Verlustmodul wies dabei auf eine irreversible Zerstörung der Probenstruktur und somit das Verlassen des linearen Bereichs hin. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Amplitudentests wurden die SAOS-Messungen entkoppelt, jeweils dreimal je Probe an einem Volumen von $290 \mu\text{l}$ und bei einer Temperatur von $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, im Bereich zwischen 10 – 30 % durchgeführt und abschließend der Mittelwert gebildet.

Cox-Merz-Regel

Abbildung 3.4 (a) zeigt exemplarisch den gemittelten Verlauf des Speicher- G' (viereckige Symbol) und Verlustmoduls G'' (runde Symbol) einer 5.29 wt.% PEO-1M-Lösung mit charakteristischen Schnittpunkt von G' und G'' . Die Messungen erfolgten im Frequenzbereich von $\omega = 1 - 600$ rad/s mit einer konstanten Scheramplitude von 10 %. Vergleicht man den aus den Speicher- und Verlustmoduln der SAOS-Messung berechnete Verlauf der komplexen Viskosität $|\eta^*| = ((G''/\omega) + (G'/\omega))^{1/2}$ als Funktion der Kreisfrequenz ω , siehe Abbildung 3.4 (b), mit der gemessenen Viskosität η in Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$, so stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit die Werte gut überein. Der hierbei aufgezeigte empirische Zusammenhang [26]:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{für } \omega = \dot{\gamma} \quad (3.8)$$

ist als Cox-Merz-Regel bekannt und ist für verschiedenste Polymere, darunter auch PEO-Lösungen bestätigt [5, 103].

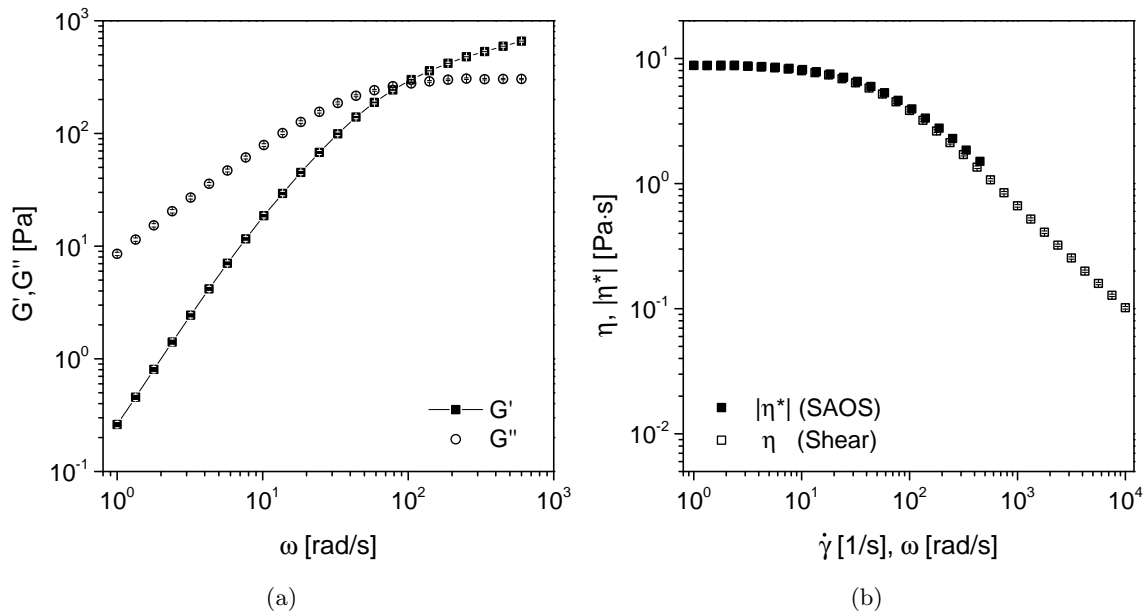


Abbildung 3.4: (a) Log-Log-Darstellung des gemessenen Speicher- G' und Verlustmoduls G'' einer 5.29 wt.% PEO-1M-Lösung. Die Messung erfolgte im Frequenzbereich von $\omega = 1 - 600$ rad/s mit einer konstanten Scherdehnung von 10 %. (b) Log-Log-Darstellung des aus der SAOS-Messung berechneten Verlaufs der komplexen Viskosität $|\eta^*| = ((G''/\omega) + (G'/\omega))^{1/2}$ als Funktion der Kreisfrequenz ω , sowie gemessener Verlauf der Viskosität η der Schermessung. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Werte überein, was die Gültigkeit der Cox-Merz-Regel: $|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$ für $\omega = \dot{\gamma}$ in PEO bestätigt.

3.4 Elektronenmikroskopie

3.4.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Charakterisierung der Geometrie der hergestellten Nickelnanostabproben wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet. Details zum Verfahren können bei Evan [40] nachgelesen werden. Im Folgenden wird die Präparation der Probe skizziert und die Methode zur Charakterisierung der Nanostabproben vorgestellt.

Auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz wurden $15 \mu\text{l}$ einer Nanostabprobe getropft und die Probe über einen Zeitraum von mehr als zwei Stunden bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Nachdem die Flüssigkeit verdunstet war, wurde das Kupfernetz mit Hilfe eines Probenhalters in das Transmissionselektronenmikroskop JEM-2011 des Herstellers *JEOL* eingeschleust, eine Beschleunigungsspannung von 200 kV angelegt und mehrere Aufnahmen der Nanostabprobe getätigt. An den Aufnahmen wurden mit dem Programm *ImageJ 1.47v* die Längen L und die Durchmesser D von $N = 300$ Einzelstäben ermittelt und anschließend die mittlere charakteristische Länge $\langle L_T \rangle$ und der Durchmesser $\langle D_T \rangle$ der Nanostabprobe sowie deren Standardabweichungen σ_L und σ_D bestimmt. Abbildung 3.5 zeigt eine TEM-Aufnahme der Probe N1 mit Statistik der Längen- und Durchmesser-Verteilung, sowie deren berechnete Werte für $\langle L_T \rangle = 233(3) \text{ nm}$ und $\langle D_T \rangle = 23.9(3) \text{ nm}$ mit Unsicherheiten $\sigma_{L,D}/\sqrt{N}$, wobei σ die Standardabweichung ist.

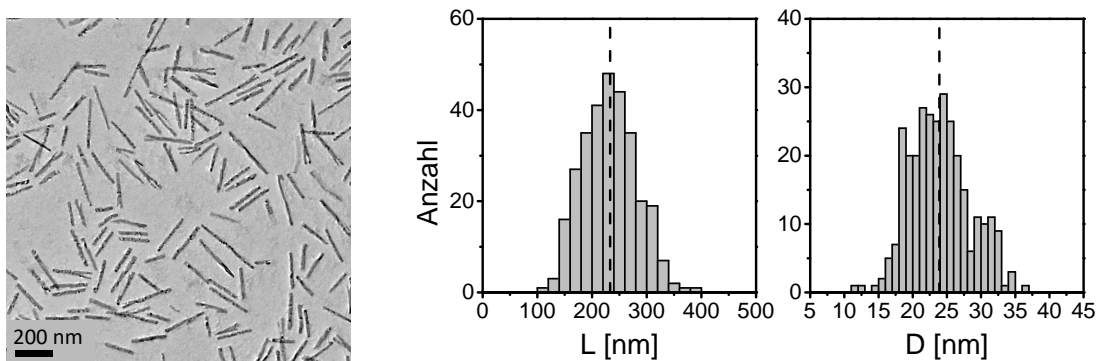


Abbildung 3.5: TEM Aufnahme der Nanostabprobe N1, sowie Statistik der Längen- und Durchmesser-Verteilung mit berechneten Werten (gestricheltet Linien) der mittlere Länge $\langle L_T \rangle = 233(3) \text{ nm}$ und des Durchmessers $\langle D_T \rangle = 23.9(3) \text{ nm}$ mit Unsicherheiten $\sigma_{L,D}/\sqrt{N}$.

3.5 Optische Transmissionsmessungen

Da die Nickelnanostäbe neben der magnetischen Anisotropie auch über eine kollineare optische Anisotropie verfügen (Kap. 2.2), ist es möglich die Charakterisierung der Nanostäbe und Untersuchung der umgebenden Matrix mittels optischer Transmissionsmessungen mit linear polarisiertem Licht in magnetischen Feldern vorzunehmen. Zur Charakterisierung speziell des magnetischen Moments und zum Überprüfung der Güte und kolloidalen Stabilität einer Nanostabprobe wurden optische Transmissionsmessungen in statischen Magnetfeldern, sogenannte SFOT-Messungen (*static magnetic field-dependent optical transmission*) eingesetzt

[77]. Für die Charakterisierung der hydrodynamischen Abmessungen der Nanostäbe und zur mikrorheologischen Untersuchung der Probensubstanzen wurden Transmissionsmessungen in dynamischen Feldern verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden optische Transmissionsmessungen in oszillierenden Magnetfeldern, sogenannte OFOT-Messungen (*oscillating magnetic field-dependent optical transmission*) durchgeführt [136], welche im Kapitel 4 näher behandelt werden. Die beiden Verfahren wurden mit dem gleichen Messaufbau realisiert, welcher in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt ist und im Folgenden beschrieben wird.

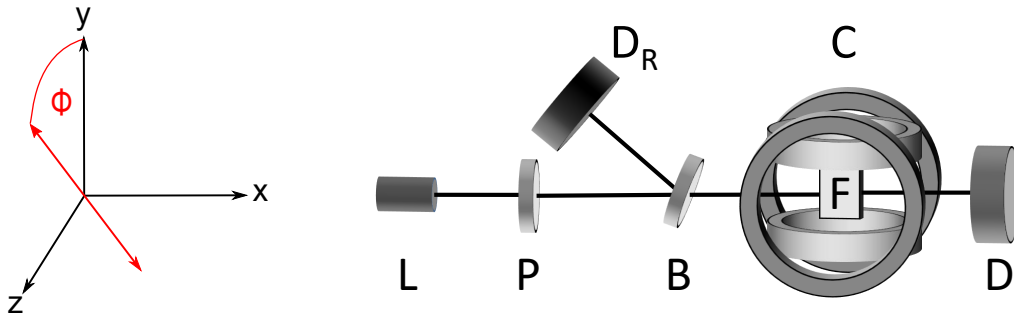


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Messaufbaus der optischen Transmissionsmessung in magnetischen Feldern mit Laserstrahl (L), Polarisator (P), Strahlteiler (B), Detektoren (D/D_R), senkrecht zueinander orientierten Helmholtz-Spulenpaaren (C) mit im Zentrum befindlicher Nickelnanostabprobe in einer Küvette (F) aus [77]. Im OFOT-Messmodus trifft das linear polarisierte Licht mit einem Polarisationswinkel von $\Phi = 45^\circ$ zur y -Achse auf die zu untersuchende Probe.

Messaufbau

Ein HeNe-Laser L emittiert Licht der Wellenlänge $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, welches mittels eines drehbaren $\lambda/2$ -Plättchen P richtungsabhängig linear polarisiert wird. Das Licht der Intensität I trifft auf einen Strahlteiler B welcher dieses in zwei gleich große Lichtanteile aufspaltet. Der eine Anteil wird auf einen Referenzdetektor D_R gelenkt, der andere durchdringt die in einer Glasküvette des Herstellers *Hellma Analytics* enthaltene Probe F und trifft auf den Hauptdetektor D . Die Glasküvette der Querschnittsfläche $1 \times 1 \text{ cm}$ befindet sich in einem temperierbaren Kupferprobenhalter, welcher mit einer Genauigkeit von 0.1°C betrieben werden kann und zwischen zwei Helmholtz-Spulenpaaren C eingebaut ist. Die senkrecht zueinander stehenden Spulenpaare werden mit zwei separaten BOP 72-14MG Stromgebern des Herstellers *Kepeco* angesteuert, welche im Frequenzbereich von $0-0.2 \text{ kHz}$ betrieben werden können. Im Bereich von $0.2-5 \text{ kHz}$ erfolgt die Ansteuerung über einen XCA 1002 Audioverstärker des Herstellers *Raveland*. Um Intensitätsschwankungen zu kompensieren, wird der Quotient aus den an den beiden Detektoren gemessenen Spannungen $R = U_{D_R}/U_D$ gebildet, welcher direkt proportional zum Transmissionsgrad $T = I/I_0$ ist. Im OFOT Messmodus (Kap. 4) wird das oszillierenden Magnetfeld mit Winkelamplitude $\beta_0 = \arctan(H_0^p/H_0)$ durch die Überlagerung eines statisches Feld $H_y = H_0$ mit einem senkrecht dazu orientierten Wechselfeld der Amplitude $H_x = H_0^p$ erzeugt. Die Verwendung des statischen Feldes bedingt einen geringen Fehler bezüglich der Feldamplitude, der im Winkelbereich $\beta_0 \leq 12^\circ$ mit 2.1% jedoch vernachlässigbar

ist. Das zur Messung verwendete linear polarisierte Licht, trifft mit einem Polarisationswinkel von $\Phi = 45^\circ$ zur y-Achse auf die zu untersuchende Probe, wodurch eine maximale Sensitivität im optischen Messsignal $I(t)$ erzielt wird. Die zeit- und frequenzabhängige Oszillation der Nanostäbe im Probenmaterial $\theta(t) = I_{45}(t)/(I_{\perp} - I_{\parallel})$ (Gl. 4.2) wird simultan mit dem angelegten Magnetfeld $\beta(t)$ (Gl. 4.1) durch ein USB-6366 DAQ-Modul der Firma *National Instruments* aufgezeichnet. Mit Hilfe eines Lock-In-Algorithmus wird anschließend aus den aufgezeichneten Signalen die Phasenverschiebung $\phi(\omega)$ und Amplitude $A(\omega)$ bestimmt. Der gesamte Messaufbau wird durch ein LabVIEW Programm gesteuert. Die zur Normierung verwendeten Werte I_{\perp} , bzw. I_{\parallel} wurden vorab durch statische Referenzmessungen an derselben Nanostabprobe ermittelt. Sie repräsentieren die beiden Grenzfälle, bei denen alle Stäbe mit ihrer langen Stabachse entweder senkrecht oder parallel zum linear polarisierten Licht orientiert sind [72]. Der Messaufbau befindet sich in einer lichtundurchlässigen PE-PL29 Kiste des Herstellers *Schaumstoff GmbH*, wodurch der Einfluss von Streulicht externer Lichtquellen auf das transmittierte Signal ausgeschlossen werden kann.

3.5.1 Optische Transmissionsmessungen in statischen Magnetfelder (SFOT)

Zur Quantifizierung des magnetischen Moments und der Partikelkonzentration der verwendeten Nanostabproben wurden Transmissionsmessungen in statischen magnetischen Feldern durchgeführt. Eine konzentrierte Nanostabprobe wurde hierfür im Verhältnis 1:99 mit bidestilliertem Wasser verdünnt und mit Ultraschall behandelt. Die verdünnte Suspension wurde in eine Glasküvette mit einem optischen Weg von $h = 1$ cm gefüllt und in den temperierbaren Messaufbau eingebaut. Nach Stabilisieren der Temperatur auf einen konstanten Wert von 23°C wurde das externe Magnetfeld von Nullfeld $H = 0$ Oe bis auf eine Feldstärke von $H = 100$ Oe sukzessive erhöht und die transmittierten Intensitäten für polarisiertes Licht senkrecht ($I_{\perp}(H)$) und parallel zum angelegten Magnetfeld ($I_{\parallel}(H)$) gemessen. Die beiden Intensitätsverläufe wurden dann auf die vorab ermittelte Nullfeldintensität I_x (Gl.2.17) normiert und die resultierenden, normierten transmittierten Intensitäten mit der in Kapitel 2.2 vorgestellten Methode nach Krämer mit Gleichung 2.19 angepasst [77]. Dabei werden die mittels FEM Simulation bestimmten Extinktionsquerschnitte verwendet. Unter Vorgabe der mittleren Stablänge $l = \langle L_T \rangle$ der TEM-Auswertung werden die Partikelzahl pro Einheitsvolumen N und der Durchmesser d der Nanostabprobe durch eine Regressionsanalyse bestimmt. Ausgehend von der Sättigungsmagnetisierung von Nickel $M_s = 488 \text{ kAm}^{-1}$ [25] und dem berechneten Volumen eines Zylinders mit aufgesetzten Halbkugeln $V = (\pi/4)(l-d)d^2 + (4\pi/3)(d/2)^3$ kann das magnetische Moment $m = M_s V$ berechnet werden.

Abbildung 3.7 zeigt exemplarisch die SFOT-Messung der Nanostabprobe N1 in Wasser mit Anpassung der beiden Verläufe nach Gleichung 2.19. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmender Feldstärke H die Orientierung der Nanostäbe in Feldrichtung zunimmt und somit aufgrund der höheren Polarisierbarkeit entlang der langen Stabachse die normierte transmittierte Intensität I_{\parallel}/I_x für polarisiertes Licht parallel zum angelegten Magnetfeld abnimmt, wohingegen die Intensität I_{\perp}/I_x für polarisiertes Licht senkrecht zum angelegten Magnetfeld zunimmt. Unter Vorgabe der mittleren Stablänge $l = 233 \text{ nm}$ liefert die Anpassung der Messdaten I_{\parallel}/I_x die Werte $N_{\parallel} = 1.04 \cdot 10^{16} / \text{m}^3$, $m_{\parallel} = 3.77 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ und $N_{\perp} = 1.01 \cdot 10^{16} / \text{m}^3$, $m_{\perp} = 3.85 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ für die Messdaten I_{\perp}/I_x . Es ist zu vermuten, dass die Unterschiede zwischen N_{\perp} und N_{\parallel} , bzw. m_{\perp} und m_{\parallel} aus einer nicht hinreichenden Beschreibung der optischen Eigenschaften des Partikelensembles resultieren. Da die Werte jedoch nur leicht von einander abweichen, wird im weiteren Verlauf der Arbeit der Mittelwert $\langle N \rangle = 1.03(2) \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ und $\langle m \rangle = 3.81(6) \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ verwendet.

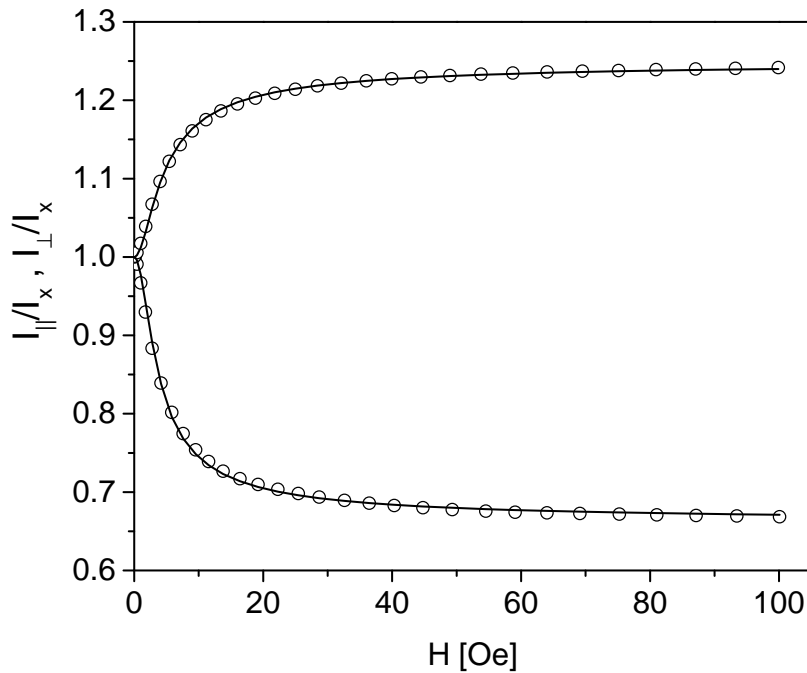


Abbildung 3.7: Messwerte der auf Nullfeldintensität I_x normierten transmittierten Intensitäten der Nanostabprobe N1 für polarisiertes Licht senkrecht I_{\perp}/I_x bzw. parallel I_{\parallel}/I_x zum angelegten Magnetfeld H . Die durchgezogenen Linien sind die unter Vorgabe der Stablänge $l = \langle L_T \rangle = 233 \text{ nm}$ nach Gleichungen 2.19 ermittelten Anpassungsfunktionen, welche auf dem Verfahren nach Krämer basieren [77]. Die Mittelung der Einzelauswertung liefert hierbei die charakteristischen Größen $\langle N \rangle = 1.03(2) \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ und $\langle m \rangle = 3.81(6) \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$.

Die so ermittelten Größen wurden verwendet um bei den optischen Transmissionsmessungen in oszillierenden Magnetfeldern einen für alle Nanostabproben konstanten Volumenanteil von $\langle NV \rangle = 3 \cdot 10^{-7}$ einzustellen.

Neben der Bestimmung des magnetischen Moments ermöglicht die Transmissionsmessung eine Analyse der Probenqualität und kolloidalen Stabilität der Nanostabprobe. Da die transmittierte Intensität der wässrigen Lösung I_0 ein Maß für den Anteil unmagnetischer Agglomerate n_A darstellt, wird diese gemessen und mit der theoretisch zu erwartenden transmittierten Nullfeldintensität verglichen. Über den Zusammenhang aus Gleichung 2.17, kann so mit der

Anzahl der im Magnetfeld frei rotierenden Partikeln pro Einheitsvolumen $N_f = N(1 - n_A)$, der Anteil unmagnetischer Agglomerate

$$n_A = 1 + \frac{N_f h \langle C_{ext} \rangle_x}{\ln(I_x/I_0)}, \quad (3.9)$$

bestimmt werden.

Um die Stabilität der Nanostabprobe während der mikrorheologischen Untersuchungen zu garantieren, wurde der Agglomeratanteil der Nanostabproben über den gesamten Messzeitraum im zeitlichen Abstand von zwei Tagen überprüft. Dieser war für alle Nanostabproben konstant und lag im Bereich zwischen $n_A = 0.2 - 0.3$.

4 Optische Transmissionsmessungen in oszillierenden Magnetfeldern (OFOT)

4.1 Messprinzip

Einen wesentlichen Teil dieser Arbeit nehmen Transmissionsmessungen mit linear polarisiertem Licht in oszillierenden magnetischen Feldern ein. Mittels OFOT-Messungen mit unterschiedlich langen Nanostabproben wurden, wie im Kapitel 5 dargelegt, die viskoelastischen Eigenschaften von PEO-Lösungen unterschiedlicher molarer Massen untersucht. Im Folgenden wird das verwendete Messprinzip erläutert und anschließend das verwendete Analyseverfahren vorgestellt.

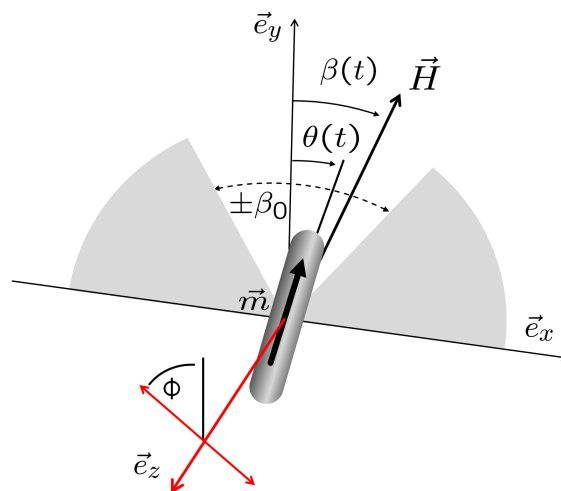


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der optischen Transmissionsmessung im oszillierenden Magnetfeld \vec{H} mit Winkel $\beta(t)$. Der in einer viskoelastischen Matrix eingebettete Nanostab mit magnetischem Moment \vec{m} vollzieht aufgrund seines ferromagnetischen Dipol-Charakters eine Oszillationsbewegung $\theta(t)$ in der xy -Ebene. Das linear polarisierte Licht trifft mit einem Polarisationswinkel von $\Phi = 45^\circ$ zur y -Achse auf die zu untersuchende Probe.

Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch einen Nanostab in einer viskoelastischen Matrix, der einem externen angelegten Magnetfeld der Form $\vec{H}(t) = H_0[\sin(\beta(t))\vec{e}_x + \cos(\beta(t))\vec{e}_y]$ mit konstanter Feldstärke H_0 und dem Feldwinkel

$$\beta(t) = \beta_0 \exp(i\omega t) \quad (4.1)$$

ausgesetzt ist. Aufgrund seines ferromagnetischen Dipolcharakters versucht der Stab dem

externen Magnetfeld zu folgen und vollzieht dabei eine Oszillationsbewegung in der xy-Ebene

$$\begin{aligned}\theta(t) &= \theta_0(\omega) \exp(i(\omega t + \phi(\omega))) \\ &= \theta_0^*(\omega) \exp(i\omega t),\end{aligned}\tag{4.2}$$

wobei $\phi(\omega)$ die Phasenverschiebung und $\theta_0^*(\omega) = \theta_0(\omega) \exp(i\phi(\omega))$ die komplexe Oszillationsamplitude ist. Unter Bildung des Quotienten aus $\theta_0^*(\omega)$ und β_0 ergibt sich die OFOT-Response-Funktion

$$X^*(\omega) = \frac{\theta_0^*(\omega)}{\beta_0},\tag{4.3}$$

welche unter Verwendung von $X^*(\omega) = \hat{X}'(\omega) + i\hat{X}''(\omega)$, durch den Real- und Imaginärteil

$$\begin{aligned}\hat{X}'(\omega) &= A(\omega) \cos(\phi(\omega)) \\ \hat{X}''(\omega) &= A(\omega) \sin(\phi(\omega))\end{aligned}\tag{4.4}$$

dargestellt werden kann. Die OFOT-Response-Funktion kann folglich aus der gemessenen Amplitude $A(\omega) = \theta_0(\omega)/\beta_0$ und Phasenverschiebung $\phi(\omega)$ (s. Kap. 3.5) bestimmt werden. Frühere Verfahren zur Auswertung der OFOT-Spektren mittels Voigt-Kelvin oder Maxwell Modell [136] werden in dieser Arbeit zur Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von PEO-Lösungen, auf den allgemeinen Fall linear-viskoelastischer Medien erweitert.

4.2 Dynamischer Modul und optische Response-Funktion

Die Abhängigkeit der zeitabhängigen Scherspannung τ und Scherdeformation γ kann unter der Annahme einer homogenen isotropen Probe mit linear-viskoelastischen Verhalten und einer einfachen Verformung, wie sie z.B. in dem Kegel-Patte Scheerexperiment vorliegt, durch eine lineare Differentialgleichung mit konstanten Vorfaktoren a_n und b_m dargestellt werden [135]

$$\sum_n a_n \tau^{(n)} = \sum_m b_m \gamma^{(m)},\tag{4.5}$$

wobei $(\cdot)^{(i)}$ die zeitliche Ableitung $d^i(\cdot)/dt^i$ ist. Unter Einsetzen der komplexen harmonischen Funktionen $\tau^*(t) = \tau_0^* \exp i\omega t$ und $\gamma^*(t) = \gamma_0^* \exp i\omega t$ in Gleichung 4.5, folgt der komplexe dynamische Modul

$$G^*(\omega) = \frac{\tau_0^*}{\gamma_0^*} = \frac{\sum_m b_m (i\omega)^m}{\sum_n a_n (i\omega)^n},\tag{4.6}$$

welcher durch die Koeffizienten a_n und b_m vollständig bestimmt ist.

In der Makrorheologie werden die messtechnischen Größen des mechanisch wirkenden Drehmomentes auf eine Kegel-Platte Geometrie (CP) und die Winkelauslenkung in Rotationsrichtung in die geometrieunabhängigen Größen der Scherspannung und Scherdeformation transformiert (Kap. 3.3). Der dynamische Modul kann in diesem Fall direkt über den Zusammenhang aus Gleichung 4.6 bestimmt werden. In der aktiven Mikrorheologie hingegen, müssen die Kraft oder das wirkende Drehmoment des Probenpartikels, sowie die mechanische Rückkopplung aufgrund der geometrieabhängigen Verformung der Umgebung, explizit in das beschreibende Modell mit einbezogen werden. Dies bedeutet, dass eine Anpassung der

Variablen mit Einbeziehung der Geometrie vorgenommen werden muss, um die Rotationsbewegung eines starren Partikels in einem linear-viskoelastischen Material unter Anlegen eines oszillierenden Feldes vollständig beschreiben zu können.

Die mechanische Wechselwirkung zwischen der Rotation der Nanopartikel und dem umgebenden Lösungsmittel beinhaltet ein viskoses Drehmoment $T_v = K_v \eta \dot{\theta}$ und ein elastisches Rückstellmoment $T_e = K_v G \theta$. Der Geometriefaktor K_v wird durch die Form und hydrodynamische Größe des eingeschlossenen Probenpartikels bestimmt und ist über den Rotationsreibungskoeffizient ξ_r , bzw. den Rotationsdiffusionskoeffizienten

$$D_r = \frac{k_B T}{\xi_r} = \frac{k_B T}{K_v \eta}, \quad (4.7)$$

gegeben. Betrachtet man einen kugelförmigen Partikel, so ist der Ausdruck für das elastische Rückstellmoment T_e korrekt, da die umgebende Matrix ausschließlich eine reine Scherdeformation erfährt. Für nicht kugelförmige Partikel ist die Verformung der Matrix jedoch komplexer, da neben der Scherung zusätzliche Beiträge durch Dehnung berücksichtigt werden müssen [22]. Das Verhältnis zwischen Elastizitätsmodul E und Schubmodul G ist über die Poissonzahl $\nu = (E/2G) - 1$ gegeben. Für eine inkompressible Matrix ist $\nu = 0.5$ und somit $E/G = 3$. Eine entsprechende Beziehung weisen auch Newtonsche Fluide auf. Diese besitzen ein Trouton-Verhältnis von $\bar{\eta}_u/\eta_0 = 3$, wobei η_0 die Nullscherratenviskosität und $\bar{\eta}_u$ die uniaxiale Dehnviskosität ist [80]. Die Übertragung des Geometriefaktors K_v als Messgröße einer Kalibrierungsmessung in einer Newtonschen Flüssigkeit bekannter Viskosität auf die entsprechende Größe in einer elastischen Matrix ist somit streng genommen nur unter den vorangegangenen Annahmen möglich, wird im Folgenden aber auch als Näherung für die hier untersuchten PEO-Lösungen verwendet.

Für die drehmomentinduzierte Rotationsbewegung der Nanostäbe ergibt sich analog zu Gleichung 4.5 der Zusammenhang

$$\sum_n a_n T^{(n)} = K_v \sum_m b_m \theta^{(m)}. \quad (4.8)$$

Die Eigenschaften der viskoelastischen Matrix werden hierbei durch dieselben Koeffizienten der linearen Differentialgleichung a_n und b_m beschrieben. Die aufgestellte Bewegungsgleichung berücksichtigt keine Trägheitseffekte, da von niedrigen Reynoldszahlen ausgegangen wird. Ebenso werden Beiträge eines stochastischen Terms, welcher Gleichgewichtseinstellung im thermischen Reservoir beschreibt, vernachlässigt. Dies ist gerechtfertigt, da die verwendeten oszillierenden Magnetfelder so gewählt sind, dass zu jedem Zeitpunkt und auch im zeitlichen Mittel ein hinreichend großer Langevin-Parameter $\zeta = m\mu_0 H_0/k_B T \gg 1$ resultiert. Abbildung 4.1 zeigt schematisch einen magnetischen Nanostab, der einem oszillierenden Magnetfeld ausgesetzt ist. Das resultierende Drehmoment $T = m\mu_0 H_0 \sin(\beta - \theta)$, das dieser Stab erfährt, definiert sich dabei über die Winkeldifferenz zwischen Richtung des Magnetfeldes $\beta(t)$ und der Richtung des magnetischen Moment $\theta(t)$. Da aufgrund der hohen magnetischen Formanisotropie davon ausgegangen werden kann, dass das magnetische Moment im wesentlichen entlang der langen Stabachse orientiert bleibt, repräsentiert der Winkel $\theta(t)$ ebenso die Orientierung des Stabes im Magnetfeld. Für kleine Winkelamplituden können die

Näherungen $\sin x \sim x$ und $T \sim m\mu_0 H_0(\beta - \theta)$ eingesetzt und Gleichung 4.8 zu

$$\sum_n a_n(\beta - \theta)^{(n)} = K \sum_m b_m \theta^{(m)}, \quad (4.9)$$

umformuliert werden, wobei $K = K_v/(m\mu_0 H_0)$ ist. Die Linearität der Differentialgleichung und Gleichung 4.6 wird genutzt und man erhält

$$\begin{aligned} \beta_0 \sum_n a_n(i\omega)^n - \theta_0^* \sum_n a_n(i\omega)^n &= K \theta_0^* \sum_m b_m (i\omega)^m, \\ \beta_0 - \theta_0^* &= K \theta_0^* G^* \end{aligned} \quad (4.10)$$

und schließlich den Zusammenhang zwischen dem dynamischen Modul $G^*(\omega)$ und der optischen Response-Funktion

$$X^*(\omega) = \frac{\theta_0^*}{\beta_0} = \frac{1}{1 + K G^*(\omega)}. \quad (4.11)$$

Dabei ist zu erwähnen, dass dieselbe Abhängigkeit zwischen viskoelastischen Eigenschaften von Gläsern und dem Beitrag der molekularen Rotation zur dielektrischen AC-Suszeptibilität durch Lösen der Smoluchowski Gleichung erster Ordnung hergeleitet wurde [33]. Dieser Ansatz wurde auch zur Analyse von magnetischen AC-Suszeptibilitätsmessungen mit CoFe_2O_4 Nanopartikeln in PEO-Lösungen verwendet [114]. Die Gleichung 4.11 kann somit nicht nur für die Auswertung von Suszeptibilitäten in AC-Feldern bei geringen Feldamplituden ($\zeta \ll 1$), sondern auch für oszillierende Magnetfelder im Grenzfall großer Amplituden ($\zeta \gg 1$) und kleiner Oszillationswinkel $\pm\beta_0$ verwendet werden. Die Identität ermöglicht es für einen konstanten K -Wert, den komplexen Modul aus der OFOT-Response-Funktion direkt zu berechnen [32]. Da mikrorheologische Untersuchungen mit einem Ensemble magnetischer Nanopartikel realisiert werden und die Teilchen unterschiedliche Werte für den Parameter K besitzen, muss die Polydispersität der magnetischen Nanopartikel berücksichtigt werden.

4.3 Bestimmung der Verteilungsfunktion $P(K)$ aus einer Referenzmessung

Die Polydispersität der magnetischen Nanopartikel kann durch Einführen einer Verteilungsfunktion $P(K)$ berücksichtigt und Gleichung 4.11 zu

$$X^*(\omega) = \int_0^\infty P(K)(1 + K G^*(\omega))^{-1} dK \quad (4.12)$$

umformuliert werden. Die Verteilungsfunktion $P(K)$ spiegelt im Fall einer Nanostabprobe die Polydispersität bezüglich Rotationsreibungskoeffizient ξ_r und magnetischem Moment m pro Stab wider. Sie kann durch eine Kalibrierung an einer Newtonschen Flüssigkeit mit wohldefiniertem komplexen Modul $G^*(\omega) = i\eta_0\omega$ und konstanter Nullscherratenviskosität η_0 aus

$$X^*(\omega) = \int_0^\infty P(K) \frac{1}{1 + iK\eta_0\omega} dK \quad (4.13)$$

ermittelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird $P(K)$ durch das Verfahren der numerischen Inversionsrechnung mit Tikhonov-Regularisierung aus der gemessenen OFOT-Response-Funktion $X^*(\omega)$ bestimmt. Die gemessene Response-Funktion $X^*(\omega)$ ist ein Vektor mit M komplexen Datenpunkten. Zur diskreten Berechnung von $X^*(\omega)$ wird bei jeder gemessenen Winkelfrequenz ω_j eine gewichtete Summe von Modellfunktionen angenommen,

$$X^*(\omega_j) = \sum_{i=1}^N P(K_i) \frac{1}{1 + iK_i\eta_0\omega_j} \Delta K_i, \quad (4.14)$$

wobei $P(K)$ in N diskrete Bereiche mit konstanter Breite ΔK_i auf logarithmischer Skala unterteilt ist. In vektorieller Darstellung gilt für Gleichung 4.14 der Zusammenhang $X^* = \mathbf{A}^* \mathbf{p}$. Hierbei sind $A_{i,j}^* = (1 + iK_i\eta_0\omega_j)^{-1}$ die Elemente der Transfermatrix und $p_i = P(K_i)\Delta K_i$ die Elemente des zu bestimmenden Koeffizientenvektors. Unter der Annahme, dass die Messunsicherheit durch gaußsches Rauschen mit Standardabweichung σ beschrieben werden kann, erfolgt eine optimale Anpassung des Problems durch Minimierung des Ausdrucks $\chi^2 = (1/\sigma^2) \|\mathbf{A}^* \mathbf{p} - X^*\|_2^2$. Um hochfrequente Oszillationen der Koeffizienten und negative Werte für p_j auszuschließen, wird der Koeffizientenvektor \mathbf{p} mit Hilfe der nicht negativen Methode der kleinsten Quadrate (*non-negative least squares* - NNLS) des Tikhonov-Funktional

$$T(\mathbf{p}) = \frac{1}{2\sigma^2} \|\mathbf{A}^* \mathbf{p} - X^*\|_2^2 + \alpha \|\mathbf{L}\mathbf{p}\|_2^2. \quad (4.15)$$

ermittelt. Dabei ist α der Regularisierungsparameter und \mathbf{L} der um die Endpunkte $p_0 = p_N = 0$ modifizierte endliche Differenzen-Operator zweiter Ordnung [9]

$$L = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 & & & & & & & \\ -1 & 2 & -1 & & & & & & \\ & -1 & 2 & -1 & & & & & \\ & & & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ & & & & -1 & 2 & -1 & & \\ & & & & & -1 & 2 & -1 & \\ & & & & & & 0 & 2 & \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

In der Literatur findet sich eine Anzahl verschiedener Regulatoren \mathbf{L} mit unterschiedlichen Werten für $L_{1,1} = L_{N,N}$ [141, 59, 17]. In unseren Fall zeigt sich, dass die spezielle Wahl einen sehr geringen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Das Funktional, angewandt auf den Koeffizientenvektor lautet,

$$S = \|\mathbf{L}\mathbf{p}\|_2^2 = \sum_{i=2}^{N-1} [p_i - (p_{i-1} + p_{i+1})/2]^2 + p_1^2 + p_N^2, \quad (4.17)$$

und wird später im Rahmen der bayesschen Analyse verwendet. Zur praktischen Durchführung wurde die folgende Darstellung des real- und imaginären Anteils der optischen Response-Funktion und der Transfermatrix gewählt

$$\left\| \left(\begin{array}{c} \sigma^{-1} \mathbf{A}^{Re} \\ \sigma^{-1} \mathbf{A}^{Im} \\ \sqrt{2\alpha} \mathbf{L} \end{array} \right) \mathbf{p} - \left(\begin{array}{c} \sigma^{-1} X^{Re} \\ \sigma^{-1} X^{Im} \\ 0_{N,1} \end{array} \right) \right\|^2 \quad (4.18)$$

Das Tikhonov-Funktional wurde mit einem MATLAB Programm, nach der NNLS-Methode minimiert und darüber die Verteilungsfunktionen p_α für den vorgegebenen Wert von α bestimmt. Der Regulierungsparameter α wurde in logarithmischer Auftragung über den Bereich von drei Größenordnungen variiert. Der Koeffizientenvektor p hängt von der Wahl des Regularisierungsparameters α ab. Ein kleiner Werte von α begünstigt die Anpassung, bedingen jedoch eine starke Variation der Parameter. Ein großer Wert von α reduziert die Variation der Parameter, die Anpassung wird jedoch schlechter. Letztlich gilt es hierbei einen guten Kompromiss zu finden.

L-Kurve Methode

In der Literatur gibt es mehrere Methoden [45, 151] den optimalen Wert für den Regularisierungsparameter α zu bestimmen. Als Erstes wird die von Hansen eingeführte L-Kurve-Methode [56, 57] vorgestellt. Hierbei handelt es sich um ein grafisches Darstellungsverfahren, welches das Gleichgewicht zwischen einer adäquaten Anpassung der Daten bei kleinen Werten von α und einer glatten und regelmäßigen Lösung bei großen Werten von α veranschaulicht. Abbildung 4.2 zeigt das Beispiel für eine von α abhängige L-Kurve, bei welcher der Strafbeitrag der Regularisierung $\hat{r} = \log \|\mathbf{Lp}\|_2$ gegen das Residuum der Modellanpassung $\hat{s} = \log \|A^*p - X^*\|_2$ aufgetragen ist.

Nach Hansen liefert der α -Wert, der in der L-Kurve durch den Punkt maximaler Krümmung beschrieben wird, den besten Kompromiss zwischen $\hat{r}(\alpha)$ und $\hat{s}(\alpha)$ [56]. Dieser Wert kann über $\kappa = (\hat{r}'\hat{s}'' - \hat{r}''\hat{s}') / ((\hat{r}')^2 + (\hat{s}')^2)^{3/2}$ berechnet werden. Die Berechnung von $\kappa(\alpha)$ beinhaltet die Ableitungen $\hat{r}(\alpha)$ und $\hat{s}(\alpha)$ der diskreten Daten und wurden mit Hilfe des Savitzky-Golay-Filter (2. Ordnung) an einer unterschiedlichen Anzahl an Interpolationsstellen ($n = 10; 15; 20$) durchgeführt. Wie in Abbildung 4.3 gezeigt, wurde das Maximum der Krümmung abschließend über einen Polynom-Fit (2. Ordnung) an $\kappa(\alpha)$ ($n = 20$) bestimmt. Der so bestimmte Wert für α (blaues Symbol) ist in Abbildung 4.2 (a) eingetragen.

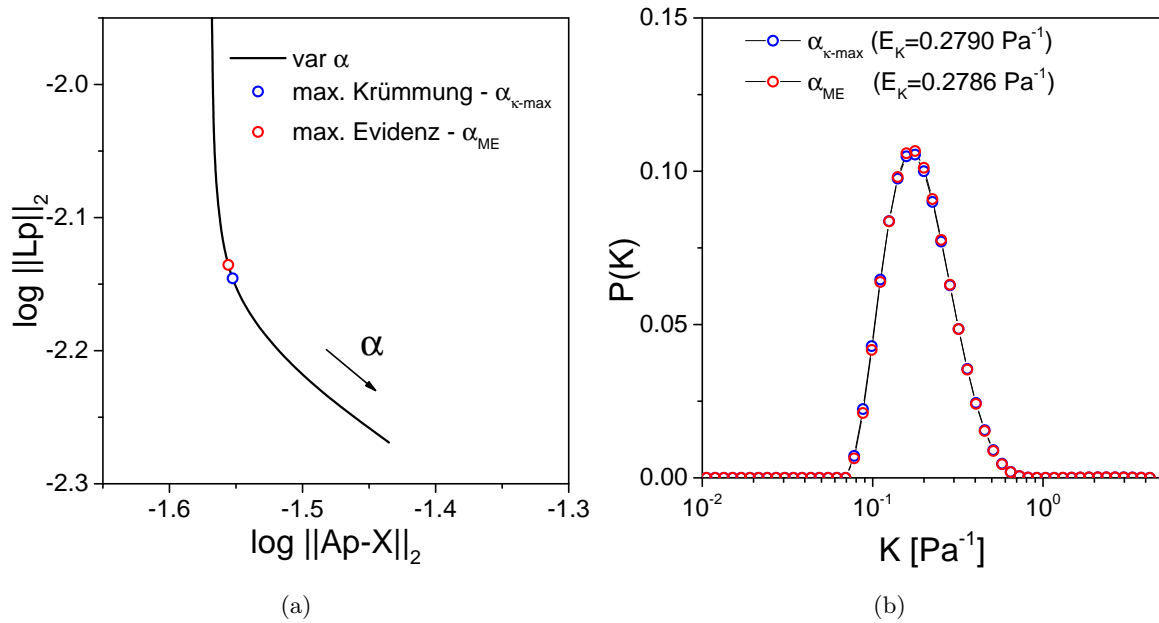


Abbildung 4.2: (a) Vergrößerter Ausschnitt der L-Kurve durch Variation von α . Der blaue Punkt ist der Wert der maximalen Krümmung κ , der rote Punkt der Wert der maximalen Evidenz. (b) Vergleich der entsprechenden Dichtefunktionen $P(K)$ der Tikhonov-Regularisierung für α mit maximaler Krümmung und der Dichtefunktion für α mit maximaler Evidenz.

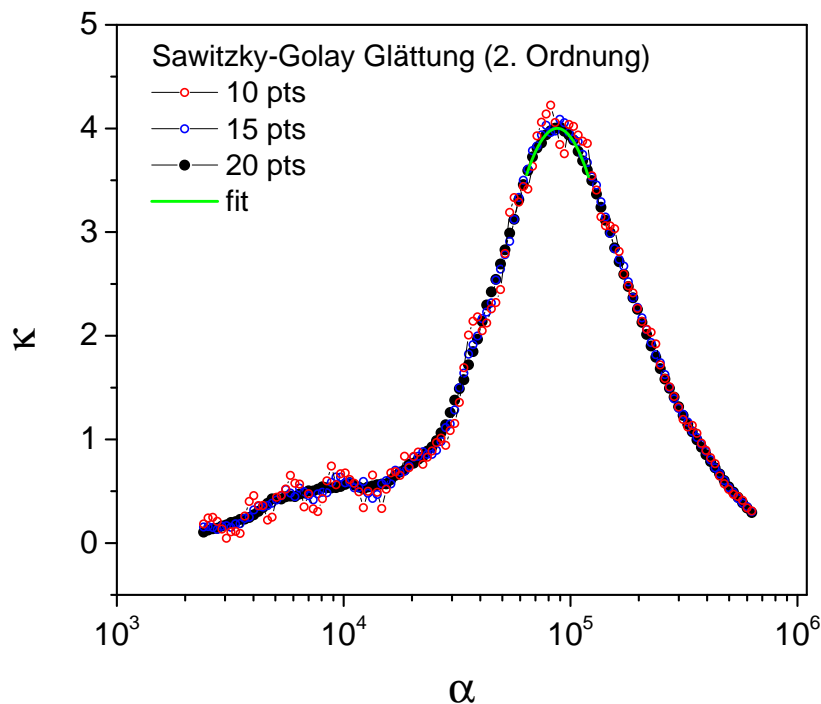


Abbildung 4.3: Krümmung κ als Funktion des Regularisierungsparameters α nach Sawitzky-Golay-Glättung (2. Ordnung) für eine unterschiedliche Anzahl an Interpolationsstellen ($n = 10; 15; 20$). Das Maximum der Krümmung wurde über einen Polynom-Fit 2. Ordnung an $\kappa(\alpha)$ ($n = 20$) bestimmt.

Bayes'sche Methode

Eine Alternative zur Optimierung des Regularisierungsparameters bietet die Bayes'sche-Wahrscheinlichkeitstheorie. Im deren Rahmen stellt die Tikhonov-Regularisierung die erste Stufe der logischen Schlussfolgerung dar [89]. Basierend auf der Hypothese H , dass Gleichung 4.14 gültig ist, kann die voraussichtliche Wahrscheinlichkeit des Modellparameters p nach der Messung X (*posterior*) über das Produkt der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Daten (*likelihood*) mit dem zuvor angenommenen Wert von p (*prior*) berechnet werden

$$\begin{aligned} P(p|X,H) &= \frac{P(X|p,H)P(p|H_i)}{P(X|H)} \\ &= \frac{\exp(-\chi^2/2)\exp(-\alpha S)}{P(X|H)}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

wobei $P(X|H)$ die Evidenz kennzeichnet. Der Maximalwert des *a posteriori*-Schätzer (MAP) stimmt mit dem Minimalwert des Tikhonov-Funktional überein. Über diese Analogie hinaus erlaubt die Weiterführung der bayes'schen Methode die Wahl von α durch einen Vergleich ihrer Evidenzen. Die Evidenz dient als Renormierungskonstante und kann durch Integration über die späteren Wahrscheinlichkeiten bestimmt werden. Da im Fall der Tikhonov-Regularisierung von einem gaußschen Fehler ausgegangen werden kann, folgt für die Evidenz als Funktion des Regularisierungsparameters [58]

$$P(\alpha) = C_N \exp(-\chi^2/2 - \alpha S) \cdot \det^{-1/2}(\mathbf{H}/\alpha), \quad (4.20)$$

wobei $C_N = ((1/2)^N(N+1))^{1/2}$ ist. Das Argument im Exponenten des Tikhonov-Funktional wird jeweils für den MAP-Vektor p_α berechnet und die Hessematrix \mathbf{H} ergibt sich aus der zweiten Ableitung von $T(p)$ [17]

$$\begin{aligned} \nabla_p T(p) &= \nabla_p \left(\frac{1}{2\sigma^2} (\mathbf{A}p - \mathbf{X})^T (\mathbf{A}p - \mathbf{X}) + \alpha (\mathbf{L}p)^T (\mathbf{L}p) \right), \\ &= \frac{1}{2\sigma^2} (2\mathbf{A}^T \mathbf{A}p - 2\mathbf{A}^T \mathbf{X}) + \alpha (2\mathbf{L}^T \mathbf{L}p), \\ \mathbf{H} &\equiv \nabla_p^2 T(p), \\ &= \frac{1}{\sigma^2} \mathbf{A}^T \mathbf{A} + 2\alpha \mathbf{L}^T \mathbf{L}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Der finale Schätzer \bar{p} folgt aus der Summe über die einzelnen MAP-Vektoren p_α , gewichtet mit deren Evidenz $P(\alpha)$ zu

$$\bar{p} = \sum_{\alpha_{min}}^{\alpha_{max}} P(\alpha) p_\alpha \Delta\alpha. \quad (4.22)$$

Für das vorliegende Inversionsproblem hat sich gezeigt, dass der gewichtete mittlere Lösungsvektor \bar{p} sehr gut mit der singulären Lösung für α mit der maximalen Evidenz α_{ME} übereinstimmt. Wie in Abbildung 4.2 (a) zu sehen, liegt α_{ME} (rote Symbol) ziemlich genau in dem Bereich der L-Kurve, der eine maximale Krümmung aufweist.

Abbildung 4.4 (a) zeigt das gemessene OFOT-Spektrum von Nanostäben in einer 50wt.% Glycerin-Wasser-Referenzlösung, sowie die Ergebnisse der Anpassungen durch numerische Inversion mittels Tikhonov-Regularisierung (gelbe Linien) und Optimierungsparameter α_{ME} (schwarze Linien). In Abbildung 4.4 (b) ist die Variation der Dichtefunktion $P(K)$ für unterschiedliche α repräsentiert (gelbe Fläche), sowie die Dichtefunktionen für \bar{p} und α_{ME} dargestellt. Es lässt sich festhalten, dass die verschiedenen Methoden nahezu identische Lösungen liefern. Da der Optimierungsparameter α_{ME} jedoch einfacher und schneller bestimmt werden kann, wird in dieser Arbeit der Ansatz der singulären Lösung verfolgt um die Verteilungsfunktion $P(K)$ einer Nanostabprobe zu bestimmen. Da die Verteilungsfunktion $P(K)$ repräsentativ und charakteristisch für eine Nanostabprobe ist, ist davon auszugehen, dass falls das Lösungsmittel einen Einfluss auf $P(K)$ haben sollte, die Analyse falsche Ergebnisse liefern würde. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Analyse für unterschiedliche Lösungsmittel verglichen.

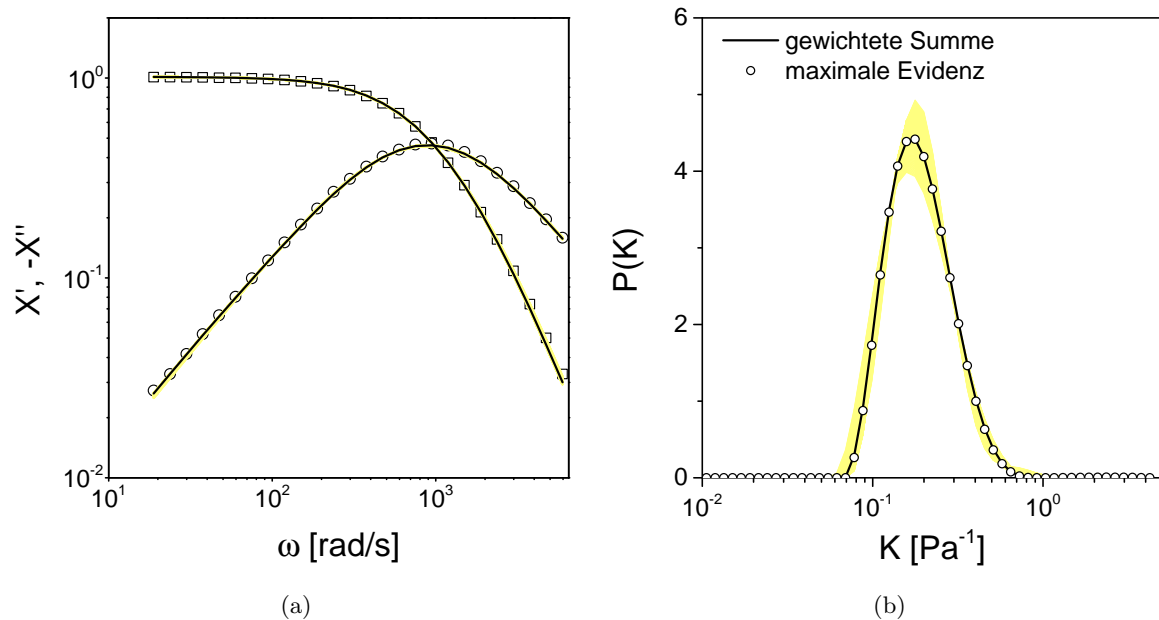


Abbildung 4.4: (a) OFOT-Response-Funktionen mit Real- X' (viereckige offene Symbole) und Imaginärteil X'' (runde offene Symbole) einer Nanostabprobe in einer 50wt.% Glycerin-Wasser-Referenzlösung, sowie deren Anpassungen durch numerische Inversion mittels Tikhonov-Regularisierung (gelbe Linien) und Optimierungsparameter α_{ME} (schwarze Linien). (b) Dichtefunktion $P(K)$ aus der Tikhonov-Regularisierung. Die Variation der Ergebnisse für unterschiedliche α ist durch die gelbe Fläche repräsentiert. Die gewichtete Summe entsprechend Gleichung 4.20 und 4.22, welche durch die schwarze Linie dargestellt ist, wird sehr gut durch den Verlauf der Dichtefunktion für α mit maximaler Evidenz (ME) (runde offene Symbole) approximiert.

4.4 Einfluss des Lösungsmittels auf P(K)

Die mikrorheologischen Untersuchungen mittels OFOT-Messungen wurden mit Ensembles von magnetischen Nanopartikeln durchgeführt, die eine Polydispersität aufweisen. Da aus starken Änderungen der Polydispersität verfälschte Ergebnisse der mikrorheologischen Untersuchungen resultieren können, wurde der Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel auf die Profildfunktion $P(K)$ untersucht. Zum Vergleich wurden drei unterschiedliche Referenzlösungen der Nanostabprobe (N1) mit identischem Volumenanteil hergestellt. Als Lösungsmittel wurde neben den Newtonschen Fluiden Wasser und Glycerin, eine Lösung des Polymers PEG4k verwendet. PEG4k wurde gewählt, da der mittlere Wert $M_w = 4000$ g/mol des Polymers unter der kritischen molaren Masse $M_c \lesssim 5870$ g/mol liegt [42], wodurch wasserbasierte Lösungen dieses Polymers keine Verschlaufungseffekte aufweisen und bei den hier gemessenen Frequenzen somit Newtonsches Verhalten im Spektrum der OFOT-Messung zu erwarten ist. Mit der Wahl von PEG4K ist es darüber hinaus möglich, gegenüber Wasser oder Glycerin, einen möglichen chemischen Einfluss auf die Polydispersität der Nanostabprobe abzuschätzen.

Die makroskopischen Nullscherratenviskositäten η_0 der drei Nanostab-Referenzlösungen wurden mit dem Kugelrollviskosimeter (Kap. 3.3) bei einer Temperatur von $T = 22.00 \pm 0.02$ °C bestimmt. Für das Referenzmedium Wasser wurde eine Viskosität von $\eta_0 = 0.95$ mPa s ermittelt, für die 68wt.% Glycerin-Wasser-Lösung $\eta_0 = 17.43$ mPa s und für die 1wt.% PEG4k-Wasser-Lösung $\eta_0 = 1.09$ mPa s.

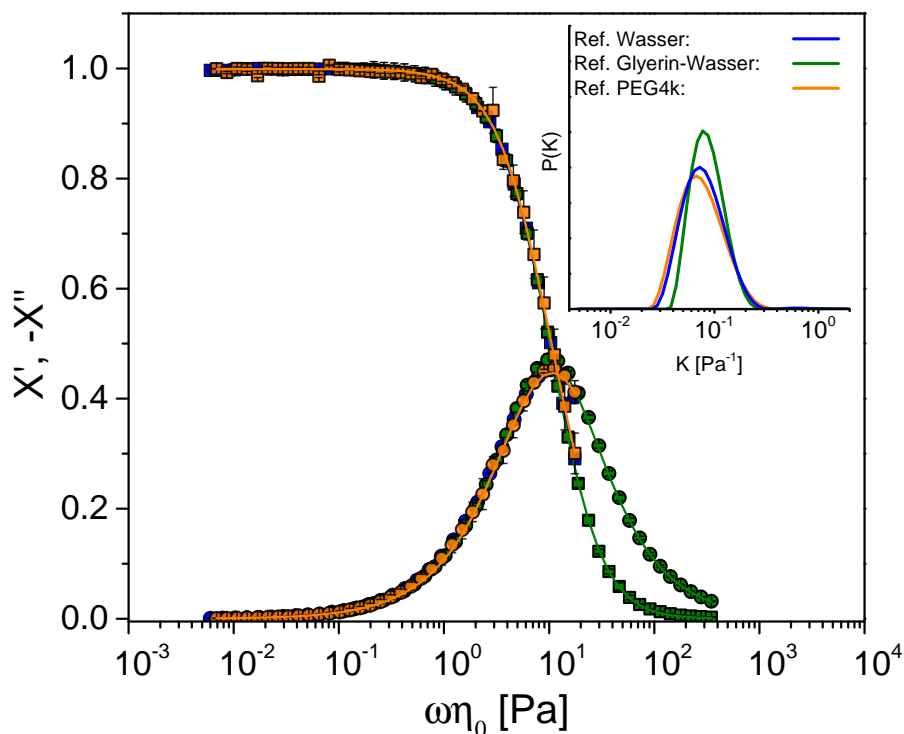


Abbildung 4.5: Vergleich der reskalierten OFOT-Response-Funktionen der Nanostabprobe (N1) im Kalibriermedium einer Wasser-Lösung (blaue Symbole), 68wt.% Glycerin-Wasser-Lösung (grüne Symbole) und 1wt.% PEG4k-Wasser-Lösung (orangene Symbole) mit Anpassungen der real und imaginären Anteile (farbige Linien) unter Verwendung der numerischen Inversionsmethode mit Optimierungsparameter α_{ME} zur Bestimmung der entsprechenden $P(K)$ -Verteilungen (Insert).

Abbildung 4.5 zeigt die OFOT-Spektren der drei unterschiedlichen Lösungen, deren x-Achsen entsprechend $\omega\eta_0$ um den jeweiligen Wert der makroskopische Viskosität reskaliert wurden. Da es sich bei den Referenzmedien um linear viskose Lösungen handelt, ist davon auszugehen, dass bei vernachlässigbarem Einfluss des Lösungsmittels, die Werte der OFOT-Messung zusammenfallen. Die reskalierten Verläufe der OFOT-Response-Funktion X' (viereckige Symbole) und X'' (runde Symbole) der drei Lösungen stimmen offensichtlich sehr gut überein. Um den Einfluss auf die Polydispersität der Nanostabprobe genauer zu untersuchen, wurden die Spektren mit der numerischen Inversionsmethode (Kap. 4.3), unter Verwendung des Optimierungsparameters α_{ME} , angepasst (Linien) und deren Verteilungsfunktionen $P(K)$ bestimmt, siehe Abbildung 4.5. Die Form der Verteilungsfunktion der Glycerin-Wasser-Lösung weicht deutlich gegenüber der Verteilungsfunktion der PEG4k-Wasser-Lösung und der Wasser-Lösung ab. Der Einfluss der unterschiedlichen Kalibrierlösungen auf die Ergebnisse des dynamischen Moduls einer 20wt. % PEG8k-Lösung wird im Folgenden untersucht.

Dynamischer Modul und Nanoviskosität

Unter Verwendung der drei ermittelten $P(K)$ -Verteilungen und Gleichung 4.12 wurde das gemessene OFOT-Spektrum (Symbole) der Nanostabprobe (N3) in einer 20wt. % PEG8k-Lösung jeweils, ausgehend von einer ersten Schätzung des dynamischen Moduls, iterativ soweit angepasst, bis die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Messdaten erreicht wurde (Linien), siehe Abbildung 4.6 (a).

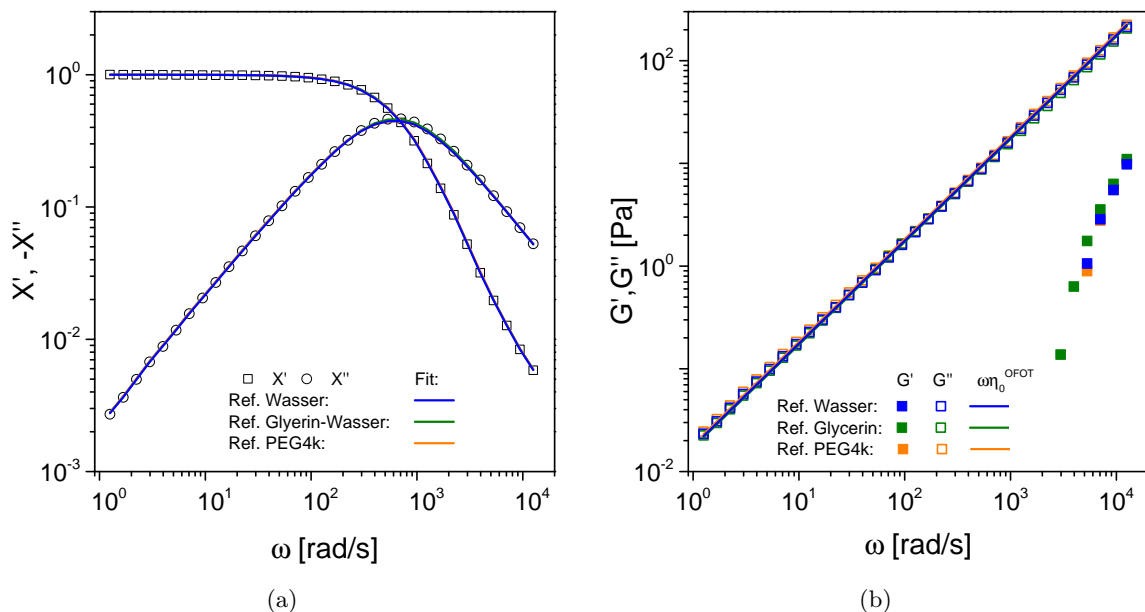


Abbildung 4.6: (a) OFOT-Response-Funktion (offene Symbole) der 20wt. % PEG8k-Lösung mit Anpassungen des Real- und Imaginärteils unter Berücksichtigung des Wasser (blaue Linie), Glycerin 68wt. % (grüne Linie) und PEG4k 1wt. % (orangene Linie) -Kalibriermediums. (b) Vergleich der bestimmten Speicher- G' und Verlustmoduln G'' (farbige Symbole), sowie lineare Anpassungen (farbige Linien) von G'' zur Bestimmung der Nanoviskosität η_0^{OFOT} der 20wt. % PEG8k-Lösung der verschiedenen Referenzlösungen.

Wie in Abbildung 4.6 (b) ersichtlich, stimmen die ermittelten Verläufe von G' und G'' bei

Verwendung der Kalibrierungsfunktionen aus unterschiedlichen Referenzlösungen sehr gut überein. Analog zur makroskopischen Nullscherratenviskosität η_0 , wurde aus der Steigung $G''/\omega = \eta_0^{OFOT}$, die Nanoviskosität η_0^{OFOT} bestimmt. Wie der Vergleich zeigt, liegen die so ermittelten Nanoviskositäten $\eta_0^{OFOT} = 17.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Ref. Wasser), $\eta_0^{OFOT} = 17.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Ref. Glycerin) und $\eta_0^{OFOT} = 18.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Ref. PEG4k) sehr nahe bei der makroskopischen Viskosität $\eta_0 = 17.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ der PEG8k 20wt. %-Lösung, welche mit dem Kugelrollviskosimeter bestimmt wurde.

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Polydispersität einer Nanostabprobe durch die Wahl der hier verwendeten Lösungsmittel nur geringfügig beeinträchtigt wird. Mit anderen Worten: Wasser, Glycerin oder PEG4K basierte Nanostablösungen sind geeignete Kalibrierungsmedien für mikrorheologische Untersuchungen. Die $P(K)$ -Verteilungen wurden in dieser Arbeit durch OFOT-Kalibrierungsmessungen in Wasser bestimmt.

Die Untersuchungen der dynamischen Eigenschaften der PEO-Lösungen erfolgten durch OFOT-Messungen mit der Winkelamplitude $\beta_0 = 12^\circ$. Abbildung 4.7 (a) zeigt exemplarisch das mit der Nanostabprobe (N3) gemessene OFOT-Spektrum einer 1.60wt. %-PEO1M-Lösung (Symbole) und deren Anpassung (grüne Linie) zur Bestimmung des dynamischen Moduls (Symbole), siehe Abbildung 4.7 (b). Wie der deckungsgleiche Verlauf der Spektren zeigt und im Folgenden Kapitel näher untersucht wird, ist $X^*(\omega)$ unabhängig von β_0 .

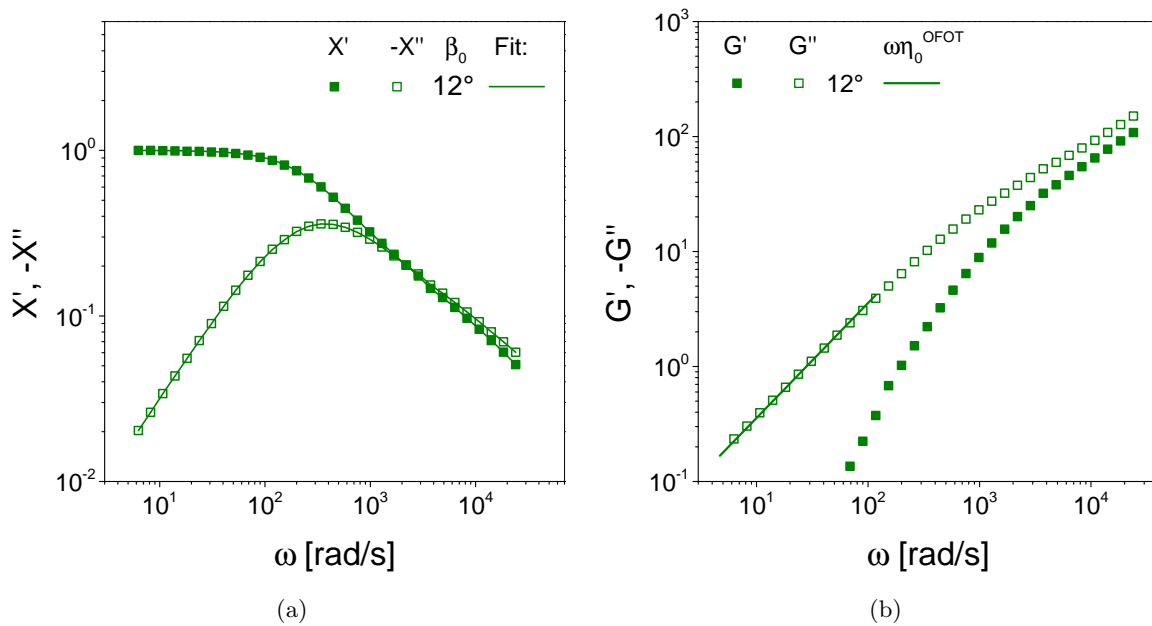


Abbildung 4.7: (a) OFOT-Spektren einer 1.60 wt.% PEO-1M-Lösung der Nanostabprobe (N3) mit Winkelamplitude $\beta_0 = 12^\circ$. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die Anpassung mit bekannter $P(K)$ -Verteilung aus der Kalibrierungsmessung der Nanostabprobe in Wasser (Abb. 5.6). (b) Dazugehöriger Verlauf des Speicher- G' und Verlustmoduls G'' mit der daraus ermittelten Nanoviskosität η_0^{OFOT} .

4.5 Linear-viskoelastischer Bereich, Auflösungsgrenze und Viskositätsbereich

In Analogie zu den SAOS-Messungen wurde bei den OFOT-Messungen durch Variation der Oszillationsamplitude β_0 überprüft, ob diese, wie zu erwarten, im linear-viskoelastischen Bereich praktisch keinen Einfluss haben. Abbildung 4.8 zeigt hierzu das Beispiel der OFOT-Spektren einer Nanostabprobe ($L_h = 240$ nm) in einer 2.91 wt.% PEO-1M-Lösung. Dabei ist offensichtlich, dass die gemessenen Spektren der unterschiedlichen Oszillationsamplituden $\beta_0 = 1^\circ - 12^\circ$ im Rahmen der messtechnischen Genauigkeit kongruent verlaufen. Das lineare Verhalten aller Nanostabsonden (N2-N5) wurde, wie in Abbildung B.1 exemplarisch für die 2.91 wt.% PEO-1M-Lösung gezeigt, durch Messung der OFOT-Spektren bei zwei Winkelamplituden $\beta_0 = 6^\circ$ und $\beta_0 = 12^\circ$ verifiziert.

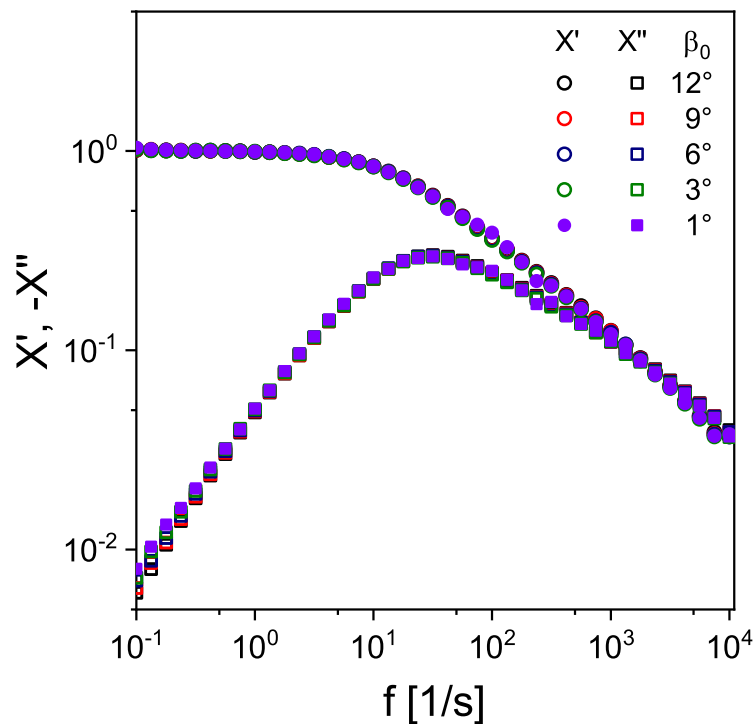


Abbildung 4.8: OFOT-Response-Funktion der Nanostäbe ($L_h = 240$ nm) in einer 2.91 wt.% PEO-1M-Lösung. Die Variation der Oszillationsamplitude β_0 hat keinen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse und bestätigt somit, dass die Messungen im linear-viskoelastischen Bereich erfolgt sind.

Eine weitere wichtige Kenngröße stellt die untere Auflösungsgrenze der Messmethode dar. In Abbildung 4.9 sind die ermittelten Viskositäten der verschiedenen Messmethoden für eine PEO-1M-Lösung mit 0.198 wt.% dargestellt. Das Kugellrollviskosimeter (RB) lieferte einen Wert von $\eta_0 = 2.365(6)$ mPas, welcher etwas mehr als doppelt so groß wie die Viskosität des Lösungsmittels Wasser ist. Die scherratenabhängige Viskositätsmessung (Shear) liefert bei niedrigen Scherraten einen etwas kleineren konstanten Wert. Ebenso beobachtet man mit zunehmender Scherrate $\dot{\gamma} > 10^3$ s $^{-1}$ das für Polymere typische Verhalten der Scherverdünnung. Die aus den dynamischen Moduln der SAOS- oder OFOT-Messung berechneten

komplexen Viskositäten werden unter Berücksichtigung der Cox-Merz-Regel mit den Ergebnissen der Scherrheometrie verglichen (Kap.3.3.3). Die Ergebnisse der SAOS-Messung stimmen mit den scherratenabhängigen Viskositäten überein. Da der Messfrequenzbereich der SAOS-Messungen begrenzt ist, konnte die Scherverdünnung hier nicht aufgezeigt werden. Im Gegensatz dazu, zeigte die aus den OFOT-Spektren berechnete komplexe Viskosität bei hohen Frequenzen eine deutliche Abnahme. Es ist zu vermuten, dass die vorhandene Modulation in den Daten durch kleine Veränderungen im hydrodynamischen Profil $P(K)$ der Nanostabprobe verursacht wird. Die Standardabweichung im Frequenzbereich unter 10^3 s^{-1} ist $\sigma_{\eta_0} = 0.08 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Sie liefert einen Wert für die Auflösungsgrenze des OFOT-Messverfahrens bei sehr niedrigen Viskositäten.

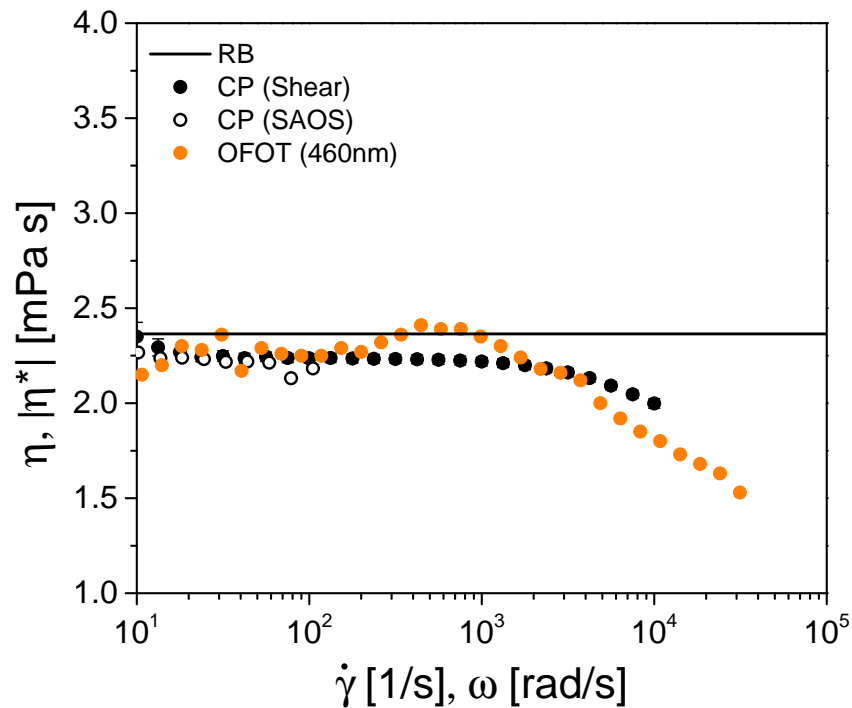


Abbildung 4.9: Die mit der CP-Geometrie ermittelte scherratenabhängige Viskosität (Shear) der 0.198 wt.% PEO-1M-Lösung weist ein Newtonsches Regime bei niedrigen Scherraten auf. Dieses ist im Wert etwas niedriger als die mit dem Kugelrollviskosimeter (RB) ermittelte Viskosität 2.365(6) mPa s (schwarze Linie). Die Scherverdünnung beginnt mit $\dot{\gamma} > 10^3 \text{ s}^{-1}$ einzusetzen. Der Verlauf der scherratenabhängigen Viskosität wird unter Berücksichtigung der Cox-Merz-Regel mit dem Verlauf der komplexen Viskosität der SAOS- und OFOT-Messung verglichen. Die SAOS-Ergebnisse stimmen mit den Scherviskositäten überein, sind jedoch nur auf einen messtechnisch zugänglichen Frequenzbereich begrenzt. Der aus den OFOT-Messungen abgeleitete Viskositätsverlauf stimmt im Bereich niedriger Frequenzen mit dem makroskopischen Verlauf überein und es zeigt sich bei $\omega > 10^3 \text{ rad/s}$ ebenso scherverdünnendes Verhalten. Die Unsicherheit, die mit der Modulation des Signals verbunden ist, bestimmt die Auflösungsgrenze des OFOT-Messverfahrens.

5 Skalenabhängigkeit der Rotationsdynamik von Ni-Nanostäben in PEO-Lösungen

Im ersten Teil dieses Kapitels werden an verdünnten PEO-Polymerlösungen unterschiedlicher molarer Masse die intrinsischen Viskositäten bestimmt und daraus der charakteristische Flory-Exponent für PEO in Lösung ermittelt. Die in Kapitel 2.4 eingeführten theoretischen Grundlagen werden verwendet, um die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche der PEO-Lösungen - verdünnt, halbverdünnt unverschlaucht und verschlaucht - zu identifizieren und deren charakteristische Längenskalen zu quantifizieren. Die Ergebnisse der dynamischen Moduln der SAOS-Messungen an PEO-Lösungen im halbverdünnten verschlauften Bereich werden mit Hilfe des Liktmann-McLeish (L-ML)-Modells auf Plausibilität untersucht.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Ergebnisse der Charakterisierung der Nanostabsonden und der mikrorheologischen OFOT- und makrorheologischen SAOS-Messungen zur Untersuchung der Rotationsdynamik der unterschiedlich langen Nanostabsonden in halbverdünnten PEO-Lösungen, in Relation zu den in Kapitel 5.1 eingeführten intrinsischen Längenskalen, vorgestellt.

5.1 Charakterisierung der PEO-Polymerlösungen

Die Viskosität des Lösungsmittels Wasser η_s und die Viskosität der verdünnten PEO-50k- bis PEO-1M-Lösungen η wurden mit dem Kugelrollviskosimeter (Kap. 3.3) gemessen und die konzentrationsabhängige spezifische Viskosität $\eta_{sp} = (\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$ und relative Viskosität $\eta_r = \eta_0/\eta_s$ bestimmt. In Abbildung 5.1 (a) sind die daraus berechneten, normierten Werte η_{sp}/c und $\ln(\eta_r/c)$ in Abhängigkeit der Konzentration c und deren Anpassungen nach Huggins mit $\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c$ [61] und Kraemer mit $\ln(\eta_r)/c = [\eta] + (k_H - \frac{1}{2})[\eta]^2 c$ [75] aufgetragen. Es zeigt sich, dass die beiden Anpassungen im Grenzfall sehr kleiner Konzentration $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = \lim_{c \rightarrow 0} \ln(\eta_r)/c = [\eta]$ in einem gemeinsame Schnittpunkt mit der y-Achse münden. Der Schnittpunkt entspricht der intrinsischen Viskosität $[\eta]$. Durch Anpassung der gemittelten intrinsischen Viskosität (Tab. A.1 auf Seite 94) als Funktion der Molmasse mit der Mark-Houwink-Gleichung $[\eta] = KM^\alpha$ [95], folgten die Größen $K = 0.032(7) (\text{cm}^3/\text{g})(\text{mol}/\text{g})^{0.71(2)}$ und $\alpha = 0.71(2)$, Abbildung 5.1 (b). Mit dem Zusammenhang $\alpha = 3\nu - 1$, der sich aus dem Vergleich der Mark-Houwink-Gleichung mit Gleichung 2.48 ergibt, folgte ein für gute Lösungsmittel charakteristischer Flory-Exponent von $\nu = 0.570(7)$. Dieser Wert deckt sich gut mit Ergebnissen aus frühen Studien an PEO-Lösungen [67, 69, 82] und fällt nur unwesentlich kleiner als $\nu_{ath} = 0.588$ des athermischen Limits aus. Die charakteristischen Molekülgrößen R_{FF} der Polymere wurden über die Fox-Flory-Gleichung $R_{FF} = b^3 N^{3\nu}$ [118] abgeschätzt, siehe Tabelle 5.1 auf Seite 75.

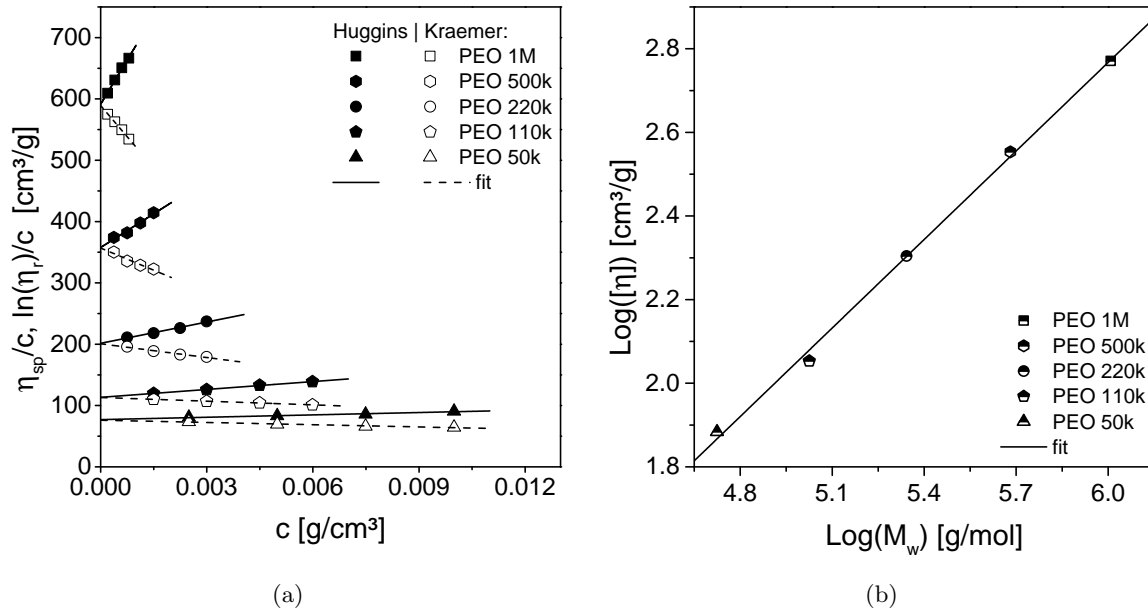


Abbildung 5.1: (a) Auftragung der auf die Konzentration bezogenen Viskosität η_{sp}/c und $\ln(\eta_r/c)$ stark verdünnter PEO-Lösungen. Die Linien sind die nach Huggins [61] und Kraemer [75] durchgeführten Anpassungen zur Bestimmung der Huggins-Konstante k_H und intrinsischen Viskosität $[\eta]$, siehe Tabelle A.1. (b) Mittelwert der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ in Abhängigkeit der molaren Masse M_w mit Anpassung mit der Mark-Houwink-Gleichung $[\eta] = KM^\alpha$ [95] zur Bestimmung der Konstante $K = 0.032(7) (\text{cm}^3/\text{g})(\text{mol}/\text{g})^{0.71(2)}$ und $\alpha = 0.71(2)$. Der Mark-Houwink Exponenten α liefert für das PEO-Polymersystem den charakteristischen Flory-Exponent $\nu = (\alpha + 1)/3 = 0.570(7)$.

Um die Konzentrationsregime der PEO-Lösungen mit ihren charakteristischen Potenzgesetzen zu identifizieren, wurde die Nullscherratenviskosität durch eine Kombination von Kugelrollviskosimetrie und Scherrheometrie bei jeweils 19 Konzentrationen der PEO Polymere 50k, 220k und 1M ermittelt. Die Konzentrationen der Lösungen wurden dabei so gewählt, dass diese auf logarithmischer Skala äquidistant über den Bereich $c_{max}/c_{min} = 220$ verteilt waren. Da $[\eta] \approx 1/c^*$, wobei $c^* = \rho\phi^*$ die Überlappungsmassenkonzentration für PEO-Polymere mit der Dichte $\rho = 1.064 \text{g}/\text{cm}^3$ ist, impliziert das Reskalieren der Konzentration mit $[\eta]$, dass die PEO-Lösungen der unterschiedlichen molaren Massen mit dem gleichen Verhältnis c/c^* realisiert wurden. Abbildung 5.2 zeigt hierzu die aus den makroskopischen Nullscherratenviskositäten ermittelten spezifischen Viskositäten in Abhängigkeit der normierten Konzentration $c[\eta]$. Es ist offensichtlich, dass die drei reskalierten Verläufe der spezifischen Viskosität das selbe Skalenverhalten aufweisen. Mit Hilfe der resultierenden Masterkurve konnten die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche - verdünnt, halbverdünnt unverschlaucht und verschlaucht - und deren charakteristischen Potenzgesetze wie Folgt identifiziert werden.

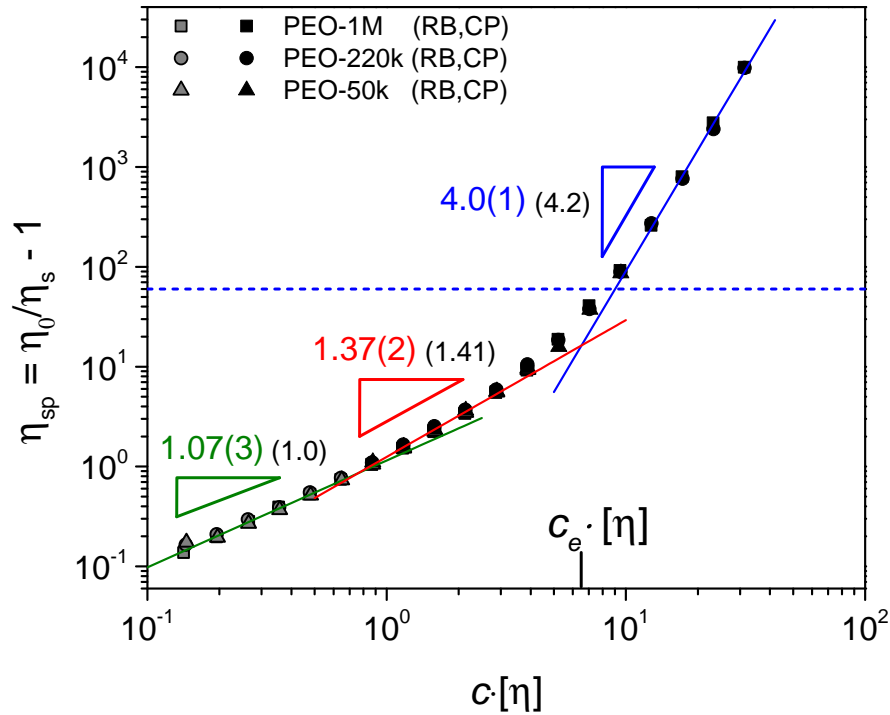


Abbildung 5.2: Spezifische Viskosität von PEO-50k-, 220k- und 1M-Lösungen in Abhängigkeit der normierten Konzentration $c \cdot [\eta]$. Die spezifischen Viskositäten η_{sp} wurden aus den mit Hilfe der Kugelrollviskosimeter (RB) und Scherrheometer mit Kegel Platten Geometrie (CP) ermittelten Nullscherratenviskositäten η_0 der Lösungen und des Lösungsmittels Wasser η_s berechnet. Da die reskalierten Verläufe der spezifischen Viskositäten der PEO Polymere unterschiedlicher molarer Masse auf eine Masterkurve zusammen fallen, konnte die Konzentrationsbereiche - verdünnter (grüne Linie), halbverdünnter unverschlaucht (rote Linie) und verschlauchter (blaue Linie) PEO-Lösungen - hinsichtlich deren charakteristischen Potenzgesetzverhalten durch lineare Anpassungen charakterisiert werden. Zum Vergleich der experimentell ermittelten Steigungen dieser Bereiche sind in Klammern die theoretisch zu erwartenden Exponenten (Gl. 2.46, 2.64 und 2.74) für den Flory-Exponenten $\nu = 0.57$ eingetragen.

Bei niedrigen Konzentrationen wurde, ausgehend von den ersten beiden normierten Konzentrationen, der Anpassungsbereich so lange iterativ vergrößert, bis eine Abweichung vom linearen Verlauf vorlag. Das Anpassungskriterium wurde dabei so gewählt, dass das Bestimmtheitsmaß $R^2 > 0.996$ war. Da dieses Kriterium ab der siebten normierten Konzentration nicht mehr erfüllt war, wurde die Anpassung abgebrochen und der Bereich bis zum sechsten Datenpunkt angepasst und die Steigung bestimmt. Die intrinsische Viskosität skaliert in diesem Bereich mit $\eta_{sp} \sim \phi^{1.07(3)}$. Der ermittelte Steigungsverlauf ist in Abbildung 5.2 über den Anpassungsbereich hinaus, durch eine grüne Linie gekennzeichnet. Die beobachtete Proportionalität der spezifischen Viskosität zur Konzentration ist charakteristisch für den Bereich verdünnter Polymerlösungen (Gl. 2.46).

Bei hohen Konzentrationen wurde, ausgehend von den letzten beiden normierten Konzentrationen, der Anpassungsbereich iterativ hin zu kleineren Konzentration vergrößert, wobei das Kriterium $R^2 > 0.996$ nur bei den vier höchsten Konzentrationen erfüllt war. Die intrinsische Viskosität skaliert im angepassten Bereich mit $\eta_{sp} \sim \phi^{4.0(1)}$. Der ermittelte Steigungsverlauf wird in Abbildung 5.2 über den Anpassungsbereich hinaus, durch eine blaue Linie dargestellt. Er liegt nahe an der theoretischen Steigung, für die in halbverdünnten verschlauchten

Lösungen mit $\eta_{sp} \sim \phi^{3/(3\nu-1)} \approx \phi^{4.2}$ (Gl.2.64) für $\nu = 0.57$ erwartet wird.

Der dazwischenliegende Bereich wurde durch $R^2 > 0.996$ von der siebten bis zur elften normierten Konzentration angepasst. Für das Potenzverhalten der spezifischen Viskosität ergab sich $\eta_{sp} \sim \phi^{1.37(2)}$. Der ermittelte Steigungsverlauf ist über den Anpassungsbereich hinaus, durch eine rote Linie gekennzeichnet. Der Vergleich mit dem theoretischen Verlauf von $\eta_{sp} \sim \phi^{1/(3\nu-1)} \approx \phi^{1.41}$ (Gl.2.74) für $\nu = 0.57$ zeigt, dass es sich um den Bereich halbverdünnter unverschlaufener Lösungen handelt.

Die beiden ermittelten Exponenten der halbverdünnten Lösungen fallen zwar niedriger aus als die theoretisch zu erwartenden Werten (in Klammern), liegen dennoch im Rahmen der Ungenauigkeit des Flory-Exponenten $\nu = 0.570(7)$.

Betrachtet man das Skalierungsverhalten der einzelnen Bereiche und deren Schnittpunkte, so zeigt sich, dass die erste Übergangskonzentration, die sogenannte Überlappungskonzentration c^* zwischen dem Bereich verdünnter Lösungen und dem Bereich halbverdünnter unverschlaufener Lösungen bei etwa $c^* \approx 1/[\eta]$ liegt. Die Verschlaufungskonzentration $c_e = 6.5/[\eta]$, als zweite Übergangsgröße zwischen halbverdünnten unverschlaufenen und verschlaufenen Lösungen liegt etwa bei dem zu erwarteten Verhältnis $c_e/c^* \approx N_e(1)^{3\nu-1} \approx 6.2$, wobei $N_e(1) = 13$ die Anzahl an Monomeren pro Verschlaufungsstrang in einer PEO-Schmelze ist [118]. Es lässt sich also festhalten, dass die experimentell ermittelten Übergänge und Potenzgesetze mit dem theoretisch zu erwartenden Verhalten des entsprechenden Bereiches übereinstimmen. Im Hinblick auf spätere Beobachtungen wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es sich bei Lösungen mit einer spezifischen Viskosität $\eta_{sp} > 60$ um verschlaufte PEO-Lösungen handelt (s. Abb. 5.2, oberhalb der blau gestrichelten Linie).

Nachdem nun die Konzentrationsbereiche, in denen die Eigenschaften der Polymerlösungen von unterschiedlichen physikalischen Effekten dominiert werden, identifiziert sind, werden im Folgenden die intrinsischen Längenskalen der Polymerlösungen behandelt. Im späteren Verlauf der Arbeit werden die dynamischen Eigenschaften der Nanostäbe unterschiedlicher Größe in Relation zu diesen Längenskalen betrachtet.

Betrachtet man als erste intrinsische Längenskala eines Polymermoleküls in Lösung den Gyrationradius R_g , so kann dieser, basierend auf den Ergebnissen aus Lichtstreuexperimenten an PEO, mit dem empirischen Zusammenhang $R_g^{LS} = 0.202M_w^{0.58} \text{ \AA}$ [69], über das Molekulargewicht bestimmt werden, siehe Tabelle 5.1. Der Vergleich der berechneten Werte mit den theoretischen Gyrationradien $R_g = bN^\nu / ((2\nu + 1)(2\nu + 2))^{1/2}$ (Gl. 2.37) zeigt jedoch, dass unter Verwendung der Literaturwerte der Kuhn-Länge $b_s = 11 \text{ \AA}$ und der Kuhn-Monomer molare Masse $M_{0,s} = 137 \text{ g/mol}$ einer PEO-Schmelze [118] deutliche Abweichungen vorliegen. Diese deckt sich mit der Beobachtung, dass das charakteristische Flory-Verhältnis $C_\infty = \langle R^2 \rangle / nl^2$, welches die Ausdehnung einer realen Kette mit mittleren quadratischen *end-to-end*-Abstand $\langle R^2 \rangle$ im Vergleich zu einer idealen Kette mit n chemischen Wiederholeinheiten der Länge l betrachtet, in PEO-Lösung mit $C_\infty = 5.1 \pm 0.5$ [1] deutlich niedriger ausfällt, als $C_\infty = 6.7$ [118] in PEO-Schmelze. Die Differenz impliziert, dass die Kuhn-Länge b und Kuhn-Monomer molare Masse M_0 in Lösung kleinere Werte als in einer Schmelze

annehmen. Durch Anpassen des theoretischen Gyrationradius R_g an die empirisch berechnete Größe R_g^{LS} , wurde unter Verwendung des Zusammenhangs für die mittlere Anzahl an Kuhn-Monomeren je Kette $N = M_w/M_0$, die Kuhn-Länge $b = 8.7 \text{ \AA}$ und die Kuhn-Monomer molare Masse $M_0 = 108 \text{ g/mol} \sim b$ für PEO-Lösungen bestimmt. Die so ermittelten Werte, wie auch die daraus berechnete charakteristische Größe der Wurzel des mittlere quadratischen *end-to-end*-Abstands $R_{ee} = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = bN^\nu$, als weitere intrinsische Längenskala, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst und exemplarisch für PEO-1M-Lösungen in Abbildung 5.4 auf Seite 78 dargestellt.

Tabelle 5.1: Charakteristische Eigenschaften der PEO Polymere: Massenmittel M_w , Zahlenmittel M_n , Polydispersitätsindex $PDI = M_w/M_n$, Intrinsische Viskosität $[\eta]$, Fox-Flory-Molekülgröße $R_{FF} = b^3 N^{3\nu}$ [118], Gyrationradius R_g^{LS} berechnet unter Verwendung der empirischen Beziehung aus den Ergebnissen von Lichtstreuexperimenten [69], $R_g = bN^\nu / ((2\nu + 1)(2\nu + 2))^{0.5}$ [133], *end-to-end*-Abstand $R_{ee} = bN^\nu$ und die mittlere Anzahl an Kuhn-Monomeren je Kette $N = M_w/M_0$.

ID	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	$PDI =$ M_w/M_n	$[\eta]$ [cm ³ /g]	R_{FF} [nm]	R_g^{LS} [nm]	R_g [nm]	R_{ee} [nm]	$N =$ $[M_w/M_0]$
PEO-50k	53	49.5	1.07	77(2)	25.4	11.1	11.5	29.7	491
PEO-220k	220	197	1.11	201(2)	56.1	25.4	25.8	66.9	2037
PEO-1M	1020	884	1.15	590(4)	134.0	61.7	61.9	160.5	9444

Im verdünnten Bereich liegen die Polymermoleküle als isolierte Einzelknäule vor. Der Gyrationradius R_{g0} ist in diesem Bereich unabhängig von der Konzentration. Ebenso unabhängig von der Konzentration ist in diesem Bereich die Korrelationslänge ξ_0 , es gilt $\xi_0 = R_{g0}/\sqrt{3}$ [133]. Ab der Übergangskonzentration ϕ^* nehmen die Polymermoleküle annähernd den kompletten Raum der Lösung ein. Für Konzentrationen $\phi > \phi^*$, beginnen die Polymere sich zu durchdringen. Der Gyrationradius R_g und die Korrelationslänge ξ sind in halbverdünnten Lösungen (Kap. 2.4.2 und 2.4.3) konzentrationsabhängige Größen. Der Gyrationradius $R_g(\phi) \approx R_{g0}(\phi/\phi^*)^{-(2\nu-1)/(6\nu-2)} \sim \phi^{-0.1}$ (Gl. 2.55) fällt hierbei auf den minimalen Wert einer idealen Polymerkette mit $R_{g,m} = bN^{1/2}/\sqrt{6}$ (2.27) ab. Der minimale Wert entspricht dem Gyrationradius eines Polymermoleküls in einer Schmelze ohne *excluded volume*-Effekte (Kap. 2.3.2). Die Korrelationslänge $\xi \approx \xi_0(\phi/\phi^*)^{-\nu/(3\nu-1)} \sim \phi^{-0.8}$ (Gl. 2.57) ist unabhängig von der molaren Masse und nimmt mit zunehmender Konzentration ab. Im Modell von de Gennes nimmt ξ mit Erreichen der Konzentration ϕ^{**} und Übergang in den Bereich konzentrierter Lösungen, die minimale Größe eines Kuhn-Monomers b an [133].

Wie im Kapitel 2.4.3.1 dargelegt, zeigen Polymere mit großer molarer Masse oberhalb der Verschlaufungskonzentration c_e einen starken Anstieg in der Viskosität $\sim M_w^{3.4}$ und im Spektrum des dynamischen Moduls die Charakteristika eines Plateauwertes G_0 und Kreuzungspunkt $G'(\omega_c) = G''(\omega_c)$. Die Mechanismen hinter diesen charakteristischen Eigenschaften können durch das klassische Reptationsmodell von de Gennes [47], sowie Doi und Edwards [36] qualitativ gut beschrieben werden. Um jedoch quantitative Aussagen treffen zu können, muss die Theorie hinsichtlich *contour length fluctuation* (CLF) und *constraint release* (CR) erweitert werden. Die Erweiterung ermöglicht es, die wesentlichen Modellgrößen des Röhrendurchmessers und der charakteristischen Relaxationszeitkonstanten des Systems durch Analyse experimenteller Daten zu bestimmen [85]. Das Phänomen der CLF beschreibt die Fluktuation der Kettenlänge anhand von Rouse-Moden höherer Ordnung.

CLF können durch Einführung renormierter Größen für Plateau-Modul und Reptationszeit, welche durch ein Polynom der Anzahl an Verschlaufungen pro Kette $Z = M/M_e$ beschrieben werden, in das klassische Reptationsmodell einbezogen werden. Die Größe M_e kennzeichnet dabei die molare Masse des Kettensegmentes zwischen zwei benachbarten Verschlaufungspunkten, dem sogenannten *entanglement strand* [34]. Im Likhtman-McLeish (L-ML) Modell wurden entsprechende Koeffizienten für die CLF-Beiträge durch Anpassungen simulierter Stressrelaxationskurven für vorgegebene Werte von Z bestimmt. Das Phänomen CR berücksichtigt den Effekt, dass eine unter Spannung stehende Verschlaufung durch die Diffusion der Nachbarkette gelöst wird (Kap.2.4.3.1). Im L-ML-Modell wurde ein zusätzlicher Parameter c_v eingeführt, um die effektive Sprungdistanz nach einem CR-Ereignis eines Kettensegmentes in Relation zum Röhrendurchmesser a_t beschreiben zu können. Mit Hilfe des L-ML-Modells können die charakteristischen Parameter des Verschlaufungsmodul G_e , die molare Masse M_e und die Zeitkonstante τ_e eines *entanglement strands*, sowie c_v bestimmt werden. Zur Anpassung der gemessenen dynamischen Moduln von PEO-Lösungen durch das L-ML-Modell wurde das von J. Ramirez und V. Boudara bereitgestellte Open Source Auswerteprogramm *RepTate* [111] verwendet. Neben den bereits beschriebenen charakteristischen Parametern können für vorgegebene molare Massen und Temperaturen weitere Größen Z , a_t , die CR bedingte *disengagement-Zeit* τ_d und Rousezeitkonstante der gesamten Polymerkette bestimmt werden.

Das L-ML-Modell wurde zur Anpassung der Messdaten an PEO-Schmelzen entwickelt, sollte aber vom Prinzip her auch für PEO-Lösungen mit niedriger ausfallendem Wert für Z gelten. Abbildung 5.3 zeigt exemplarisch den mittels SAOS-Messung ermittelten makroskopisch dynamischen Modul einer 5.29 wt.% PEO-1M-Lösung.

Im terminalen Bereich niedriger Frequenzen folgt der Speichermodul $G' \sim \omega^2$ (viereckige Symbole), wie der Verlustmodul $G'' \sim \omega$ (viereckige offene Symbole) den erwarteten Potenzgesetzen (Kap. 2.4.3). Für den Kreuzungspunkt mit der Frequenz $\omega_c = 91 \text{ rad/s}$ ergibt sich eine charakteristische Zeitkonstante von $\tau_c = 1/\omega_c = 11 \cdot 10^{-3} \text{ s}$. Vergleicht man das messtechnisch begrenzte Spektrum der SAOS-Daten der PEO-Lösung mit dem Spektrum einer Polymerschmelze, welches mittels TTL-Methode bestimmt wurde (Abb. 2.21), so zeigt sich, dass dieses nur einen kleinen Bruchteil des gesamten dynamischen Moduls abdeckt. Aus diesem Grund und der hohen Anzahl an freien Parametern im L-ML-Modell ist es nicht möglich, die charakteristischen Parameter der PEO-Lösungen durch Anpassung der experimentellen Daten mit dem L-ML-Modell zu bestimmen. Um dennoch die charakteristischen Längenskalen ermitteln zu können, wurden die Literaturwerte einer PEO-Schmelze, $a(1) = 37 \text{ \AA}$, $M_e(1) = 1700 \text{ g/mol}$ und $G_e(1) = 1.8 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ [118], sowie die im Kapitel 2.4 vorgestellten Potenzgesetze und Zusammenhänge zur Berechnung der charakteristischen Längen in PEO-Lösungen herangezogen.

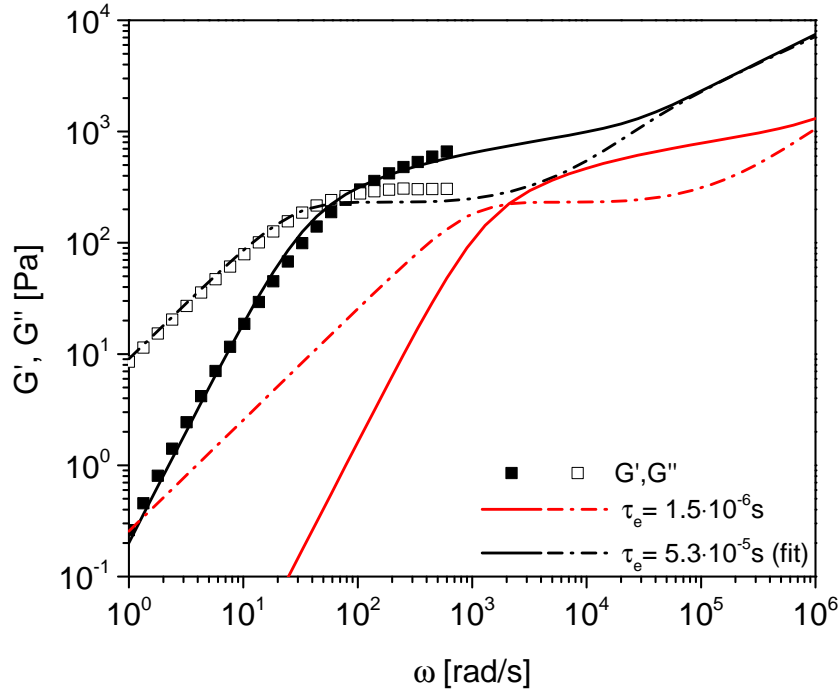


Abbildung 5.3: Speicher- G' und Verlustmodul G'' einer 5.29 m% PEO-1M Polymerlösung. Die SAOS-Messung erfolgte über den Frequenzbereich von $\omega = 1\text{--}600$ rad/s mit einer konstanten Scherdehnung der Amplitude 10 %. Der in rot dargestellte Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls wurde unter Verwendung der festen Parameter $G_e = 1306$ Pa, $M_e = 116500$ g/mol, $c_v = 0.1$ und $\tau_e = 1.5 \cdot 10^{-6}$ s mit dem Likhtman-McLeist (L-ML) Modell bestimmt und ist gegenüber den makroskopischen Messwerten zu höheren Frequenzen hin verschoben. Der in schwarz dargestellte Verlauf zeigt die L-ML-Anpassung mit den selben Werten für G_e und M_e und dem freien Anpassungsparameter $\tau_e = 5.3 \cdot 10^{-5}$ s. Die Anpassung liefert im zugänglichen Frequenzbereich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen SAOS-Daten.

Für die 5.29 wt.% PEO-1M Lösung ergab sich der berechnete Verschlaufungsmodul $G_e \approx G_e(1)\phi^{3\nu/(3\nu-1)} \approx 1550$ Pa (Gl.2.73) und die molare Masse des *entanglement strands* $M_e = M_e(1)\phi^{-1/(3\nu-1)} \approx 116500$ g/mol (Gl.2.72). Um die *disengagement*-Zeit $\tau_d = 3Z^3\tau_e$ (Gl. 2.68) des unkorrigierten Doi-Edwards-Modell zu berechnen, wurde zunächst die *equilibration*-Zeit $\tau_e = \tau_{ch}/Z^2$ bestimmt. Die *equilibration*-Zeit entspricht der Rouse-Relaxationszeit eines *entanglement strands* [36, 80], die aus der Rotationsrelaxationszeit des gesamten Polymermoleküls $\tau_{ch} = (3\pi^2)^{-1}\tau_\xi(N/g)^2$ (Gl. 2.62) im Rahmen des Blob-Modells berechnet werden kann. Ausgehend von der Größe eines Blobs kann mit bekannter Monomerdichte $\rho_m = (cNN_A)/M_w$ die Anzahl an Monomeren in einem Blob $g \approx \rho_m\xi^3$ bestimmt werden. Die Relaxationszeit eines Korrelationsblobs entspricht der Zimm-Zeitkonstante $\tau_\xi = (2\sqrt{3\pi})^{-1}(\eta_s/(k_B T))\xi^3$ [118]. Für die 5.29 wt.% PEO-1M-Lösung ergab sich mit $Z = M/M_e = 8.8$ die *equilibration*-Zeit $\tau_e \approx 1.5 \cdot 10^{-6}$ s und *disengagement*-Zeit $\tau_d = 3.1 \cdot 10^{-3}$ s. Da der Modellparameter c_v im L-ML-Modell, im Gegensatz zu den zuvor bestimmten Größen, nicht unabhängig berechnet werden kann, wurden physikalisch sinnvolle obere und untere Schranken mit $c_v^{min} = 0$ (Sprungweite Null) und $c_v^{max} = 1$ für maximale Sprungdistanz von der Größe des Röhrendurchmessers gewählt. Abbildung 5.3 zeigt den mit den vorgegebenen Parametern berechneten dynamischen Modul für $c_v = 0.1$ (rote Linien). Der Verlauf ist im betrachteten Messfenster ähnlich

dem gemessenen Modul, jedoch auf der Frequenzachse zu höheren Frequenzen hin verschoben. Die Verschiebung korreliert direkt mit dem Wert von τ_e . Wird der Verlauf unter Beibehaltung der zuvor berechneten Parametern G_e und M_e lediglich mit dem freien Parameter τ_e angepasst, so ergeben sich für die beiden Grenzfälle von c_v , die *equilibration*-Zeit $\tau(c_v^{min}) = 3.2 \cdot 10^{-5}$ s und $\tau(c_v^{max}) = 9.8 \cdot 10^{-5}$ s. Die auf den Literaturwerten der PEO-Schmelze basierenden und auf eine PEO-Lösung extrapolierten Größen G_e und M_e liefern, wie in Abbildung 5.3 für $c_v = 0.1$ und dem freien Fitparameter $\tau_e = 5.3 \cdot 10^{-5}$ s ermittelten Modellverlauf des dynamischen Moduls (schwarze Linien) gezeigt, im betrachteten Frequenzbereich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen SAOS-Daten. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass der Röhrendurchmesser a_t einer PEO-Lösung (Gl. 2.71) ebenso sinnvoll extrapoliert werden kann. Die begrenzte explizite Beschreibung der charakteristischen Zeitkonstante ist im vorgestellten Fall nicht überraschend, da das theoretische Blob-Modell nicht für quantitative Beschreibungen vorgesehen ist, weil konstante Vorfaktoren zur expliziten Berechnung ignoriert werden.

Neben der Überprüfung der experimentellen Daten auf Plausibilität konnten, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, die charakteristischen Konzentrationsbereiche der PEO-Lösungen - verdünnt, halbverdünnt unverschlaucht und verschlaucht - identifiziert werden. Desweiteren wurden die intrinsischen Längenskalen der PEO-Lösungen charakterisiert. In Abbildung 5.4 wurden die Konzentrationsbereiche und intrinsischen Längenskalen in Relation zu den verwendeten Nanostababsonden grafisch dargestellt.

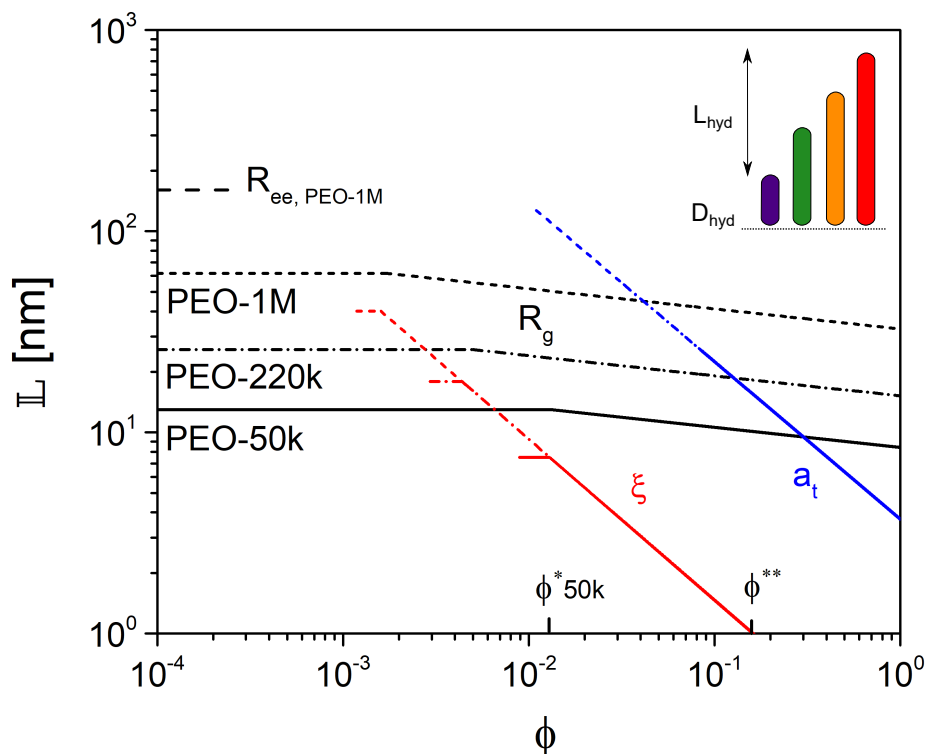


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der konzentrationsabhängigen charakteristischen Größen des Gyrationradius R_g , *end-to-end*-Abstandes R_{ee} , der Korrelationslänge ξ und des Röhrendurchmessers a_t in Relation zu den Durchmesser und Längen der verwendeten Nanostabproben N2-N5 (Tab. 5.2) für die PEO-Lösungen 1M, 220k und 50k (Tab. 5.1).

5.2 Mikrorheometrie mit Nanostäben an PEO-Polymerlösungen

5.2.1 Charakterisierung Nanostabsonden

Für die mikrorheologischen Untersuchungen an den PEO-Lösungen wurden Nanostabproben mit unterschiedlichen Stablänge hergestellt, siehe TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.5 und A.2. An einer Anzahl von $N = 300$ Einzelstäben wurden, wie im Kapitel 3.4.1 am Beispiel der Probe N1 vorgestellt, die mittlere Länge $\langle L_T \rangle$ und der mittlere Durchmesser $\langle D_T \rangle$ und deren Standardabweichungen σ bestimmt. Aufgrund derselben Herstellungsparameter bei der Templatsynthese (Kap. 3.1) lag der mittlere Durchmesser aller Proben bei einem konstanten Wert von etwa 24 nm. Durch die Erhöhung der Anzahl N_P an Pulsen beim elektrochemischen Abscheiden von Nickel in die Poren der Template, wurden unterschiedlich lange Nanostäbe mit mittleren Längen im Bereich 94-630 nm hergestellt. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Die magnetische Charakterisierung der Nanostabproben erfolgte mittels SFOT-Messungen (Kap. A.2) und dem in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des mittleren magnetischen Moments $\langle m \rangle$. Das mittlere magnetische Moment nimmt, wie in Tabelle 5.2 ersichtlich, proportional mit der mittleren Länge der Nanostäbe zu.

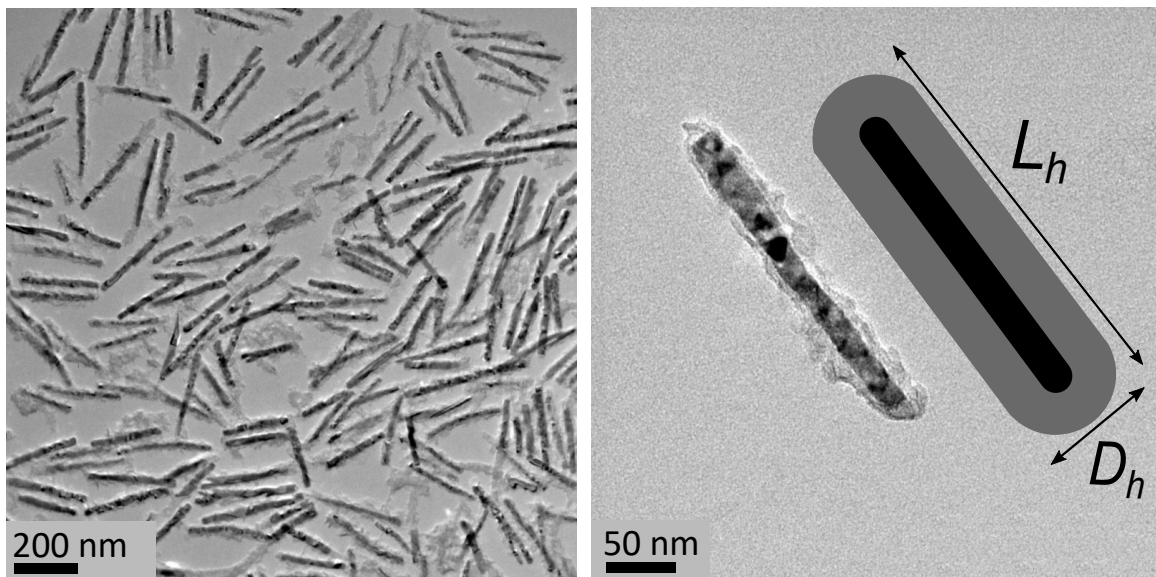


Abbildung 5.5: TEM Aufnahmen der Nanostabprobe N1, sowie schematische Darstellung des Nickelkernes (Schwarz) mit umgebender Hülle (Dunkelgrau). Die Hydrodynamischen Abmessungen $\langle L_h \rangle = 300(7)$ nm und $\langle D_h \rangle = 100(20)$ nm wurden mittels Anpassung einer OFOT-Messung der Nanostäbe in Wasser ermittelt. Das hydrodynamische Volumen berücksichtigt die am Nickelkern befindliche raue Oxidschicht und die darauf adsorbierte PAA-Polymerschicht.

Die Charakterisierung der hydrodynamischen Größen der Nanostabproben erfolgte mittels Transmissionsmessungen in oszillierenden Magnetfeldern (Kap.4). Der Rotationsreibungskoeffizient der Nanostabprobe wurde hierfür aus dem Spektrum einer OFOT-Messung an einer Newtonschen Flüssigkeit mit bekannter Viskosität η_0 ermittelt. Abbildung 5.6 zeigt hierzu exemplarisch das OFOT-Spektrum der Nanostabprobe N3 in Wasser. Das Relaxationsverhalten magnetischer Dipole in oszillierenden Feldern mit großen Langevin-Parameter $\zeta_0 \gg 1$

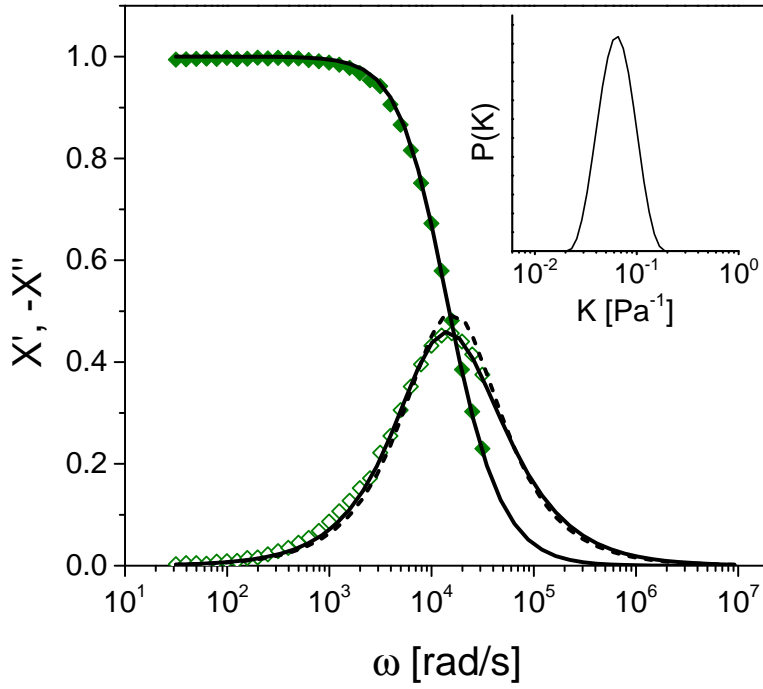


Abbildung 5.6: Real- und imaginäre Anteil (Symbole) des OFOT-Spektrum der Nanostabprobe N3 in Wasser mit Anpassungen nach Gleichung 4.14 zur Bestimmung der $P(K)$ -Verteilung (Insert). Aufgrund der Polydispersität der Probe ist das Spektrum gegenüber einer einfachen Debye Funktion (gestrichelte Linie) verbreitert (Kap. 4.3).

kann in diesem speziellen Fall einer Newtonschen Flüssigkeit durch eine Debye-Funktion $X^*(\omega) = (1 + i\omega\tau_v)^{-1}$ beschrieben werden, wobei $\tau_v = 1/\omega_v = K\eta_0$ die charakteristische Zeitkonstante ist [136]. Der Partikelfaktor $K = K_v/(m\mu_0H_0)$ hängt dabei von dem magnetischen Moment der Probe m und der magnetischen Flussdichte μ_0H_0 , sowie dem Geometriefaktor K_v ab. Der Geometriefaktor steht in direktem Zusammenhang mit dem Rotationsreibungskoeffizient $\xi_r = K_v\eta_0$ und repräsentiert somit die hydrodynamische Größe der Nanostäbe. Die Form der Nanostabproben mit hydrodynamischen Abmessungen der Länge L_h und des Durchmessers D_h wurde durch einen Zylinder mit aufgesetzten Halbkugeln angenähert und mit dem Modell von Aragon und Flamik [3]:

$$K = \frac{\pi L_h^3}{3m\mu_0H_0(\ln p_h + \kappa(p_h))} \quad \text{mit,} \quad (5.1)$$

$$\kappa(p_h) = -0.372093 - \frac{0.95662}{\sqrt[4]{p_h}} + \frac{1.24792}{\sqrt{p_h}} + \frac{1.23085}{p_h} - \frac{1.99498}{p_h^2} + \frac{1.84201}{p_h^3} - \frac{0.664147}{p_h^4}$$

bestimmt, wobei $p_h = L_h/D_h$ und $\kappa(p_h)$ die Reihenentwicklung des Endkorrekturterms der Rotation ist. Da jedoch L_h und D_h zwei voneinander unabhängige Größen sind, gibt es keine eindeutige Lösung der hydrodynamischen Größen über den Vergleich mit dem experimentell ermittelten Wert K_v . Um diese Unbestimmtheit zu beheben wurde davon ausgegangen, dass um den magnetischen Kern der Nanostäbe eine hydrodynamische Schicht mit konstanter Dicke Λ vorliegt, so dass $\langle L_h \rangle = \langle L_T \rangle + 2\Lambda$ und $\langle D_h \rangle = \langle D_T \rangle + 2\Lambda$ ist, Abbildung 5.5. Durch Anpassung der Variable Λ konnte so, mit Gleichung 5.1, der Partikelfaktor K für die

unterschiedlichen Nanostabproben berechnet und an die experimentell bestimmten Werten für K angepasst werden. Der hydrodynamische Durchmesser lag für alle Proben bei einem Wert von $\langle D_h \rangle = 100 \pm 20$ nm. Die Ergebnisse der hydrodynamischen Länge sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Offensichtlich sind die hydrodynamischen Größen der Nanostäbe signifikant größer als die TEM-Aufnahmen vermuten lassen. Ein Grund hierfür liegt zunächst in dem Beitrag adsorbierter Polymere auf den Nanostäben, die in TEM-Aufnahmen keinen ausreichenden Kontrast liefern. Des Weiteren ist in den TEM Aufnahmen bei höherer Auflösung (Abb. 5.5) eine unregelmäßiger Kontur an der Oberfläche der Nanostäbe sichtbar. Dieser lässt auf Rückstände der Aluminiumoxidschicht schließen, welche beim Herauslösen der Stäbe aus den Templaten nicht vollständig abgelöst werden konnte. Die resultierende Oberflächenrauigkeit erhöht den Rotationsreibungskoeffizienten und trägt somit zu einer erhöhten effektiven hydrodynamischen Größe der Nanostäbe bei. Die in der beschriebenen Weise ermittelten Größen $\langle L_h \rangle$ und $\langle D_h \rangle$ dienen der Abschätzungen der hydrodynamischen Abmessungen der Nanostabproben. Für die Auswertung der im folgenden Kapitel durchgeführten mikrorheologischen OFOT-Messungen werden diese nicht benötigt, da für deren Analyse auf eine Kalibrierungsmessung zurückgegriffen wird (Kap. 4).

Tabelle 5.2: Charakteristische Eigenschaften der Nanostabproben: Proben ID, Anzahl der Abscheidpulse N_p während der Herstellung, mittlere Größe der TEM-Länge $\langle L_T \rangle$ mit Standardabweichung σ_T , mittlere Größe des TEM-Durchmessers $\langle D_T \rangle$ mit Standardabweichung σ_D , mit SFOT-Methode ermitteltes mittleres magnetisches Moment $\langle m \rangle$ und mit OFOT-Methode ermittelte hydrodynamische Länge $\langle L_h \rangle$.

Synthese		TEM (N=300)				SFOT	OFOT
ID	N_p	$\langle L_T \rangle$ [nm]	σ_{L_T} [nm]	$\langle D_T \rangle$ [nm]	σ_{D_T} [nm]	$\langle m \rangle$ [$10^{-17} Am^2$]	$\langle L_h \rangle$ [nm]
N1	500	233(3)	49	23.9(3)	4.4	3.84(1)	300(7)
N2	230	94(1)	21	24.1(1)	2.3	1.9(1)	170(2)
N3	500	227(3)	54	23.7(2)	3.3	4.1(5)	289(5)
N4	950	370(7)	119	24.2(2)	3.7	7.3(6)	460(10)
N5	1700	630(10)	214	24.2(2)	3.9	12(1)	740(20)

5.2.2 Nanoviskosität

Abbildung 5.7 zeigt die makroskopische scherratenabhängige Viskosität der 4.2 wt.% PEO-220k-Lösung mit charakteristischem scherverdünnendem Verhalten ab $\dot{\gamma} > 10^3 \text{ s}^{-1}$. Wie bereits im Kapitel 3.3.3 verifiziert, gilt die Cox-Merz-Regel in PEO-Lösungen und die mittels SAOS-Methode bestimmte frequenzabhängige komplexe Viskosität kann mit der scherratenabhängigen Viskosität verglichen werden. Im gemeinsamen Frequenzbereich ist der Verlauf der so ermittelten Viskositäten nahezu identisch. Der aus den OFOT-Spektren der langen Nanostabprobe ($L_h = 740 \text{ nm}$) bestimmte Betrag der komplexen Viskosität stimmt im Bereich niedriger Frequenzen mit den makroskopischen Viskositäten gut überein und fällt für $\omega > 10^3 \text{ s}^{-1}$ ebenfalls ab. Dies lässt darauf schließen, dass durch OFOT-Messungen mit Nanostabsonden großer Länge in PEO-Polymerlösungen mit kleinem Gyrationradius R_g das makrorheologische Verhalten und der Grenzfall des Kontinuums abgebildet werden.

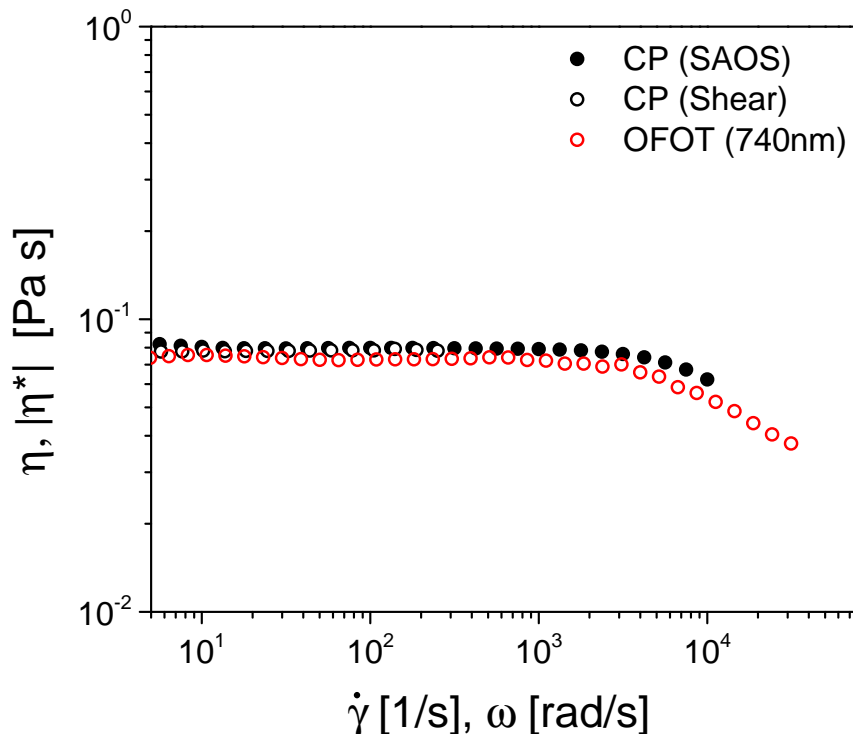


Abbildung 5.7: Vergleich des aus SAOS- und Schermessungen an einer 4.2 wt.% PEO-220k-Lösung ermittelten Verläufe der makroskopischen scherratenabhängigen Viskosität und frequenzabhängigen komplexen Viskosität mit dem aus OFOT-Messungen der Nanostabprobe der Länge $L_h = 740 \text{ nm}$ ermittelten Verlaufs der mikrorheologischen frequenzabhängigen komplexen Viskosität. Die Viskositäten sind im Bereich niedriger Frequenzen nahezu identisch und die Ergebnisse der OFOT-Messungen zeigen bei hohen Frequenzen Scherverdünnung.

Die OFOT-Messungen wurden für alle Kombinationen aus unterschiedlich langen Nanostabproben (N2-N5) und PEO molaren Massen (50k, 220k und 1M) an ausgewählten Konzentrationen durchgeführt und aus deren Spektren, mit der im Kapitel 4 beschriebenen Methode, die dynamischen Moduln und Nanoviskositäten bestimmt. Die so ermittelten Nanoviskositäten sind mit den makroskopischen Nullscherratenviskosität in Abbildung 5.8 zusammengefasst.

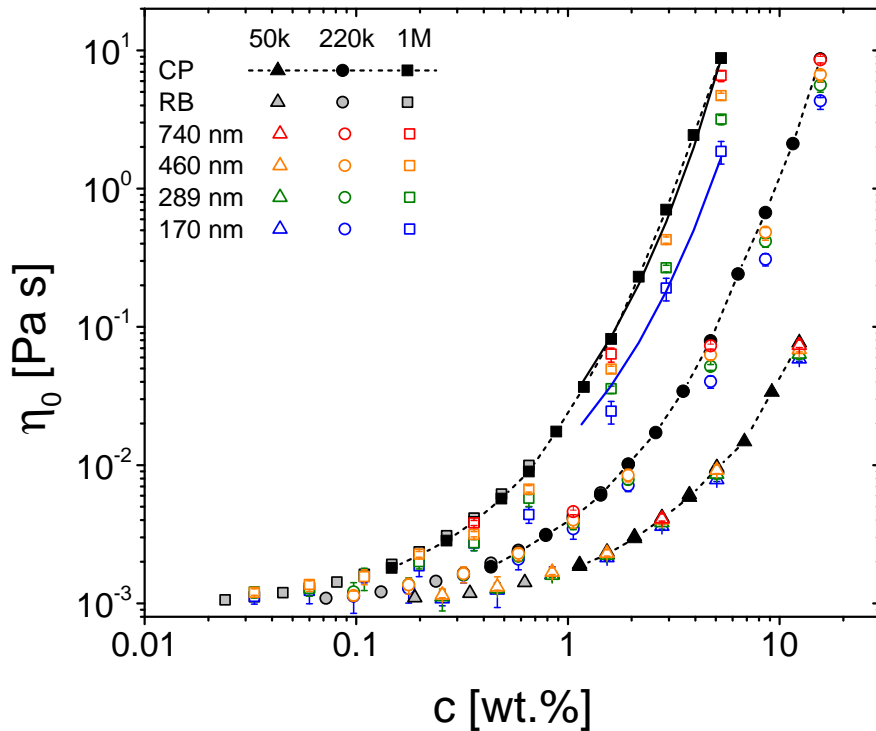


Abbildung 5.8: Nullscherratenviskosität der untersuchten PEO-Polymerlösungen mit den unterschiedlichen molaren Massen als Funktion der Massenkonzentration c . Die makroskopischen Viskositäten wurden mit dem Kugelrollviskosimeter (RB) und der Scherrheometer (CP) gemessen. Die aus den OFOT-Spektren mit den verschiedenen Nanostabsonden (N2-N5, farbige Symbole) ermittelten Nanoviskositäten sind gegenüber den makroskopischen Werten erniedrigt und offenbaren in Abhängigkeit der Stablänge und der PEO molaren Masse eine deutliche Skalenabhängigkeit. Die Linien repräsentieren den nach Wisniewska *et. al.* [146] berechneten Verlauf der makroskopischen Viskosität (schwarze Linie) und Nanoviskosität der kürzesten Stäbe (blaue Linie).

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die Konzentration absolut und nicht, wie in Abbildung 5.2, das Produkt $c \cdot [\eta]$ aufgetragen ist. Im Rahmen der Messgenauigkeit liegen alle Nanoviskositäten im Bereich zwischen der Lösungsmittelviskosität $\eta_s = 0.93 \cdot 10^{-3}$ Pa s und dem Wert der makroskopischen Viskosität. Aus dieser Beobachtung lässt sich eine signifikante Adsorption von PEO durch attraktive chemische Wechselwirkungen ausschließen, weil die damit verbundene Zunahme der hydrodynamischen Größe der Partikel und somit die aus der verlangsamten Dynamik abgeleitete Viskosität den makroskopische Wert übersteigen würde [124].

Im Bereich der halbverdünnten verschlauften Lösungen mit makroskopischer Viskosität $\eta_0 > 6 \cdot 10^{-2}$ Pa s werden deutliche Abweichungen beobachtet und es lassen sich die drei Ergebnisse festhalten:

Erstens, die Nanoviskosität hängt offensichtlich von der Länge der verwendeten Nanostäbe ab. Der größte Unterschied gegenüber der makroskopischen Viskosität tritt bei den kürzesten Nanostabsonden (blaue Symbole) auf. Mit zunehmender Länge nimmt der Unterschied zwischen Nanoviskosität und makroskopischer Viskosität ab.

Zweitens, der Unterschied zwischen Nanoviskosität und makroskopischer Viskosität ist zusätzlich an die Größe des Polymers gekoppelt. Der Effekt ist bei PEO-50k (dreieckige Symbole)

noch gering, nimmt jedoch mit größer werdender molarer Masse zu.

Drittens, die Konzentrationsabhängigkeit von $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ ist im Verschlaufungsbereich bei fester molarer Masse gering. Das Verhältnis Nanoviskosität und makroskopischer Viskosität der letzten drei PEO-1M Konzentrationen $c > 1$ wt.% ist annähernd konstant. Dies bedeutet, dass die konzentrationsabhängigen Längenskalen, wie die Korrelationslänge ξ und der Röhrendurchmesser a_t , anscheinend keine signifikante Relevanz bezüglich der lokalen Viskosität haben.

Gemäß des Skalierungsmodells von Cai erfahren Partikel intermediärer Größe in verschlaufenen Lösungen eine effektive Viskosität $\eta_{eff} \sim \eta_s(D_p/\xi)^2$ [18], was zu $\eta_{eff}/\eta^{macro} \sim c^{(3-2\nu)/(3\nu-1)} \approx c^{2.6}$ führt. Das Konzentrationsverhältnis $c_{max}/c_{min} = 3.3$ in der vorliegenden Messung würde eine Erhöhung von η^{OFOT}/η^{macro} um einen Faktor > 22 bedeuten. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch ein annähernd konstantes Verhältniss von η^{OFOT}/η^{macro} . Diese Beobachtung kann der Länge $L_h > a_t$ zugeschrieben werden.

Neben dem Modell von Cai wurden die experimentellen Daten im Bereich halbverdünnter verschlaufener Lösungen mit dem empirischen Zusammenhang von Wisniewska [146] verglichen. Details hierzu finden sich im Anhang C.1 dieser Arbeit. Der ohne Anpassung der Modellparameter berechnete Viskositätsverlauf (schwarze Linie) beschreibt die makroskopischen Viskositäten der PEO-1M-Lösungen sehr gut, Abbildung 5.8. Die beste Näherung bezüglich der Nanoviskosität der kürzesten Nanostäbe (blaue Linie) ergibt sich unter Verwendung der Größe $R_{eff} = 30.4$ nm. Der ermittelte Werte R_{eff} fällt dabei deutlich kleiner aus als die hydrodynamische Längen der Nanostabsonde, Tabelle C.1. Um die zylindrische Stabform der Sondenpartikel hydrodynamischer Länge L_h und Durchmesser D_h zu berücksichtigen, wurde die modifizierte Relation $\tilde{R}_{eff}^{-2} = R_h^{-2} + (L_h D_h/4)^{-1}$ eingeführt. Die für die kurze Nanostabsonden mit $L_h = 170$ nm und $D_h = 50$ nm bestimmte Größe von $\tilde{R}_{eff} = 33.5$ nm, liegt nahe an dem zuvor ermittelten Wert von R_{eff} . Trotz der scheinbar guten Übereinstimmung wird der Verlauf der konzentrationsabhängigen Nanoviskosität nicht wirklich gut reproduziert. Die experimentell ermittelten Nanoviskositäten zeigen gegenüber dem Verlauf der berechneten Modellkurve eine deutlich stärkere Konzentrationsabhängigkeit und das Verhältnis $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ ist im betrachteten Bereich annähernd konstant, anstatt, wie nach dem Wisniewska-Modell zu erwarten, exponentiell abfallend.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen, wurde ein empirischer Zusammenhang identifiziert. Das Verhältnis $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ diene dabei als Maß des längenabhängigen Einflusses der Sondenpartikel auf die Nanoviskosität. In Analogie zu dem Verhältnis aus Diffusionskonstante eines Tracerpartikel und Diffusionskonstanten nach der Stokes-Einstein Gleichung [129], es gilt: $(D/D_{SE}) = (\eta_0^{micro}/\eta_0^{macro})^{-1}$, wird durch $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ der Anteil repräsentiert, den die Polymere zur Viskosität beitragen und der von der oszillierenden Nanostabsonden detektiert wird. Die mit zunehmender Größe der Polymere und abnehmender hydrodynamischer Länge der Nanostabsonden beobachteten Änderungen in der Nanoviskosität legen nahe, R_g/L_h als reskalierenden Parameter zu verwenden. In Abbildung 5.9 ist die normierte Nanoviskosität $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ als Funktion des Quotienten aus Gyrationradius und hydrodynamischer Nanostablänge dargestellt.

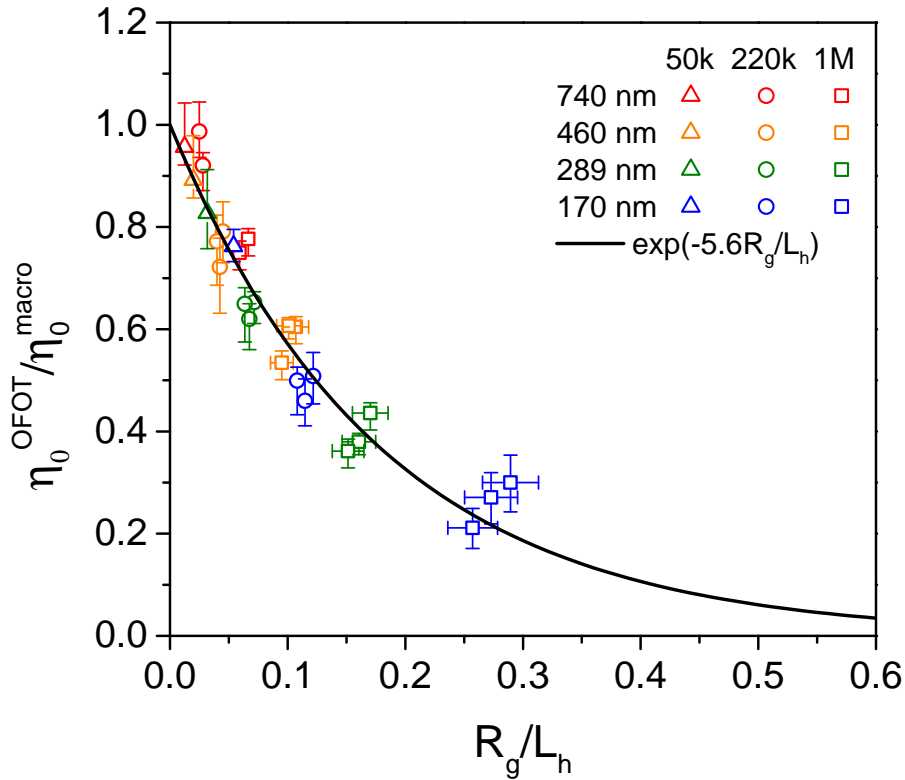


Abbildung 5.9: Die normierten Nanoviskositäten $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ im Bereich halbverdünnter verschlauerter Lösungen als Funktion des Quotienten aus Gyrationradius und hydrodynamischer Stablänge R_g/L_h fallen auf eine Masterkurve zusammen, deren Verlauf durch eine Exponentialfunktion (Gl. 5.2) beschrieben werden kann.

Andere mögliche Kombinationen bieten keine gemeinsame Masterkurve. Insbesondere die Verwendung von ξ/L_h als Skalierungsgröße führt, wie in Abbildung C.4 dargestellt, zu einer breiten Streuung der Datenpunkte. Die längenabhängige Abnahme der Viskosität korreliert somit nicht mit den konzentrationsabhängigen Größen, also der Korrelationslänge ξ oder dem Röhrendurchmesser a_t . Der Gyrationradius nimmt zwar auch in halbverdünnten Lösung ab, allerdings mit einer deutlich geringeren Konzentrationsabhängigkeit, Abbildung 5.4. Entlang der gemessenen Konzentrationen im Bereich halberdünnter verschlauerter Lösungen reduziert sich ξ und a_t um den Faktor 2.5, während R_g nur um 12% abnimmt. Die geringen Schwankungen von R_g spiegeln sich in den kleinen horizontalen Verschiebungen innerhalb einer jeweiligen Datengruppe der entsprechenden Polymergröße und Nanostablänge wider, Abbildung 5.9. In Abhängigkeit von R_g/L_h fallen die normierten Nanoviskositäten offensichtlich zu einer Masterkurve zusammen, deren aufgezeigter Verlauf gut mit Hilfe der Exponentialfunktion

$$\frac{\eta_0^{OFOT}}{\eta_0^{macro}} = \exp(-5.6(2)R_g/L_h) \quad (5.2)$$

angenähert werden kann. Die Wahl der Exponentialfunktion ist dabei rein empirisch und basiert, wie im Anhang C.2 gezeigt, auf dem Vergleich unterschiedlicher Anpassungsfunktionen. Auf einen zusätzlichen Exponenten (*stretched exponential*) wurde verzichtet, da hierdurch keine bessere Anpassung des Verlaufs erzielt wurde. Der hydrodynamische Durchmesser der Nanostabenden D_h findet in dem empirischen Zusammenhang keine Berücksichtigung, da

er im Rahmen dieser Arbeit nicht variiert wurde. Dennoch lässt sich festhalten, dass nicht der absolute Durchmesser, sondern lediglich das Verhältnis zu einer anderen Längenskala relevant sein kann. Innerhalb der Messreihe wurden alle potentiellen Längenskalen der Polymerlösungen in Abhängigkeit der molaren Massen oder Konzentration variiert. Da die Einführung einer zweiten charakteristischen Skalierungsgröße den Verlust der starken Korrelation (Gl. 5.2) bedingen würde, ist vermutlich die hydrodynamische Länge der Nanostäbe die tatsächlich relevante Skalierungsgröße.

In halbverdünnten verschlauften Lösungen ergibt sich die Nullscherratenviskosität aus dem Produkt des Verschlaufungsmodul und der *disengagement*-Zeit, es gilt: $\eta_0^{macro} = G_e \tau_d$ (Kap. 2.4.3). Der Modul G_e und die molare Masse je *entanglement strand* M_e sind hierbei ausschließlich konzentrationsabhängige Größen. Die *disengagement*-Zeit $\tau_d \sim Z^3 \sim (M/M_e)^3$ (Gl.2.68) ist hingegen stark von der Anzahl der Verschlaufungen pro Kette Z und somit von der molaren Masse M abhängig. Bevor auf den physikalischen Ursprung der längenabhängigen Effekte in der untersuchten Nullscherratenviskosität eingegangen wird, werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse der dynamischen Moduln vorgestellt.

5.2.3 Dynamischer Modul

Abbildung 5.10 fasst die dynamischen Moduln der PEG-1M-Lösungen mit den Konzentrationen 1.60 wt.%, 2.91 wt.% und 5.29 wt.% zusammen. Die ermittelten Moduln basieren auf den OFOT-Messung der Nanostabproben (N2-N4) mit unterschiedlichen hydrodynamischen Längen und repräsentieren entsprechend den vorliegenden Konzentrationen die Polymerdynamik im Bereich halbverdünnter verschlauerter Lösungen. Zum Vergleich sind jeweils die mittels SAOS Messungen gemessenen makroskopischen Moduln (schwarze Symbole) eingetragen. Wie im Kapitel 5.1 bereits beschrieben, sind die SAOS-Messungen messtechnisch auf einen niedrigen Frequenzbereich begrenzt, wodurch bestenfalls ein kleiner Ausschnitt des Plateaubereichs sichtbar ist. Der charakteristische Schnittpunkt zwischen Speicher- und Verlustmodul der SAOS-Messdaten verschiebt sich mit abnehmender Konzentration (linke Spalte) hin zu höheren Frequenzen und verschwindet bei der niedrigsten Konzentration 1.60 wt.% aus dem Messfenster. Desweiteren sind die mit dem L-ML-Modell unter Verwendung der in Tabelle 5.3 aufgelisteten Parameter berechneten Verläufe der dynamischen Moduln zum Vergleich dargestellt (Kap.5.1).

Tabelle 5.3: Molare Masse M_w und Konzentration c der PEO-1M-Lösungen, sowie verwendete Parameter zur Berechnung der dynamischen Moduln (Abb. 5.10) basierend auf dem L-ML-Modell: Verschlaufungsmodul G_e (Gl.2.73) und molare Masse je *entanglement strand* M_e (Gl.2.72), Anzahl der Verschlaufungen pro Kette $Z = M/M_e$ und *equilibration*-Zeit τ_e als freier Anpassungsparameter.

M_w	c	G_e	M_e	Z	τ_e
g/mol	g/cm ³	[Pa]	g/mol	[1]	10 ⁻⁵ s
1M	5.29	1306	116500	8.8	5.3
1M	2.91	310	270300	3.8	35
1M	1.60	73	627800	1.6	18

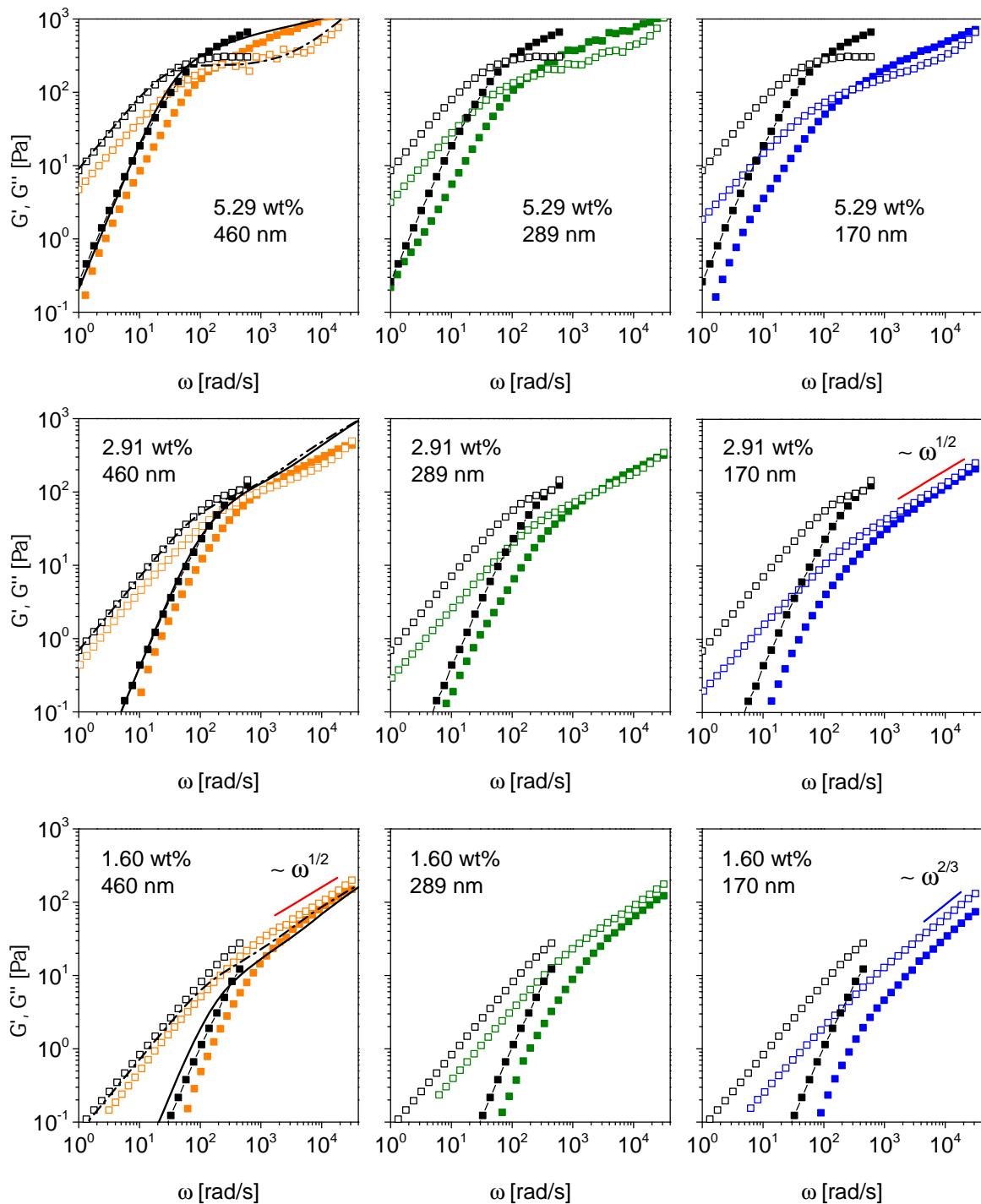


Abbildung 5.10: Dynamische Moduln von PEO-1M-Lösungen mit den Konzentrationen 5.29 wt.% (obere Reihe), 2.91 wt.% (mittlere Reihe) und 1.60 wt.% (untere Reihe) unter Verwendung der Nano-stabproben mit hydrodynamischer Länge $L_h = 460$ nm (linke Spalte), $L_h = 289$ nm (mittlere Spalte) und $L_h = 170$ nm (rechte Spalte). Zum Vergleich sind jeweils die makroskopischen SAOS-Messdaten (schwarze Symbole) und die mit Hilfe des L-ML-Modells unter Verwendung der in Tabelle 5.3 gelisteten Parameter, berechneten Verläufe der dynamischen Moduln (linke Spalte - schwarze Linien) dargestellt.

Mit abnehmender Konzentration fällt die Anzahl der Verschlaufungen pro Kette $Z = 8.8$ bei der höchsten Konzentration auf $Z = 1.6$ bei der niedrigsten Konzentration ab. Wegen der geringen Anzahl an Verschlaufungen Z kommt es bei der niedrigsten Konzentration nicht

zur Ausprägung einer elastischen Netzwerkstruktur. Dies spiegelt sich ebenso im berechneten Verlauf des L-ML-Modell wider. Der viskose Verlustmodul G'' wird in diesem Fall nicht durch den Speichermodul G' überragt. Bei der niedrigsten Konzentration findet ein Relaxationsprozess statt, welcher durch die Rouse-Dynamik dominiert wird und auch im L-ML-Modell keinen Schnittpunkt zwischen G' und G'' aufweist. Die Spektren der dynamischen Moduln der OFOT-Messungen mit Nanostabsonden der Länge $L_h = 460$ nm (linke Spalte) sind nahe am makroskopischen Verhalten und zeigen das mit abnehmender Konzentration zu erwartende Crossover-Verhalten. Die Aufspaltung zwischen G' und G'' nimmt im Bereich des Plateau-Moduls ab und verschwindet gänzlich bei der 1.60 wt.% PEO-Lösung. Der Größeneffekt der Sondenpartikel zeigt sich am deutlichsten in den OFOT-Spektren der Polymerlösung, die mit den Nanostabproben der hydrodynamischen Länge $L_h = 289$ nm (mittlere Spalte) und $L_h = 170$ nm (rechte Spalte) durchgeführt wurden. Bei der höchsten Konzentration 5.29 wt.% (oberste Reihe) beobachtet man mit abnehmender Länge L_h eine leichte Verschiebung des Schnittpunktes von G' und G'' hin zu höheren Frequenzen und einen geringer werden Plateau-Modul. Bei der nächst kleineren Konzentration 2.91 wt.% (mittlere Reihe) zeigt sich eine qualitative Änderung im lokalen dynamischen Modul. Der noch vorhandene Schnittpunkt von G' und G'' bei den beiden längeren Nanostabsonden verschwindet bei den kürzesten Nanostäbe mit $L_h = 170$ nm. Im OFOT-Spektrum der kürzesten Nanostäbe sind der Speicher- und Verlustmodul bei hohen Frequenzen annähernd gleich und verlaufen linear proportional zu der Wurzel aus der Frequenz. Ein ähnliches Verhalten von $G' \approx G'' \sim \omega^{1/2}$ lässt sich auch in dem Verlauf des Moduls der 1.60 wt.% Polymerlösung mit den langen Nanostäben beobachten. Dieses Verhalten ist charakteristisch für das Rouse-Modell (Kap. 2.4.2.1), welches den Relaxationsprozess eines Polymeres bei Abschirmung hydrodynamischer Wechselwirkungen, wie zum Beispiel in einer Schmelze oder halbverdünnter unverschlaufener Lösung auf Längenskalen, die größer als die hydrodynamische Abschirmlänge sind, beschreibt (Kap. 2.4.2). Dieses Verhalten deckt sich mit dem L-ML-Modell und dem erwarteten makroskopischen Verhalten bei der niedrigsten Polymerkonzentration (unterste Reihe). Die dynamischen Moduln der 1.60 wt.% Polymerlösung zeigen mit abnehmender Stablänge weitere qualitative Änderungen. Die Aufspaltung zwischen G' und G'' nimmt mit kleineren L_h zu und die Steigung der Verläufe ändert sich bei höheren Frequenzen entsprechend $G'' \approx 2G' \sim \omega^{2/3}$. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Relaxationsprozesse, die durch das Zimm-Modell beschrieben werden können. Das Zimm-Modell berücksichtigt gegenüber dem Rouse-Modell hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Monomereinheiten. Das Modell ist etabliert für verdünnte Polymerlösungen und wird zur Beschreibung der Relaxationsdynamik halbverdünnter Lösungen und Längenskalen kleiner als die hydrodynamische Abschirmlänge verwendet (Kap. 2.4.1.1).

Die Änderung in dem dynamischen Modul, die mit der Reduktion der Sondengröße auftritt, scheint vergleichbar zu dem Effekt zu sein, der auch bei einer abnehmenden Lösungskonzentration eintritt. Desweiteren wird bei konstanter Konzentration mit abnehmender Partikelgröße eine kontinuierliche Abwärtsverschiebung des Modulspektrums beobachtet. Es nimmt also nicht nur die *disengagement*-Zeit τ_d , sondern auch der Verschlaufungsmodul G_e mit

kleiner werdender Sondengröße ab. Die Spektren der dynamischen Moduln, die aus OFOT-Messungen an den PEO-220k-Lösungen ermittelt wurden (Anhang D), sind - wie zu erwarten - aufgrund des kleineren Verhältnisses von R_g/L_h , deutlich näher an den makroskopischen SAOS-Messdaten.

Die vorangegangenen Beobachtungen lassen davon ausgehen, dass der physikalische Ursprung der Größeneffekte durch eine reduzierte Verschlaufungsdichte in unmittelbarer Nähe der Nanostäbe erklärt werden kann, Abbildung 5.11.

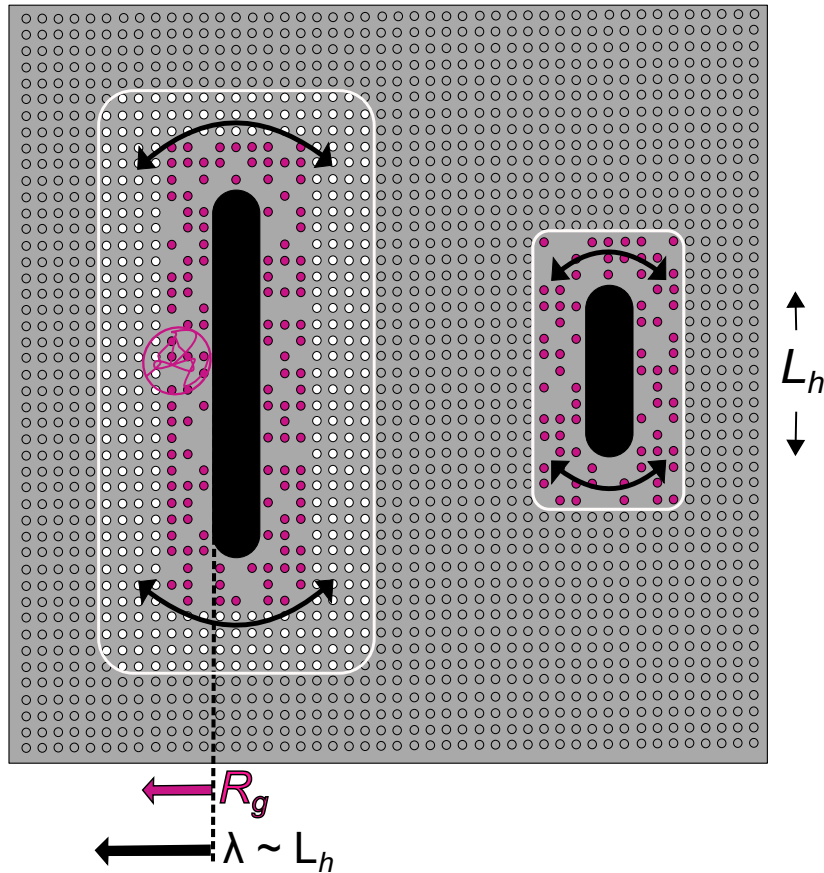


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung zweier unterschiedlich langer Nanostäbe in einer verschlängelten Polymerlösung. Die Verschlaufungsdichte (kleine Kreise) ist im Volumen konstant, sie fällt jedoch in der Nähe eines Stabes, dem Bereich der durch die Molekülgröße R (farbiger Kreis neben dem langen Nanostab) bestimmt ist, ab. Die Nanostabrotation findet in einer lokalen Deformationszone (weiße Umrandung) statt, deren charakteristische Längenskala $\lambda \sim L_h$ ist. Der auf der rechten Seite dargestellte Nanostab besitzt aufgrund seiner kürzeren Länge eine kleinere Deformationszone und detektiert somit in erster Linie den durch die reduzierte Verschlaufungsdichte bestimmten Bereich, welcher in etwa der Größe des Polymermoleküls R_g entspricht. Der auf der linken Seite dargestellte lange Nanostab detektiert hingegen aufgrund der größeren Deformationszone auch den Materialbereich mit der konstanten Verschlaufungsdichte (weiße Kreise). Der durch die reduzierte Verschlaufungsdichte induzierte Beitrag fällt in diesem Fall geringer aus.

In verschiedenen Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass eine reduzierte Verschlaufungsdichte einen signifikanten Einfluss auf die Verarbeitung und Langzeitstabilität von Polymer-Nanopartikel-Verbundwerkstoffe (PNCs) [83, 65, 126, 87] und räumlich eingegrenzte Polymere besitzt [96, 131]. Eine reduzierte Verschlaufungsdichte resultiert aus dem Ausschluss der Moleküle aus den durch die Partikel eingenommenen Volumen und der daraus folgenden Konformation [127]. Durch Rückreflexion an einer undurchdringlichen Wand wird die

Polymerkette senkrecht zur Grenzfläche komprimiert [127]. Da die Kompression jedoch durch die resultierende laterale Ausdehnung entlang der Grenzfläche nicht vollständig kompensiert werden kann, reduziert sich nach Brown und Russell das durchdringende Volumen pro Kette sowie die Anzahl der Moleküle, die sich gemeinsam in einem Volumenelement befinden. Als Folge davon nimmt die effektive Anzahl an Verschlaufungen pro Kette Z_{eff} in unmittelbarer Nähe der Sondenpartikel gegenüber der Anzahl an Verschlaufungen pro Kette Z_{bulk} im umliegenden Bulkmaterial ab, es gilt: $Z_{eff}/Z_{bulk} < 1$ [16]. Die räumliche Distanz, die signifikant durch eine abnehmende Verschlaufungsdichte beeinflusst wird, ist durch den Gyrationradius R_g bestimmt [131, 46]. Dies erklärt wiederum die von der Molekülgröße abhängige Skalierungsrelation (Gl. 5.2). Der Bereich, der in einer Polymerlösung durch die Rotation eines Nanostabes abgefragt wird, ist durch die hydrodynamische Länge L_h der Nanostabproben bestimmt. Dies wurde durch aktuelle Studien mittels FEM Simulation bezüglich der elastischen Partikel-Partikel-Wechselwirkung bestätigt [123]. Wenn die räumliche Ausdehnung der Wechselwirkungszone durch eine Länge $\lambda \sim L$ charakterisiert ist, spiegelt das Skalerverhalten den Bereich der reduzierten Verschlaufungsdichte an der Deformationszone wider, Abbildung 5.11. Die schmale Deformationszone kurzer Nanostäben erfasst hauptsächlich die nähere Umgebung der Partikeln, welche durch den Bereich der reduzierten Verschlaufungsdichte, mit räumlicher Ausdehnung von etwa der Größe des Gyrationradius R_g , dominiert wird. Demgegenüber reicht die Deformationszone im Grenzfall sehr langer Nanostäben bis in den Bereich des Bulk-Materials und der Beitrag der reduzierten Verschlaufungsdichte ist somit vernachlässigbar gering.

Die Lokalisierung des Deformationsfeldes in der Mikrorheologie stellt, wie und von Kalwarczyk *et al.* [66] beschrieben, einen wichtigen Unterschied gegenüber der affinen Deformation in makroskopischen Kegel-Platte-Scherexperimenten dar. Die Langzeitdynamik von PEG-beschichteten Siliziumdioxidpartikeln in PMMA-Schmelzen werden mit dem Relaxieren durch Reptation einer verschlauften Teilkette von der Größe eines Partikeldurchmessers assoziiert [94]. Im unkorrigierten Doi-Edwards-Modell würde ein solcher Lokalisierungseffekt zu einer geringeren terminalen Relaxationszeit, aber nicht zu einem reduzierten Plateau-Modul führen, da letzterer durch die Verschlaufungsdichte bestimmt ist. Im Prinzip könnte der effektive Modul auch bei konstanter Verschlaufungsdichte durch erhöhten *constraint release* (CR) in solch einem Teilkettensegment reduziert werden. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit wird jedoch von der Reduzierung der Verschlaufungsdichte ausgegangen, da dieser Effekt auch eine Erklärung für die beobachtete Änderung des dynamischen Moduls bei höheren Frequenzen liefert. Die reduzierte Kettendurchdringung bedeutet eine geringere hydrodynamische Abschirmung in der Nähe der Nanostäbe, so dass der Beitrag der Zimm-artigen Relaxationmoden zunimmt. Die Charakteristika der Zimm-Relaxation wurden in der Rotationsdynamik der kürzesten Nanostäbe in der 1.6 wt.% PEO-Lösung der größten molaren Masse beobachtet. Eine Erhöhung der hydrodynamischen Abschirmlänge erklärt auch die durch OFOT-Messungen in halbverdünnten unverschlauften Lösungen ermittelte geringere lokale Viskosität, Abbildung 5.8.

Daher ist es notwendig, in weiteren Untersuchungen den Einfluss von Partikeln auf die hydrodynamische Abschirmung zu erforschen. Der Effekt der Reduzierung der Verschlaufungen sollte, ähnlich den Ergebnissen, die für PMMA-Graphenoxid-PNCs dokumentiert wurden [144], bei einer ausreichend hohen Partikelkonzentration auch im makroskopischen Modul beobachtet werden. Aufgrund der Tatsache, dass die ferromagnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe und die damit verbundenen starken dipolaren Wechselwirkungen unerlässlich für die aktive Nutzung der Nanostäbe als Sonden für mikrorheologische Experimente sind, sind diese jedoch für Untersuchungen bei hohen Konzentrationen ungeeignet.

Obwohl in der Literatur keine allgemeine Übereinstimmung vorherrscht, wird das von Brown und Russell stammende Argument der reduzierten Verschlaufungsdichte [16] in mehreren experimentellen Studien als Erklärung vorgeschlagen [144, 6]. Während die Asymmetrie in der statischen Kettenkonformationen bestätigt ist [131, 46, 71], liefern aktuelle Computersimulationen Grund zur Annahme, dass eine reduzierte Verschlaufungsdichte, nur bei starken räumlichen Einschränkungen (*strong confinement*), z.B. in engen Poren oder Spalten [131], nicht aber der in der Nähe einer einzelnen Wand (*weak confinement*) auftritt [71]. Es bestehen also weiterhin offene Fragen und für eine zuverlässige Erklärung scheint es daher notwendig, in weiteren Untersuchungen den Einfluss der Partikel auf die hydrodynamische Wechselwirkung der Makromoleküle und deren lokale Dynamik zu erforschen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss von Polymerketten auf die Rotationsdynamik von Nanostäben unter Variation der Konzentration, der Größe der Polymerelemente und der Stablänge zu untersuchen. Die dabei verwendeten Nanostäbe wurden mittels AAO-templat-basierter Synthese hergestellt. Durch chemisches Auflösen der Aluminiumoxidschicht, mehrstufige Waschschriffe, Zugabe von Polyvinylpyrrolidon als sterischer Stabilisator und Funktionalisierung der Nanostäbe mit Polyacrylsäure konnten stabile kolloidale Ni-Nanostabsuspensionen für die rotationsdynamischen Untersuchungen in Polyethylenoxidlösungen (PEO-Lösungen) hergestellt werden.

Die Charakterisierung der Mikrostruktur der Nanostabproben, mit einem mittleren Durchmesser von 24 nm und einer mittleren Länge im Bereich von 94–630 nm, erfolgte durch Transmissionselektronenmikroskopie. Die Konzentration und Qualität, sowie das mittlere magnetische Moment der Nanostabproben wurden mit Hilfe von SFOT-Messungen ermittelt. Die hydrodynamischen Abmessungen der unterschiedlichen Nanostabproben mit mittleren Durchmesser von $\langle D_h \rangle = 100(20)$ nm und mittlerer Länge im Bereich von $\langle L_h \rangle = 170(2)–740(20)$ nm konnten mittels OFOT-Messung abgeschätzt werden.

Die PEO-Lösungen wurden mit den makroskopischen Methoden der Kugelrollviskosimetrie, Scherrheometrie und Oszillationsrheometrie mit kleiner Amplitude (SAOS) untersucht und darauf aufbauend deren charakteristische Eigenschaften bestimmt. Durch konzentrationsabhängige Viskositätsmessungen an niedrig konzentrierten PEO-Lösungen unterschiedlicher Molekulargewichte konnten die intrinsischen Viskositäten $[\eta]$ mit dem Verfahren nach Huggins bzw. Kraemer ermittelt und folglich die Fox-Flory-Molekülgrößen R_{FF} sowie der Flory-Exponent $\nu = 0.570(7)$ über den empirischen Zusammenhang der Mark-Houwink-Gleichung bestimmt werden. Durch den Vergleich des aus den Ergebnissen von Lichtstreuexperimenten berechneten Gyrationradius R_g^{LS} mit dem theoretisch berechneten Wert von R_g wurde die Kuhn-Länge b , die molare Masse eines Kuhn-Monomers M_0 und die mittlere Anzahl an Kuhn-Monomeren je Kette N eruiert. Mit den Flory-Exponenten für PEO-Lösungen, der Kuhn-Länge und Anzahl an Monomeren je Kette konnte das konzentrationsabhängige Verhalten der charakteristischen Größen des Gyrationradius R_g , der Korrelationslänge ξ und des Röhrendurchmessers a_t in Relation zu den Nanostabsonden beschrieben werden.

Zum Vergleich der makroskopischen Ergebnisse wurden OFOT-Messungen mit unterschiedlich langen Nanostäben an einer Auswahl von PEO-Lösungen durchgeführt und die Nullscherraten-viskositäten ermittelt. In halbverdünnten verschlauften Bereich wurde dabei ein charakteristisches Skalierungsverhalten beobachtet. Die mittels OFOT-Methode ermittelten Nanoviskosität η^{OFOT} , welche auf die makroskopische Nullscherviskosität η^{macro} normiert wurde, zeigt eine exponentielle Abhängigkeit, die von dem Verhältnis der hydrodynamischen

Länge der Nanostäbe und der Polymerkettengröße bestimmt ist. Ein entsprechendes Skalieren mit konzentrationsabhängigen intrinsischen Längenskalen, der Korrelationslänge und des Röhrendurchmessers wurde hingegen nicht beobachtet. Einen detaillierteren Einblick in den Ursprung der reduzierten Nullscheratenviskosität η^{OFOT}/η^{macro} lieferte der Vergleich der mittels makro- und mikrorheologischen SAOS- und OFOT-Methode bestimmten dynamischen Moduln. Gegenüber den makroskopischen Ergebnis zeigt sich im Spektrum der OFOT-Messung einer vorgegebenen PEO-Polymerlösung, dass sich mit abnehmender Größe der Nanostäbe, der charakteristische Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul hin zu geringfügig höheren Frequenzen verschiebt und insbesondere der Plateauwert niedrigere Werte annimmt. Dies deutet auf eine reduzierte Verschlaufungsdichte in der lokalen Umgebung der Nanostäbe hin. Da der räumliche Bereich der reduzierten Verschlaufungsdichte durch die Effekte des *excluded volume* und der Kontraktion der Kettenformation in der Nähe einer undurchdringlichen Wand verursacht wird, ist dieser durch die Größe des Makromoleküls bestimmt. Dies liefert eine plausible Erklärung für das Verhältniss R_g/L_h als Skalierungsgröße.

OFOT-Messungen ermöglichen somit den Zugang zum lokalen dynamischen Modul in der Nähe der Sondenpartikel. Basierend auf diesen Erkenntnissen ist es nun möglich, weitere detailliertere Experimente in halbverdünnten verschlaufenen Polymerlösungen durchzuführen. Ferner gilt es, die Wechselwirkungen der Oberflächenchemie, die Art des Polymers und die verschiedenen Lösungsmittel zu untersuchen, bevor im nächsten Schritt komplexere Trägermaterialien wie z.B. Mizellare Lösungen, schwach vernetzte Hydrogele und biologische Substanzen, unter Zuhilfenahme der hier entwickelten Methoden und gewonnenen Erkenntnisse untersucht werden können.

A Eigenschaften PEO-Lösungen und Charakterisierung der Nanostäbe

A.1 Intrinsische Viskosität und Flory-Exponent

Tabelle A.1: Ergebnisse der mittels Huggins mit $\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c$ [61] und Kraemer mit $\ln(\eta_r)/c = [\eta] + (k_H - \frac{1}{2})[\eta]^2c$ [75] durchgeführten Anpassungen (Abb. 5.1 (a)) zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ und Huggins-Konstante k_H der PEO-Polymere.

PEO	Huggins		Kraemer	
	$[\eta]$ [cm ³ /g]	k_H	$[\eta]$ [cm ³ /g]	k_H
50 k	77(1)	0.22(3)	76(1)	0.29(2)
110 k	113(1)	0.33(1)	113(1)	0.34(1)
220 k	202(2)	0.35(2)	201(1)	0.31(1)
500 k	358(4)	0.29(4)	357(3)	0.31(2)
1 M	591(3)	0.27(2)	589(1)	0.30(1)

A.2 SFOT

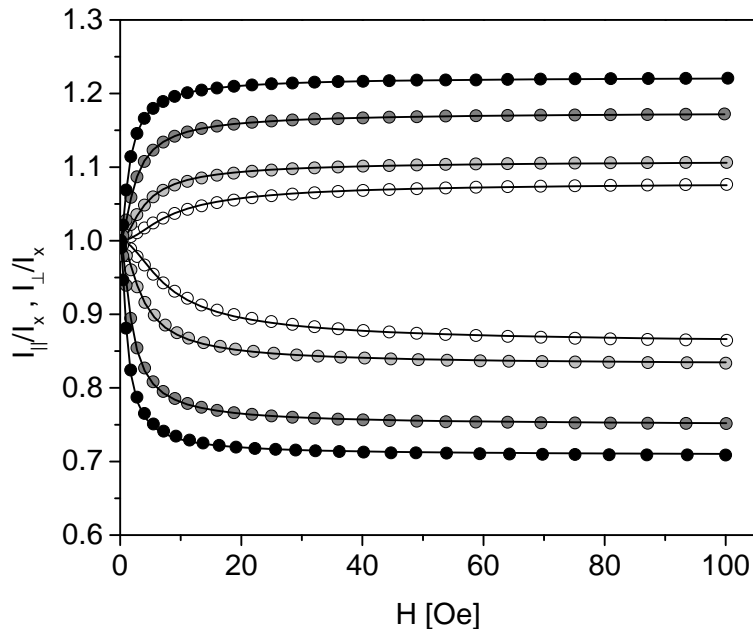


Abbildung A.1: SFOT-Messungen der Nanostabproben N2 (offene Symbole) bis N5 (schwarze Symbole). Die Anpassungen (Linien) basieren auf den Gleichungen 2.19 und erfolgten nach dem Verfahren von Krämer [77]. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

A.3 TEM

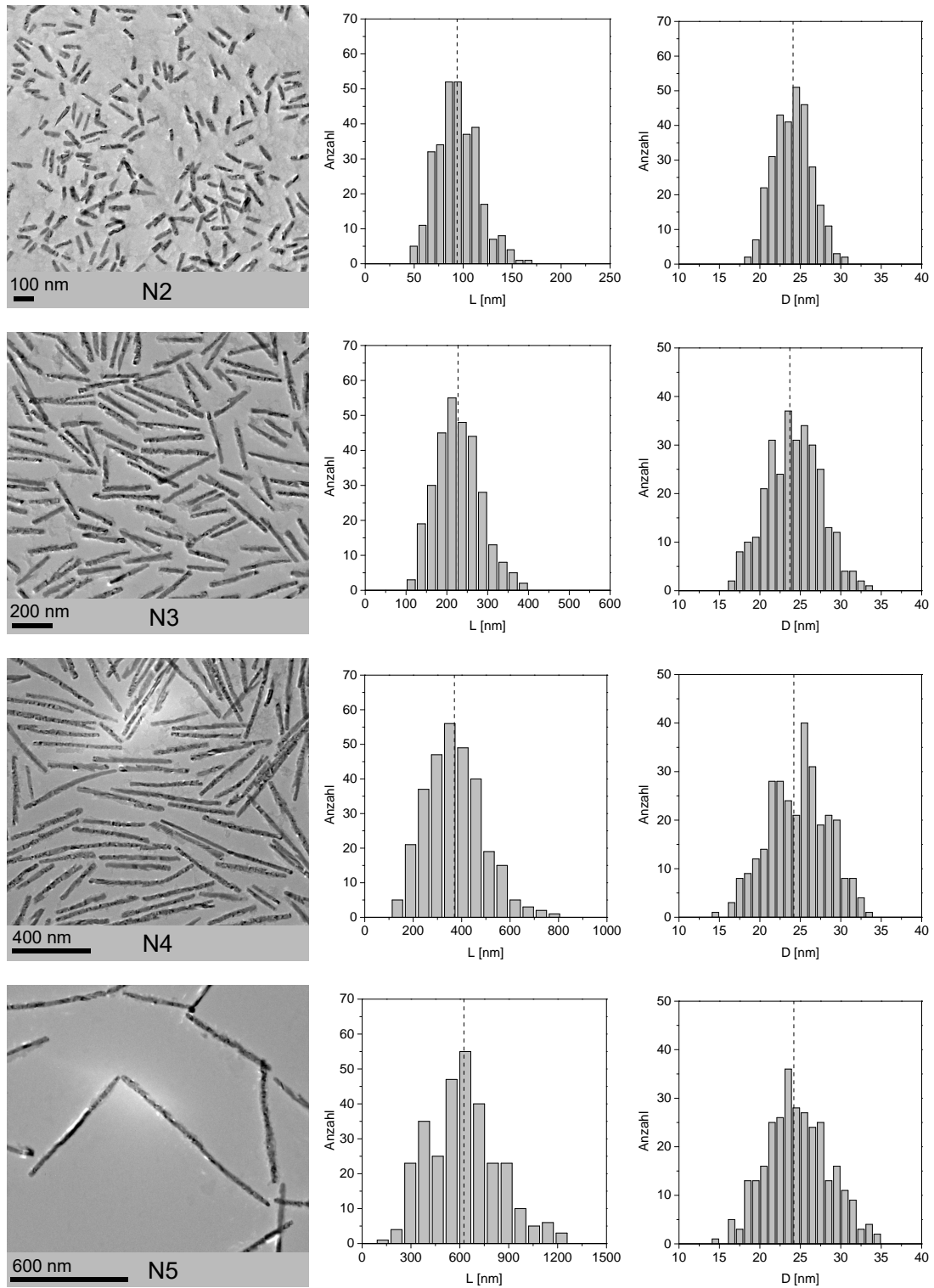


Abbildung A.2: TEM-Charakterisierung der Nanostabproben: N2 mit $\langle L_T \rangle = 94(1)$ nm und $\langle D_T \rangle = 24.1(1)$ nm, N3 mit $\langle L_T \rangle = 227(3)$ nm und $\langle D_T \rangle = 23.7(2)$ nm, N4 mit $\langle L_T \rangle = 370(7)$ nm und $\langle D_T \rangle = 24.2(2)$ nm, N5 mit $\langle L_T \rangle = 630(10)$ nm und $\langle D_T \rangle = 24.2(2)$ nm.

B OFOT-Methode

B.1 Linear-viskoelastischer Bereich

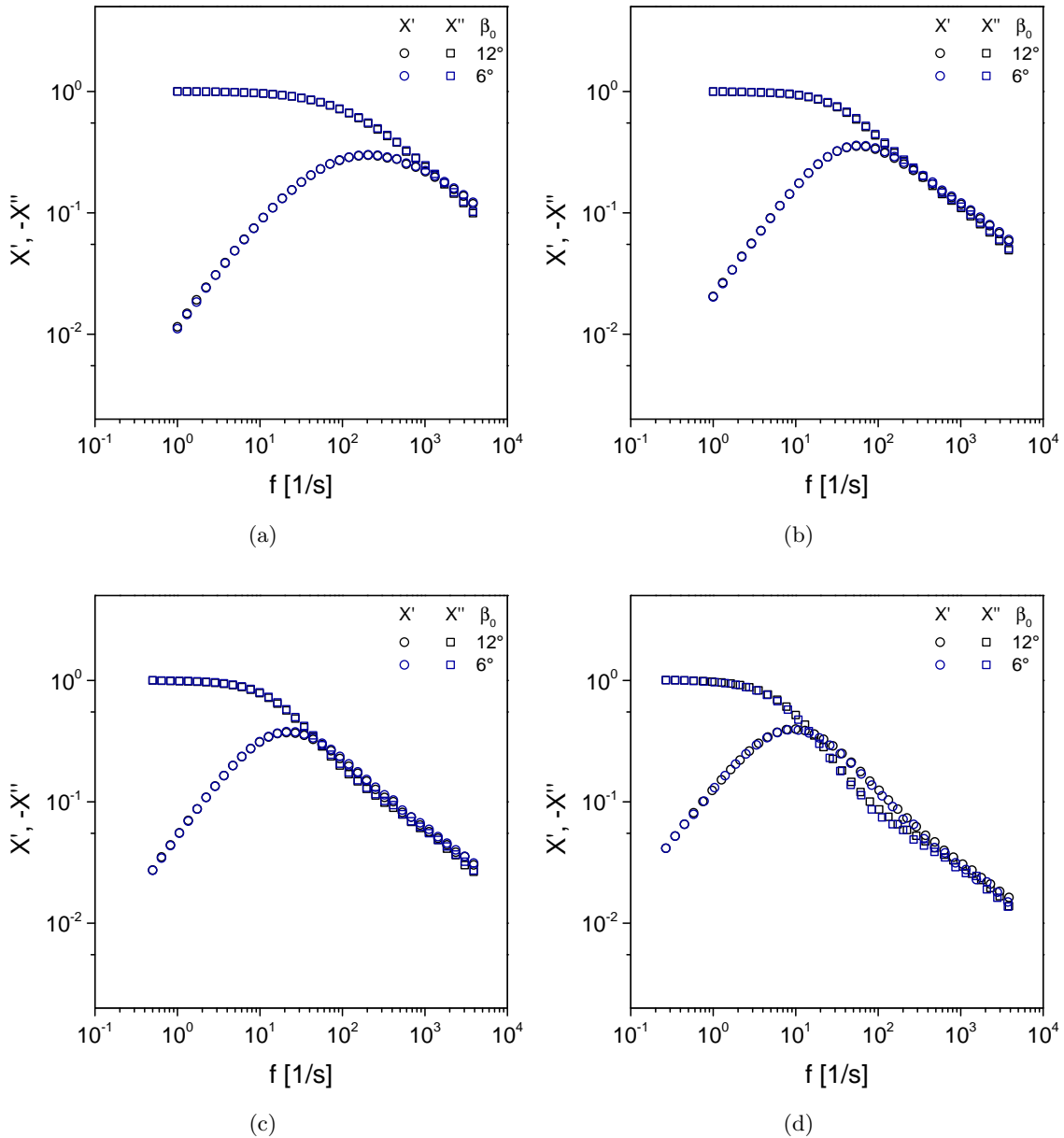


Abbildung B.1: Log-Log-Darstellung der gemessene OFOT-Spektren der 2.91 wt.% PEO-1M-Lösung mit den Nanostäben (a) N2 (b) N3 (c) N4 (d) N5. Um den linear-viskoelastischen Bereich zu verifizieren wurden die Lösungen systematisch mit den beiden Oszillationsamplituden $\beta_0 = 6^\circ$ und $\beta_0 = 12^\circ$ untersucht.

C Zusätzliche Datenanalysen

C.1 Größenabhängige Viskosität nach dem Modell von Wisniewska et al.

Nach dem Modell von Wisniewska kann die Nullscherratenviskosität η_0 verschlauerter PEO-Lösungen mit Hilfe der semiempirischen Gleichung

$$\eta_0 = \eta_s \exp \left[\frac{\Delta E}{RT} \left(\frac{R_h}{R_g (c/c^*)^{-\beta}} \right)^\alpha \right] \quad (\text{C.1})$$

beschrieben werden, wobei $\Delta E = 4 \text{ kJ/mol}$, $\alpha = 0.78$ und $\beta = 0.75$ die durch Anpassung von Literaturdaten bestimmten Modellparameter, sowie η_s die Lösungsmittelviskosität, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, c^* die Überlappungskonzentration, sowie R_h der hydrodynamische Radius und R_g der Gyrationradius des Polymers ist [146]. Betrachtet man Abbildung C.1 (a) und (b), so zeigt sich, dass die nach Gleichung C.1 berechneten Verläufe der Viskosität (schwarze Linie), sehr gut mit den makroskopischen Messwerten (schwarze Symbole) der PEO-1M- und PEO-220k-Lösungen übereinstimmen.

Zur Beschreibung der größenabhängigen Viskosität, die aus der Bewegung sphärischer Partikel der Größe R_p abgeleitet werden kann, wurde der Ausdruck in Gleichung C.1 verallgemeinert. Die Größe des hydrodynamischen Radius R_h wird in diesem Fall durch die Größe R_{eff} ersetzt, wobei $R_{eff}^{-2} = R_h^{-2} + R_p^{-2}$ erfüllt [146]. Abbildung C.1 zeigt die durch Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung ermittelte Viskositätsverläufe (farbige Linien) für die unterschiedlich langen Nanostabsonden. Die dabei ermittelten Werte für R_{eff} der PEO-1M- und PEO-220k-Lösungen sind in Tabelle C.1 zusammengefasst. Es ist offensichtlich, dass die ermittelten Werte signifikant kleiner ausfallen als die hydrodynamischen Längen der Nanostäbe. Um die Stabform der Sondenpartikel zu berücksichtigen, wurde die modifizierte Relation $\tilde{R}_{eff}^{-2} = R_h^{-2} + (L_h D_h / 4)^{-1}$, welche die hydrodynamische Länge L_h und Durchmesser D_h entsprechend der zylindrischen Form der Stäbe berücksichtigt, eingeführt. Die sich unter Verwendung der unterschiedlichen Längen L_h und des konstanten Durchmesser $D_h = 50 \text{ nm}$ ermittelten Werte \tilde{R}_{eff} , liegen nahen an den zuvor bestimmten Größen. Trotz der scheinbar guten Übereinstimmung wird der Verlauf der konzentrationsabhängigen Nanoviskosität nicht wirklich gut reproduziert. Die Nanoviskositäten zeigen gegenüber den Modellkurven eine deutlich stärkere Konzentrationsabhängigkeit. Das Verhältnis $\eta_0^{OFOT} / \eta_0^{macro}$ bleibt dadurch im betrachteten Bereich verschlauerter Polymerlösungen annähernd konstant, anstatt, wie nach dem Modell zu erwarten wäre, exponentiell abzufallen.

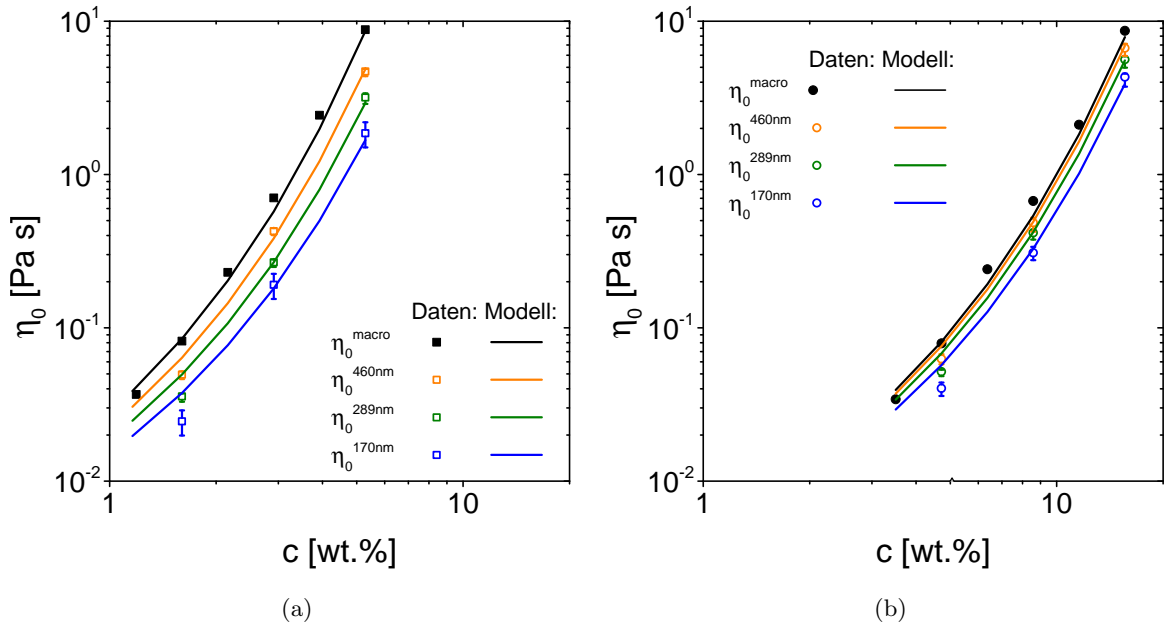


Abbildung C.1: Log-Log Darstellung der Nullscherratenviskosität der (a) PEO-1M-Lösung und (b) PEO-220k-Lösung als Funktion der Konzentration c . Der nach dem semiempirische Zusammenhang (Gl. C.1) berechnete Verlauf (schwarze Linie) deckt sich ohne Variation der in [146] angegebenen Modellparametern gut mit den ermittelten makroskopischen Viskositäten (schwarze Symbole). Ebenso können die Nanoviskositäten der OFOT-Messungen (farbige Symbole) mit dem größenabhängigen Viskositätsmodell unter Variation von R_{eff} (s. Tab. C.1) und Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung angepasst werden. Allerdings ist die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität (farbige Linien) nach dem Modell geringer, als die der experimentellen Daten.

Tabelle C.1: Analyse der mittels OFOT-Messungen ermittelten Nanoviskosität nach dem Modell von Wisniewska entsprechend Gleichung C.1: M_w ist die PEO-Molmasse, c^* die Überlappungskonzentration, sowie R_h und R_g die nach Wisniewska berechnete Größen des hydrodynamische Radius und Gyrationradius des PEO-Polymers [146]. Die effektive hydrodynamische Größe R_{eff} wurde durch Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung ermittelt. Die modifizierte Größe \tilde{R}_{eff} , welche eine zylinderförmigen Stabform berücksichtigt, wurde für die hydrodynamische Länge und dem konstant angenommen Durchmesser $D_h = 50$ nm der Nanostäbe, berechnet. Die so ermittelten Werte liegen nahe an den zuvor bestimmten Größen.

M_w	R_h	R_g	c^*	L_h	R_{eff}	\tilde{R}_{eff}
g/mol	nm	nm	g/cm ³	nm	nm	nm
1M	39.1	68.5	0.0013	170	30.4	33.5
				298	33.3	35.5
				460	36.0	36.7
220k	16.3	28.0	0.004	170	14.7	15.8
				298	15.5	16.0
				460	16.0	16.1

C.2 Mathematische Betrachtungen der Skalenabhängigkeit

Die normierten Nanoviskositäten $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ von PEO-Lösungen unterschiedlicher Molmasse und Konzentration, die mit Nanostäben (N2-N5) unterschiedlicher hydrodynamischer Länge L_h gemessen wurden, fallen auf eine gemeinsame Kurve zusammen, wenn sie als Funktion von R_g/L_h aufgetragen werden. Ein erster Versuch, eine empirische Beziehung zu identifizieren, erfolgt über eine Log-Log-Darstellung entsprechend Abbildung C.2. Die Daten zeigen eine kontinuierliche Krümmung anstelle einer konstanten Steigung, was ein einfaches Potenzgesetz ausschließt. Zum Vergleich sind in Abbildung C.3 die Daten der reduzierten Nullscherratenviskosität als Funktion von R_g/L_h mit einer exponentiellen Funktion (schwarze Linie) und eine lineare Funktion (türkisfarbige Linie) unter Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate angepasst. Die lineare Regression weist deutlich eine systematische Abweichung von den Datenpunkten auf, während die exponentielle Anpassung zu einer homogenen Streuung der Residuen führt.

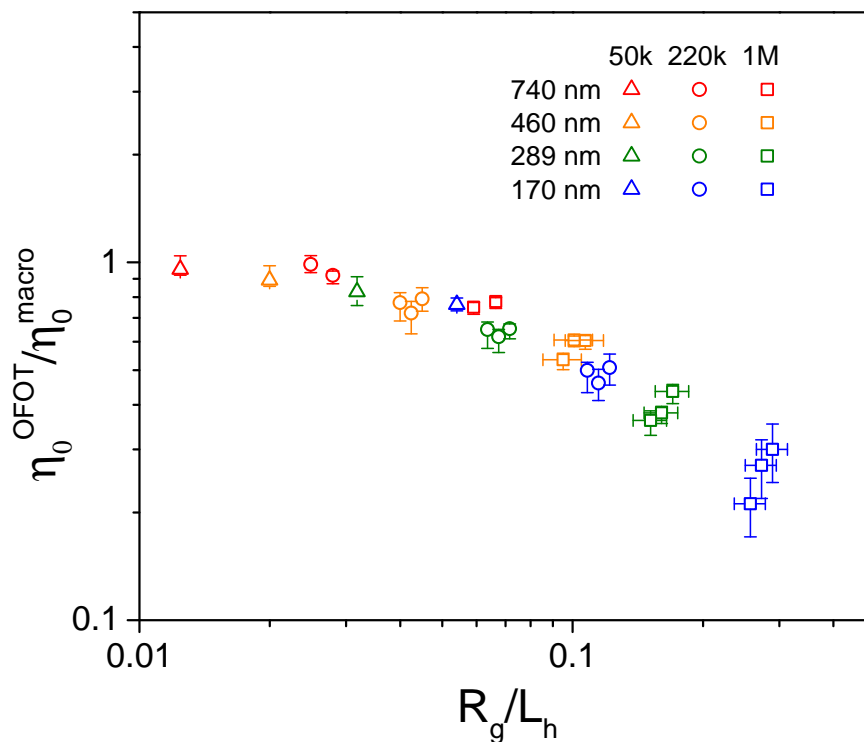


Abbildung C.2: Log-Log Darstellung der normierten Nanoviskosität $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ als Funktion von R_g/L_h . Der Verlauf der Daten weist anstelle einer konstanten Steigung eine kontinuierliche Krümmung auf.

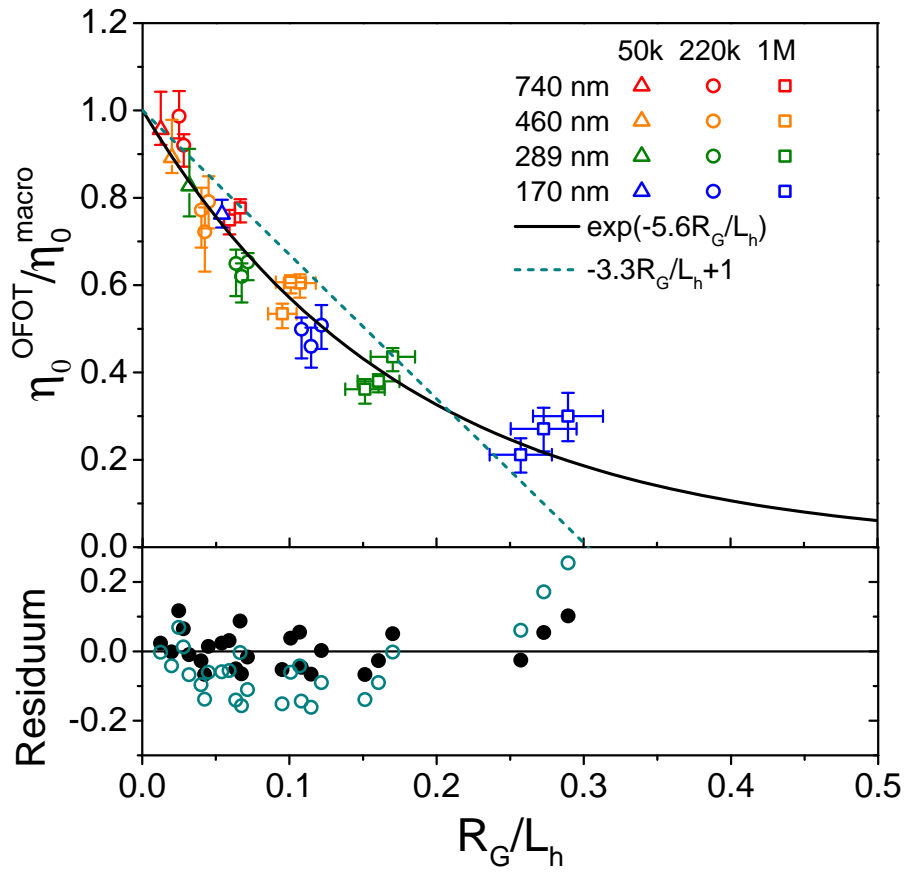


Abbildung C.3: Vergleich zwischen linearer und exponentieller Anpassung der normierten Nano-viskosität $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ als Funktion von R_g/L_h , sowie die daraus berechneten Residuen.

C.3 Korrelationslänge als Skalierungsgröße

Betrachtet man den Verlauf der normierten Nanoviskositäten $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ als Funktion von ξ/L_h (Abb. C.4), so zeigt sich, dass dieser aufgrund der großen Streuung in den Datenpunkten nicht wie $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ in Abhängigkeit von R_g/L_h (Abb. C.3), durch eine gemeinsame Kurve beschrieben werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass ξ im PEO-Polymersystem keine Skalierungsgröße ist.

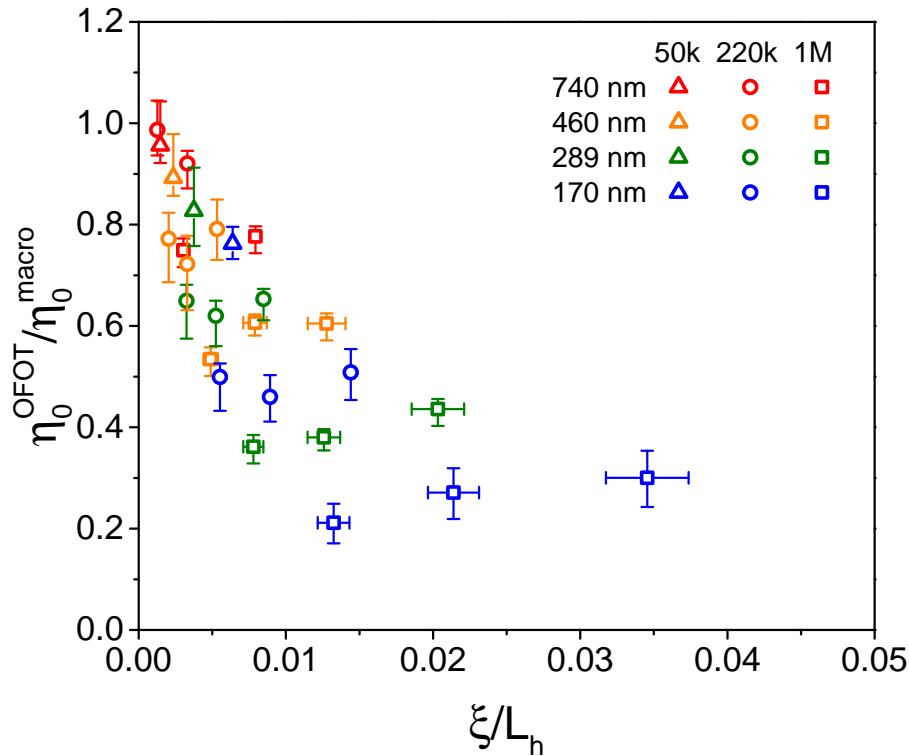


Abbildung C.4: Der Verlauf der normierten Nanoviskositäten $\eta_0^{OFOT}/\eta_0^{macro}$ als Funktion von ξ/L_h kann nicht durch eine gemeinsame Kurve beschrieben werden.

C.4 Einfluss der Nanostäbe auf das Relaxationsverhalten der Polymere

Neben den Verschlaufungen der Polymerketten tragen auch dispergierte starre Partikel zu einer geometrischen Einschränkung der lateralen Bewegung der Makromoleküle bei. Der Spannungsabbau im System kann folglich nicht nur durch Reptation, sondern auch durch Partikeldiffusion erfolgen. Dabei ist entscheidend, welcher der beiden Prozesse schneller erfolgt. Zum Vergleich wird die aus der Analyse von SAOS-Daten mit dem L-ML-Modell bestimmte *disengagement*-Zeit $\tau_d = 3Z^3\tau_e$ (Tab. 5.3) und die charakteristische Größe τ_p herangezogen. Die Größe $\tau_p = L_h^2/D$ entspricht der Zeit, die ein Nanostab benötigt um durch Translationsdiffusion seine hydrodynamische Länge L_h zu überwinden. Sie kann für eine

Zylinder mit der Diffusionskonstante nach Aragon [3]:

$$D = k_B T \frac{[n \cdot \ln(p_h) + \kappa(p_h)]}{4\pi\eta_{eff}L_h} \quad \text{mit} \quad (\text{C.2})$$

$$\kappa(p_h) = 0.9029 - \frac{0.3110}{\sqrt[4]{p_h}} + \frac{0.1808}{\sqrt{p_h}} + \frac{0.9047}{p_h} - \frac{0.3441}{p_h^2} - \frac{0.1907 \ln(p_h)}{p_h^2} \quad (\text{für } n = 1),$$

$$\kappa(p_h) = -0.1132 - \frac{1.3043}{\sqrt[4]{p_h}} + \frac{1.1903}{\sqrt{p_h}} + \frac{3.1276}{p_h} - \frac{1.5670}{p_h^2} - \frac{0.9308 \ln(p_h)}{p_h^2} \quad (\text{für } n = 2),$$

für senkrechte ($n = 1$) oder parallele ($n = 2$) Translation zur Nanostabachse berechnet werden. Hierbei ist $\kappa(p_h)$ der jeweilige Endkorrekturterm und $p_h = L_h/D_h$ das Aspektverhältnis aus hydrodynamischer Länge L_h und Durchmesser D_h des Stabes. Bei der geringen Anzahl an Verschlaufungen entspricht die effektive Viskosität eines kugelförmigen Partikel $\eta_{eff} \approx \eta_s(D_h/\xi)^2$ im intermediären Bereich der makroskopischen Viskosität. Mit einem hydrodynamischen Radius $R_h = D_h/2$ als minimales Maß für die Partikelgröße ergibt sich somit die unterste Grenze für $\eta_{eff} \approx \eta_s(R_h/\xi)^2$. Die so berechneten Zeitkonstanten τ_p sind alle deutlich größer als die *disengagement*-Zeit τ_d , siehe Tabelle C.2. Die Reptation ist dementsprechend der schnellere Prozess in allen PEO-1M-Polymerlösungen. Durch Translation der Nanostäbe bedingte CR-Effekte können somit vernachlässigt werden.

Tabelle C.2: Analyse der charakteristischen Zeiten für die Spannungsrelaxation durch Reptation oder Partikeldiffusion für PEO-1M-Lösungen der Konzentration c : Korrelationslänge ξ , Röhrendurchmesser a_t , effektive Viskosität im Zwischenregime η_{eff} , *disengagement*-Zeit τ_d und Fluchtzeiten von Nanostäben mit gegebener hydrodynamischer Länge durch Diffusion parallel ($\tau_{p,\parallel}$) oder senkrecht ($\tau_{p,\perp}$) zur Stabachse.

c	[g/cm ³]	1.60	2.91	5.29
ξ	[nm]	5.9	3.6	2.2
a_t	[nm]	108	67	41
η_{eff}	[Pa · s]	0.067	0.176	0.459
τ_d	[s]	0.002	0.058	0.108
$\tau_{p,\parallel}$ (460 nm)	[s]	6.4	16.7	43.7
$\tau_{p,\parallel}$ (289 nm)	[s]	2.0	5.2	13.7
$\tau_{p,\parallel}$ (170 nm)	[s]	0.6	1.4	3.8
$\tau_{p,\perp}$ (460 nm)	[s]	0.4	1.0	2.6
$\tau_{p,\perp}$ (289 nm)	[s]	0.3	0.8	2.0
$\tau_{p,\perp}$ (170 nm)	[s]	0.2	0.5	1.4

D Dynamische Moduln von PEO-220k-Lösungen

Tabelle D.1: Molare Masse M_w und Konzentration c der PEO-220k-Lösungen, sowie verwendete Parameter zur Berechnung der dynamischen Moduln (Abb. D.1) basierend auf dem L-ML-Modell: Verschlaufungsmodul G_e (Gl.2.73) und molare Masse je *entanglement strand* M_e (Gl.2.72), Anzahl der Verschlaufungen pro Kette $Z = M/M_e$ und *equilibration-Zeit* τ_e als freier Anpassungsparameter.

M_w	c	G_e	M_e	Z	τ_e
[g/mol]	[g/cm ³]	[Pa]	[g/mol]	[1]	×10 ⁻⁶ s
220k	15.59	17636	25400	8.7	3.8
220k	8.58	4185	59000	3.7	33
220k	4.72	992	136800	1.6	17

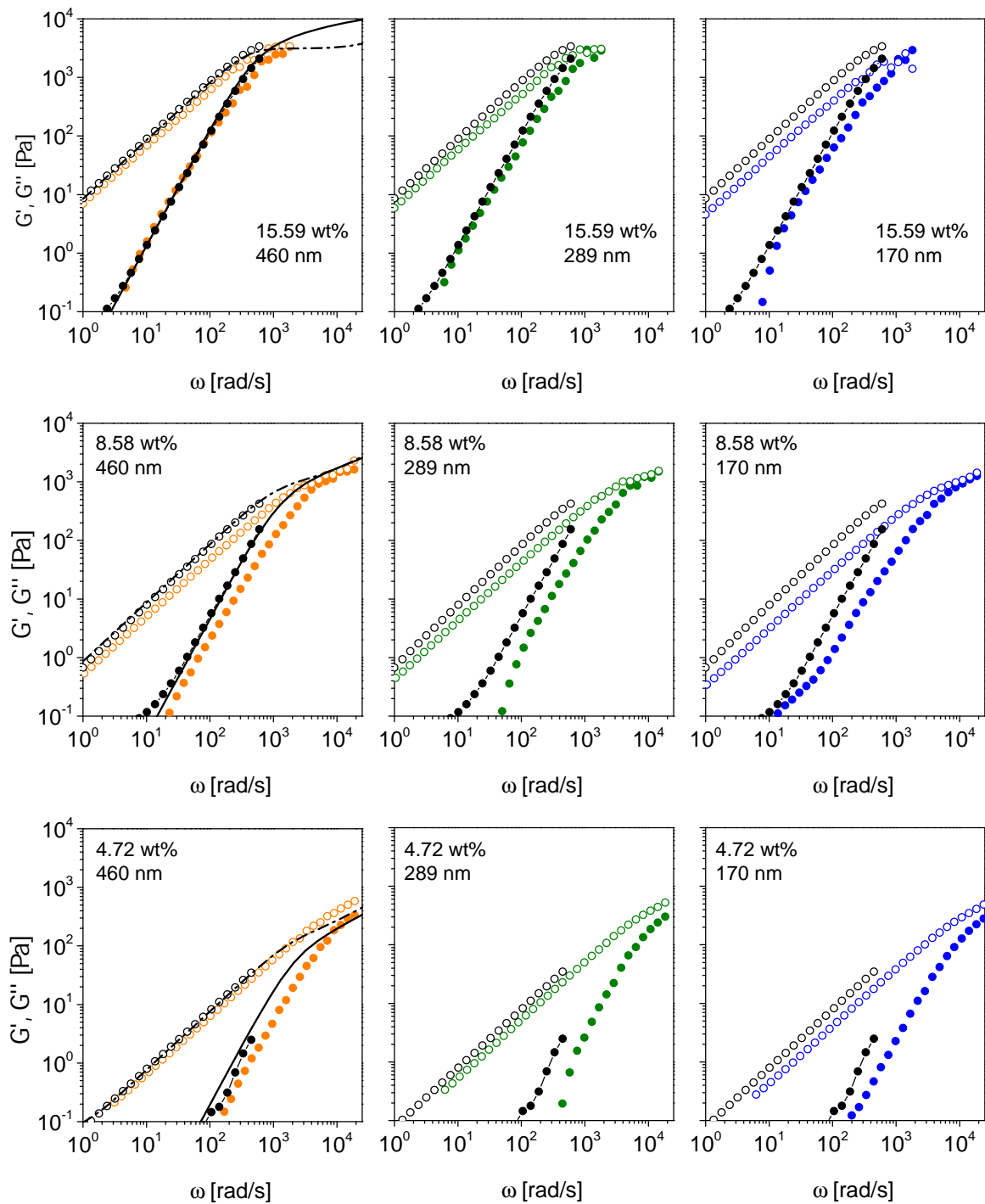


Abbildung D.1: Dynamische Moduln von PEO-220k-Lösungen der Konzentrationen 15.59 wt.% (obere Reihe), 8.58 wt.% (mittlere Reihe) und 4.72 wt.% (untere Reihe) unter Verwendung der Nano-stabproben mit hydrodynamischer Länge $L_h = 460$ nm (linke Spalte), $L_h = 289$ nm (mittlere Spalte) und $L_h = 170$ nm (rechte Spalte). Zum Vergleich der OFOT-Ergebnisse sind jeweils die makroskopischen SAOS-Messdaten (schwarze Symbole) und die mit Hilfe des L-ML-Modells unter Verwendung der in Tabelle D.1 aufgelisteten Parameter berechneten Verläufe der dynamischen Moduln (linke Spalte - schwarze Linien) dargestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Abe, K. Tasaki und J.E. Mark: *Rotational Isomeric State Analysis of Poly(oxyethylene). Conformational Energies and the Random-Coil Configuration*. Polym J., 17:883–893, 1985. <https://www.nature.com/articles/pj198594#abstract>.
- [2] S. Alam und A. Mukhopadhyay: *Translational and Rotational Diffusions of Nanorods within Semidilute and Entangled Polymer Solutions*. Macromolecules, 47(19):6919–6924, 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/ma5014995>.
- [3] S.R. Aragon und D. Flamik: *High Precision Transport Properties of Cylinders by the Boundary Element Method*. Macromolecules, 42(16):6290–6299, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/ma900453c>.
- [4] S. Asakura und F. Oosawa: *Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules*. Journal of Polymer Science, 33(126):183–192, 1958Mer. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1958.1203312618>.
- [5] I. Bahlouli, B. Karim, A. Benchabane, Y. Hemar und A. Nemdili: *The effect of temperature on the rheological behavior of polyethylene oxide (PEO) solutions*. Applied Rheology, 23, Jan. 2013.
- [6] O. Bäumchen, R. Fetzer und K. Jacobs: *Reduced Interfacial Entanglement Density Affects the Boundary Conditions of Polymer Flow*. Phys. Rev. Lett., 103:247801, Dec 2009. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.247801>.
- [7] C.P. Bean und J.D. Livingston: *Superparamagnetism*. Journal of Applied Physics, 30(4):S120–S129, 1959. <http://link.aip.org/link/?JAP/30/S120/1>.
- [8] P. Bender: *Untersuchung der elastischen Eigenschaften von Gelatine-Gelen mittels Magnetisierungsmessungen unter Verwendung von Nickelnanostäben als Sonden*. Dissertation, Saarländische Universitäts- und Landesbibliothek, Postfach 151141, 66041 Saarbrücken, 2012. <http://dx.doi.org/10.22028/D291-22878>.
- [9] P. Bender, C. Balceris, F. Ludwig, O. Posth, L.K. Bogart, W. Szczerba, A. Castro, L. Nilsson, R. Costo, H. Gavilín, D. González-Alonso, I. de Pedro, L. Barquín und C. Johansson: *Distribution functions of magnetic nanoparticles determined by a numerical inversion method*. New Journal of Physics, 19(7):073012, 2017. <http://stacks.iop.org/1367-2630/19/i=7/a=073012>.

- [10] P. Bender, A. Günther, A. Tschöpe und R. Birringer: *Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with Ni nanorods as magnetic phase*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323(15):2055 – 2063, 2011, ISSN 0304-8853. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488531100182X>.
- [11] P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer: *Magnetization measurements reveal the local shear stiffness of hydrogels probed by ferromagnetic nanorods*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 372(0):187 – 194, 2014, ISSN 0304-8853. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314006878>.
- [12] G.J. Besseris und D.B. Yeates: *Rotating magnetic particle microrheometry in bio-polymer fluid dynamics: Mucus microrheology*. The Journal of Chemical Physics, 127(10):105106, 2007. <http://link.aip.org/link/?JCP/127/105106/1>.
- [13] S. Blundell: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press Inc., New York, 2001, ISBN 0198505922.
- [14] C. F. Bohren und D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007.
- [15] F. Brochard Wyart und P. de Gennes: *Viscosity at small scales in polymer melts*. The European Physical Journal E, 1(1):93–97, 2000, ISSN 1292-8941. <http://dx.doi.org/10.1007/s101890050011>.
- [16] H. R. Brown und T. P. Russell: *Entanglements at Polymer Surfaces and Interfaces*. Macromolecules, 29(2):798–800, 1996. <https://doi.org/10.1021/ma951123k>.
- [17] T. Bui-Thanh: *A Gentle Tutorial on Statistical Inversion using the Bayesian Paradigm*. ICES Report 12-18, 2012. <https://www.ices.utexas.edu/media/reports/2012/1218.pdf>, The Institute for Computational Engineering and Sciences, The University of Texas at Austin,.
- [18] L. H. Cai, S. Panyukov und M. Rubinstein: *Mobility of Nonsticky Nanoparticles in Polymer Liquids*. Macromolecules, 44(19):7853–7863, 2011. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma201583q>.
- [19] V. L. Calero-DdelC, D. I. Santiago-Quiñonez und C. Rinaldi: *Quantitative nanoscale viscosity measurements using magnetic nanoparticles and SQUID AC susceptibility measurements*. Soft Matter, 7:4497–4503, 2011. <http://dx.doi.org/10.1039/C0SM00902D>.
- [20] N. Cappallo, C. Lapointe, D. H. Reich und R. L. Leheny: *Nonlinear microrheology of wormlike micelle solutions using ferromagnetic nanowire probes*. Phys. Rev. E, 76:031505, Sep 2007. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.76.031505>.
- [21] C. D. Chapman, K. Lee, D. Henze, D. E. Smith und R. M. Robertson-Anderson: *Onset of Non-Continuum Effects in Microrheology of Entangled Polymer Solutions*. Macromolecules, 47(3):1181–1186, 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/ma401615m>.

- [22] U. Chippada, N. Langrana und B. Yurke: *Complete mechanical characterization of soft media using nonspherical rods*. Journal of Applied Physics, 106(6):063528, 2009. <http://link.aip.org/link/?JAP/106/063528/1>.
- [23] U. Chippada, B. Yurke und N. Langrana: *Simultaneous determination of Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio of soft hydrogels*. Journal of Materials Research, 25(3):545–555, 2010. http://journals.cambridge.org/abstract_S088429140000635X.
- [24] J. Choi, M. Cargnello, C. B. Murray, N. Clarke, K. I. Winey und R. J. Composto: *Fast Nanorod Diffusion through Entangled Polymer Melts*. ACS Macro Letters, 4(9):952–956, 2015. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00348>.
- [25] J. M. D. Coey: *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010, ISBN 9780521816144.
- [26] W. P. Cox und E. H. Merz: *Correlation of dynamic and steady flow viscosities*. Journal of Polymer Science, 28(118):619–622, 1958. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1958.1202811812>.
- [27] R. I. Cukier: *Diffusion of Brownian spheres in semidilute polymer solutions*. Macromolecules, 17(2):252–255, 1984. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00132a023>.
- [28] Q. Dai, M. Lam, S. Swanson, R. H. R. Yu, D. J. Milliron, T. Topuria, P. O. Jubert und A. Nelson: *Monodisperse Cobalt Ferrite Nanomagnets with Uniform Silica Coatings*. Langmuir, 26(22):17546–17551, 2010. <https://doi.org/10.1021/la103042q>, PMID: 20961061.
- [29] B. R. Dasgupta, S. Y. Tee, J. C. Crocker, B. J. Frisken und D. A. Weitz: *Microrheology of polyethylene oxide using diffusing wave spectroscopy and single scattering*. Phys. Rev. E, 65:051505, May 2002. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.65.051505>.
- [30] J. Dealy und D. Plazek: *Time-temperature superposition—a users guide*. Rheol. Bull., 78:16–31, Jan. 2009.
- [31] K. Devanand und J. C. Selser: *Asymptotic behavior and long-range interactions in aqueous solutions of poly(ethylene oxide)*. Macromolecules, 24(22):5943–5947, 1991. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00022a008>.
- [32] R. Díaz-Calleja, A. Garcia-Bernabé, M. J. Sanchis und L. F. del Castillo: *Interconversion of mechanical and dielectrical relaxation measurements for dicyclohexylmethyl-2-methyl succinate*. Phys. Rev. E, 72:051505, Nov 2005. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.72.051505>.
- [33] E. A. DiMarzio und M. Bishop: *Connection between the macroscopic electric and mechanical susceptibilities*. The Journal of Chemical Physics, 60(10):3802–3811, 1974. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/60/10/10.1063/1.1680822>.

- [34] M. Doi: *Explanation for the 3.4-power law for viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 21(5):667–684, 1983. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1983.180210501>.
- [35] M. Doi und S.F. Edwards: *Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1.- Brownian motion in the equilibrium state*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 74:1789–1801, 1978. <http://dx.doi.org/10.1039/F29787401789>.
- [36] M. Doi und S.F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, 1988. <https://global.oup.com/academic/product/the-theory-of-polymer-dynamics-9780198520337?q=theory%20of%20polymer%20dynamics&lang=de&cc=ie#>.
- [37] S. A. Egorov: *Anomalous nanoparticle diffusion in polymer solutions and melts: A mode-coupling theory study*. The Journal of Chemical Physics, 134(8), 2011. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/134/8/10.1063/1.3556749>.
- [38] A. Einstein: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik, 549:17, 1905. <https://doi.org/10.1002/andp.19053220806>.
- [39] A. Einstein: *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. Annalen der Physik, 324(2):289–306, 1906, ISSN 1521-3889. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19063240204>.
- [40] C. Evans, R. Brundle und Wilson: *Encyclopedia of materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films (materials characterization series)*. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [41] T. H. Fan, J. K. G. Dhont und R. Tuinier: *Motion of a sphere through a polymer solution*. Phys. Rev. E, 75:011803, Jan 2007. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.75.011803>.
- [42] L. J. Fetters, D. J. Lohse und R. H. Colby: *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer, 2006.
- [43] L. Figura: *Lebensmittelphysik*. Springer, 2004.
- [44] G. J. Fleer, A. M. Skvortsov und R. Tuinier: *Mean-Field Equation for the Depletion Thickness*. Macromolecules, 36(20):7857–7872, 2003. <https://doi.org/10.1021/ma0345145>.
- [45] A. Gábor und J. R. Banga: *Robust and efficient parameter estimation in dynamic models of biological systems*. BMC Systems Biology, 9(1):74, Oct 2015, ISSN 1752-0509. <https://doi.org/10.1186/s12918-015-0219-2>.

- [46] N. A. García und J. L. Barrat: *Entanglement Reduction Induced by Geometrical Confinement in Polymer Thin Films*. *Macromolecules*, 51(23):9850–9860, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01884>.
- [47] P. G. de Gennes: *Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles*. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2):572–579, 1971. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/55/2/10.1063/1.1675789>.
- [48] P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979. <http://www.cornellpress.cornell.edu/book/?GC0I=80140100785990>.
- [49] A. Geoffrey und A. Maconnachie: *The contribution of neutron scattering to polymer science*. *British Polymer Journal*, 9:184–188, 1977. <https://doi.org/10.1002/pi.4980090303>.
- [50] M. Gratz und A. Tschöpe: *Optical transmission versus ac magnetization measurements for monitoring colloidal Ni nanorod rotational dynamics*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(1):015001, nov 2016. <https://doi.org/10.1088%2F1361-6463%2F50%2F1%2F015001>.
- [51] A. Günther: *Hydrodynamische Eigenschaften von magnetischen Nickelnanostäben in kolloidaler Suspension*. Dissertation, Saarländische Universitäts- und Landesbibliothek, Postfach 151141, 66041 Saarbrücken, 2011. <http://dx.doi.org/10.22028/D291-22770>.
- [52] A. Günther, S. Monz, A. Tschöpe, R. Birringer und A. Michels: *Angular dependence of coercivity and remanence of Ni nanowire arrays and its relevance to magnetoviscosity*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(7):1340 – 1344, 2008, ISSN 0304-8853. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307009729>.
- [53] C. Gutsche, F. Kremer, M. Krüger, M. Rauscher, R. Weeber und J. Harting: *Colloids dragged through a polymer solution: Experiment, theory, and simulation*. *The Journal of Chemical Physics*, 129(8), 2008. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/129/8/10.1063/1.2965127>.
- [54] A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer: *Rotational diffusion of magnetic nickel nanorods in colloidal dispersions*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(32):325103, 2011. <http://stacks.iop.org/0953-8984/23/i=32/a=325103>.
- [55] T. Hanemann und D. V. Szabó: *Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications*. *Materials*, 3(6):3468–3517, 2010, ISSN 1996-1944. <https://www.mdpi.com/1996-1944/3/6/3468>.
- [56] P. Hansen und D. O’Leary: *The Use of the L-Curve in the Regularization of Discrete Ill-Posed Problems*. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 14(6):1487–1503, 1993. <https://doi.org/10.1137/0914086>.

- [57] P. C. Hansen: *The L-Curve and its Use in the Numerical Treatment of Inverse Problems*. In: *in Computational Inverse Problems in Electrocardiology*, ed. P. Johnston, *Advances in Computational Bioengineering*, S. 119–142. WIT Press, 2000.
- [58] S. Hansen: *Bayesian estimation of hyperparameters for indirect Fourier transformation in small-angle scattering*. *Journal of Applied Crystallography*, 33(6), Dez. 2000, ISSN 0021-8898. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889800012930>.
- [59] S. Hansen: *Estimation of the relaxation spectrum from dynamic experiments using Bayesian analysis and a new regularization constraint*. *Rheologica Acta*, 47(2):169–178, Mar 2008, ISSN 1435-1528. <https://doi.org/10.1007/s00397-007-0225-4>.
- [60] R. Holyst, A. Bielejewska, J. Szymański, A. Wilk, A. Patkowski, J. Gapiński, A. Żywociński, T. Kalwarczyk, E. Kalwarczyk, M. Tabaka, N. Ziębacz und S. A. Wiczorek: *Scaling form of viscosity at all length-scales in poly(ethylene glycol) solutions studied by fluorescence correlation spectroscopy and capillary electrophoresis*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:9025–9032, 2009. <http://dx.doi.org/10.1039/B908386C>.
- [61] M. L. Huggins: *Theory of Solutions of High Polymers1*. *Journal of the American Chemical Society*, 64:1712–1719, 1942.
- [62] J. F. Joanny, L. Leibler und P. G. De Gennes: *Effects of polymer solutions on colloid stability*. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 17(6):1073–1084, 1979. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1979.180170615>.
- [63] J. E. Jones und S. Chapman: *On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738):463–477, 1924. <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1924.0082>.
- [64] R. A. L. Jones: *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press, 2002, ISBN 0198505892.
- [65] J. T. Kalathi, S. K. Kumar, M. Rubinstein und G. S. Grest: *Rouse mode analysis of chain relaxation in polymer nanocomposites*. *Soft Matter*, 11:4123–4132, 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/C5SM00754B>.
- [66] T. Kalwarczyk, K. Sozanski, A. Ochab-Marcinek, J. Szymanski, M. Tabaka, S. Hou und R. Holyst: *Motion of nanoprobles in complex liquids within the framework of the length-scale dependent viscosity model*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 223:55 – 63, 2015, ISSN 0001-8686. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868615000925>.
- [67] T. Kato, K. Nakamura, M. Kawaguchi und A. Takahashi: *Quasielastic Light Scattering Measurements of Polystyrene Lattices and Conformation of Poly(oxyethylene) Adsorbed on the Lattices*. *Polym. J.*, 13(11):1037–1043, 1981. <https://doi.org/10.1295/polymj.13.1037>.

- [68] S. Kawaguchi, G. Imai, J. Suzuki, A. Miyahara, T. Kitano und K. Ito: *Aqueous solution properties of oligo- and poly(ethylene oxide) by static light scattering and intrinsic viscosity*. *Polymer*, 38(12):2885 – 2891, 1997, ISSN 0032-3861. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386196008592>.
- [69] S. Kawaguchi, G. Imai, J. Suzuki, A. Miyahara, T. Kitano und K. Ito: *Aqueous solution properties of oligo- and poly(ethylene oxide) by static light scattering and intrinsic viscosity*. *Polymer*, 38(12):2885 – 2891, 1997, ISSN 0032-3861. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386196008592>.
- [70] M. Kim, Y. Y. Wang und S. Lai: *Mass Transport of Nanocarriers*, Kap. Mucosal Barriers to Drug- and Gene-Loaded Nanoparticles, S. 97–138. CRC Press, 2013.
- [71] J. Kirk, Z. Wang und P. Ilg: *Entanglement dynamics at flat surfaces: Investigations using multi-chain molecular dynamics and a single-chain slip-spring model*. *J. Chem. Phys.*, 150(9):094906, März 2019, ISSN 0021-9606. <https://doi.org/10.1063/1.5045301>.
- [72] T. Klein, A. Laptev, A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer: *Magnetic-field-dependent optical transmission of nickel nanorod colloidal dispersions*. *Journal of Applied Physics*, 106(11):114301, 2009. <http://link.aip.org/link/?JAP/106/114301/1>.
- [73] G. H. Koenderink, S. Sacanna, D. G. A. L. Aarts und A. P. Philipse: *Rotational and translational diffusion of fluorocarbon tracer spheres in semidilute xanthan solutions*. *Phys. Rev. E*, 69:021804, Feb 2004. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.69.021804>.
- [74] I. Kohli und A. Mukhopadhyay: *Diffusion of Nanoparticles in Semidilute Polymer Solutions: Effect of Different Length Scales*. *Macromolecules*, 45(15):6143–6149, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/ma301237r>.
- [75] E. O. Kraemer: *Molecular Weights of Celluloses and Cellulose Derivates*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 30(10):1200–1203, 1938. <https://doi.org/10.1021/ie50346a023>.
- [76] F. Krämer: *Quantitative modeling of the magnetic field-dependent optical transmission of silica coated nickel nanorod colloids*. Dissertation, Saarländische Universitäts- und Landesbibliothek, Postfach 151141, 66041 Saarbrücken, 2016. <http://dx.doi.org/10.22028/D291-26808>.
- [77] F. Krämer, M. Gratz und A. Tschöpe: *Analysis of the static magnetic field-dependent optical transmission of Ni nanorod colloidal suspensions*. *Journal of Applied Physics*, 120(4):044301, 2016. <https://doi.org/10.1063/1.4958917>.
- [78] O. Kratky, H. Leopold und H. Stabinger: *Dichtemessungen an Flüssigkeiten und Gasen auf 10^{-6}g/cm^3 bei $0,6 \text{ cm}^3$ Präparatvolumen*. *Z. Angew. Phys.*, 27(4):273–277, 1969.

- [79] D. Langevin und F. Rondelez: *Sedimentation of large colloidal particles through semidilute polymer solutions*. *Polymer*, 19(8):875 – 882, 1978, ISSN 0032-3861. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238617890191X>.
- [80] R. G. Larson: *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [81] T. C. Laurent, I. Björk, A. Pietruszkiewicz und H. Persson: *On the interaction between polysaccharides and other macromolecules: II. The transport of globular particles through hyaluronic acid solutions*. *Biochimica et Biophysica Acta*, 78(2):351 – 359, 1963, ISSN 0006-3002. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0006300263916457>.
- [82] J. Lee und A. Tripathi: *Intrinsic Viscosity of Polymers and Biopolymers Measured by Microchip*. *Analytical Chemistry*, 77(22):7137–7147, 2005. <https://doi.org/10.1021/ac050932r>, PMID: 16285659.
- [83] Y. Li, M. Kröger und W. K. Liu: *Nanoparticle Effect on the Dynamics of Polymer Chains and Their Entanglement Network*. *Phys. Rev. Lett.*, 109:118001, Sep 2012. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.118001>.
- [84] G. Lieser, E. W. Fischer und K. Ibel: *Conformation of polyethylene molecules in the melt as revealed by small-angle neutron scattering*. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 13(1):39–43, 1975. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1975.130130107>.
- [85] A. E. Likhtman und T. C. B. McLeish: *Quantitative Theory for Linear Dynamics of Linear Entangled Polymers*. *Macromolecules*, 35(16):6332–6343, 2002. <https://doi.org/10.1021/ma0200219>.
- [86] C. C. Lin, M. Cargnello, C. B. Murray, N. Clarke, K. I. Winey, R. A. Riggleman und R. J. Composto: *Nanorod Mobility Influences Polymer Diffusion in Polymer Nanocomposites*. *ACS Macro Letters*, 6(8):869–874, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00533>.
- [87] C. C. Lin, E. Parrish und R. J. Composto: *Macromolecule and Particle Dynamics in Confined Media*. *Macromolecules*, 49(16):5755–5772, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00471>.
- [88] J. Liu, D. Cao und L. Zhang: *Molecular Dynamics Study on Nanoparticle Diffusion in Polymer Melts: A Test of the Stokes-Einstein Law*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(17):6653–6661, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/jp800474t>.
- [89] D. J. C. MacKay: *Bayesian Interpolation*. *Neural Computation*, 4(3):415–447, 1992. <https://doi.org/10.1162/neco.1992.4.3.415>.
- [90] M. E. Mackay, T. T. Dao, A. Tuteja, D. L. Ho, B. Van Horn, H. C. Kim und C. J. Hawker: *Nanoscale effects leading to non-Einstein-like decrease in viscosity*. *Nature*, 2:762–766, 2003. <https://doi.org/10.1038/nmat999>.

- [91] A. Maconnachie, P. Vasudevan und G. Allen: *Molecular dynamics of poly(ethylene oxide) in concentrated solution*. *Polymer*, 19(1):33 – 38, 1978, ISSN 0032-3861. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386178901684>.
- [92] L. Maldonado-Camargo, C. Yang und C. Rinaldi: *Scale-dependent rotational diffusion of nanoparticles in polymer solutions*. *Nanoscale*, 9:12039–12050, 2017. <http://dx.doi.org/10.1039/C7NR01603D>.
- [93] R. Mangal, S. Srivastava und L. A. Archer: *Phase stability and dynamics of entangled polymer-nanoparticle composites*. *Nature Communications*, 6:7198, 2015. <https://www.nature.com/articles/ncomms8198>.
- [94] R. Mangal, S. Srivastava, S. Narayanan und L. A. Archer: *Size-Dependent Particle Dynamics in Entangled Polymer Nanocomposites*. *Langmuir*, 32(2):596–603, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03311>, PMID: 26694953.
- [95] H. Mark: *Der feste Körper*. Hirzel, 1938.
- [96] J. Martín, M. Krutyeva, M. Monkenbusch, A. Arbe, J. Allgaier, A. Radulescu, P. Falus, J. Maiz, C. Mijangos, J. Colmenero und D. Richter: *Direct Observation of Confined Single Chain Dynamics by Neutron Scattering*. *Phys. Rev. Lett.*, 104:197801, May 2010. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.197801>.
- [97] H. Masuda und M. Satoh: *Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 1B):L126–L129, 1996. <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/35/L126/>.
- [98] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin und A. J. Hill: *Ultrapermearable, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes*. *Science*, 296(5567):519–522, 2002, ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/296/5567/519>.
- [99] H. Moriwaki, Y. Yoshikawa und T. Morimoto: *Oxide films on iron and nickel ultrafine particles studied with zero point of charge measurements*. *Langmuir*, 6(4):847–850, 1990. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00094a023>.
- [100] A. Mukhopadhyay und S. Granick: *Micro- and nanorheology*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6(6(5–6)):423 – 429, 2001, ISSN 1359-0294. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029401001194>.
- [101] K. Nielsch: *Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002. <https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/02/02H193/prom.pdf>.
- [102] K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li und U. Gösele: *Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition*. *Advanced Materials*, 12(8):582–586, 2000, ISSN 1521-4095. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:8<582::AID-ADMA582>3.0.CO;2-3](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:8<582::AID-ADMA582>3.0.CO;2-3).

- [103] M. Ortiz, D. De Kee und P. J. Carreau: *Rheology of concentrated poly(ethylene oxide) solutions*. Journal of Rheology, 38(3):519–539, 1994. <https://doi.org/10.1122/1.550472>.
- [104] J. A. Osborn: *Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid*. Phys. Rev., 67(11-12):351–357, Jun 1945.
- [105] G. D. J. Phillies: *Dynamics of polymers in concentrated solutions: the universal scaling equation derived*. Macromolecules, 20(3):558–564, 1987. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00169a015>.
- [106] R. Poling-Skutvik, R. Krishnamoorti und J. C. Conrad: *Size-Dependent Dynamics of Nanoparticles in Unentangled Polyelectrolyte Solutions*. ACS Macro Letters, 4(10):1169–1173, 2015. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00616>.
- [107] Y. Raikher und V. Rusakov: *Magnetic rotary microrheology in a Maxwell fluid*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 300(1):e229–e233, 2006. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885305008796>.
- [108] Y. Raikher und V. Rusakov: *Theory of Brownian motion in a Jeffreys fluid*. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 111(5):883–889, 2010, ISSN 1063-7761. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063776110110191>.
- [109] Y. L. Raikher und V. V. Rusakov: *Orientalional kinetics of dipolar particles in a Maxwell fluid matrix: Inertialess limit for the rotary microrheology*. Phys. Rev. E, 72:061406, Dec 2005. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.72.061406>.
- [110] Y. L. Raikher, V. V. Rusakov, W. T. Coffey und Y. P. Kalmykov: *Dynamic susceptibilities of an assembly of dipolar particles in an elastic environment*. Phys. Rev. E, 63:031402, Feb 2001. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.63.031402>.
- [111] J. Ramirez und V. Boudara: *Reptate (Rheology of Entangled Polymers: Toolkit for Analysis of Theory & Experiment)*. free and open-source software package, 2018. <https://reptate.readthedocs.io/>.
- [112] H. Remmer, M. Gratz, A. Tschöpe und F. Ludwig: *Magnetic Field Dependence of Ni Nanorod Brownian Relaxation*. IEEE Transactions on Magnetics, 53(11):1–4, Nov 2017, ISSN 1941-0069.
- [113] H. Remmer, E. Roeben, A. M. Schmidt, M. Schilling und F. Ludwig: *Dynamics of magnetic nanoparticles in viscoelastic media*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 427(Supplement C):331 – 335, 2017, ISSN 0304-8853. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885316326312>.
- [114] E. Roeben, L. Roeder, S. Teusch, M. Effertz, U. K. Deiters und A. Schmidt: *Magnetic particle nanorheology*. Colloid and Polymer Science, 292(8):2013–2023, 2014, ISSN 0303-402X. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-014-3289-6>.

- [115] L. Roeder, P. Bender, A. Tschöpe, R. Birringer und A.M. Schmidt: *Shear modulus determination in model hydrogels by means of elongated magnetic nanoprobe*s. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50(24):1772–1781, 2012, ISSN 1099-0488. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.23202>.
- [116] C. A. Ross, M. Hwang, M. Shima, J. Y. Cheng, M. Farhoud, T. A. Savas, H. I. Smith, W. Schwarzacher, F. M. Ross, M. Redjdal und F. B. Humphrey: *Micromagnetic behavior of electrodeposited cylinder arrays*. *Phys. Rev. B*, 65(14):144417, Mar 2002.
- [117] P. E. Rouse: *A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers*. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7):1272–1280, 1953. <https://doi.org/10.1063/1.1699180>.
- [118] M. Rubinstein und R. Colby: *Polymer Physics*. Oxford University Press Canada, 2003. <http://www.oupcanada.com/catalog/9780198520597.html>.
- [119] V. V. Rusakov und Y. L. Raikher: *Magnetic response of a viscoelastic ferrodispersion: From a nearly Newtonian ferrofluid to a Jeffreys ferrogel*. *The Journal of Chemical Physics*, 147(12):124903, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4989752>.
- [120] G. J. Schneider: *Dynamics of nanocomposites*. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 16:65 – 77, 2017, ISSN 2211-3398. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339816300867>, Nanotechnology / Separation Engineering.
- [121] G. J. Schneider, K. Nusser, L. Willner, P. Falus und D. Richter: *Dynamics of Entangled Chains in Polymer Nanocomposites*. *Macromolecules*, 44(15):5857–5860, 2011. <https://doi.org/10.1021/ma200899y>.
- [122] C. Schopphoven: *Quantitative Modellierung der Rotation ferromagnetischer Nanostäbe in elastischen Matrizen*. Dissertation, Saarländische Universitäts- und Landesbibliothek, Postfach 151141, 66041 Saarbrücken, 2018. <http://dx.doi.org/10.22028/D291-27392>.
- [123] C. Schopphoven und A. Tschöpe: *Magnetic anisotropy of nickel nanorods and the mechanical Torque in an Elastic environment*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51:11, 2018.
- [124] S. Schrittwieser, F. Ludwig, J. Dieckhoff, A. Tschöpe, A. Günther, M. Richter, A. Huetten, H. Brueckl und J. Schotter: *Direct Protein Detection in the Sample Solution by Monitoring Rotational Dynamics of Nickel Nanorods*. *Small*, 10(2):407–411, 2014, ISSN 1613-6829. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201300023>.
- [125] A. Sehgal, Y. Lalatonne, J. F. Berret und M. Morvan: *Precipitation Redispersions of Cerium Oxide Nanoparticles with Poly(acrylic acid): Toward Stable Dispersions*. *Langmuir*, 21(20):9359–9364, 2005. <https://doi.org/10.1021/la0513757>, PMID: 16171374.

- [126] E. Senses, S.M. Ansar, C.L. Kitchens, Y. Mao, S. Narayanan, B. Natarajan und A. Faraone: *Small Particle Driven Chain Disentanglements in Polymer Nanocomposites*. Phys. Rev. Lett., 118:147801, Apr 2017. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.147801>.
- [127] A. Silberberg: *Distribution of conformations and chain ends near the surface of a melt of linear flexible macromolecules*. Journal of Colloid and Interface Science, 90(1):86 – 91, 1982, ISSN 0021-9797. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979782904003>.
- [128] R. Skomski und J. M. D. Coey: *Permanent Magnetism*. Institute of Physics Publishing, London, 1999, ISBN 0750304782.
- [129] G. G. Stokes: *On the effect of the inertial friction of fluids on the motion of pendulums*. Trans. Cambridge Philos. Soc., volume IX, 1851.
- [130] E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth: *A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys*. IEEE Transactions on Magnetism, 27:3475 – 3518, 1991.
- [131] D.M. Sussman, W.S. Tung, K.I. Winey, K.S. Schweizer und R.A. Riggleman: *Entanglement Reduction and Anisotropic Chain and Primitive Path Conformations in Polymer Melts under Thin Film and Cylindrical Confinement*. Macromolecules, 47(18):6462–6472, 2014. <https://doi.org/10.1021/ma501193f>.
- [132] J. Szymański, A. Patkowski, A. Wilk, P. Garstecki und R. Holyst: *Diffusion and Viscosity in a Crowded Environment: from Nano- to Macroscale*. The Journal of Physical Chemistry B, 110(51):25593–25597, 2006. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0666784>, PMID: 17181192.
- [133] I. Teraoka: *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. John Wiley & Sons, Inc, 2002. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471224510>.
- [134] A. Tokarev, A. Aprelev, M.N. Zakharov, G. Korneva, Y. Gogotsi und K.G. Kornev: *Multifunctional magnetic rotator for micro and nanorheological studies*. Review of Scientific Instruments, 83(6):065110, 2012. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/83/6/10.1063/1.4729795>.
- [135] N. W. Tschoegl: *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*. Springer Berlin Heidelberg, 1989.
- [136] A. Tschöpe, K. Birster, B. Trapp, P. Bender und R. Birringer: *Nanoscale rheometry of viscoelastic soft matter by oscillating field magneto-optical transmission using ferromagnetic nanorod colloidal probes*. Journal of Applied Physics, 116(18):184305, 2014. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/116/18/10.1063/1.4901575>.

- [137] A. Tschöpe, F. Krämer, K. Birster, M. Gratz und R. Birringer: *Quantification of magneto-optically active nanorods and inactive aggregates in nickel nanorod colloids*. Colloid and Interface Science Communications, 10-11:11 – 14, 2016, ISSN 2215-0382. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215038215300595>.
- [138] R. Tuinier und T.H. Fan: *Scaling of nanoparticle retardation in semi-dilute polymer solutions*. Soft Matter, 4:254–257, 2008. <http://dx.doi.org/10.1039/B711902J>.
- [139] W. S. Tung, R. J. Composto, N. Clarke und K. I. Winey: *Anisotropic Polymer Conformations in Aligned SWCNT/PS Nanocomposites*. ACS Macro Letters, 4(9):916–920, 2015. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00256>.
- [140] A. Tuteja, P.M. Duxbury und M.E. Mackay: *Multifunctional Nanocomposites with Reduced Viscosity*. Macromolecules, 40(26):9427–9434, 2007. <https://doi.org/10.1021/ma071313i>.
- [141] B. Vestergaard und S. Hansen: *Application of Bayesian analysis to indirect Fourier transformation in small-angle scattering*. Journal of Applied Crystallography, 39(6):797–804, 2006, ISSN 1600-5767. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889806035291>.
- [142] T. A. Waigh: *Advances in the microrheology of complex fluids*. Reports on Progress in Physics, 79:074601, Juli 2016.
- [143] O. P. Watts: *Rapid Nickel Plating*. Transactions of the American Electrochemical Society, 29:395, 1916.
- [144] M. P. Weir, D. W. Johnson, S. C. Boothroyd, R. C. Savage, R. L. Thompson, S. M. King, S. E. Rogers, K. S. Coleman und N. Clarke: *Distortion of Chain Conformation and Reduced Entanglement in Polymer-Graphene Oxide Nanocomposites*. ACS Macro Lett., 5(4):430–434, Apr. 2016. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00100>.
- [145] C. Wilhelm, J. Browaeys, A. Ponton und J. C. Bacri: *Rotational magnetic particles microrheology: The Maxwellian case*. Phys. Rev. E, 67:011504, Jan 2003. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.67.011504>.
- [146] A. Wiśniewska, K. Sozański, T. Kalwarczyk, K. Kędra-Królik, C. Pieper, S. A. Wiczorek, S. Jakiela, J. Enderlein und R. Holyst: *Scaling of activation energy for macroscopic flow in poly(ethylene glycol) solutions: Entangled – Non-entangled crossover*. Polymer, 55(18):4651 – 4657, 2014, ISSN 0032-3861. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238611400634X>.
- [147] C. Wraha: *Polymerphysik*. Springer Spektrum, 2014.
- [148] U. Yamamoto und K.S. Schweizer: *Theory of nanoparticle diffusion in unentangled and entangled polymer melts*. The Journal of Chemical Physics, 135(22):224902, 2011. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3664863>.

- [149] N. Ziębacz, S. A. Wieczorek, T. Kalwarczyk, M. Fiałkowski und R. Hołyst: *Crossover regime for the diffusion of nanoparticles in polyethylene glycol solutions: influence of the depletion layer*. *Soft Matter*, 7:7181–7186, 2011. <http://dx.doi.org/10.1039/C0SM01357A>.
- [150] B. H. Zimm: *Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss*. *The Journal of Chemical Physics*, 24(2):269–278, 1956. <https://doi.org/10.1063/1.1742462>.
- [151] Y. L. Zou, R. H. Xie und A. Arad: *Numerical estimation of choice of the regularization parameter for NMR T2 inversion*. *Petroleum Science*, 13(2):237–246, May 2016, ISSN 1995-8226. <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0093-6>.

Publikationen

- S. Sturm, M. Sigleitmeier, D. Wolf, K. Vogel, M. Gratz, D. Faivre, A. Lubk, B. Büchner, Elena V. Sturm (née Rosseeva). *Magnetic nanoparticle chains in gelatin ferrogels: bioinspiration from magnetotactic bacteria*, Adv. Funct. Mater., 29, 1905996, 2019.
- M. Gratz and A. Tschöpe. *Size effects in the oscillatory rotation dynamics of ni nanorods in poly(ethylene oxide) solutions*, Macromolecules, 52 (17), 6600-6612, 2019.
- H. Remmer, M. Gratz, A. Tschöpe, and F. Ludwig. *Magnetic field dependence of ni nanorod brownian relaxation*, IEEE Transactions on Magnetics, 53(11):1-4, 2017.
- M. Gratz and A. Tschöpe. *Optical transmission versus ac magnetization measurements for monitoring colloidal ni nanorod rotational dynamics*, Journal of Physics D: Applied Physics, 50(1):015001, 2016.
- F. Krämer, M. Gratz, and A. Tschöpe. *Analysis of the static magnetic field-dependent optical transmission of ni nanorod colloidal suspensions* Journal of Applied Physics, 120(4):044301, 2016.
- P. Appel, E. Neu, M. Ganzhorn, A. Barfuss, M. Batzer, M. Gratz, A. Tschöpe, and P. Maletinsky. *Fabrication of all diamond scanning probes for nanoscale magnetometry* Review of Scientific Instruments, 87, 2016.
- A. Tschöpe, F. Krämer, K. Birster, M. Gratz, and R. Birringer *Quantification of magneto-optically active nanorods and inactive aggregates in nickel nanorod colloids* Colloid and Interface Science Communications, 10-11:11-14, 2016.

Danksagung

Ich bedanke mich bei

Prof. Dr. Rainer Birringer für den Platz in seiner Arbeitsgruppe und die Möglichkeit an seinem Lehrstuhl zu promovieren,

Prof. Dr. Christian Wagner für das Zweitgutachten dieser Arbeit und die Möglichkeit, die makrorheologischen Messungen an seinem Lehrstuhl durchzuführen,

Dr. Andreas Tschöpe für die guten Impulse und die hervorragende Betreuung während der Promotion. Vielen Dank für das mir über lange Zeit entgegengebrachte Vertrauen,

den **Kollegen aus dem DFG Schwerpunktprogramm 1681**, insbesondere **Hilke Remmer** und **Melissa Hess** für die gute Zusammenarbeit,

Dr. Philipp Bender und **Matthias Tschöpe** für die Unterstützung im Bereich numerischer Inversionsmethode und Bayes'scher Analyse,

Jörg Schwarz für die Unterstützung bei technischen Fragen und der Umsetzung experimenteller Aufbauten,

Jörg Schmauch für die Hilfe am TEM und REM,

Christine Jörg für die Mithilfe bei bürokratischen Angelegenheiten,

Dr. Florian Krämer, Dr. Christoph Schopphoven, Dr. Christian Braun, Dr. Manuel Grewer, Andreas Leibner, Michael Deckarm, Kerstin Birster und allen Kollegen für die gemeinsame Zeit am Lehrstuhl,

Dr. Maximilian Weber und meinem Vater **Wolfgang Gratz** für das Korrekturlesen dieser Arbeit,

meiner Frau **Caitlin** für ihre fröhlich motivierende Art und Geduld während der Promotion,

meinen **Eltern und Geschwistern**, die mich in meinem Vorhaben unterstützt haben. Meine Mutter **Gisela** und mein Bruder **Freddy** wären stolz - sie fehlen (Evangelisches Gesangbuch 488),

allen meinen Freunden und Bekannten, die mich begleiten und für mich da sind.