

Herstellung wasserfester funktionaler Nanofasern durch Elektrospinnen wässriger Formulierungen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Thorsten Röcker

aus

Giessen

Marburg / Lahn 2009

Vom Fachbereich Chemie
der Phillips-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am:

Erstgutachter:

Professor Dr. Andreas Greiner

Zweitgutachter:

Priv. Doz. Dr. Seema Agarwal

Tag der mündlichen Prüfung am:

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	I
2	Abkürzungsverzeichnis	III
3	Einleitung	1
4	Motivation und Zielsetzung	4
5	Theoretischer Hintergrund	7
5.1	Elektrospinnen	7
5.2	Polyelektrolyte und layer-by-layer Prozess	12
5.3	Magnetismus ^[52, 53]	16
6	Literaturüberblick	21
6.1	Polyelektrolyte im Elektrospinnprozess	22
6.2	Verwendung von Partikeln im Elektrospinnprozess	26
7	Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Polyelektrolyt-Mischungen	27
7.1	Hypothese	27
7.2	Konzept	28
7.3	Vorgehensweise	29
7.4	Ergebnisse und Diskussion	30
7.4.1	Polyelektrolyt-Nanofasern auf der Basis von Polydiallyldimethylammoniumchlorid und Polyacrylsäure	30
7.4.2	Verschiedene untersuchte Polyelektrolytsysteme	40
7.4.3	Polyelektrolyt-Nanofasern auf der Basis von Polyethylenimin und Polyacrylsäure	46
7.5	Schlussfolgerung	61
8	Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen	63
8.1	Hypothese	63
8.2	Konzept	64
8.3	Vorgehensweise	65
8.4	Ergebnisse und Diskussion	66
8.4.1	Verwendung neuer Matrixpolymere	66
8.4.1.1	Polyvinylformamid als Matrixpolymer	66
8.4.1.2	Teilweise hydrolysiertes Polyvinylformamid als Matrixpolymer	74
8.4.2	Latexbasierte Nanofasern mit Funktionalitäten	88
8.4.2.1	Latexfasern auf der Basis von photovernetzbaeren Dispersionen	88
8.4.2.2	Latexbasierte Nanofasern mit eingebetteten funktionalen Partikeln	98
8.5	Schlussfolgerung	112
9	Zusammenfassung und Ausblick	113
10	Experimenteller Teil	121
10.1	Eingesetzte Chemikalien	121
10.2	Charakterisierungsmethoden	122
10.2.1	Dynamische Lichtstreuung	122
10.2.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	123
10.2.3	Energiedispersive Röntgenmikroanalyseanalyse (EDX)	123
10.2.4	Elektrische Leitfähigkeit	123

Inhaltsverzeichnis

10.2.5	Gaschromatographie	124
10.2.6	Infrarot-Spektroskopie (IR)	124
10.2.7	Magnetische Messungen	124
10.2.8	Oberflächenspannung	124
10.2.9	Optische Mikroskopie	125
10.2.10	Rasterelektronenmikroskopie	125
10.2.11	Röntgenpulverdiffraktometrie	125
10.2.12	Viskosität	125
10.2.13	Thermogravimetrische Analysen (TGA)	125
10.2.14	Transmissionselektronenmikroskopie	126
10.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	126
10.3.1	AAV1 Elektrospinnen	126
10.3.2	AAV2 Charakterisierung der Wasserbeständigkeit von Polyelektrolytfasern und Fasern auf der Basis von Latexdispersionen.	128
10.3.3	AAV3 Thermische Behandlung von Polyelektrolytfasern	129
10.3.4	AAV4 Elektrospinnen auf eine rotierende Gegenelektrode	129
10.4	Synthese von photovernetzbaaren Latexdispersionen	129
10.5	Synthese von in einem Ferrofluid dispergierten Fe₃O₄-Nanopartikeln	130
10.6	Herstellung von Nanofasern auf der Basis von Polyelektrolyten	131
10.6.1	Herstellung von Nanofasern auf der Basis von Polyacrylsäure und Polydiallyldimethylammoniumchlorid	131
10.6.2	Herstellung von Nanofasern auf der Basis von Polyharnstoff und Polyacrylsäure sowie auf der Basis von Polyethylenimin und Polystyrolsulfonsäure	131
10.6.3	Herstellung von Nanofasern auf der Basis von Polyethylenimin und Polyacrylsäure	132
10.7	Herstellung von Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen	133
10.7.1	Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen mit Polyvinylalkohol oder Polyvinylformamid als Matrixpolymer	133
10.7.2	Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen mit teilweise hydrolysiertem Polyvinylformamid als Matrixpolymer	134
10.7.3	Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen mit eingebetteten funktionalen Objekten	135
11	Literatur	136
12	Danksagung	139

2 Abkürzungsverzeichnis

μm	Mikrometer
μS	Mikrosiemens
A	Ampere
a.u.	arbitrary units
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AMA	Allylmethacrylat
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
cm	Zentimeter
cm^{-1}	Wellenzahlen
DKI	Deutsches Kunststoffinstitut
DMF	N-N'-Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	Elektronendispersive Röntgenmikroanalyse
elektr.	elektrisch
emu	electro magnetic units
eq	Äquivalente
et. al.	et aliis
g	Gramm
gew%	Gewichtsprozent
h	Stunden
H	magnetische Feldstärke
IR	infrarot
keV	Kiloelektronenvolt
kg	Kilogramm

Abkürzungsverzeichnis

kV	Kilovolt
m	Meter
Mg	Grammmagnetisierung
min	Minuten
mL	Milliliter
mm	Millimeter
MMA	Methylmethacrylat
mN	Millinewton
mS	Millisiemens
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
nm	Nanometer
Oe	Oerstedt
Pa·s	Pascalsekunde
PDADMAC	Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid)
PEI	Polyethylenimin
PSSA	Polystyrolsulfonsäure
PVA	Polyvinylalkohol
PVFA	Polyvinylformamid
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
u/min	Umdrehungen pro Minute
UV	ultraviolett
V	Volt
z.B.	zum Beispiel

3 Einleitung

Seit Richard Feynmans berühmtem Vortrag mit dem Titel „There is plenty of room at the bottom“ im Jahre 1959 sind nun 50 Jahre vergangen.^[1] In diesem halben Jahrhundert hat die Technologie, die Feynman in seinem Vortrag skizziert hat, und die heute allgemein als Nanotechnologie bekannt ist, unglaubliche Fortschritte gemacht. Längst hat sie die wissenschaftlichen Labore verlassen und in das alltägliche Leben Einzug gehalten. Nanotechnologie ermöglicht heute selbstreinigende Fassadenfarben ebenso, wie sie den enormen Leistungssprung in der Computertechnik überhaupt erst möglich gemacht hat.^[2, 3] Sie ist damit zweifellos zu einer der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts geworden, deren Entwicklung massiv gefördert wird, und deren Beherrschung in Zukunft eine Notwendigkeit für jede erfolgreiche Volkswirtschaft sein wird.^[4] Die von Feynman in seinem Vortrag skizzierte direkte Manipulation von Atomen zur Herstellung von neuen Objekten im atomaren Größenbereich, die später von Drexler in seinem Buch „Engines of Creation - The Coming Era of Nanotechnology“ zum Konzept der selbstreplizierenden Nanomaschine erweitert wurde, ist natürlich noch nicht möglich und wird es auch noch auf absehbare Zeit nicht sein.^[5] Heute beschäftigt sich die Nanotechnologie hauptsächlich mit der Herstellung von Objekten im Nanomaßstab, seien es beispielsweise neue Pigmente, die auf Fe₂O₃-Nanopartikeln basieren oder die Herstellung von Mikrochips mit einer immer höheren Transistorendichte.^[6, 7] Die Herstellung von Nanoobjekten hat sich in den vergangenen Jahren beträchtlich diversifiziert. Sie reicht von der nasschemischen Herstellung von Gold-Nanopartikeln nach dem Brust-Schiffrin Protokoll bis hin zur Herstellung von Nanofasern mit dem Elektrospleinverfahren, welches ein rein physikalischer Prozess ist.^[8, 9] Vor allem das Gebiet des Elektrospleinens entwickelt sich immer noch mit einem rasanten Tempo, wie an den aktuellen Publikationszahlen zum Schlüsselwort „Electrospleinning“ in Abbildung 1 deutlich zu sehen ist.

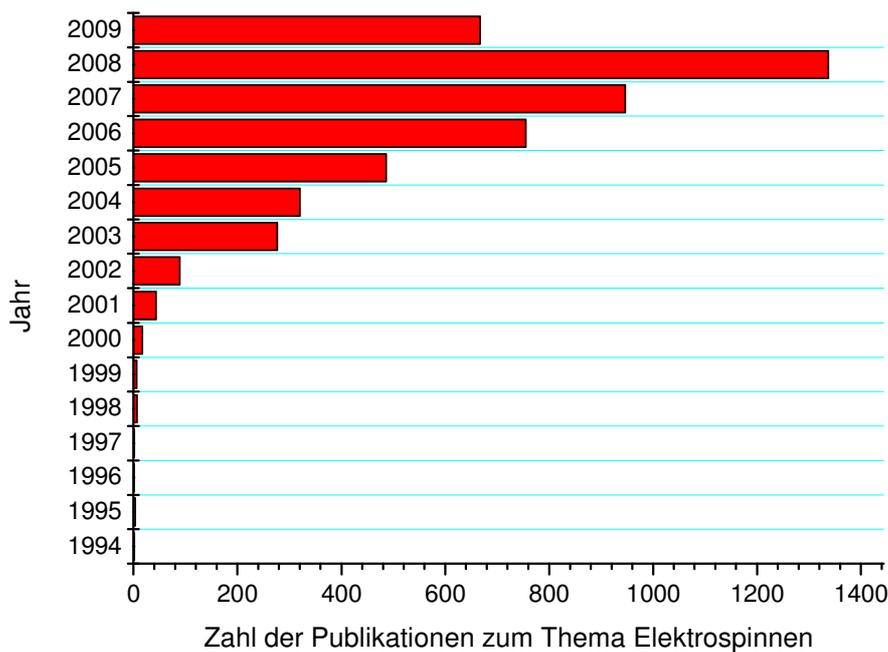


Abbildung 1: Zahl der Publikationen zum Schlüsselwort Electrospinning nach einer Suche mit SciFinder Scholar. Zu beachten ist, das für 2009 nur die ersten sechs Monate gezählt werden.

Der explosionsartige Anstieg der Publikationszahlen ist zum einen dadurch zu erklären, dass Elektrospinnen apparativ sehr einfach durchgeführt werden kann, auch wenn die physikalische Erklärung für diesen Prozess wesentlich komplexer ist, als es der einfache Aufbau glauben macht.^[10] Zum anderen gibt es immer mehr Möglichkeiten, mit Elektrospinnen hergestellte Materialien auch kommerziell einzusetzen. Diese finden sich vor allem in der Filterherstellung, wo durch die Beschichtung mit elektrogewonnenen Faservliesen die Leistungsfähigkeit von Filtern deutlich erhöht werden kann.^[11] Dies hat dazu geführt, dass neben der universitären Forschung auf diesem Gebiet immer mehr kommerzielle Forschung betrieben wird, welche natürlich ebenfalls die Publikationszahlen ansteigen lässt. Insbesondere viele Patente, die sich mit dem Themengebiet des Elektrospinnens befassen, sind industriellen Ursprungs. Die Anwendungsgebiete, in denen sich elektrogewonnene Nanoobjekte einsetzen lassen sind extrem weit gefächert. Sie reichen von der Katalyse über Tissue Engineering bis hin zur Verwendung als medizinischer Wundverband.^[12-14] All diese Anwendungen verlangen nach ganz unterschiedlichen Arten von Nanofasern: Für eine Filtrationsanwendung stehen zum Beispiel mechanische Belastbarkeit und chemische Beständigkeit gegen das zu filtrierende Medium im Vordergrund.^[15] Bei der Anwendung von Nanofasern im Tissue Engineering oder in der Wirkstofffreisetzung hingegen kommt es vor allem darauf an, dass die Fasern biokompatibel sind und eine biologische Umgebung nicht

schädigen.^[16] In der Regel ist es möglich, den entsprechenden Anforderungen gerecht zu werden, in dem ein passendes Polymer-Lösungsmittelsystem für die gewünschten Nanofasern verwendet wird. Das Polymer entscheidet nicht nur zu einem großen Teil über die Eigenschaften der Fasern, es diktiert vor allem auch, aus welchem Lösungsmittel die Fasern hergestellt werden können. Es gibt zwar eine Unzahl von Polymeren, welche sich zu mit Hilfe des Elektrosinnens zu Nanofasern verarbeiten lassen, aber der größte Teil lässt sich nur aus organischen Lösungsmitteln verarbeiten.^[17] Organische Lösungsmittel bringen aber fast immer gewisse Probleme mit sich. Fast alle sind mehr oder weniger gut brennbar und viele sind toxisch oder zumindest gesundheitsschädlich. Außerdem sind viele organische Lösungsmittel zum einen teuer in der Herstellung und Aufreinigung, zum anderen verursacht ihre notwendige fachgerechte Entsorgung zusätzliche Kosten. Insbesondere die toxikologischen Eigenschaften führen in all den Fällen zu großen Problemen, in denen Anwendungen in biologischen Systemen angedacht sind. Da die meisten Lösungsmittel in Spuren in den Fasern zurückbleiben, können sie unerwünschte Toxizitäten verursachen. Zum anderen verhindert die Verwendung von organischen Lösungsmitteln auch allzu oft eine großtechnische Herstellung von elektrogenen Nanofasern. Dies lässt sich an einem einfachen Beispiel illustrieren: Eine Lösung von 5 gew% Polystyrol in Dimethylformamid lässt sich hervorragend in einer Laboranlage handhaben, in der nur einige Mikrogramm Fasern zu Forschungszwecken hergestellt werden sollen und in der die Lösung in einer 1 mL Spritze gehandhabt wird. Wenn aber in einer großtechnischen Anlage 1 kg Fasermaterial in Form einer Endlosbahn für Filterzwecke hergestellt werden soll, dann müssen für dieses Ziel mehr als 20 Liter Lösung sicher gehandhabt werden, ohne dass sich giftige Dämpfe bilden und ohne dass DMF in die Umgebung gelangt. Diese und ähnliche Probleme treten praktisch immer auf, wenn organische Lösungsmittel im Elektrosinnprozess verwendet werden, und ihre Lösung ist oft nur mit hohen Kosten zu realisieren. Ein weiteres Problem ist der relativ geringe Polymergehalt in den organischen Polymerlösungen. Er bewegt sich meistens zwischen 3 und 10 gew%.^[9] Damit wird der Prozess für die Herstellung von größeren Fasermengen als solchen, die für die Forschung verwendet werden, ausgesprochen ineffektiv. Um den Prozess anwendbar zu machen, muss das Lösungsmittel wieder gewonnen werden, was ebenfalls mit Kosten verbunden ist. Als Alternative zu Fasern aus organischen Lösungsmitteln bieten sich nur die wenigen Polymere an, die sich in Wasser mehr oder weniger gut lösen lassen und somit die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ermöglichen.^[18] Leider haben Nanofasern aus solchen Materialien wie Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid den Nachteil, dass sie in Wasser löslich sind, was natürlich die möglichen

Anwendungen sehr einschränkt. Aus diesem Grund widmet sich diese Arbeit der näheren Untersuchung eines besonderen Teilgebietes des Elektrosplinnens aus der wässrigen Phase, welches eben dieses Problem zu umgehen versucht: Der Verarbeitung von wässrigen Formulierungen zu Nanofasern, die selbst nicht mehr wasserlöslich sind.

4 Motivation und Zielsetzung

Das Elektrosplinnen aus der wässrigen Phase ist eine zukunftsweisende Technologie. Es ermöglicht die Verwendung von umweltfreundlichen Materialien und macht den Gebrauch von problematischen Lösungsmitteln überflüssig. Dadurch eröffnen sich ganz neue Anwendungsgebiete, beispielsweise in der Landwirtschaft. Allerdings bedeutet die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel auch, dass die Fasern sich in der Regel auch wieder in Wasser auflösen lassen. Wasserunbeständige Fasern stellen zwar interessante Modellsysteme dar, sind jedoch nur für ein sehr eingeschränktes Repertoire an Anwendungen einsetzbar. Die logische Konsequenz aus diesem Dilemma ist die Entwicklung von Elektrosplinnensystemen, die sich aus Wasser oder aus wässrigen Formulierungen verarbeiten lassen und dabei gleichzeitig wasserbeständige Fasern liefern. Ein Meilenstein in der Entwicklung derartiger Systeme sind die Arbeiten von *Stojilkovic* und *Greiner* auf dem Gebiet des Elektrosplinnens von Latexdispersionen.^[19, 20] Wenn Latexdispersionen zusammen mit einem wasserlöslichen Matrixpolymer versponnen werden, liefern sie Fasern, aus denen durch Wasserbehandlung zwar das Matrixpolymer wieder heraus gewaschen werden kann, die aber ansonsten wasserbeständig bleiben. Der Grund dafür ist, dass das Latexmaterial wasserunlöslich ist und durch van-der-Waals-Kräfte oder Verfilmung der Partikel zusammengehalten wird. Bisher konnte nur Polyvinylalkohol erfolgreich als Matrixpolymer verwendet werden, wobei die resultierenden Fasern eine relativ geringe mechanische Stabilität aufwiesen.^[19] Die zweite Generation der latexbasierten Nanofasern, welche mit Hilfe von Latexdispersion mit niedrigen Glaspunkten zwischen 7 °C und 60 °C hergestellt wurden, zeigen zwar bei Raumtemperatur bessere mechanische Eigenschaften, sind aber aufgrund des niedrigen Glaspunktes nicht für Anwendungen bei höheren Temperaturen geeignet.^[20] Diese insgesamt äußerst viel versprechenden Ergebnisse dienen als Grundlage eines Teils dieser Arbeit. Ein großes Ziel im Rahmen der Forschung auf diesem Teilgebiet ist die Untersuchung neuer Matrixpolymere. Neue Matrixpolymere ermöglichen eine Erniedrigung des Polymergehaltes in den Elektrosplinnformulierungen. Dadurch kann ein höherer Gehalt an Latexpartikeln in den zu versplinnenden Dispersionen erreicht werden. Ein

zweites Teilziel ist die Einführung von Funktionalität in die Latexfasern. Der Begriff Funktionalitäten ist hier weit gefasst: Er reicht von der Einführung von echten chemischen Funktionalitäten an den Fasern, um die Eigenschaften der Fasern zu verändern bis hin zur Einbringung von Objekten in die Fasern, die eine Funktionalität in sich bergen. Mit der Einführung von verschiedenen Funktionalitäten in Latexfasern eröffnen sich neue Möglichkeiten in Forschung und Anwendung, Beispielsweise durch das Einbringen von Mikrokapseln mit einem Wirkstoff für den Pflanzenschutz. Das Fernziel hierbei ist es, eine Art Baukastensystem zu entwickeln: Durch Zusammenstellung einer bestimmten Art von Latex mit dem passenden Matrixpolymer und dem gewünschten funktionalen Partikel ließe sich dann eine für einen bestimmten Zweck optimierte Latexfaser gleichsam am Reißbrett herstellen.

Um dieses Ziel zu erreichen, ist es notwendig, die Verarbeitbarkeit von chemisch modifizierten Latexpartikeln zu Fasern zu untersuchen und zu überprüfen, ob die Modifikationen sich nach dem Elektrospleinprozess noch nachweisen und verwenden lassen. Das ist eine weitere Aufgabe, die sich im Rahmen dieser Arbeit stellt. Für die Einbringung von Funktionalitäten durch funktionale Objekte ist es zunächst notwendig zu überprüfen, ob diese Objekte überhaupt in einer Latexdispersion gemischt mit einem Matrixpolymer dispergiert werden können. Des Weiteren muss natürlich ermittelt werden, in wie weit derartige Fremdpartikel den Elektrospleinprozess der Latexfasern beeinflussen. Lassen sich Dispersionen mit Heteropartikeln überhaupt zu Fasern verspleinen? All diese Fragen sollen in dieser Arbeit betrachtet werden, denn eine erfolgreiche Lösung dieser Probleme würde es erlauben, aus dem Elektrospleinprozess von Latexdispersionen eine Art „Schweizer Taschenmesser“ der Faserherstellung zu machen. Das Ziel ist, dass am Ende dieser Arbeit die Grundlagen für den Ausbau dieser Technologie gelegt werden kann. Allerdings soll sich diese Arbeit nicht alleine auf das Gebiet des Verspleinens von Latexdispersionen beschränken, sondern es soll ein etwas weiter gefasster Blick auf die Herstellung von wasserunlöslichen Fasern geworfen werden.

Auf dem Gebiet der Polyelektrolyt-Chemie ist schon seit langem ein Prozess bekannt, der es erlaubt, Membranen aus entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten aufzubauen. Diesen von *Decher et.al.* zum ersten mal beschriebenen Prozess kennt man heute unter der Bezeichnung „layer-by-layer“ Prozess.^[21] Dabei wird zunächst ein meist negativ geladenes Substrat in eine verdünnte, wässrige Lösung aus einem entgegengesetzt, also positiv geladenen Polyelektrolyt eingetaucht, und für mehrere Minuten in dieser Lösung belassen.^[22] Dabei scheidet sich durch die elektrostatische Anziehung und die als entropische Triebkraft wirkende Freisetzung der

niedermolekularen Gegenionen des Polyelektrolyten eine Schicht des Polyelektrolyten auf dem Substrat ab. Diese Schicht ist relativ geordnet und haftet durch die elektrostatische Anziehung äußerst fest am Substrat. Im nächsten Schritt wird dann das Substrat mit der Schicht aus dem Polykation in die wässrige Lösung eines Polyanions getaucht. Wieder scheidet sich eine Schicht Polyelektrolyt durch die elektrostatische Anziehung ab, diesmal eine Schicht aus dem Polyanion. Dieser Prozess kann beliebig lange fortgesetzt werden, so dass Membranen mit einer Dicke von einigen μm hergestellt werden können. Die vielen Schichten sind durch die elektrostatische Anziehung so fest miteinander verbunden, dass sich die ursprünglich wasserlöslichen Polyelektrolyte nicht mehr in Wasser lösen lassen, derartige Membranen können sogar zur Filtration von wässrigen Lösungen verwendet werden.^[22]

Das Grundkonzept dieser Technik, die elektrostatische Stabilisierung der Membranen soll auf den Elektrospinprozess übertragen. Das bedeutet, es sollen Fasern aus einem Gemisch eines Polyanions mit einem Polykation hergestellt werden, die durch die vom layer-by-layer Prozess bekannte Stabilisation wasserunlöslich sind. Damit würde ein neues Konzept in das Themengebiet der Herstellung von wasserunlöslichen Nanofasern aus wässrigem Medium eingeführt. Bisherige Überlegungen, neben der Technik des Verspinnens von Latexdispersionen gehen vor allem davon aus, die wasserlöslichen Fasern durch eine zusätzliche chemische Behandlung, wie zum Beispiel Quervernetzung nachträglich wasserunlöslich zu machen.^[23] Fasern aus Polyelektrolyten, die nach dem Prinzip des layer-by-layer Prozesses hergestellt worden sind, würden einen derartigen zusätzlichen Einsatz von Chemikalien überflüssig machen, da hier die Stabilisierung quasi schon in den Fasern eingebaut ist. Diese Fasern sollten analog dem layer-by-layer-Prozess ebenfalls durch die elektrostatischen Anziehungskräfte stabilisiert werden. Mit einer solchen neuen Technik würden sich wiederum viele Möglichkeiten ergeben, wasserunlösliche Fasern auf der Basis von wässrigen Formulierungen herzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein grundlegendes Verständnis für diesen neuen Prozess erarbeitet und an einzelnen Beispielen verdeutlicht werden. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen zunächst passende Polyelektrolytpaare gefunden werden, die sich unproblematisch mischen und verspinnen lassen. Des Weiteren muss die Wasserbeständigkeit von einmal erhaltenen Fasern geprüft werden. Insbesondere der Mechanismus der Stabilisierung ist von Interesse. Kommt es ausschließlich durch eine elektrostatische Wechselwirkung zu einer Stabilisierung der Fasern, oder finden zwischen den Polyelektrolyten noch chemische Vernetzungsreaktionen statt?

Damit vereint diese Arbeit zwei voneinander relativ unabhängige Themengebiete: Zum einen das Herstellen von Nanofasern aus wässrigen Latexdispersionen und zum anderen die

Herstellung von Polyelektrolytnanofasern nach dem Prinzip des layer-by-layer-Prozesses. Beiden Themengebieten ist allerdings gemein, dass sie sich mit der Herstellung von wasserunlöslichen Nanofasern aus wässrigen Formulierungen befassen. Dies ist schließlich das übergeordnete Ziel dieser Arbeit: Neue Wege zur Herstellung von wasserunlöslichen Nanofasern zu finden und gleichzeitig eine bekannte Methode weiter auszubauen, um aus dem Elektrosponnen aus wässriger Lösung eine vielseitige Technik zu machen, mit der sich neue Anwendungen realisieren lassen. Die Herstellung von Fasern aus Wasser ist notwendig, wenn Nanofasern für kommerzielle Anwendungen großtechnisch hergestellt werden sollen. Diese neuen Anwendungen, wie zum Beispiel als Phase-Change Material zur Temperaturkontrolle in Textilien oder als antibakterielle Funktionsgewebe sowie viele andere, die sich bereits jetzt am Horizont abzeichnen, werden ihren Teil dazu beitragen, aus dem Elektrosponnen eine wichtige Technologie des 21. Jahrhunderts zu machen.^[24, 25] Aus diesem Grund lohnt sich die Beschäftigung mit diesem Themengebiet.

5 Theoretischer Hintergrund

5.1 Elektrosponnen

Das Elektrosponnen ist ein physikalischer Prozess, mit dem Polymerfasern mit Durchmessern vom Mikrometer- bis hinunter in den zweistelligen Nanometerbereich hergestellt werden können.^[17] Die Entdeckung dieses Prozesses liegt schon relativ weit zurück. 1934 meldete *Formhals* ein Patent an, in dem er die Herstellung von Kunststofffasern aus einer Lösung mit Hilfe eines elektrischen Feldes beschreibt.^[26] Lange Zeit ist dieser Prozess nicht beachtet worden, bis das Aufkommen der Nanotechnologie in den 90er Jahren *Reneker* und andere wieder dazu brachte, sich näher mit diesem Thema und seinem Potential zu befassen. Bereits 1995 veröffentlichte *Reneker* einen Artikel, der sich nicht nur mit der Herstellung von Nanofasern durch Elektrosponnen befasst, sondern auch bereits mögliche Anwendungen skizziert.^[27]

Die physikalischen Grundlagen des Elektrosponnens sind identisch mit denen des besser untersuchten Elektrosprayprozesses. Die Grundlagen zum Verständnis beider Prozesse legte *Taylor* mit seinen Untersuchungen an Tropfen, die einem starken elektrischen Feld ausgesetzt wurden, bereits 1969.^[28] *Taylor*s erste einfache Grundlagen wurden später von ihm sowie *Melcher* und *Leaky* zum so genannten Taylor-Melcher-Leaky Modell erweitert.^[28] Diese

Arbeiten versuchen, ein physikalisches Modell für die in einer Flüssigkeit in einem starken elektrischen Feld zu erstellen und befassen sich vor allem mit komplexer Fluidodynamik. Da sich diese Arbeit aber vornehmlich mit der Herstellung neuer Materialien und nicht mit theoretischer Physik befasst, wird hier auf eine exakte mathematische Darstellung des Elektrospinprozesses verzichtet und eine eher phänomenologische Beschreibung gewählt.

Grundsätzlich kann Elektrospinnen sowohl mit einer Polymerlösung, als auch mit einer Polymerschmelze durchgeführt werden.^[29] Wichtig ist nur, dass eine Flüssigkeit verwendet wird, da der Prozess im Wesentlichen auf Fluidodynamik basiert. Die Polymerlösung oder Schmelze befindet sich in der Regel in einer Kanüle, die mit einer Hochspannungsquelle verbunden ist. Durch diese wird der Tropfen an der Spitze der Kanüle extrem stark elektrisch aufgeladen. Die Ladungsträger im Tropfen versuchen sich, möglichst gleichmäßig zu verteilen, um den größtmöglichen Abstand voneinander zu erlangen. Durch die dabei wirkenden Kräfte wird der Tropfen an der Spitze der Kanüle zu einem so genannten Taylor-Konus deformiert. In Abbildung 2 ist der Vergleich zwischen einem Tropfen am Ende einer Kanüle mit und ohne angelegtes elektrisches Feld gezeigt.

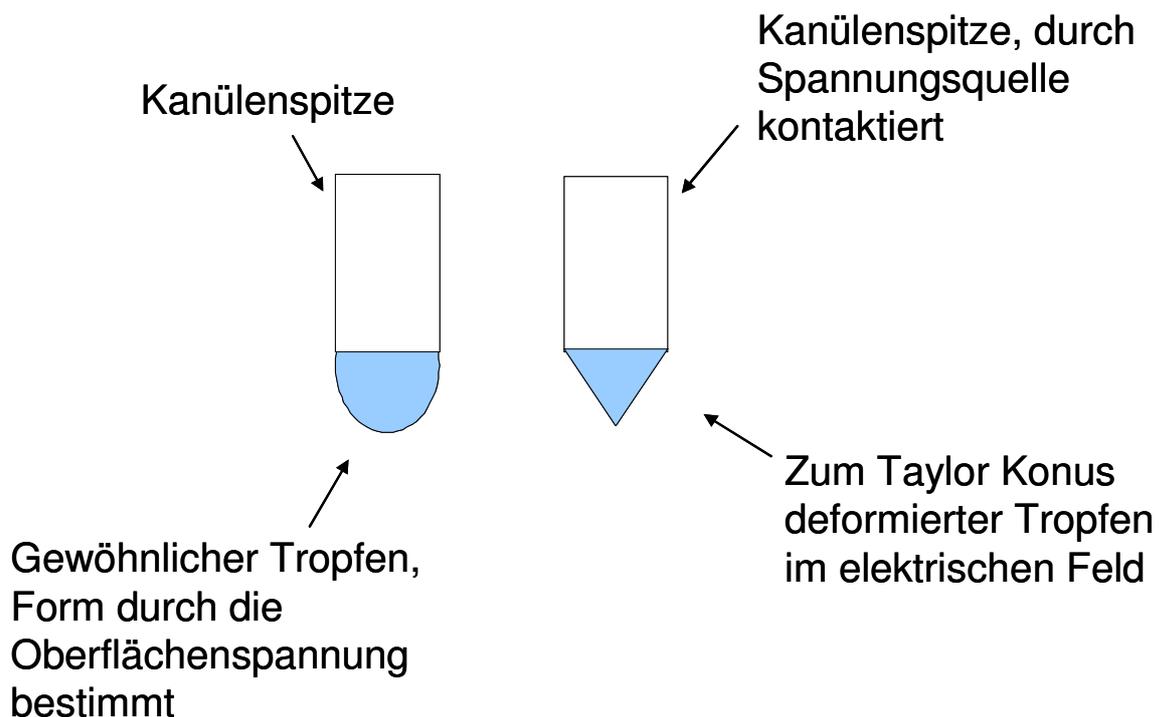


Abbildung 2: Vergleich eines Tropfens an der Spitze einer Kanüle mit und ohne elektrisches Feld

Wenn die elektrostatische Abstoßung zwischen den Ladungsträgern so groß wird, dass daraus resultierenden Kräfte größer werden als die Oberflächenspannung, die den Tropfen bis dahin zusammengehalten hat, kommt es zu einer Stabilisierung des Systems durch den Abtransport von Material und Ladungen durch einen Flüssigkeitsstrahl. Bei Flüssigkeiten mit einer

geringen Viskosität bricht dieser Materialstrahl auf Grund der Plateau-Rayleigh Instabilität wieder zu einzelnen Tropfen zusammen.^[30] Bei Polymerlösungen mit einer ausreichend hohen Viskosität verhindert diese das Zusammenbrechen des Strahles in einzelne Tropfen. Somit ist eine Ausreichend hohe Viskosität der verwendeten Lösung eine grundlegende Voraussetzung für einen erfolgreichen Elektrosppinnprozess. Bei zu geringer Viskosität tritt daher das bereits erwähnte Elektrospraying auf.

Der Materialstrahl bewegt sich jedoch keineswegs auf einer geraden Bahn zur Gegenelektrode, sondern er beschreibt eine spiralförmige Bewegung auf einem Kegelmantel während er sich zur Gegenelektrode bewegt. Dieser erstmals von *Reneker* und *Yarin* beschriebene Prozess kommt durch die so genannten „bending instabilities“ zu stande.^[31] Diese Instabilitäten im Materialstrahl führen zu der oben genannten kegelförmigen Trajektorie. Außerdem sind sie für den geringen Durchmesser der Nanofasern mit verantwortlich, da die Fasern durch die Instabilitäten immer dünner und dünner ausgezogen werden. Außerdem werden die Fasern zusätzlich durch ein Aufteilen in immer dünnere Einzelfasern weiter ausgedünnt, bevor sie die Gegenelektrode erreichen. Dieser Prozess des Aufteilens der Fasern wird im Allgemeinen als „splaying“ bezeichnet. In Abbildung 3 ist schematisch die kegelförmige Trajektorie der Fasern auf dem Weg von der Kanüle zur Gegenelektrode gezeigt.

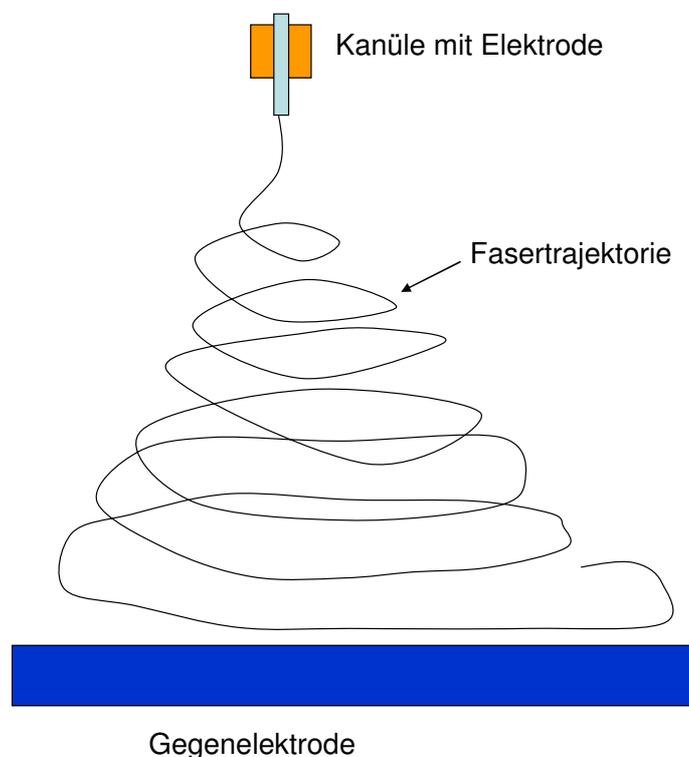


Abbildung 3: Fasertrajektorie der Fasern während des Elektrosppinnprozesses

Der Elektrospinnprozess selbst wird also im Wesentlichen von drei Eigenschaften der Polymerlösung bestimmt, die alle drei mehr oder weniger stark beeinflusst werden können: Erstens von der Viskosität der Polymerlösung, welche das Ausbilden eines Polymermaterialstrahles überhaupt erst möglich macht. Diese Größe kann relativ einfach durch den Polymergehalt in der Lösung und das Molekulargewicht des verwendeten Polymers beeinflusst werden, da sie direkt von diesen beiden Größen abhängt. Zweitens von der Oberflächenspannung der Polymerlösung, welche überwunden werden muss, damit es zur Ausbildung eines Materialstrahls kommt. Diese kann entweder über den Zusatz von Tensiden eingestellt werden, oder, so denn möglich, über den Wechsel des Lösungsmittels, da es sich um eine Größe handelt, die direkt vom Lösungsmittel abhängt. Mit dem Zusatz eines Tensides kann allerdings die Oberflächenspannung nur erniedrigt werden. Die letzte wichtige lösungsabhängige Größe im Elektrospinnprozess ist die elektrische Leitfähigkeit der verwendeten Polymerlösung. Ist sie zu niedrig, kann der Tropfen an der Spitze der Kanüle nicht stark genug aufgeladen werden, um einen Taylor Konus zu bilden. Ist die Leitfähigkeit zu hoch, kommt es zu unerwünschten Aufladungseffekten, besonders dann, wenn das Substrat, auf welches gesponnen wird, ein schlechter Leiter ist.^[32] Die elektrische Leitfähigkeit lässt sich durch den Zusatz von Salzen zu Polymerlösungen erhöhen, aber ihre Erniedrigung ist ausgesprochen schwierig.^[33] Die vierte wichtige Größe, von ohne die Elektrospinnen nicht möglich wäre, ist die Stärke des elektrischen Feldes selbst, das auf die Polymerlösung wirkt. Ist es zu schwach, wird es nie zu einem Elektrospinnprozess kommen. Die Feldstärke hängt sowohl von der angelegten Spannung als auch vom Abstand von Kanüle und Gegenelektrode ab. Dadurch ist sie die wohl am einfachsten zu manipulierende Größe im Elektrospinnprozess. Außer diesen vier Grundgrößen hat noch eine ganze Reihe von Faktoren einen Einfluss auf den Elektrospinnprozess, wie zum Beispiel die Temperatur oder die Luftfeuchtigkeit. Diese Faktoren sind aber wesentlich schwieriger zu kontrollieren und machen eine perfekte Kontrolle des Elektrospinnprozesses ausgesprochen schwierig.

Die durch den Elektrospinnprozess hergestellten Fasern sind keineswegs immer glatt und homogen, sondern aufgrund der fluiddynamischen Natur des Herstellungsprozesses kann es zu einigen charakteristischen morphologischen Unregelmäßigkeiten an den Fasern kommen. Eine der häufigsten Unregelmäßigkeiten, die bei elektrogewebenen Fasern auftreten, ist die Ausbildung von Verdickungen entlang der Faserachse. Diese Verdickungen werden auch „beads“ genannt, nach dem englischen Wort für Perle.^[34] Beads entstehen, wenn der Polymerstrahl aufgrund der Plateau-Rayleigh Instabilität wieder in einzelne Tropfen zusammenzubrechen beginnt. Während sich die Tropfen formen, bleiben sie über die Reste

des Materialstrahls miteinander verbunden. Da die Fasern zumeist ausgehärtet sind, bevor der Jet völlig zu Tropfen zerfällt, entstehen Fasern, auf denen die Verdickungen aufgereiht sind wie Perlen auf einer Schnur. Neben den Beads können auch Strukturen auf den Fasern selbst entstehen. Insbesondere bei Polylactiden kommt es zu einer porösen Strukturierung auf der Oberfläche der Fasern. Die Ursache für diese Mikrostrukturierung wird noch diskutiert. *Wendorff et. al* postulieren, dass es zu einer schnellen Phasenseparation innerhalb der Fasern kommt.^[35] Aus den lösungsmittelreichen Bereichen in den Fasern entstehen nach dieser Theorie die Poren. *Rabolt et. al.* postulieren, dass neben diesem Effekt auch die Kondensation von Wasser auf der Oberfläche eine Rolle spielt.^[36] Durch das Verdunsten des Lösungsmittels und die schnelle Bewegung des Jets werden die Fasern gekühlt. Aufgrund der Kühlung kommt es zur Kondensation von Luftfeuchtigkeit auf den Fasern. Wenn die so kondensierten Tropfen wieder verdunsten, hinterlassen sie Poren. Welcher der beiden Mechanismen letztendlich genau zutrifft, ist noch nicht geklärt und Thema aktueller Forschung.

Der apparative Aufbau von Elektrospinanlagen zu Forschungszwecken ist prinzipiell immer sehr ähnlich. Eine oder mehrere Hochspannungsquellen werden benutzt, um zwischen der Spitze einer Kanüle und einer Gegenelektrode ein elektrisches Feld anzulegen. Die Gegenelektrode kann in ihrem Aufbau stark variieren. Die Möglichkeiten reichen von einer einfachen Metallplatte, wie sie in den meisten einfacheren Apparaturen verwendet wird, über rotierende Gegenelektroden, mit denen orientierte Fasern hergestellt werden können, bis hin zu Flüssigkeitsreservoirs, bei denen die Fasern auf einer Flüssigkeitsoberfläche abgeschieden werden.^[37-39] Nicht nur die Art, auch die Gestalt der Kollektorelektrode hat einen Einfluss auf den Elektrospinprozess. *Li et. al* haben gezeigt, dass sich zwischen zwei räumlich getrennten Elektroden orientierte Fasern abscheiden lassen.^[40] Mit all diesen Faktoren, die den Elektrospinprozess beeinflussen, ist es nicht nur schwierig, den Prozess zu kontrollieren, sondern es ist immer noch fast unmöglich, eine exakte theoretische Beschreibung des Prozesses aufzustellen, die eine Vorhersage des Prozesses für eine bestimmte Polymerlösung unter gewünschten Bedingungen erlauben würde. Daher bleibt der Elektrospinprozess bislang ein Phänomen, das zu großen Teilen nur empirisch verstanden und beschrieben werden kann.

5.2 *Polyelektrolyte und layer-by-layer Prozess*

Polyelektrolyte sind ionische Polymere, die eine große Anzahl von dissoziierbaren ionischen Gruppen tragen. Neben der Unterscheidung in Polybasen, welche kationische Gruppen tragen und Polysäuren, die anionische Gruppen tragen, wird bei Polyelektrolyten zwischen starken und schwachen Polyelektrolyten unterschieden. Starke Polyelektrolyte tragen eine ionische Gruppe, deren Dissoziationsgrad nicht vom pH-Wert abhängt. Ein Beispiel dafür ist das auch in dieser Arbeit verwendete Poly(diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid) (PDADMAC). Der Dissoziationsgrad von schwachen Polyelektrolyten hingegen hängt im Wesentlichen vom pH-Wert ab, da es sich bei deren dissoziierbaren Gruppen meist um Carbonsäuren oder Amine handelt. Beispiele für diese Stoffklasse sind unter anderem Polyacrylsäure und Poly(ethylenimin). Die dissoziierbaren Gruppen können integraler Bestandteil der Polymerkette sein, oder sie sind als Seitenketten an das Polymerrückgrat angehängt. Polyelektrolyte tragen daher zahlreiche Elektrolytfunktionen an einem einzelnen Makromolekül. Darin unterscheiden sie sich von den so genannten Ionomeren, bei denen es sich um Makromoleküle handelt, bei denen nur wenige Repetiereinheiten eine ionische Ladung tragen. Eine weitere Gruppe von makromolekularen Ionen sind Makroionen. Diese Moleküle tragen nur eine, oder sehr wenige ionische Gruppen, welche meistens an den Enden des Makromoleküls sitzen.^[41]

Polyelektrolyte dissoziieren in wässriger Lösung zu Polyionen und den entsprechenden niedermolekularen Gegenionen. Wenn die Polyionen durch die Freisetzung eines Protons von einer Säurefunktion, wie zum Beispiel in Polyacrylsäure oder Polystyrolsulfonsäure gegeben, entstehen, dann wird das Makromolekül als Polysäure bezeichnet. Bei Polysäuren handelt es sich immer um Polyanionen. Wird die Ladung im Polyelektrolyt durch die Aufnahme eines Protons generiert, wie zum Beispiel bei Polyethylenimin, dann wird das Makromolekül als Polybase bezeichnet. Polybasen sind logischerweise immer Polykationen. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen gleichnamigen Ladungen liegen Polyelektrolyte, die nur eine Art von Ladungsträgern, also entweder nur positive oder nur negative Ladungsträger besitzen, als wesentlich weiter aufgeweitete Knäuelmoleküle vor, als vergleichbare ungeladene Polymere. Die frühere Annahme, dass sich die Moleküle bei geringer Ionenstärke zu gestreckten Stäbchen anordnen, hat sich jedoch nicht bestätigt. Die Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von niedermolekularen Salzen führt zu einer Verringerung der Reichweite der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Ladungsträgern des Polyelektrolytes. Dadurch ziehen sich die Polymerknäule in Lösung so weit zusammen, dass sie ausfallen können, dies wird als Aussalzen von Polyelektrolyten bezeichnet.^[41]

Multi- und polyvalente Gegenionen bewirken ein Vernetzen von Polyelektrolyten. Dieser Vernetzungsprozess kann bis zur Unlöslichkeit führen. Auf diesem Effekt baut auch ein Teil dieser Arbeit auf. Auch die Reaktion einer Polybase mit einer Polysäure führt direkt zu einem weitestgehend unlöslichen Polyelektrolytkomplex.^[42] Die ersten beschriebenen Polyelektrolytkomplexe wurden bereits in den 30er und 40er Jahren des letzten Jahrhunderts an der Universität von Leyden hergestellt.^[43] Insbesondere bei der Mischung von starken Polyanionen und starken Polykationen bilden sich nahezu sofort Präzipitate. Diese Präzipitate bestehen aus einer in feuchtem Zustand gummiartigen Substanz, die in allen konventionellen Lösungsmitteln unlöslich ist und auch nicht aufgeschmolzen werden kann. Bei einer näheren Untersuchung dieser so genannten Polysalze zeigt sich, dass sie aus stöchiometrischen Anteilen der eingesetzten Polyelektrolyte bestehen, und praktisch keine niedermolekularen Gegenionen enthalten. Das Verhältnis der Polyelektrolyte im Polysalz weicht sogar vom ursprünglichen Verhältnis der Polyelektrolyte in Lösung ab, wenn dieses nicht stöchiometrisch ist.^[44, 45]

Für dieses Verhalten gibt es bis jetzt noch keine exakte Erklärung. Sicher ist, dass der Vorgang nicht durch energetische Prozesse getrieben wird, denn es lässt sich praktisch keinerlei Wärmetönung feststellen. Michaels postuliert daher, dass es sich um einen im wesentlichen entropiegesteuerten Prozess handeln muss.^[46] Wenn ein Polyelektrolyt in Wasser gelöst wird, bilden sich sowohl um die in Ionen im Polyelektrolyt als auch um die niedermolekularen Gegenionen Hydrathüllen, und beide Arten von Ionen versuchen sich, möglichst homogen in der Lösung zu verteilen. Die Ionen im Polyelektrolyt werden jedoch durch ihre kovalente Bindung an ein Polymerrückgrat daran gehindert. Dadurch wird die Polymerkette weiter auseinander gezogen als eigentlich zu erwarten wäre. Die niedermolekularen Gegenionen werden dadurch gezwungen, ein relativ kleines Volumen in der Nähe der gestreckten Ketten einzunehmen. Diese Einengung der Gegenionen ist durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit nachweisbar. Eine Polyelektrolytlösung besitzt eine wesentlich geringere elektrische Leitfähigkeit als eine Lösung niedermolekularer Elektrolyte mit der gleichen Ionenkonzentration.^[46]

Wenn sich zwei aufgrund der Hydrolyse ihrer Ladungsträger gestreckte Polyelektrolyte entgegen gesetzter Ladung in Lösung weit genug annähern, dann führt die Reaktion eines Polyanionensegments mit einem Polykationensegment zur Freisetzung eines niedermolekularen Anions und eines Kations, welche beide ungehindert in Lösung gehen können. Der dabei gewonnene Entropieüberschuss gleicht den Entropieverlust aus, der durch die Kondensation des Polyionenpaares entsteht und ist damit die wesentliche Triebkraft des

Prozesses. Allerdings kann der Prozess nicht ausschließlich entropiegesteuert sein, denn wenn schwache Polyelektrolyte verwendet werden, bei denen nur Protonen und Hydroxidionen freigesetzt werden, kommt es zu keiner vollständigen Reaktion, und die Reaktionsprodukte sind in ihrer Zusammensetzung auch nicht stöchiometrisch. Daher wird angenommen, dass die niedermolekularen Gegenionen den Prozess moderieren oder anderweitig Einfluss auf ihn nehmen.^[45]

Die Eigenschaften von Polyelektrolytkomplexen sind für das Verständnis des layer-by-layer Prozesses von großer Bedeutung, da dieser Prozess auf dem schichtweisen Aufbau derartiger Komplexe basiert. Daher werden diese Eigenschaften hier kurz diskutiert. Polyelektrolytkomplexe, die nach außen elektrisch neutral sind und damit eine stöchiometrische Zusammensetzung haben, sind homogene, transparente und amorphe Harze. Sie sind in getrocknetem Zustand sehr spröde und weisen eine leder- oder gummiartige Konsistenz auf, wenn sie Wasser aufgenommen haben. Die Wasseraufnahmefähigkeit hängt von der Natur des Polyelektrolytkomplexes ab: Neutrale Komplexe nehmen bis ca. 30 % ihres Eigengewichtes an Wasser auf. Komplexe mit einem Überschuss an Polyanionen oder Polykationen können bis zum 10-fachen ihrer Trockenmasse an Wasser aufnehmen.^[46] Die Wasseraufnahme in den neutralen Polyelektrolytkomplexen entspricht etwa drei Wassermolekülen pro Ion im Polymer. Dies deutet darauf hin, dass praktisch alles Wasser in den Hydrathüllen gebunden ist.

Eine besondere Eigenschaft von nichtstöchiometrischen Polyelektrolytkomplexen ist ihre Fähigkeit als Ionenaustauscher zu fungieren: Sie können ihre Gegenionen mit Ionen in Lösung austauschen. Sie schrumpfen wie neutrale Polyelektrolytkomplexe in verdünnten Elektrolytlösungen und schwellen in konzentrierten Elektrolytlösungen an. Gemeinsam ist beiden Arten von Komplexen auch die absolute Unlöslichkeit in konventionellen Lösungsmitteln und die ebenfalls schon erwähnte Unschmelzbarkeit. Die einzige Möglichkeit, Polyelektrolytkomplexe wieder aufzulösen, ist die Verwendung einer ternären Lösungsmittelmischung. Diese besteht aus Wasser, einem mit Wasser mischbaren, organischen Lösungsmittel und einem stark ionisierten einfachen Salz, wie zum Beispiel Natriumbromid. Das Auflösen der Polyelektrolytkomplexe durch Mischungen, die auch als „Shielding Solvents“ bezeichnet werden, wird dadurch erklärt, dass die Ionen die elektrostatischen Bindungen zwischen den Polyelektrolyten lösen, während das organische Lösungsmittel das organische Polymerrückgrat in Lösung zwingt.^[46]

Insbesondere die Unlöslichkeit der Polyelektrolytkomplexe macht den layer-by-layer Prozess so interessant. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von *Decher* bereits 1991

publiziert.^[47] Das Grundprinzip des layer-by-layer Prozesses hat sich seit dieser Zeit nicht wesentlich geändert. Abbildung 4 zeigt den schematisch Ablauf der Herstellung einer Polyelektrolytkomplexmembran durch den layer-by-layer Prozess

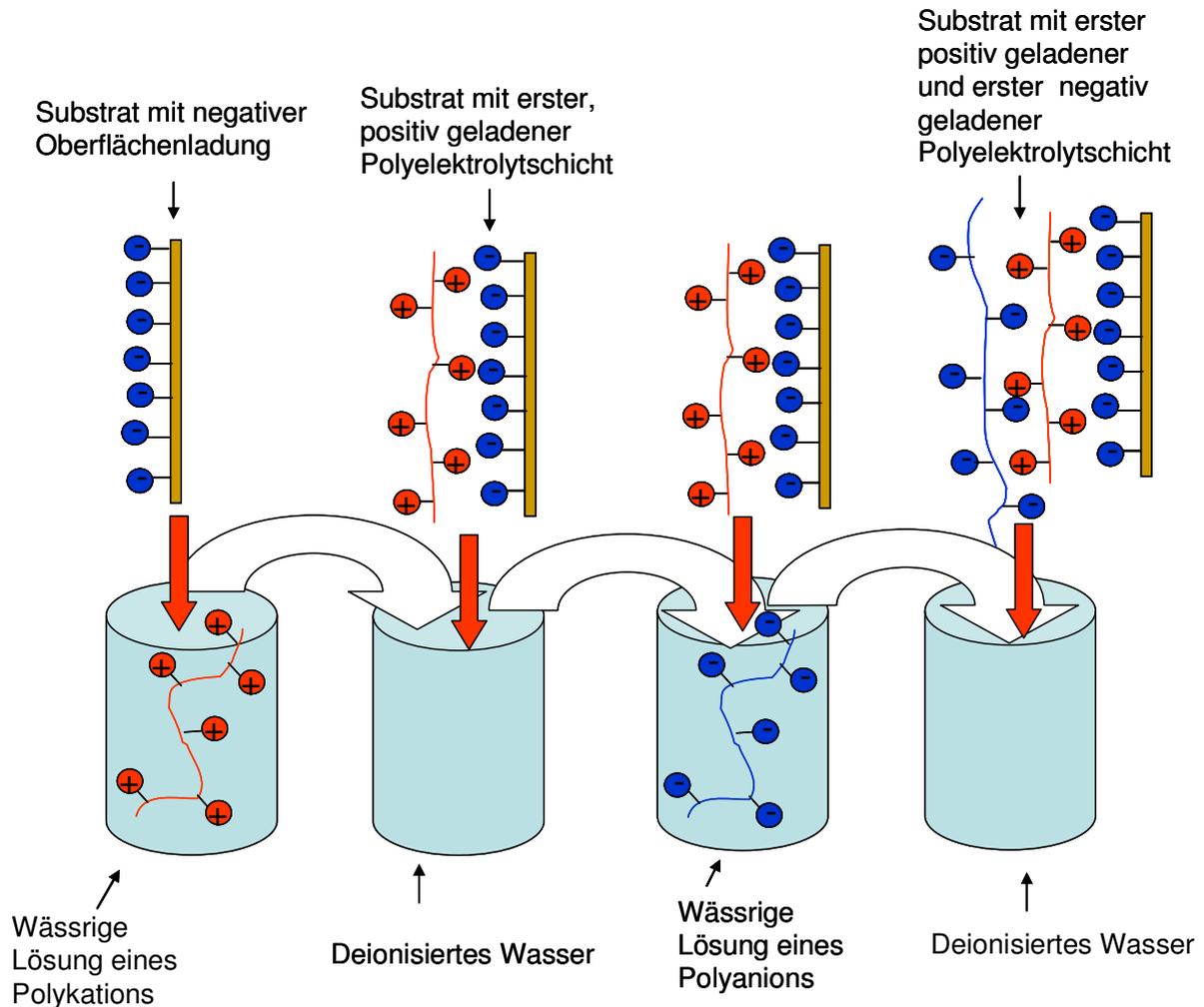


Abbildung 4: Schematische Darstellung des layer-by-layer Prozesses

Ein Substrat mit einer Oberfläche, auf der Ladungsträger immobilisiert sind, wird in eine relativ hoch konzentrierte Lösung eines Polyelektrolyten mit entgegen gesetzter Ladung getaucht. Dabei kommt es zur Ausbildung eines Polyelektrolytkomplexes zwischen der geladenen Oberfläche des Substrates und dem Polyelektrolyten in der Lösung. Da der Polyelektrolyt in Lösung in großem Überschuss vorliegt, bildet sich mit der Zeit eine geschlossene Schicht an Polyelektrolyt auf dem Substrat aus, die durch den Überschuss des Polyelektrolyten nicht nur die Ladungsträger auf dem ursprünglichen Substrat absättigt, sondern auch zu einer Umkehr der Oberflächenladung führt.^[48] Um die nächste Schicht an Polyelektrolyt aufzutragen, wird das Substrat wieder in eine Polyelektrolytlösung getaucht, allerdings nun in die Lösung eines Polyelektrolyten mit der entgegen gesetzter Ladung des ersten Polyelektrolyten. Wie im ersten Schritt bildet sich ein Polyelektrolytkomplex zwischen

der geladenen Oberfläche des Substrates und dem in Lösung befindlichen Polyelektrolyten aus. Zwischen dem Aufbringen der Polyelektrolytschichten werden die Polyelektrolytkomplexe in deionisiertem Wasser gewaschen, um nicht vollständig adsorbierte Polyelektrolyte und andere Verunreinigungen zu entfernen. Es kommt erneut erst zur Absättigung der Ladungen auf der Oberfläche des Substrates und durch die Adsorption von ausreichend Polyelektrolyt erneut zur Umkehr der Oberflächenladung. Damit wird das Auftragen der nächsten Schicht Polyelektrolyt ermöglicht. Da die Ladungen der Polyelektrolyte sich gegenseitig absättigen, sind die entstehenden Membranen genau wie Polyelektrolytkomplexe nicht mehr wasserlöslich und ausgesprochen stabil.^[21]

Ähnlich wie in Polyelektrolytkomplexen können im layer-by-layer Prozess auch andere Materialien eingesetzt werden, so lange diese über eine Oberflächenladung verfügen. In der Literatur werden als Beispiel für derartige Materialien unter anderem kolloidale Nanopartikel, modifizierte Zeolith Kristalle oder Polyoxometallate.^[49-51] Da sich diese Materialien ebenfalls schichtweise in layer-by-layer Membranen einbauen lassen, werden auf diese Weise eine ganze Reihe bemerkenswerter Strukturen gleichsam nach einem Baukastenprinzip hergestellt.

5.3 Magnetismus^[52, 53]

Ein Magnetfeld wird zum einen durch die magnetische Induktion B , auch magnetische Flussdichte genannt und zum anderen durch die magnetische Feldstärke H beschrieben. Diese beiden Größen stehen im Vakuum über den Ausdruck

$$B = \mu_0 H \tag{1}$$

in Zusammenhang. Die SI-Einheit der magnetischen Induktion ist das Tesla, $1\text{T} = 1 \text{Vs/m}^2$. Die SI-Einheit der magnetischen Feldstärke ist A/m . Bei μ_0 handelt es sich um die magnetische Feldkonstante, ihr Wert beträgt $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{Vs/Am}$. Wird nun Materie in ein homogenes Magnetfeld eingebracht, so wechselwirkt diese mit dem Feld und es kommt zu einer Änderung der magnetischen Flussdichte innerhalb des Körpers. Das magnetische Verhalten kann dann mit zwei Größen beschrieben werden, der Permeabilität μ und der Suszeptibilität χ . Der Zusammenhang zwischen der magnetischen Flussdichte außerhalb eines Körpers und innerhalb eines Körpers ist über

$$B_{\text{innen}} = \mu_r B_{\text{außen}} \tag{2}$$

gegeben. Bei μ_r handelt es sich um eine dimensionslose Proportionalitätskonstante die als Permeabilitätszahl oder auch als relative magnetische Permeabilität oder Durchlässigkeit eines Stoffes bezeichnet wird. Die Änderung der im Körper zunehmenden oder abnehmenden

magnetischen Flussdichte wird als magnetische Polarisation J bezeichnet, sie steht mit der Flussdichte außerhalb des Körpers über die dimensionslose Proportionalitätskonstante χ_v , der Suszeptibilität des Körpers in Beziehung nach:

$$J = \chi_v H_{\text{au\ss}en} \quad 3$$

Die Magnetisierung M eines Materials hängt von der Suszeptibilität χ_v und dem äußeren Magnetfeld H ab nach:

$$M = \chi_v H_{\text{au\ss}en} \quad 4$$

Je nach ihrem Verhalten in einem Magnetfeld kann man Stoffe in drei verschiedene magnetische Stoffgruppen einteilen: Stoffe mit einer Permeabilitätszahl $\mu_r < 1$ und einer Suszeptibilität $\chi_v < 0$ schwächen ein äußeres magnetisches Feld und werden als Diamagneten bezeichnet. Alle Stoffe, deren Atome, Ionen oder Moleküle abgeschlossene Schalen oder Unterschalen aufweisen, sind Diamagneten. Stoffe, mit $\mu_r > 1$ und $\chi_v > 0$ verstärken ein äußeres magnetisches Feld und werden als Paramagneten bezeichnet. Generell gilt, dass Substanzen mit ungepaarten Elektronen paramagnetisch sind. Stoffe, bei denen μ_r bedeutend größer als 1 und χ_v bedeutend größer als 0 ist verstärken das äußere Magnetfeld in hohem Maße. Diese Materialien sind entweder Ferromagneten oder Ferrimagneten. Bei diesen Stoffen kommt es im Gegensatz zu Paramagneten und Diamagneten zu Wechselwirkungen zwischen den Spins der einzelnen Teilchen. Dies wird auch als kooperativer oder kollektiver Magnetismus bezeichnet. Dabei kommt es unterhalb einer für jedes Material charakteristischen Temperatur, der so genannten Curie Temperatur, auf Grund der Spin-Spin Wechselwirkung zu einer Spinordnung und einer spontanen Magnetisierung. Dabei sind verschiedene Ausrichtungen der Spins möglich. Die drei wichtigsten Möglichkeiten der Spinanordnung sind in Abbildung 5 gezeigt.

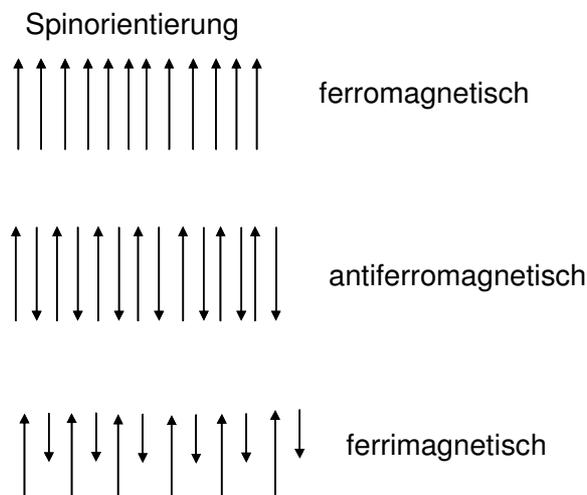


Abbildung 5 Spinorientierungen bei spontaner Magnetisierung.

Ferromagnetismus tritt bei den Elementen Fe, Co, Ni Gd, und Eu auf. Spins ordnen sich innerhalb eines kooperativ magnetischen Materials in Weisschen Bezirken, die auch als magnetische Domänen bezeichnet werden, an. Innerhalb eines Weisschen Bezirkes sind alle Spins gleich angeordnet. Wenn die Temperatur über die Curie-Temperatur erhöht wird, dann brechen die Austauschwechselwirkungen zwischen den Spins zusammen und der kooperative Magnetismus verschwindet. Das Volumen eines Weisschen Bezirkes liegt zwischen 10^{-6} mm^3 und 10^{-4} mm^3 .^[54, 55] Das entspricht in etwa einem Kubus mit einer Kantenlänge von $10 \mu\text{m}$. In ferromagnetischen Materialien werden gleich große Spinnmomente parallel zueinander gekoppelt. Ferromagnetische Materialien zeigen im Bulk jedoch auch unterhalb der Curie-Temperatur keinen starken Magnetismus. Die Ursache hierfür ist die unregelmäßige Anordnung der Weisschen Bezirke, wie in Abbildung 6 gezeigt. Durch diese Anordnung wird die Ausbildung eines energetisch ungünstigen äußeren magnetischen Streufeldes verhindert. Erst durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes kommt es zu einer gleichartigen Ausrichtung aller Weisschen Bezirke im Material, und somit zur Ausbildung eines externen magnetischen Feldes, es entsteht ein Permanentmagnet.

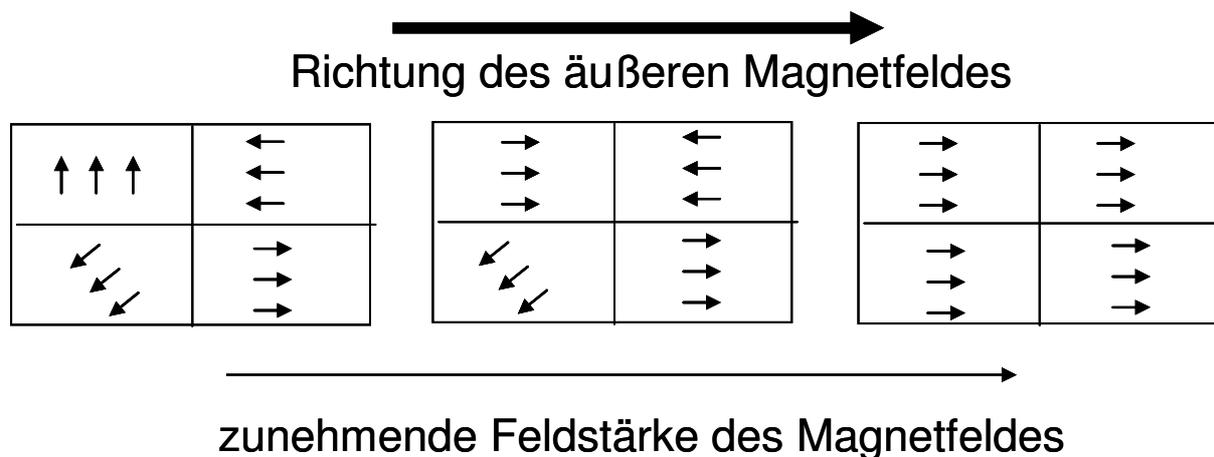


Abbildung 6: Orientierung der Spins in den Weisschen Bezirken in einem äußeren Magnetfeld zunehmender Stärke

Diese zunehmende Ausrichtung der Spins in den Weisschen Bezirken führt zur Ausbildung einer Hysteresekurve, wenn die Magnetisierung in Abhängigkeit der magnetischen Feldstärke gemessen wird. Eine solche Kurve ist in Abbildung 7 gezeigt: Wenn das Material zum ersten Mal in magnetisches Feld eingebracht wird, dann steigt die Magnetisierung zunächst mit der magnetischen Feldstärke an, bis alle Spins in eine Richtung umgeklappt sind. An diesem Punkt steigt die Magnetisierung nicht mehr an, er wird als Sättigungsmagnetisierung bezeichnet. Wenn die Feldstärke nun wieder auf 0 verringert wird, dann geht die Magnetisierung nicht zurück, weil die Spins in den Weisschen Bezirken ja ausgerichtet

bleiben. Dadurch entsteht ein Permanentmagnet Die Magnetisierung, die nach dem vermindern des magnetischen Feldes auf 0 übrig bleibt, wird als Remanenz bezeichnet. Um diese Remanenz zu entfernen, muss ein entgegen gesetztes Feld angelegt werden, um die Spins wieder in die entgegen gesetzte Richtung umzuklappen. Die Feldstärke, bei der die Magnetisierung wieder auf 0 gebracht wird, ist die so genannte Koerzitivfeldstärke. Wenn die umgekehrte magnetische Feldstärke weiter erhöht wird, erreicht die Magnetisierungskurve die entgegen gesetzte Sättigungsmagnetisierung, bei der die Spins alle die entgegen gesetzte Richtung im Vergleich zur ersten Sättigungsmagnetisierung einnehmen. Wird nun das Magnetfeld wieder verringert und in die andere Richtung wieder erhöht, dann folgt die Magnetisierung einer Hystereseschleife, wie in Abbildung 7 gezeigt.

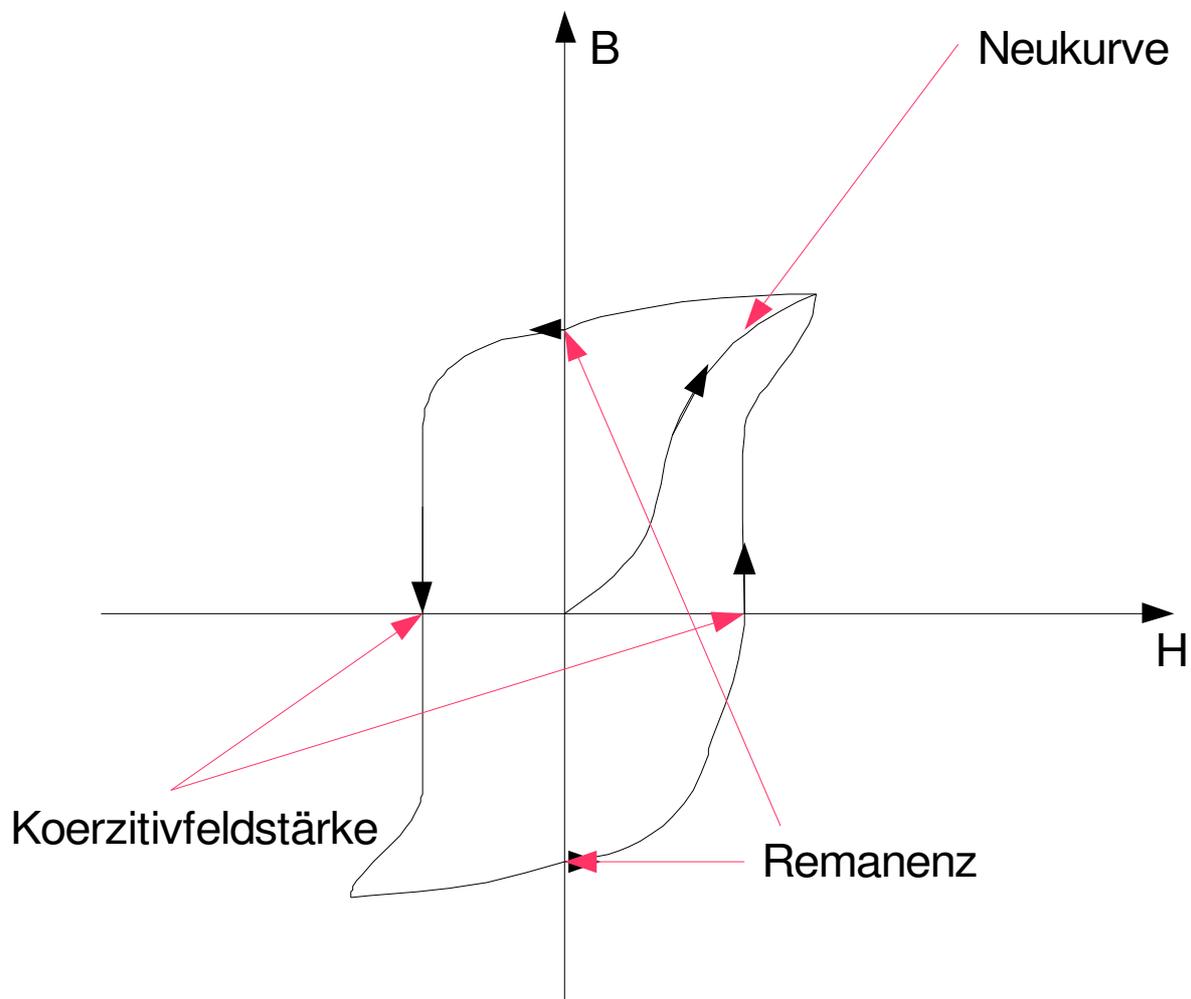


Abbildung 7: Hysteresekurve eines ferromagnetischen oder ferrimagnetischen Materials

Bei ferrimagnetischen Materialien kommt es unterhalb der Curie Temperatur zur parallelen Koppelung von verschieden großen Spinmomenten. Die wichtigsten ferrimagnetischen Materialien sind Spinelle und Granate. Von der Spinellklasse der Ferrite hat der Ferrimagnetismus auch seinen Namen. Im wichtigsten ferrimagnetischen Spinell, dem

Magnetit Fe_3O_4 , welcher als Struktur die eines inversen Spinells annimmt, bilden die Sauerstoffanionen eine kubisch dichteste Packung. Die Tetraederlücken werden von der einen Hälfte der Fe^{3+} -Kationen besetzt. Die Oktaederlücken werden je zur Hälfte von den restlichen Fe^{3+} -Kationen und den Fe^{2+} -Kationen besetzt.^[56] Die Spins der Kationen in den beiden unterschiedlichen Metalluntergittern sind entgegengesetzt gerichtet. Daher kommt die antiparallele Anordnung der Spins im Ferrimagnetismus. Und da in einem Gitter Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Kationen vorhanden sind und in dem anderen nur Fe^{3+} -Kationen, sind die resultierenden Gesamtspins unterschiedlich groß. Letztlich neutralisieren sich die Spins der Fe^{3+} -Kationen sich gegenseitig und das magnetische Moment resultiert aus den Spins der Fe^{2+} -Kationen.^[52]

Alle bisher vorgestellten magnetischen Effekte beziehen sich auf Bulk-Material, also Objekte mit einer Ausdehnung von über 10 μm . Wenn aber magnetische Materialien zu Objekten mit Dimensionen unterhalb von 10 μm verarbeitet werden, dann treten einige drastische Veränderungen im magnetischen Verhalten auf. Es kommt zu so genannten „finite-size Effekten“, von denen die ein Domänen-Grenze und der Übergang zum Superparamagnetischen Verhalten die am besten untersuchten sind. Die Ausbildung einer Domänengrenze zwischen zwei Weisschen Bezirken wird durch zwei Energien bestimmt: Der magnetostatischen Energie, welche proportional mit dem Volumen des Materials ansteigt, und der Domänen-Grenz-Energie, welche sich proportional mit der Fläche zwischen den Domänen zunimmt. Wenn nun das Volumen eines magnetischen Partikels verkleinert wird, dann wird irgendwann ein kritisches Volumen unterschritten, bei dem es mehr Energie kostet, Domänengrenzen aufzubauen, um ein externes magnetisches Feld zu kompensieren, als es kostet, die magnetostatische Energie für dieses Feld bereit zu stellen. Ab diesem Grenzvolumen, das von verschiedenen Faktoren wie der Sättigungsmagnetisierung und der Permeabilität des jeweiligen Stoffes bestimmt wird, bildet sich in einem Partikel nur noch eine einzige magnetische Domäne aus. Die Grenze für die Ausbildung der Ein-Domäne-Partikel sind je nach Material unterschiedlich, für sphärische Partikel bei elementarem Eisen liegt sie bei geschätzten 15 nm, bei Magnetit bei geschätzten 128 nm.^[57]

Der zweite bekannte „finite-size“ Effekt ist der Superparamagnetismus. Die Voraussetzung für das auftreten des Superparamagnetismus ist das Vorhandensein von Ein-Domäne-Partikeln. Normalerweise existiert eine Energiebarriere, die überwunden werden muss, um die Spins in einer Domäne auszurichten. Mit einer Verringerung der Partikelgröße übersteigt die thermische Energie irgendwann diese Barriere, und dadurch kann die Magnetisierung leicht umklappen. Ist diese Grenze unterschritten, finden sich im inneren des Partikels keine einzelnen atomaren magnetischen Momente mehr, sondern nur noch ein riesiges,

kombiniertes Moment. In diesem Zustand ist die Materie superparamagnetisch, sie zeigt in der Magnetisierungskurve keine Hysterese mehr, es gibt keinerlei Remanenz und keine Koerzitivfeldstärke mehr. In Abbildung 8 ist eine schematische Magnetisierungskurve für ein superparamagnetisches Material gezeigt.

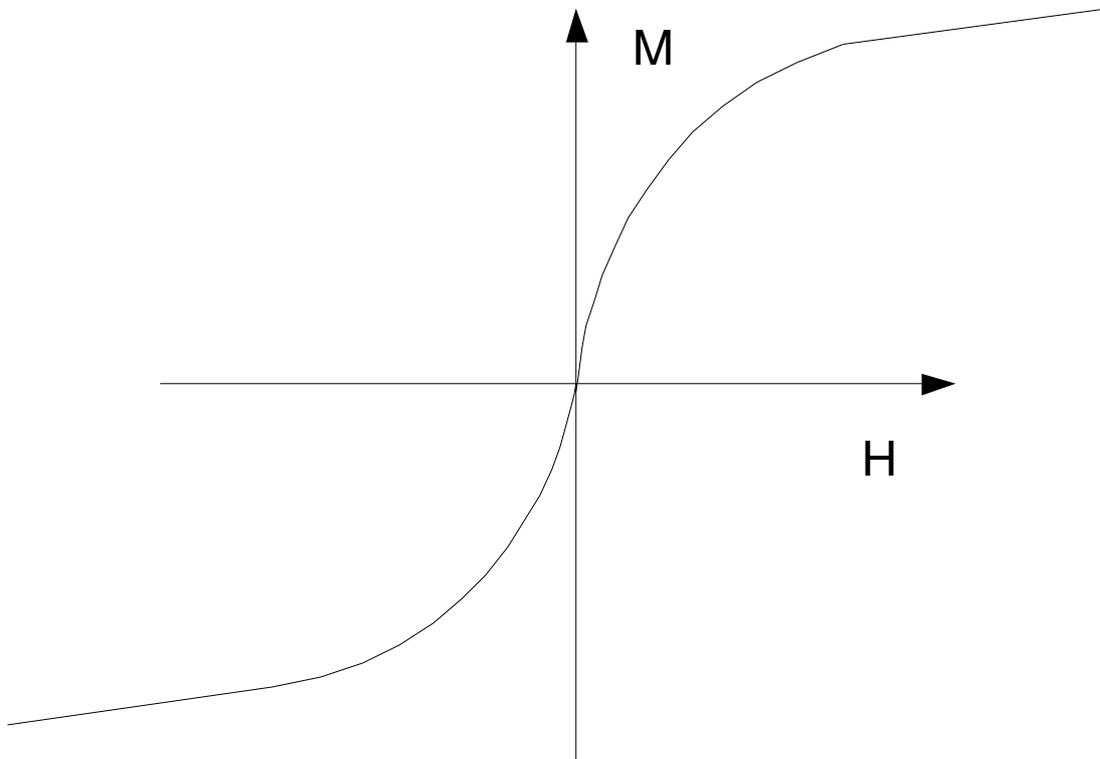


Abbildung 8: Magnetisierungskurve eines superparamagnetischen Materials

In einem superparamagnetischen Partikel kommt es zu einer thermisch induzierten Rotation des magnetischen Momentes. Deshalb ist nach außen keine magnetische Wirkung sichtbar. Wenn aber ein äußeres Magnetfeld an eine superparamagnetische Substanz angelegt wird, dann verstärkt diese das äußere Feld in derselben Größenordnung wie Ferro- oder Ferrimagnetika.

6 Literaturüberblick

Da sich diese Arbeit mit zwei relativ verschiedenen Themengebieten befasst hat, wird auch der Literaturüberblick zweigeteilt. Der erste Teil befasst sich mit der Verwendung von Polyelektrolyten im Elektrospleinprozess. Der zweite Teil ist dem Versplein von Partikeldispersionen gewidmet.

6.1 Polyelektrolyte im Elektrosppinnprozess

Polyelektrolyte werden in verschiedener Art und Weise im Elektrosppinnprozess eingesetzt. Als einfachste Einsatzmöglichkeit wird die Zugabe von Polyelektrolyten zu Elektrosppinnlösungen beschrieben, um deren elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen.^[58] Dabei machen die Polyelektrolyte natürlich nur einen sehr geringen Anteil an der Masse der Fasern aus. Sie dienen hier nur als Zusatz in einer Formulierung. Neben dem direkten Verspinnen von Polyelektrolyten, werden Polyelektrolyte vor allem zur Beschichtung von Nanofasern eingesetzt. Hierbei wird ein Verfahren verwendet, welche im Prinzip dem layer-by-layer Prozess entspricht. *Greiner et.al.* berichten in einer Arbeit über die Modifikation von elektrosppinnenen Polystyrolfasern, die durch eine nachfolgende Sulfonierung an ihrer Oberfläche so modifiziert werden, dass auf ihnen mit Hilfe des layer-by-layer Prozesses Polyelektrolytschicht abgeschieden werden kann.^[59] Als Polykation wird dabei Polyallylaminhydrochlorid und als Polyanion Polystyrolsulfonsäure verwendet.

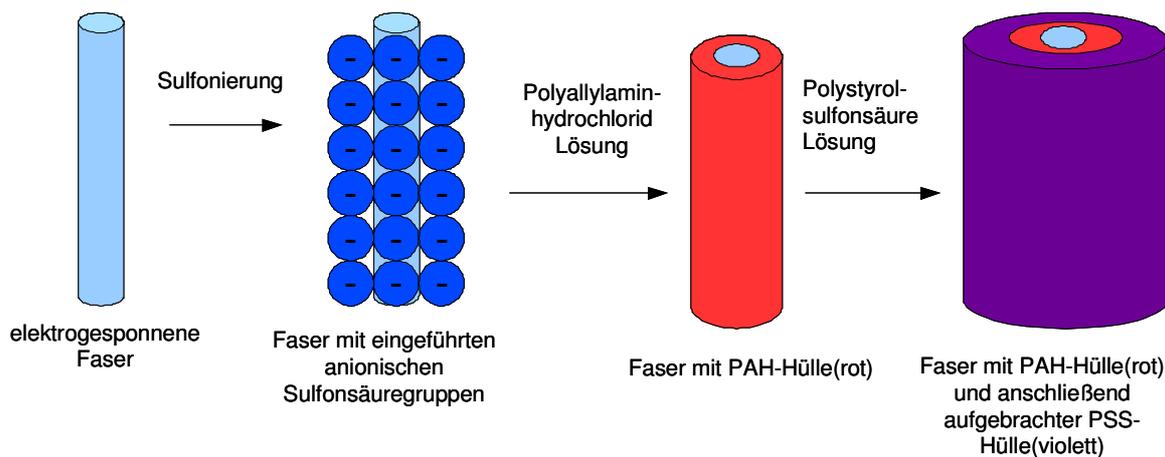


Abbildung 9: Schema der Herstellung von polyelektrolytbeschichteten elektrosppinnenen Nanofasern^[59]

Abbildung 9 illustriert den Herstellungsprozess dieser Fasern. Die Oberflächenmodifizierung der Fasern erfolgt durch die Sulfonierung des aromatischen Ringes am Polystyrol durch eine Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure. Anschließend werden die Fasern, die nun eine negative Oberflächenladung tragen, in eine wässrige Lösung des Polykations Poly(allylaminhydrochlorid) eingetaucht. Dadurch entsteht die erste Polyelektrolytschicht auf den Fasern. Danach werden die Fasern gewaschen und anschließend in eine wässrige Lösung von Polystyrolsulfonsäure eingetaucht. Dadurch wird die nächste Polyelektrolytschicht auf den Fasern abgeschieden. Die entstehenden Hüllen aus Polyelektrolytkomplexen sind so stabil, dass sie sogar ein Herauslösen des Polystyrol-Kerns aus den Fasern überstehen. Dann bleiben Holfasern aus Polyelektrolytkomplexen übrig.^[59] Diese Verfahrensweise ähnelt stark

dem TUFT-Prozess, mit dem Hohlfasern durch das Abscheiden eines Polymeres aus der Gasphase auf Templatfasern und einem Auflösen der Templatfasern gewonnen werden.^[60] Alternativ zum nachträglichen Auftragen auf eine bereits bestehende Fasern können Polyelektrolyte auch direkt versponnen werden. Eine Arbeit von *Long et. al* beschreibt die Synthese und das Elektrosponnen des kationischen Polyelektrolytes Poly-(2-(Dimethylamino)ethyl)methacrylat(PDMAEMA).^[61] Die Strukturformel von PDMAEMA ist in Abbildung 10 gezeigt.

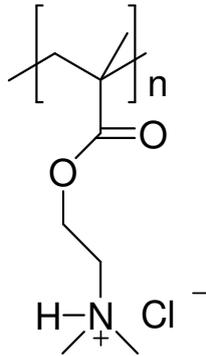


Abbildung 10: Strukturformel von Poly-(2-(Dimethylamino)ethyl)methacrylat

Das PDMAEMA wird aus einer Lösung von 80 % deionisiertem Wasser und 20 % Methanol versponnen. Long et al. untersuchen in dieser Arbeit insbesondere den Einfluss von zusätzlich zu den Elektrosponnlösungen zugegebenem NaCl auf den Elektrosponnprozess und die Fasermorphologie. Dabei stellt sich heraus, dass eine Erhöhung des Salzgehaltes zu einer Veränderung des Viskositätsverhaltens der Polymerlösungen führt. Ohne NaCl verhält sich PDMAEMA wie ein klassischer Polyelektrolyt mit einer relativ niedrigen Viskosität, wenn der Salzgehalt aber zunimmt, dann steigt auch die Viskosität an, da die Ketten nicht mehr gestreckt vorliegen, sondern sich Aufgrund der erhöhten Ionenstärke der Lösung verknäulen können. Dies führt zu einem geringeren Faserdurchmesser und einer besseren Verspinnbarkeit bei der Zugabe von NaCl. Diese Ergebnisse illustrieren aber auch, dass Polyelektrolyte sich nicht ganz so einfach im Elektrosponnprozess einsetzen lassen wie gewöhnliche Polymere, da ihre besonderen Eigenschaften hier immer wieder zum Tragen kommen.

Eine weitere Arbeit, die sich mit einer sehr interessanten Art von Polykationen im Elektrosponnprozess befasst, ist die von *Elabd* und *Chen* zum Thema polymerisierbare ionische Flüssigkeiten.^[62] In dieser Arbeit befassen sich die beiden mit einer polymerisierbaren Ionischen Flüssigkeit auf der Basis eines Imidazoliumsalzes als Kation und Tetrafluorborat als Anion. Eine polymerisierte ionische Flüssigkeit hat etwas andere Eigenschaften als normale Polyelektrolyte, da die Ionen hier relativ schwach koordinierend sind. In Abbildung 11 ist die Struktur des Polymers gezeigt.

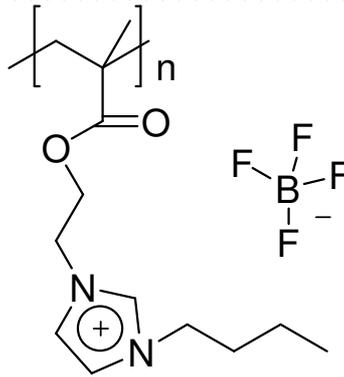


Abbildung 11: Strukturformel von Poly-(1-[2-methacryloyloxy]ethyl)-3-butylimidazolium tetrafluoroborate)^[62]

In dieser Arbeit werden die Elektrospinneneigenschaften und die Lösungseigenschaften des ionischen Polymers von Poly-(1-[2-methacryloyloxy]ethyl)-3-butylimidazolium tetrafluoroborate) (Poly(MEBIm-BF₄)) untersucht. Die Lösungen von (Poly(MEBIm-BF₄)) in einem organischen Lösungsmittelgemisch von Acetonitril und DMF im Verhältnis 3/1 zeigt eine ähnlich hohe elektrische Leitfähigkeit wie eine vergleichbare Lösung eines konventionellen Polyelektrolyten in Wasser. Dadurch können Fasern mit einem wesentlich geringeren Durchmesser erhalten werden, als aus Lösungen gleicher Konzentration, die ein ungeladenes Polymer enthalten.

Xia et. al. präsentieren in einer Arbeit eine weitere Anwendungsmöglichkeit für elektrogenesponnene Nanofasern bestehend aus einem Polyelektrolyten. Sie verwenden Nanofasern bestehend aus dem Natriumsalz der Polystyrolsulfonsäure als Templat für eine elegante Synthese von Kohlenstoffnanoröhrchen.^[63] Zunächst werden Nanofasern aus dem Natriumsalz der Polystyrolsulfonsäure hergestellt. Diese werden mit Hilfe einer Gasphasenpolymerisation mit einer Schicht aus Polyacrylnitril (PAN) überzogen, welche zunächst bei 250 °C oxidativ an Luft stabilisiert wird. Nach der Stabilisierung der PAN-Schicht wird der Kern aus Natriumpolystyrolsulfonat mit Wasser herausgelöst und die übrig bleibende Schicht aus PAN bei 950°C in einer Argonatmosphäre zu Kohlenstoffnanoröhrchen reduziert.

An anionischen Polyelektrolyten wird neben Polystyrolsulfonsäure und deren Salzen oft auch Polyacrylsäure verwendet. *Li* und *Hsieh* zeigen in zwei Arbeiten die Verspinnbarkeit von Polyacrylsäure, einmal als einzelnes Polymer und einmal in Verbindung mit Polyvinylalkohol.^[64, 65] In der Arbeit, die sich mit reiner Polyacrylsäure befasst, werden die Fasern aus einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und bis zu 20 gew% DMF hergestellt. Abhängig von der angelegten Spannung und der Polymerkonzentration in der verwendeten Lösung können Fasern mit einem Durchmesser zwischen 80 nm und 500 nm hergestellt

werden. Die Fasern können durch eine thermische Behandlung bei 140°C und eine anschließende Behandlung mit β -Cyclodextrin vernetzt werden und sind dann wasserstabil. Bei der thermischen Behandlung kommt es zur Bildung von Anhydriden aus den Carbonsäuregruppen. Diese Anhydride werden dann durch die OH-Gruppen des β -Cyclodextrins vernetzt und zeigen dann ein pH-Wert abhängiges Quellverhalten.^[64]

Li und *Hsieh* zeigen auch, dass mit Hilfe einer Mischung von Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol Nanofasern-Nonwovens hergestellt werden können, die als Hydrogel fungieren.^[65] Die Polyvinylalkoholseitenketten werden dabei durch Veresterungsreaktionen mit den Carbonsäurefunktionen vernetzt. Dies geschieht bei einer Temperatur von 140°C. Der Faserdurchmesser variiert hier zwischen 270 nm und 450 nm. Die so hergestellten Hydrogelfasern können bis zum 31 fachen ihres Trockengewichtes an Wasser aufnehmen, wobei die Aufnahmekapazität mit steigendem Anteil an Polyacrylsäure und steigendem pH-Wert zunimmt.

Eine ähnliche Strategie zur Herstellung von polyelektrolythaltigen Nanofasern wird in einer Arbeit von *Rashkov et.al.* vorgestellt.^[66] In dieser Arbeit werden die problematischen Elektrospinneneigenschaften von Polyelektrolyten dadurch umgangen, dass diese zusammen mit einem nicht ionogenen wasserlöslichen Polymer versponnen werden. Als nicht ionogene Polymere werden Polyacrylamid und Polyvinylalkohol verwendet. Als Polyelektrolyt kommen Poly(2-acryloylamido-2-methylpropansulfonsäure) (PAMPS), Copolymere aus PAMPS und Polyacrylsäure sowie der Polyampholyt N-carboxyethylchitosan zum Einsatz. Der durchschnittliche Faserdurchmesser beträgt zwischen 50 nm und 260 nm. Um diese Fasern wasserbeständig zu machen, ist es immer noch notwendig, eine thermische Vernetzung bei Temperaturen zwischen 90 °C und 150 °C durchzuführen, abhängig vom verwendeten Polymer.

Rashkov et.al. haben auch eine Arbeit vorgestellt, in der es möglich war, Nanofasern auf der Basis von Polyelektrolytkomplexen herzustellen.^[67] In dieser Arbeit wird Chitosan als Polykation verwendet und entweder Polyacrylsäure oder (PAMPS) als Polyanion. Die Fasern konnten jedoch nicht aus Wasser versponnen werden. Um eine sofortige Ausbildung und Ausfällung eines Polyelektrolytkomplexes zu verhindern, wird ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Ameisensäure verwendet. Die Fasern zeigten Wasserstabilität und das für Polyelektrolytkomplexe typische Quellverhalten bei veränderlichem pH-Wert. Diese Arbeit ist die erste, bei der es gelungen ist, Fasern aus Chitosan und einem Polyanion herzustellen.

6.2 Verwendung von Partikeln im Elektrospinprozess

Die Verwendung von Partikeln im Elektrospinprozess ist bisher sehr begrenzt. Die wenigen Arbeiten, bei denen elektrogewebene Nanofasern, welche zu einem Großteil aus Partikeln aufgebaut sind, hergestellt wurden, befassen sich entweder mit der Verwendung von Silica- oder Latexpartikeln.

Auf dem Gebiet der Latexpartikel existieren zwei Arbeiten von *Stoijklkovic et al.* In der ersten der beiden Arbeiten werden Nanofasern basierend auf einem System von Polystyrollatexpartikeln und Polyvinylalkohol vorgestellt.^[19] Aus diesen Fasern kann der Polyvinylalkohol nach der Herstellung entfernt werden, ohne dass die Fasern wieder zerfallen. Diese Stabilisierung kommt durch die van-der-Waals Kräfte zwischen den Latexpartikeln zustande. Diese sind jedoch relativ schwach. Ein Versuch, die Stabilität dieser Fasern zu erhöhen, indem sie über den Glaspunkt von Polystyrol hinaus erwärmt wird, führt zwar zu einer Verfilmung der Partikel untereinander, aber die Fasern werden dadurch sehr spröde und zerbrechen leicht. *Stoijklkovic* gibt in dieser Arbeit einen umfassenden Überblick über den Einfluss des Polymergehaltes, der Partikelgröße und der verwendeten Elektrospinbedingungen auf die Fasermorphologie. In einer zweiten Arbeit, die auf dieser ersten direkt aufbaut, wird ein System aus acrylatbasierten Nanopartikeln vorgestellt.^[20] Diese verfilmen direkt nach dem Verspinnen und führen zu homogeneren und stabileren Fasern. In dieser Arbeit wird auch der Einfluss des Glaspunktes auf die Morphologie der Fasern näher untersucht. Auch diese Fasern zeigen eine exzellente Wasserstabilität.

Einen ganz anderen Ansatz verfolgen die Arbeiten, in denen Silicapartikel in Nanofasern eingearbeitet werden. Die erste dieser Arbeiten wurde von *Lim et. al.* vorgestellt.^[68] Darin wird die Herstellung von eindimensional angeordneten Silicapartikeln vorgestellt. Die Silicapartikel mit einem definierten Durchmesser zwischen 100 und 750 nm werden vor dem Elektrospinnen in eine Polymerlösung eingebracht. Als Polymere wurden Polyacrylamid, Polyvinylalkohol und Polyacrylnitril verwendet. Abhängig von der Größe der Partikel bilden sich unterschiedliche Fasermorphologien aus. Bei Partikeln mit 100 nm Durchmesser werden die Fasern komplett aus den kleinen Partikeln aufgebaut, wie in den Arbeiten von *Stoijklkovic* für die Polystyrolpartikel beobachtet.^[19] Bei der Verwendung von Partikeln mit einem höheren Durchmesser ordnen sich die Partikel entlang der Fasern wie Perlen auf einer Schnur an. Eine derartige Anordnung von Silicananopartikeln in elektrogewebenen Fasern wird auch von *Jiang et. al.* beobachtet.^[69] In dieser Arbeit werden Silicapartikel mit einem Durchmesser zwischen 143 und 950 nm vor dem Elektrospinnen in eine Polymerlösung

eingbracht. Auch hier wird beobachtet, dass sich die Struktur der Fasern von der Größe der Silicapartikel abhängt. Eine weitere Arbeit, in der Fasern aus Silicapartikeln hergestellt werden, ist die von *Bing* und *Shiratori*.^[70] In dieser Arbeit werden Nanofasern aus kleinen Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 15, 50 und 100 nm durch Verspinnen in Polyvinylalkohol hergestellt. Anschließend werden die Fasern bei 500 °C calciniert, um das Polymer zu entfernen. Es zeigt sich, dass die Fasern anschließend eine hohe BET-Oberfläche und sehr gute Adsorptionseigenschaften aufweisen.

Lin und *Yang* haben ein Verfahren entwickelt, in dem Silicapartikel mit einer Latexdispersion kombiniert werden.^[71] Die verwendeten Silicapartikel haben einen Durchmesser von 50 bis 700 nm. In dieser Arbeit werden zunächst Fasern aus verschiedenen großen Silicapartikeln hergestellt, die nach dem Verspinnen calciniert werden. Durch die entstehende Morphologie bestehend aus großen und kleinen Partikeln und eine anschließende Behandlung mit einem Fluorsilan können Kontaktwinkel von 150° erreicht werden. Damit zeigen diese Fasern superhydrophobes Verhalten. Wenn Polystyrolpartikel in die Fasern eingearbeitet werden, dann geschieht dies in Kombination mit kleineren Silicapartikeln. Dadurch entstehen nach dem Calcinieren, bei dem auch die Latexpartikel aus der Faserstruktur entfernt werden, Fasern mit Hohlräumen. Auch diese zeigen nach einer Behandlung mit einem Fluorsilan superhydrophobes Verhalten.

7 Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Polyelektrolyt-Mischungen

7.1 Hypothese

Dass Polyelektrolyte ausgesprochen stabile Schichtkomplexe bilden können, ist seit der Entwicklung des layer-by-layer Prozesses, auch bekannt als elektrostatische Selbstorganisation, durch *Decher* hinreichend bekannt.^[21] Derartige schichtweise aufgebaute Polyelektrolytkomplexe, aus einem wässrigen Medium abgeschieden, können nach ihrer Herstellung nicht mehr in wässrigen Medien aufgelöst werden. Die Ursache für die hohe Stabilität dieser Komplexe ist unter anderem in der starken elektrostatischen Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten zu suchen. Daher liegt es nahe, dieses die Schichtstrukturen stabilisierende Konzept auf die Herstellung von wasserunlöslichen Nanofasern aus wässrigen Lösungen zu übertragen. Die Hypothese hinter dieser Überlegung ist, dass sich Fasern, die durch das gemeinsame Elektrosponnen von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten hergestellt wurden, in der selben Art und Weise

stabilisieren, wie dies Polyelektrolytkomplexe tun.^[46] Damit sollten sich aus wässrigen Formulierungen Fasern herstellen lassen, die nach ihrer Herstellung nicht mehr in Wasser löslich sind und auch von Wasser nicht mehr angegriffen werden können. Zu dieser Hypothese führen verschiedene Überlegungen. Als erstes die Tatsache, dass ein erheblicher Teil der Stabilität von Polyelektrolytkomplexen tatsächlich aus der elektrostatischen Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten herrührt. Es wird daher davon ausgegangen, dass sich diese Stabilisierung auch bei entsprechend präparierten Nanofasern finden lässt. Die zweite Überlegung ist, dass Polyelektrolyte generell wasserlöslich sind. Daher wird davon ausgegangen, dass die sich Polyelektrolyte auch in Wasser mischen lassen, und so eine Elektrospinnlösung herstellen zu können. Die letzte Überlegung, die zu der oben genannten Hypothese geführt hat, ist die Annahme der Verspinnbarkeit von Polyelektrolyten im Elektrospinnprozess. Da sich ab einem gewissen Molekulargewicht jedes lösliche Polymer im Elektrospinnprozess verarbeiten lässt, wird davon ausgegangen, dass sich auch Polyelektrolyte im Elektrospinnprozess einsetzen lassen. Diese drei Überlegungen liegen der ersten in dieser Arbeit untersuchten Arbeitshypothese zu Grunde

7.2 Konzept

Das Konzept, nach dem in dieser Arbeit wasserbeständige Fasern auf der Basis von Polyelektrolytlösungen hergestellt wurden, ist eine Kombination aus layer-by-layer Prozess und dem klassischen Elektrospinnverfahren. Da im Elektrospinnverfahren alle Bestandteile der Fasern vor dem Verspinnen gemischt werden müssen, werden ein polyanionisches und ein polykationisches Polymer in einer wässrigen Lösung vermischt und die erhaltene Lösung wird in einem konventionellen Elektrospinnprozess eingesetzt.

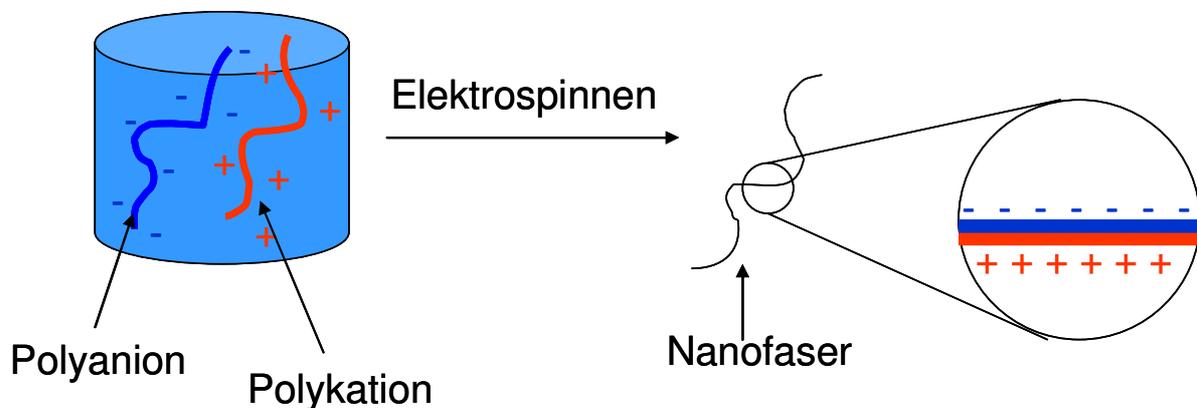


Abbildung 12: Konzept der Herstellung von wasserbeständigen Polyelektrolytnanofasern

Abbildung 12 illustriert diese Vorgehensweise schematisch. Natürlich ist die Anordnung der Polyelektrolyte in den Fasern keineswegs so hoch geordnet, wie in Abbildung 12 gezeigt. Für eine solche Organisation innerhalb der Fasern verläuft der Elektrosppinnprozess zu schnell. Eine Nanofaser wird in wenigen Sekundenbruchteilen ausgebildet während die durchschnittliche Prozessdauer für das Abscheiden einer einzelnen Polyelektrolytschicht auf einer entgegengesetzt geladenen Oberfläche im layer-by-layer Prozess bei etwa 20 Minuten liegt.^[10, 22] Ein zweiter großer Unterschied liegt in der vorzeitigen Mischung der Polyelektrolyte während der Herstellung der Elektrosppinnlösung. Beim schichtweisen Aufbau von Polyelektrolytkomplexen im layer-by-layer Prozess kommen die Polyelektrolyte erst beim Aufbau der aufeinander folgenden Schichten in Kontakt miteinander. Im Elektrosppinnprozess müssen sie bereits vor der Herstellung der Faser miteinander gemischt werden. Daher dürfen die Polyelektrolyte nicht sofort wasserunlösliche Polyelektrolytkomplexe ausbilden, wenn sie miteinander gemischt werden. Dies ist eine der wichtigsten Grundbedingungen, damit eine Verarbeitung zu Nanofasern überhaupt möglich ist. Von daher sind die Analogien der beiden Techniken begrenzt, und Erkenntnisse aus dem Gebiet der elektrostatischen Selbstorganisation können nicht ohne weiteres auf den Elektrosppinnprozess übertragen werden.

7.3 Vorgehensweise

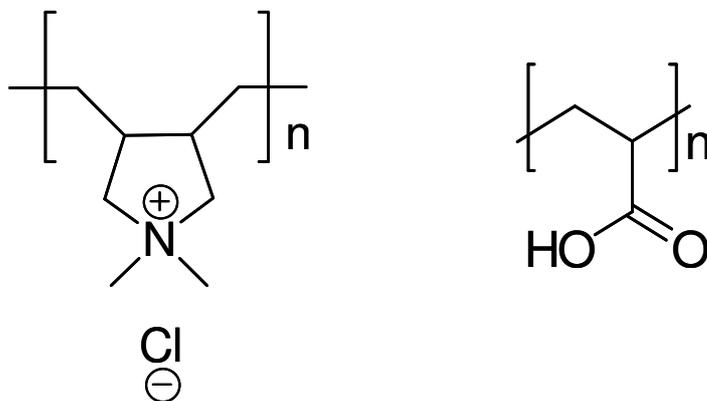
Um die in Kapitel 7.1 aufgestellte Hypothese zu bestätigen, wurden zunächst an einem bekanntermaßen gut mischbaren Polyelektrolytpaar, bestehend aus Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) und Polyacrylsäure (PAA) die Verspinnbarkeit von Polyelektrolytmischungen getestet. Die erhaltenen Fasern wurden systematisch auf ihre Wasserbeständigkeit hin untersucht. Nachdem mit diesen ersten Arbeiten die Gültigkeit des Konzeptes erwiesen wurde, sollte das Konzept auf weitere Polyelektrolytkombinationen erweitert werden. Dazu wurde die Mischbarkeit verschiedener Polyanionen und Polykationen miteinander getestet und die erhaltenen mischbaren Lösungen wurden im Elektrosppinnprozess eingesetzt. Die erhaltenen Fasern wurden ebenfalls systematisch auf ihre Wasserbeständigkeit geprüft. Keine der erhaltenen Polyelektrolytkombinationen lieferte zufrieden stellend wasserbeständige Fasern. Allerdings konnte beobachtet werden, dass die Mischung von Polyethylenimin und Polyacrylsäure in Wasser immer zur Ausbildung eines wasserunlöslichen Polyelektrolytkomplex-Niederschlages führte. Um sich diesen Effekt zu nutze zu machen, wurden durch

systematische Variation des pH-Wertes Bedingungen gesucht, bei denen sich während des Mischens kein Polyelektrolytkomplex zwischen PDADAMAC und PAA ausbildet. Nachdem diese Bedingungen gefunden waren, wurden die Lösungen in ihrer Zusammensetzung so weit optimiert, dass sie sich im Elektrospleinprozess einsetzen ließen. Anschließend wurde der Elektrospleinprozess so angepasst, dass sich größere Mengen Fasern in kurzer Zeit herstellen ließen. Die erhaltenen Fasern wurden systematisch auf ihre Wasserbeständigkeit, ihre thermische Beständigkeit und den Mechanismus ihrer Stabilisierung hin untersucht.

7.4 Ergebnisse und Diskussion

7.4.1 Polyelektrolyt-Nanofasern auf der Basis von Polydiallyldimethylammoniumchlorid und Polyacrylsäure

Das erste Polyelektrolytpaar, aus dem im Rahmen dieser Arbeit Fasern hergestellt wurden, war die Kombination aus Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) und Polyacrylsäure (PAA). Polyacrylsäure fungierte hier als schwaches Polyanion, da ihre Ionenstärke vom Protonierungsgrad der Carbonsäuregruppen abhängt. Polydiallyldimethylammoniumchlorid fungierte hier als starkes Polykation, die positive Ladung am quaternären Ammoniumion ist nicht vom pH-Wert abhängig. In Abbildung 13 ist die Struktur der beiden Polyelektrolyte gezeigt.



Polydiallyldimethyl-
ammoniumchlorid

Polyacrylsäure

Abbildung 13: Strukturen von Polyacrylsäure und PDADMAC

Diese beiden Polyelektrolyte zeichnen sich dadurch aus, dass sie in wässriger Lösung direkt miteinander mischbar sind, ohne dass der pH-Wert oder ein anderer Lösungsparameter der als Lösungsmittel verwendeten deionisierten Wassers vor dem Mischen eingestellt werden muss.

Erste Vorarbeiten von Frau Lisa Hamel auf diesem Gebiet haben gezeigt, dass sich aus einer Lösung von je 12,5 gew%, kommerziellem PDADMAC mit einem Molekulargewicht von 650000 und 12,5 gew% kommerzieller PAA mit einem Molekulargewicht von 240000 Nanofasern durch Elektrospinnen herstellen lassen. Allerdings sind diese Fasern nicht sehr wasserbeständig, da in sich in kommerziell erhältlichem PDADMAC durch den Herstellungsprozess eine große Salzfracht an Natriumchlorid befindet. Das Salz gleicht die Ladungen der Polyelektrolyte aus, da es als niedermolekulares Gegenion sowohl für das Polyanion als auch für die Polykation fungieren kann. Dadurch setzen sich Natrium- und Chlorid-Ionen zwischen die Polyelektrolyte und verhindern durch Ladungsabsättigung eine Stabilisierung durch elektrostatische Anziehungskräfte. Außerdem erschweren die Natrium- und Chlorid-Ionen die Freisetzung der niedermolekularen Gegenionen der Polyelektrolyte, was die entropische Triebkraft der Stabilisation weitestgehend ausschaltet. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit nur durch Dialyse gereinigtes PDADMAC verwendet, das freundlicherweise von Herrn Matthias Wittemann vom Deutschen Kunststoffinstitut in Darmstadt zur Verfügung gestellt wurde.

Die im folgenden Abschnitt gezeigten Ergebnisse wurden in den Versuchreihen TR25100601 bis TR31100601 erarbeitet und in weiteren Versuchreihen von TR09010701 bis TR10010701 verifiziert. Um das Spinnverhalten von Polyelektrolytmischungen näher zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Elektrospinnlösungen angesetzt, eine mit einem Gehalt von je 12,5 gew% PDADMAC und PAA und eine mit einem Gehalt von je 8 gew% PDADMAC und Polyacrylsäure. Die Eigenschaften der beiden Lösungen sind in Tabelle 1 gezeigt. Auffällig ist die für Elektrospinnlösungen relativ hohe Oberflächenspannung bei beiden Lösungen.

Tabelle 1: Eigenschaften der beiden verwendeten PDADMAC/Polyacrylsäuremischungen

Versuchsnummer	Konzentration Polyacrylsäure /gew%	Konzentration PDADMAC /gew%	Viskosität /Pa·s	Elektrische Leitfähigkeit / mS/cm	Oberflächenspannung / mN/m
TR25100601	8,3	8,3	0,634	16,44	44,6
TR25100602	12,5	12,5	2,341	20,20	49,7

Bei der Verwendung beider Lösungen im Elektrospinnprozess zeigte sich, dass die Abscheidung von Fasern in beiden Fällen sehr langsam ablief, und dass sich ein stabiler Materialjet kaum ausbildete. Vor allem bei der Lösung mit je 8 gew% zeigte sich ein sehr

schlechtes Elektrospleinverhalten. Die Ursache dafür ist in der sehr hohen Oberflächenspannung zu suchen, da diese erst überwunden werden muss, bevor sich ein stabiler Materialstrahl ausbilden kann. Dies kann auch daran festgemacht werden, dass Feldstärken von bis zu 2,5 kV/cm notwendig waren, um überhaupt ein annehmbares Spinnergebnis zu erhalten. Die Fasern selbst waren glatt und zylindrisch, ohne Beads oder Verdickungen, allerdings verschmolzen sie an den Kreuzungspunkten, wie in Abbildung 14 gezeigt.

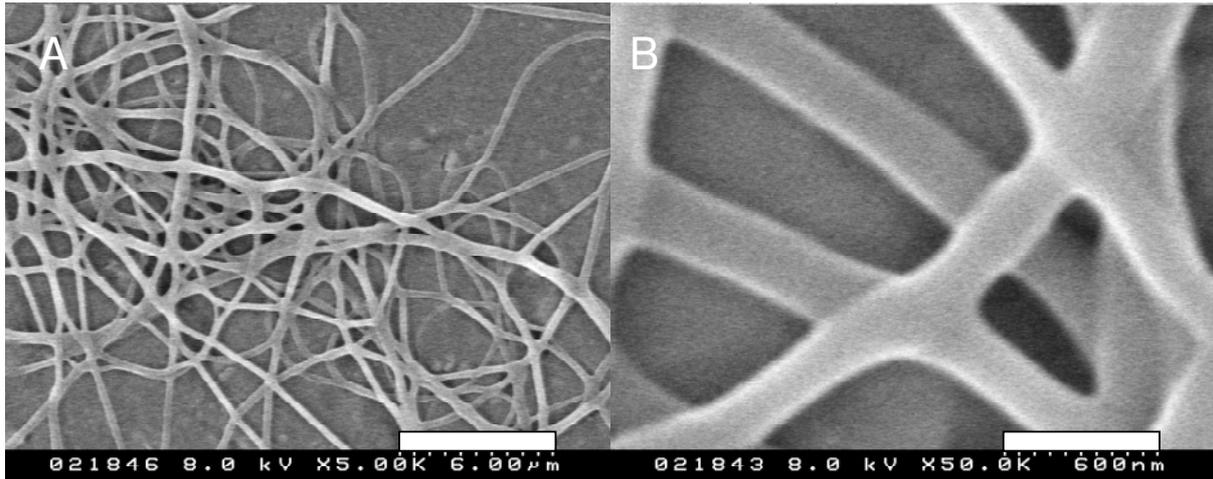


Abbildung 14: Fasern hergestellt aus einer Lösung von je 8 gew% PDADAMAC und Polyacrylsäure, A) 5000fache Vergrößerung, B) 50000fache Vergrößerung. Deutlich sichtbar ist das Verschmelzen der Fasern an den Kreuzungspunkten

Der Durchmesser der so erhaltenen Fasern betrug um die 600 nm mit einer Standardabweichung von 100 nm. Der Spinnprozess mit der Lösung bestehend aus 12,5 gew% PDADMAC und Polyacrylsäure verlief etwas besser, zum Teil war sogar ein stabiler Materialstrahl zu sehen. Auch reichte hier eine Feldstärke von 1,5 kV/cm aus, um einen Elektrospleinprozess in Gang zu halten. Allerdings konnte auch in diesem Fall nie ein kontinuierlich laufender Elektrospleinprozess mit einem stabilen Materialstrahl aufrechterhalten werden, der Spinnprozess brach immer wieder ab. Der Faserdurchmesser erhöhte sich etwas, und zwar auf durchschnittlich 800 nm mit einer Standardabweichung von 200 nm. Ansonsten stimmte die Morphologie der Fasern überein mit derjenigen der Fasern hergestellt aus der Lösung mit je 8 gew% Polyelektrolytgehalt. Auch hier waren die Fasern glatt und zylindrisch, ohne Beads oder andere Verdickungen. Allerdings zeigten sie ebenfalls das Verschmelzen an den Kreuzungspunkten, wie Abbildung 15 zeigt.

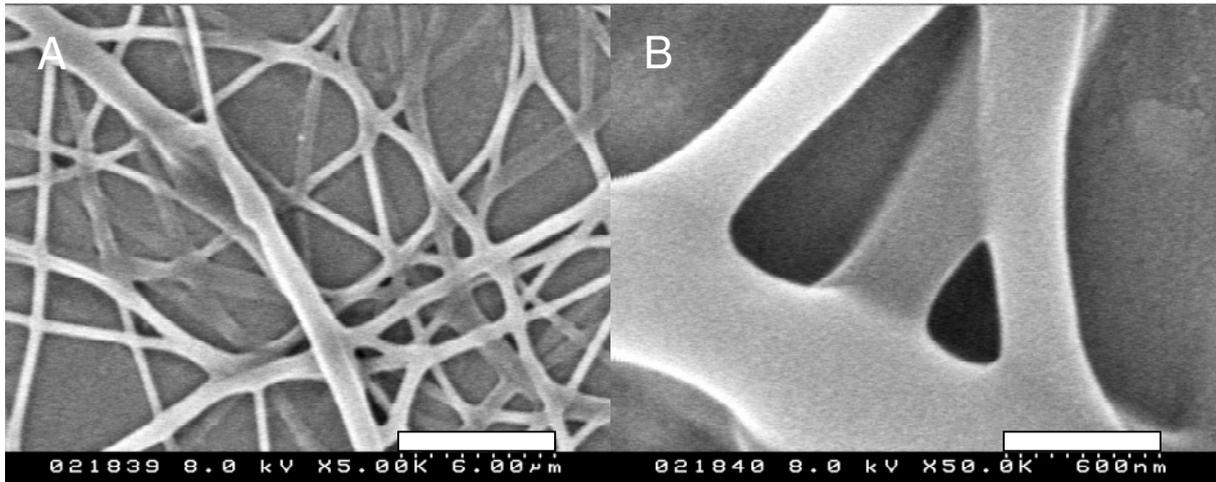


Abbildung 15: Fasern hergestellt aus einer Lösung von je 12,5 gew% PDADMAC und Polyacrylsäure, A) 5000fache Vergrößerung, B) 50000fache Vergrößerung. Auch hier ist das Verschmelzen an den Kreuzungspunkten deutlich zu sehen.

Nachdem die Präparation der Fasern gelungen war, stand die Wasserbeständigkeit im Fokus des Interesses, da die Fasern sich aufgrund der elektrostatischen Anziehungskräfte nicht mehr in Wasser auflösen sollten. Um diesen Vermutung zu untersuchen, wurden Faserproben gewonnen aus der Lösung mit je 12,5 gew% PDADMAC und Polyacrylsäure für einen Zeitraum von 15, 30, 60 90 und 120 Minuten in ein Bad aus entionisiertem Wasser bei Raumtemperatur eingetaucht. Da sich die Fasern im trockenen Zustand von der Zusammensetzung her nicht von denen gewonnen aus der Lösung mit je 8 gew% PDADMAC und Polyacrylsäure unterschieden, wurde auf eine Messreihe mit den Fasern aus der Lösung mit der niedrigeren Konzentration verzichtet. Die Untersuchung der Fasern nach der Immersion in das Wasserbad ergab, dass die Fasern nach bereits 15 Minuten ein deutliches Aufquellen zeigten. Der Durchmesser der Fasern betrug nun um $1\ \mu\text{m}$, mit einer Standardabweichung von nun etwa 400nm . Die genauen Ergebnisse der Untersuchung sind graphisch in Abbildung 16 dargestellt.

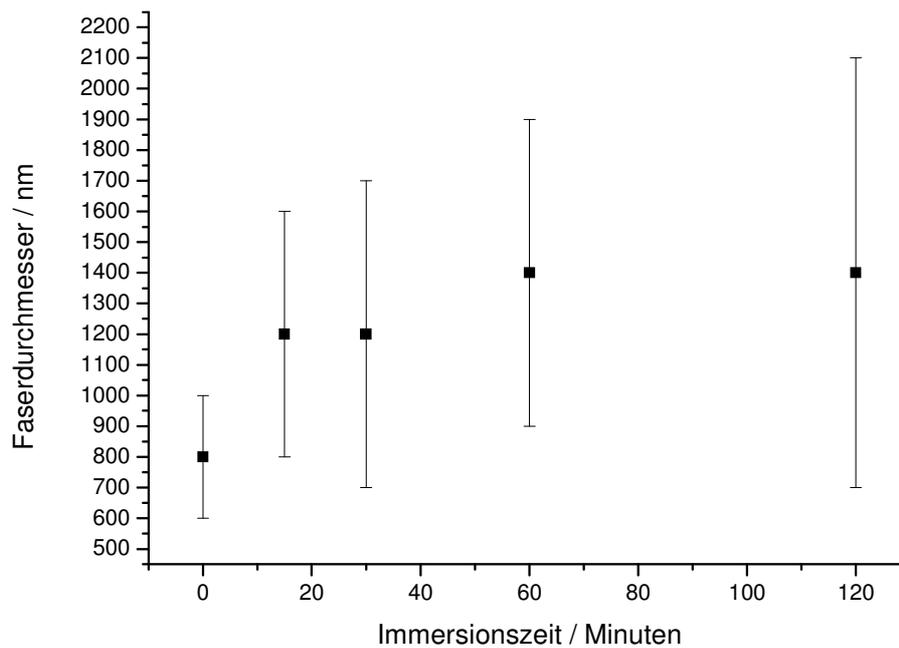


Abbildung 16: Faserdurchmesser von Fasern bestehend aus PDADMAC und Polyacrylsäure, in Abhängigkeit von der Immersionszeit in entionisiertem Wasser

Offensichtlich ist es unerheblich, für wie lange die Fasern sich im entionisierten Wasser befinden. Bereits nach 15 Minuten war ein signifikanter Anstieg sowohl des Faserdurchmessers als auch der Standardabweichung des Faserdurchmessers zu beobachten. Es kam offenbar zu einem starken Aufquellen der Fasern. Dies war auch bei einer Untersuchung der Fasern unter dem Elektronenmikroskop deutlich zu sehen.

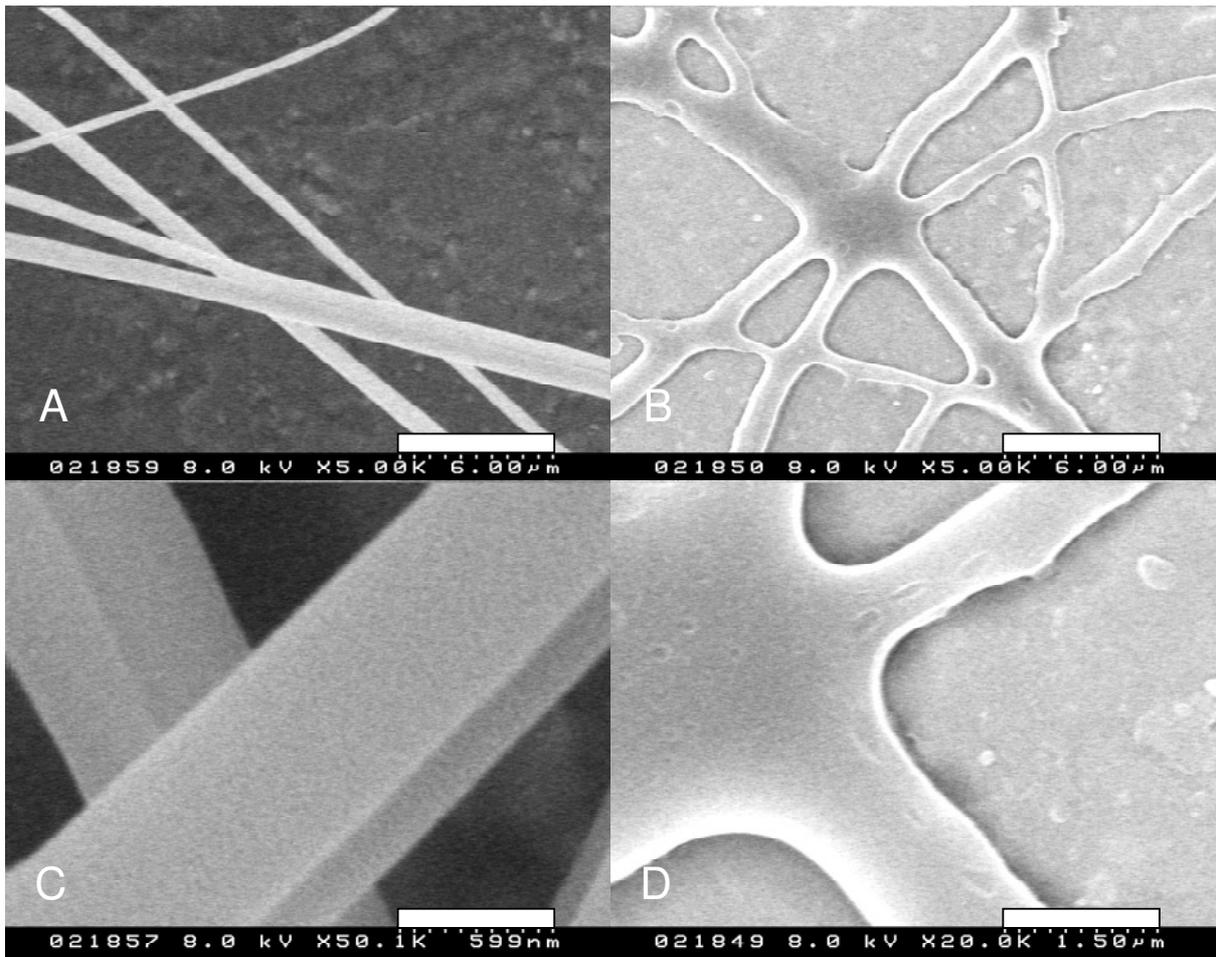


Abbildung 17 : Fasern aus PDADAMC und Polyacrylsäure, A) vor Immersion in ein Wasserbad, Vergrößerung 5000fach, C) gleiche Probe, Vergrößerung 50000fach, B) nach 120 Minuten Immersion in ein Bad aus entionisiertem Wasser, Vergrößerung 5000fach, D) gleiche Probe, Vergrößerung 20000fach.

Wie Abbildung 17 zeigt, verloren die Fasern ihre zylindrische Gestalt. Sie liefen ineinander und breiteten sich auf dem Aluminiumsubstrat aus, auf dem sie gesponnen wurden. Allerdings kam es nicht zu einer vollständigen Auflösung der Fasern, ein Teil der Polyelektrolyte war offenbar in der Lage, untereinander elektrostatische Wechselwirkungen aufzubauen und die Fasern so zu stabilisieren. Dadurch ist auch die starke Quellung der Fasern erklärbar. Polyacrylsäure, die nur schwach vernetzt wurde, fungiert als Superabsorber und kann ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an Wasser an sich binden.^[72] Daher kam es bei den in Abbildung 17 gezeigten Fasern möglicherweise zu einer physikalischen Vernetzung der Polyacrylsäure über die elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem PDADMAC. Dadurch könnten die Fasern hier ebenfalls als eine Art Superabsorber fungiert haben und quellen daher bei Kontakt mit Wasser extrem stark auf. Auch für Polyelektrolytkomplexe mit einem Ladungsüberschuss wird ein derartig hohes Vermögen, Wasser aufzunehmen, berichtet.^[46] Somit scheint eine dieser beiden Möglichkeiten hier eingetreten zu sein. Im Licht der in Kapitel 7.4.3 präsentierten Ergebnisse über die Stabilisierung von

Polyethylenimin/Polyacrylsäure-Fasern durch eine thermische Behandlung ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich bei den hier hergestellten Fasern um Polyelektrolytkomplexe mit einer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung, bzw. mit einem Ladungsüberschuss handelt. Mit den Erkenntnissen aus diesen ersten Versuchen lies sich zwar das Konzept der Faserstabilisierung durch elektrostatische Wechselwirkungen bestätigen, aber die Elektrospinneigenschaften der Lösungen machten sie für weitere Arbeiten ungeeignet. Das Hauptproblem war hierbei die bereits erwähnte hohe Oberflächenspannung der Polyelektrolytmischungen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde das nichtionische Tensid Tween85[®] zu den Elektrospinnlösungen zugesetzt, und zwar zunächst in einem Anteil von je einem Gewichtsprozent und drei Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmasse der Lösung. Die erste Versuchsreihe unter Zugabe des Tensides lief von TR08110601 bis TR14110601. Von der Verwendung eines ionischen Tensides wurde abgesehen, da die Stabilität der Fasern durch die Zuführung weiterer niedermolekularer Ladungsträger weiter herabgesetzt hätte werden können. In Tabelle 2 sind die Eigenschaften der hergestellten Lösungen gezeigt. Die Oberflächenspannung konnte um 19 mN/m abgesenkt werden. Damit änderten sich auch die Spinneigenschaften der Lösungen dramatisch.

Tabelle 2: Eigenschaften der Polyelektrolytlösungen mit zugesetztem nichtionischem Tensid

Konzentration Polyacrylsäure / gew%	Konzentration PDADMAC /gew%	Gehalt an Tween [®] 85 / gew%	Viskosität / Pa·s	Elektrische Leitfähigkeit / mS/cm	Oberflächen spannung / mN/m
12,5	12,5	1	2,330	20,20	31,13
12,5	12,5	3	3,159	19,93	31,39

Nach der Zugabe des Tween85[®] war es zum ersten Mal möglich, einen stabilen, ununterbrochenen Elektrospinprozess bei den Polyelektrolytlösungen zu beobachten. Es wurden die gleichen Elektrospinbedingungen verwendet wie bei den Lösungen ohne zugesetztes Tensid. Der durchschnittliche Faserdurchmesser bei Proben, denen 1 gew% Tensid zugesetzt wurde, betrug auch hier 600 nm mit einer Standardabweichung von 150 nm. Ohne Wasserbehandlung waren auch hier die Fasern glatt und zylindrisch, ohne Verdickungen oder ähnliche Deformationen. Als diese Fasern allerdings auf Wasserbeständigkeit geprüft wurden, stellte sich heraus, dass sie im Gegensatz zu den Fasern ohne Tensidzugabe zunächst nicht aufquollen.

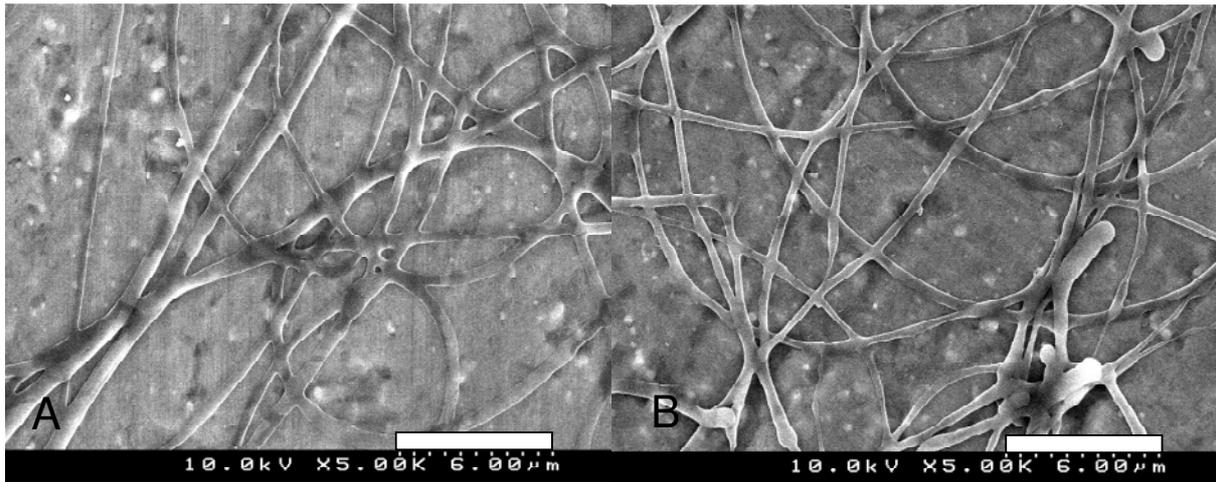


Abbildung 18: Fasern gesponnen aus 12,5 gew% PDADMAC und Polyacrylsäure, mit Zusatz von 1gew% Tween 85[®], A) vor der Immersion in ein Wasserbad mit destilliertem Wasser, Faserdurchmesser 600 nm mit einer Standardabweichung von 150 nm, B) nach 15 Minuten Immersion in entionisiertes Wasser, Faserdurchmesser 650 nm mit einer Standardabweichung von 150 nm

So lange die Proben nicht lange in das Wasserbad eintauchten, blieben die Fasern stabil, wie Abbildung 18 illustriert. Der Faserdurchmesser bei Proben hergestellt aus einer Lösung mit 3 gew% Tween85[®] lag mit einem optischen Mikroskop gemessen bei etwa 800 nm mit einer Standardabweichung von etwa 200 nm. Wenn die Immersionsdauer aber zwei Stunden überschritt, dann zeigten die Fasern wiederum die bereits bekannten Quell- und Auflösungserscheinungen. Anhand einer genaueren Untersuchung des Quellverhaltens der Fasern in Abhängigkeit von der Immersionszeit konnte dies bestätigt werden. Dazu wurden Fasern aus einer Lösung von 12,5 gew% Polyacrylsäure und PDADMAC, versetzt mit 3 gew% Tween85[®] hergestellt, und über einen Zeitraum von 15 bis 960 min bei Raumtemperatur in ein Bad aus entionisiertem Wasser eingetaucht. Der Durchmesser der Fasern vor und nach der Wasserbehandlung wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop vermessen, da dieses genauer ist als ein optisches Digitalmikroskop. In Abbildung 19 ist der Verlauf des Faserdurchmessers in Abhängigkeit von der Immersionszeit dargestellt.

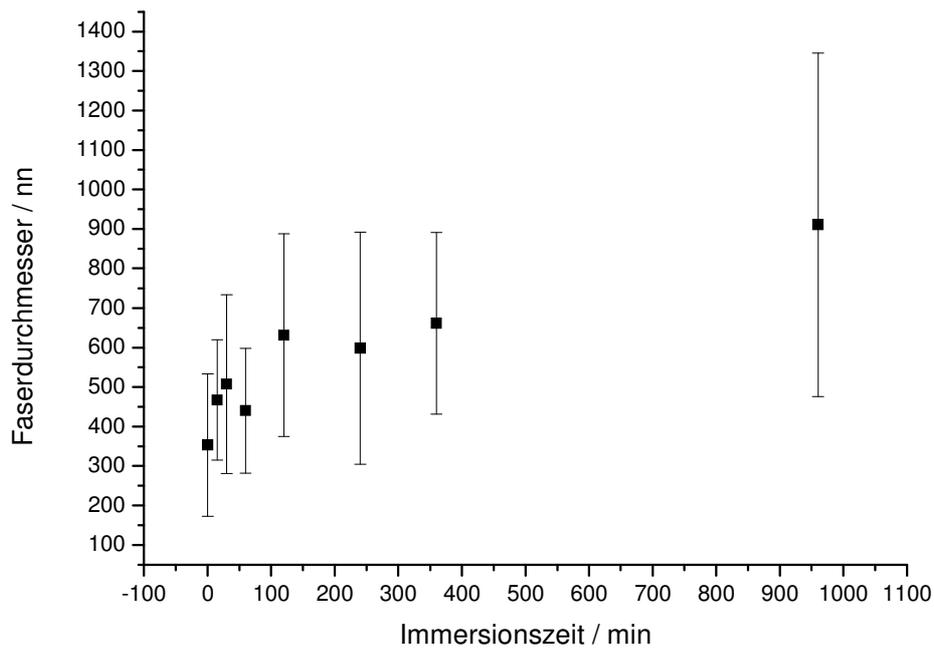


Abbildung 19: Veränderung der Faserdurchmessers in Abhängigkeit der Immersionszeit bei Fasern aus Polyacrylsäure und PDADMAC mit 3 gew% Tensidzusatz

In den ersten 90 Minuten kam es noch zu keinem signifikanten Anstieg des Faserdurchmessers, aber nach 120 Minuten nahmen der Faserdurchmesser und auch dessen Standardabweichung drastisch zu. Auch die Morphologie der Fasern änderte sich im Verlauf der Wasserbehandlung. Bevor der Sprung im Durchmesser auftrat, waren die Fasern glatt und zeigen keinerlei sichtbare Deformationen, wie in Abbildung 18 gezeigt. Mit zunehmender Immersionszeit lösten sich die Fasern aber immer weiter auf und zerliefen zu Bändern. Abbildung 20 illustriert dieses Verhalten.

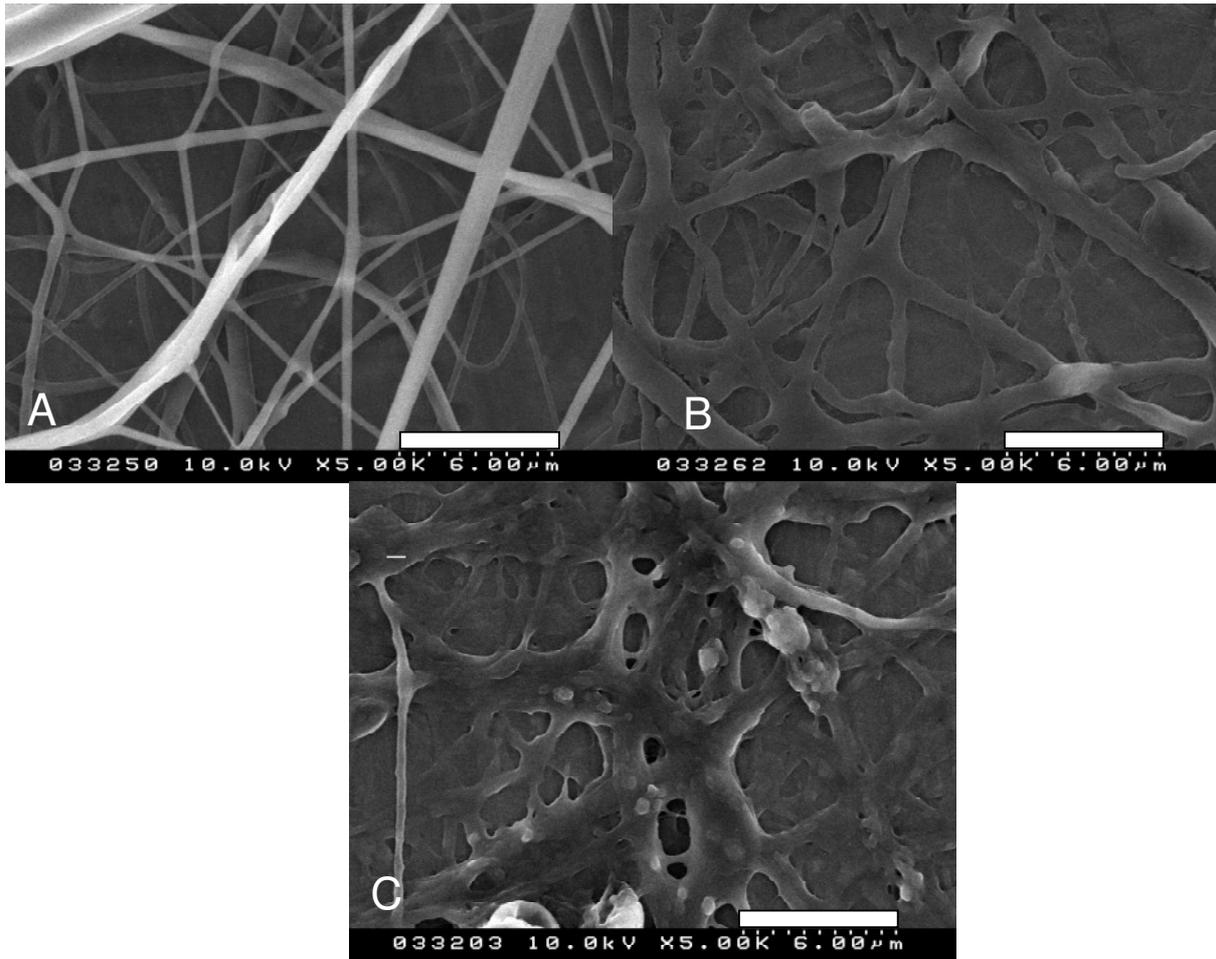


Abbildung 20: Fasern aus einer Lösung von je 12,5 gew% PDADAMAC und Polyacrylsäure, mit 3 gew% Tween85[®] versetzt, A) vor der Wasserbehandlung, Faserdurchmesser 400 nm, mit 200 nm Standardabweichung, B) nach 15 min Wasserbehandlung bei Raumtemperatur, Faserdurchmesser 460 nm mit 200 nm Standardabweichung, C) nach 16 h Wasserbehandlung, Faserdurchmesser 900 nm, Standardabweichung 400 nm.

Zu erklären ist dieser Einfluss des nichtionischen Tensides auf die Faserstabilität wohl durch dessen amphotere Eigenschaften. Das Tensid legt sich bei der Herstellung der Fasern um diese, und zwar mit seinem hydrophilen Teil hin zur Polyelektrolytfaser, da die Polyelektrolyte ja ebenfalls stark polar und hydrophil sind. Dadurch wird die Oberfläche der Nanofasern durch die hydrophoben Teile der Tensidmoleküle, die nach außen ragen, hydrophobisiert. Da die Tensidmoleküle aber in keiner Form an den Fasern fixiert sind, werden sie bei längeren Immersionszeiten einfach von den Fasern weggewaschen und der oben beschriebene Auflösungsprozess setzt dadurch zeitlich verzögert ein. Allerdings war der stabilisierende Effekt des zugesetzten Tensides zeitlich sehr begrenzt, und er ließ sich nicht erweitern. Diese Ergebnisse wurden in den Versuchsreihen TR28110601 und TR28110602 verifiziert und bestätigt.

7.4.2 Verschiedene untersuchte Polyelektrolytsysteme

Nachdem sich das System PDADMAC/Polyacrylsäure nicht weiter optimieren ließ und eine weitere Stabilisierung der Fasern auch durch Tenside nicht möglich war, wurde nach neuen Polyelektrolytsystemen gesucht, die wasserstabile Fasern ausbilden können. Dabei wurden verschiedene, kommerziell leicht erhältliche Polyelektrolyte in Mischungsversuchen eingesetzt, um festzustellen, ob sich stabile Lösungen herstellen lassen. Neben den beiden bereits erwähnten Polyelektrolyten wurden Polystyrolsulfonsäure, Polyethylenimin und ein quarternisierter Polyharnstoff in den Experimenten eingesetzt. Polyethylenimin und der Polyharnstoff fungierten dabei als zusätzliche Polykationen, während die Polystyrolsulfonsäure als zusätzliches Polyanion fungierte. Bei dem quarternisierten Polyharnstoffderivat handelte es sich um Poly[bis(2-chloroethyl)ether-alt-1,3-bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff]. Im Folgenden wird diese Substanz nur als Polyharnstoff bezeichnet. In Abbildung 21 sind die Strukturformeln der zusätzlichen Polyelektrolyte gezeigt.

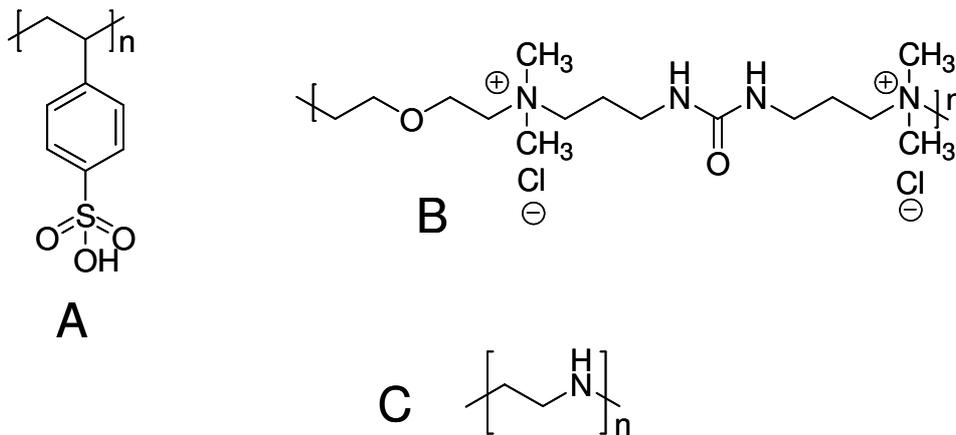


Abbildung 21: Zusätzlich getestete Polyelektrolyte: A Polystyrolsulfonsäure, B Poly[bis(2-chloroethyl)ether-alt-1,3-bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff], C Polyethylenimin

Wie Abbildung 21 zeigt, handelt es sich nur bei dem Polyharnstoffderivat um einen starken Polyelektrolyten, da die positive Ladung im Polymerrückgrat durch die Quarternisierung der Harnstofffunktion permanent gegeben ist. Die beiden anderen Polyelektrolyte sind schwache Polyelektrolyte, da ihre Ladung vom pH-Wert abhängig ist. Polystyrolsulfonsäure muss im basischen deprotoniert werden, um ein Ladungsträger zu werden, das Polyethylenimin muss im basischen protoniert werden. Es wurden nun systematisch jeweils ein Polyanion und ein Polykation im Gewichtsverhältnis 1:1 gemischt und überprüft, ob eine stabile Spinnlösung hergestellt werden kann. Auf das Molekulargewicht wurde dabei zunächst keine Rücksicht

genommen. Im Rahmen dieser Mischungsversuche wurden verschiedene, für den künftigen Verlauf der Arbeit wichtige Beobachtungen gemacht. Die wichtigste davon war die Entdeckung, dass eine Mischung aus Polyethylenimin und Polyacrylsäure sofort nach dem Vermischen einen weißen, zähen und klebrigen Niederschlag erzeugte. Offenbar kam es zu einer Deprotonierung der Polyacrylsäure durch das Polyethylenimin. Dadurch lagen beide Polyelektrolyte in ihrer geladenen Form vor und präzipitierten sofort unter Ausbildung eines Polyelektrolytkomplexes. Der entstandene Niederschlag lies sich in Wasser nicht mehr auflösen. Von den Polyelektrolytmischungen konnten die in der folgenden Tabelle 3 gezeigten stabil erhalten und in Elektrospinnversuchen weiterverwendet werden.

Tabelle 3: Polyelektrolytkombinationen, welche sich direkt zu stabilen Lösungen gemischt werden konnten

Versuchsnummer	Polyanion	Gehalt /gew%	Polykation	Gehalt /gew%
TR26040701	Polyacrylsäure	12,5	Polyharnstoff	12,5
TR26040702	Polyacrylsäure	8,3	Polyharnstoff	8,3
TR26040705	Polystyrolsulfonsäure	12,5	Polyethylenimin	12,5
TR26040706	Polystyrolsulfonsäure	8,3	Polyethylenimin	8,3
TR26040707	Polystyrolsulfonsäure	5	Polyethylenimin	5

Von diesen Lösungen ließen sich nur aus der Lösung aus 12,5 gew% Polyacrylsäure und aus 12,5 gew% Polyharnstoff sowie aus der Lösung bestehend aus 12,5 gew% Polystyrolsulfonsäure und 12,5 gew% Polyethylenimin Fasern verspinnen. Versponnen wurden alle Proben bei einer Feldstärke von 2 kV/cm und einem Vortrieb von 0,5 ml/h. Die Versuche liefen unter den Nummern TR27040701 bis TR27040704. Fasern, die aus der Lösung von 12,5 gew% Polyacrylsäure und 12,5 gew% Polyharnstoff hergestellt wurden, zeigten einen Durchmesser von 1,6 µm mit einer Standardabweichung von 400 nm. Die Fasern neigten dazu, glatt und bandförmig zu sein. Sie zeigten aber ansonsten keinerlei Deformationen, wie etwa Beads. Auch Tropfenbildung während des Spinnvorganges konnte nicht beobachtet werden. Die Fasern, die aus einer Lösung von 12,5 gew% Polystyrolsulfonsäure und 12,5 gew% Polyethylenimin hergestellt wurden, waren mit einem Durchmesser von 700 nm bei einer Standardabweichung von nur 80 nm relativ dünn, sie waren glatt und rund, ohne Beads oder andere Verdickungen. Auch zeigten sie keinerlei

Tropfenbildung oder Instabilitäten des Jets während des Spinnens. In Abbildung 22 sind digitale optische Mikroskopaufnahmen der beiden Faserproben gezeigt.

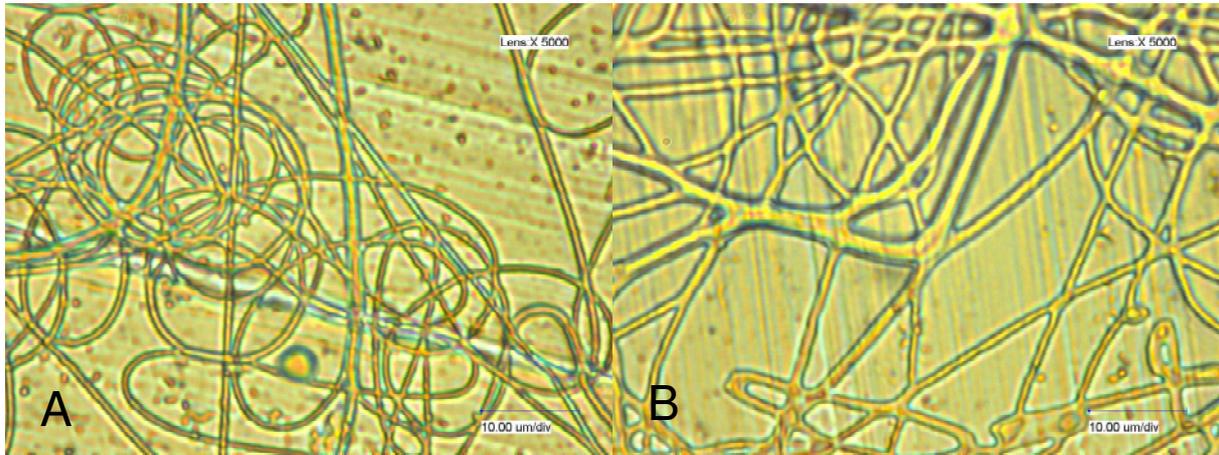


Abbildung 22: A) Fasern aus 12,5 gew% Polystyrolsulfonsäure und 12,5 gew% Polyethylenimin, B) Fasern aus 12,5 gew% Polyharnstoff und 12,5 gew% Polyacrylsäure. Deutlich sind der größere Durchmesser und die bandartige Struktur der Fasern in B im Vergleich zu A zu sehen. Beide Bilder zeigen 5000 fache Vergrößerung

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass sich mit Lösungen, die insgesamt deutlich weniger als 25 gew% Polyelektrolyt enthielten, keine Fasern mehr herstellen ließen, beziehungsweise der Elektrospinnprozess hauptsächlich zu Elektrospraying führte. Diese Beobachtung wurde bei späteren Experimenten berücksichtigt. Es wurden keine Lösungen hergestellt, die eine wesentlich geringere Gesamtpolyelektrolytkonzentration als 20 gew% besaßen. Da die beiden erfolgreich versponnenen Polyelektrolytmischungen zu zumindest ansatzweise akzeptablen Ergebnissen führten, wurden die Fasern einem Wasserbeständigkeitstest unterworfen. Dazu wurden Proben der Fasern über einen Zeitraum von 15 min bis 120 min in ein Bad aus deionisiertem Wasser eingetaucht. Anschließend wurde der Durchmesser der Fasern bestimmt und die Beschaffenheit der Fasern am digitalen Ultramikroskop untersucht. Die Fasern aus Polyharnstoff und Polyacrylsäure zeigten sich in diesen Versuchen als wasserstabil, zumindest über den Testzeitraum von zwei Stunden. Allerdings zeigten die Fasern ein starkes Quellverhalten, der Durchmesser der Fasern erhöhte sich, außerdem begannen sich die Fasern zum Teil aufzulösen, wie Abbildung 23 zeigt.

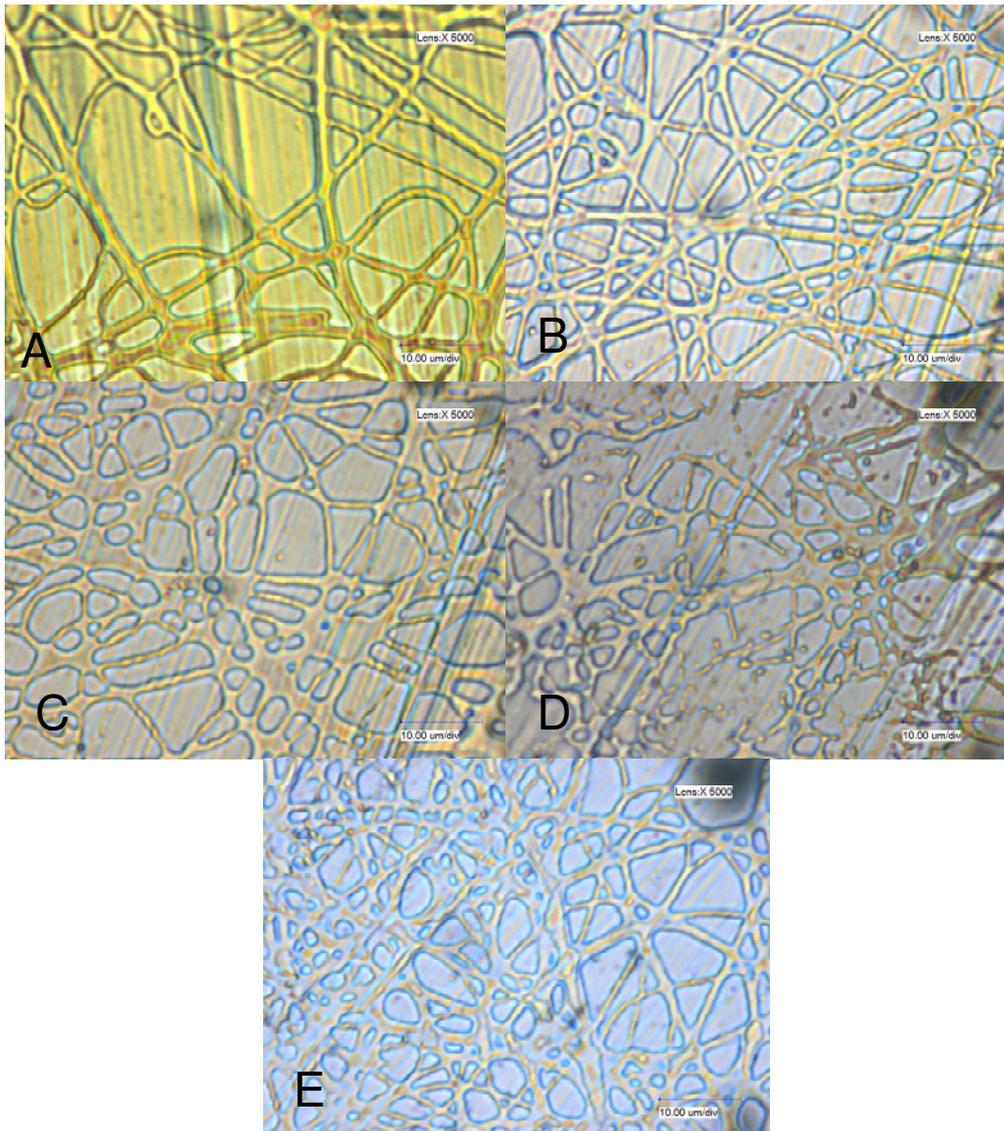


Abbildung 23: Abbau von Fasern aus 12,5 gew% Polyharnstoff und 12,5 gew% Polyacrylsäure während des Wasserbeständigkeitstests, A Fasern vor der Immersion in ein Wasserbad, B) nach 15 Minuten Immersion, C) nach 30 Minuten Immersion, D) nach 60 Minuten Immersion, E) nach 120 Minuten Immersion

Um das Aufquellen der Fasern auch mittels des durchschnittlichen Faserdurchmessers quantifizieren zu können, wurde der Faserdurchmesser gegen die Immersionszeit aufgetragen. In Abbildung 24 ist diese Auftragung gezeigt. Aufgrund der allgemeinen schlechten Qualität der Fasern, insbesondere aufgrund ihres hohen Durchmessers und der großen Inhomogenität der Fasern fällt das Ergebnis dieser Auftragung nicht so eindeutig aus wie es aus den in Abbildung 23 gezeigten Abbaustudien zu erwarten wäre. Es kam zwar zu einer leichten Vergrößerung des Durchmessers, aber die Änderung lag nicht außerhalb der Standardabweichung. Außerdem führte die Auflösung eines Teils der Fasern, insbesondere der dünneren zu einer weiteren Verfälschung des Ergebnisses. Insgesamt zeigte das Polyelektrolytpaar Polyharnstoff / Polyacrylsäure in diesen ersten Experimenten eine ähnlich

schlechte Wasserbeständigkeit wie das Polyelektrolytpaar PDADMAC/ Polyacrylsäure, bei einer geringeren Faserqualität.

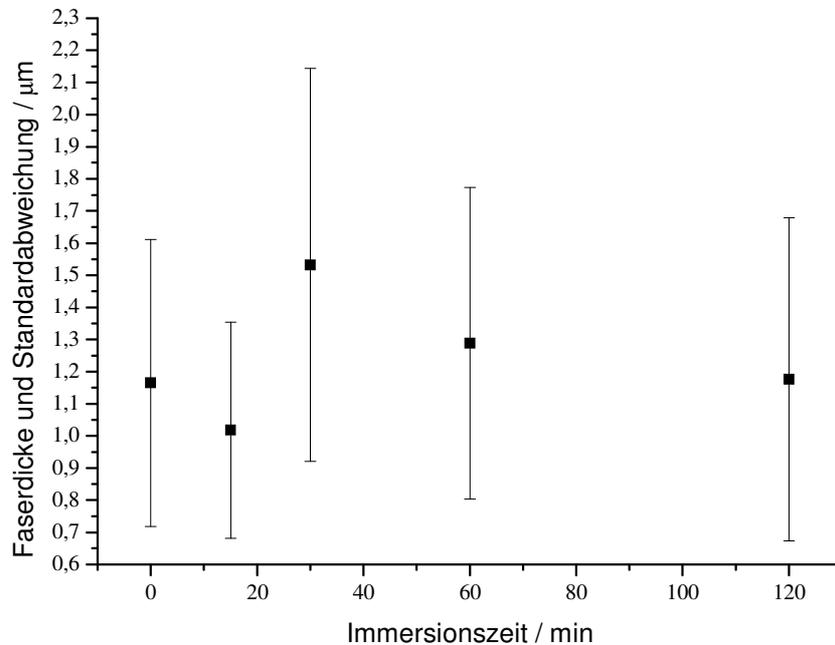


Abbildung 24: Faserdurchmesser von Fasern aus 12,5 gew% Polyharnstoff und Polyacrylsäure in Abhängigkeit der Immersionszeit in deionisiertem Wasser

Nach dem negativen Ergebnis der Fasern auf der Basis von Polyharnstoff und Polyacrylsäure wurden die Fasern auf der Basis von Polystyrolsulfonsäure und Polyethylenimin derselben Prozedur zur Untersuchung der Wasserbeständigkeit unterworfen. Dabei zeigte sich, dass diese Fasern noch instabiler als diejenigen auf der Basis von Polyharnstoff und Polyacrylsäure waren. In Abbildung 25 ist die Abbaustudie gezeigt, deutlich ist das Auseinanderbrechen der Fasern zu einzelnen Tropfen und ihre Auflösung zu erkennen. Aufgrund dieses offensichtlichen Auflösungsverhaltens wurde der Durchmesser der Fasern nicht weiter untersucht, da die Fasern nicht wasserstabil waren und sich so nicht für weitere Untersuchungen eigneten. Da sich die Fasern auf der Basis von Polyharnstoff und Polyacrylsäure zumindest als leidlich wasserstabil erwiesen haben, wurde der Versuch unternommen, die Wasserstabilität dieser Fasern durch die Zugabe eines Tensides, zu erhöhen, wie es ja schon bei den Fasern auf der Basis von PDADMAC und Polyacrylsäure teilweise gelungen war. Außerdem sollte das Tensid die Spinneneigenschaften der Lösung verbessern. Dazu wurde im Rahmen der Versuchsserie TR04050701 bis TR040507010

zunächst eine Lösung von 12,5 gew% Polyharnstoff und 12,5 gew% Polyacrylsäure mit einem gew% Tween 85[®] versponnen. Die dabei erhaltenen Fasern sind etwas stabiler gegen Wasser, sie zeigen jedoch immer noch einen sehr hohen Durchmesser und eine bandartige Struktur.

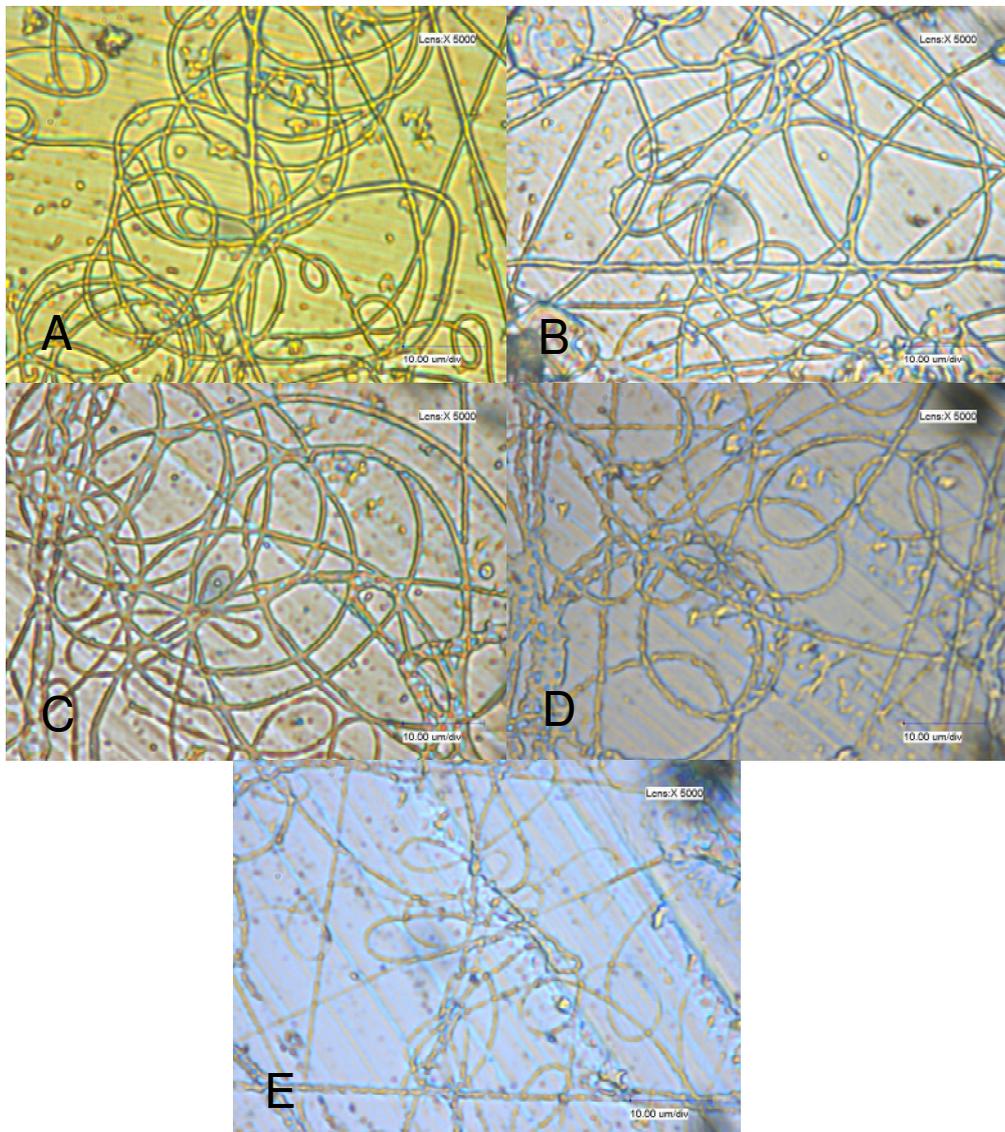


Abbildung 25: Abbau von Fasern aus 12,5 gew% Polystyrolsulfonsäure und 12,5gew% Polyethylenimin während des Wasserbeständigkeitstests, A Fasern vor der Immersion in ein Wasserbad, B) nach 15 Minuten Immersion, C) nach 30 Minuten Immersion, D) nach 60 Minuten Immersion, E) nach 120 Minuten Immersion. Deutlich ist der Zerfall der Fasern mit fortschreitender Immersionsdauer zu sehen. Nach 120 Minuten sind nur noch einzelne Reste der Fasern zusehen.

Aufgrund all dieser nicht besonders viel versprechenden Ergebnisse wurden keine weiteren Untersuchungen mit alternativen Polyelektrolytmischungen mehr durchgeführt, stattdessen wurde ein neuer Weg beschritten, auf dem durch Einstellen des pH-Wertes aus nicht stabilen

Lösungen von Polyethylenimin und Polyacrylsäure stabile Spinnlösungen hergestellt werden sollten.

7.4.3 Polyelektrolyt-Nanofasern auf der Basis von Polyethylenimin und Polyacrylsäure

Das Ausfallen von Polyethylenimin und Polyacrylsäure beim Mischen wurde bereits in Kapitel 7.4.2 erwähnt. Da sich keines der in Kapitel 7.4.2 gefundenen Polyelektrolytpaare zu wasserstabilen Nanofasern guter Qualität verarbeiten ließ, wurde nach einem weiteren alternativen Polyelektrolytpaar gesucht. Hierbei wurde das Hauptaugenmerk auf die Kombination Polyethylenimin/Polyacrylsäure gelegt, da diese ja bereits ein wasserunlösliches Verhalten gezeigt hatte, sich aber nicht im Elektrosppinnprozess verarbeiten ließ. Anstatt die Polyelektrolyte direkt miteinander ohne Kontrolle des pH-Wertes zu vermischen, wurde nun der schwache Polyelektrolytcharakter der beiden Polyionen ausgenutzt. Dazu wurde der pH-Wert einer Polyelektrolytlösung vor dem Zugabe der anderen auf einen Wert eingestellt, der es ermöglicht, die Ladung des ersten Polyelektrolytes zu neutralisieren. Zunächst wurden in den Versuchen TR08080701 bis TR08080703 Polyethylenimin, Polyacrylsäure und konzentrierte Schwefelsäure direkt miteinander vermischt, und zwar so, dass der Feststoffgehalt in der Lösung jeweils 19,5 gew% von jedem Polyelektrolyt betrug. Dabei zeigte sich, dass ein direktes Mischen der beiden Polyelektrolyte zur Bildung eines zähen, klebrigen Niederschlages führte. Dieser Niederschlag konnte erst in einem massiven Überschuss an konzentrierter Schwefelsäure wieder aufgelöst werden. Spinnversuche mit derartig verdünnten Lösungen führten zu keinen verwertbaren Ergebnissen, es wurden keine Fasern gebildet. Daher wurde die Mischungsprozedur modifiziert. Zuerst wurde die Polyacrylsäure durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure vollständig protoniert, danach wurde das Polyethylenimin zugegeben und mit entionisiertem Wasser auf die gewünschte Konzentration der Polyelektrolyte verdünnt. Durch den sehr sauren pH-Wert der Schwefelsäure konnte die negative Ladung der Polyacrylsäure vollständig neutralisiert werden. Umgekehrt wurde die Ionenstärke des Polyethylenimins erhöht, da die Aminofunktionen im stark sauren vollständig protoniert vorliegen. Dadurch konnten nun die beiden Polyelektrolyten miteinander gemischt werden, ohne dass sie sofort präzipitieren. Eine solche Stabilisierung von Polyelektrolytmischungen durch Einstellung des pH-Wertes wurde bereits von *Rashkov et al* berichtet.^[67] Alle Lösungen, bei denen konzentrierte Schwefelsäure zum neutralisieren des Polyethylenimins verwendet wurde, ließen sich nicht zu guten Fasern verspinnen. Die Lösung, aus welcher die ersten Fasern auf der Basis von Polyethylenimin und

Polyacrylsäure hergestellt wurden hatte eine Zusammensetzung von 12,5 gew% Polyacrylsäure und 12 gew% Polyethylenimin und einen Anteil von 19 gew% konzentrierter Schwefelsäure. Der pH-Wert dieser Lösung lag bei 0. Die entsprechenden Versuche tragen die Nummern TR14080702 und TR14080703. Die Fasern besaßen einen durchschnittlichen Durchmesser von 1,5 μm , mit einer Standardabweichung von 300 nm. Ein Wasserbeständigkeitstest zeigte aber, dass die Fasern kaum Wasserbeständig sind. Nach der Immersion der Fasern in deionisiertes Wasser für 24 Stunden waren von den Fasern nur noch wenige Bruchstücke übrig. In Abbildung 26 ist der Vergleich der Fasern vor und nach der Immersion gezeigt. Der Zerfall der Fasern ist deutlich zu sehen.

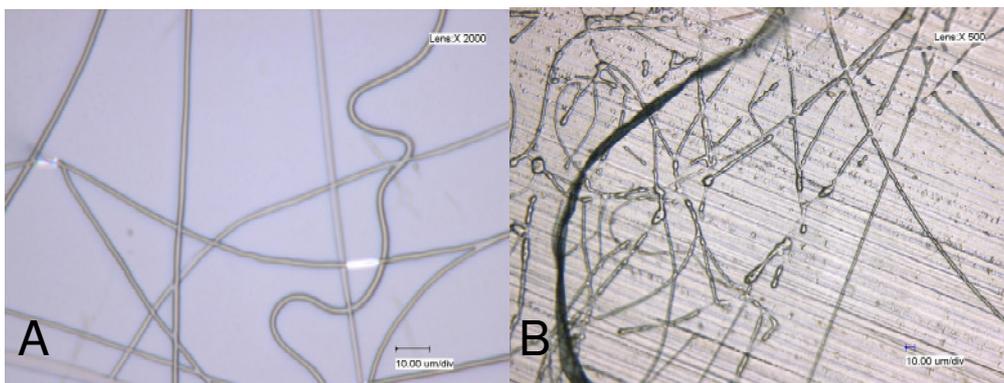


Abbildung 26: Fasern aus 12,5 gew% Polyethylenimin und 12,5 gew% Polyacrylsäure, pH-Wert mit konzentrierter Schwefelsäure auf 0 eingestellt. A) Vor der Immersion in deionisiertes Wasser, B) nach 24 Stunden Immersion in deionisiertes Wasser.

Aufgrund der schlechten Elektrospinneigenschaften der Lösungen, deren pH-Wert mit Schwefelsäure eingestellt wurde, wurde ein neuer Weg zur Präparation der Lösungen gewählt. Anstelle von Schwefelsäure wurde bei den folgenden Lösungen Salzsäure zum Einstellen des pH-Wertes verwendet. Alternativ wurde auch getestet, ob es möglich war, den pH-Wert mit NaOH einzustellen, um so die Ladung des Polyethylenimins zu neutralisieren. Die Verwendung von NaOH machte zwar auch eine stabile Polyelektrolytlösung möglich, aber die Lösungen ließen sich nicht zu Fasern verspinnen. Daher wurden alle weiteren Experimente mit Salzsäure zur Einstellung des pH-Wertes durchgeführt. Im Rahmen dieser Versuche wurde festgestellt, dass die hergestellten Fasern zwar einen geringeren Durchmesser als die Fasern auf der Basis von Lösungen mit Schwefelsäure besaßen, aber nicht wasserbeständig waren. Die ersten Lösungen, die so erfolgreich versponnen wurden, waren die Lösungen TR04120701 bis TR04120703. Die Lösungen wurden mit einer Feldstärke von 4 kV/cm mit einer Lösungszufuhr von 0,5 ml/h versponnen. Die Zusammensetzung und die relevanten physikalischen Eigenschaften der Lösungen sind Tabelle 4 in gezeigt. Der Faserdurchmesser der erhaltenen Fasern war stark von der Zusammensetzung der jeweiligen

Lösung abhängig. Der Durchmesser der Fasern hergestellt aus der Lösung TR04120701 lag bei 800 nm, mit einer Standardabweichung von 200 nm. Der Faserdurchmesser der Fasern hergestellt aus Lösung TR04120702 hingegen lag sogar bei 750 nm, ebenfalls mit einer Standardabweichung von 200 nm. Die Fasern, die aus Lösung TR04120703 hergestellt wurden, erreichten Durchmesser von 1,4 µm, mit einer Standardabweichung von 400 nm.

Tabelle 4: Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften der ersten zu dünnen Nanofasern versponnenen Polyethylenimin/ Polyacrylsäurelösungen

Versuchsnummer	Gehalt an Polyacrylsäure in gew% %	Gehalt an Polyethylenimin in gew%	Viskosität in Pa·s	Elektrische Leitfähigkeit in mS/cm	Oberflächen-spannung in mN/m
TR04120701	12,5	12,5	0,65	2,93	65,81
TR04120702	16	10	0,79	1,47	54,58
TR04120703	10	17	0,73	2,93	44,03

Versuchsnummer	pH-Wert
TR04120701	0
TR04120702	0
TR04120703	0

Wie Tabelle 4 zeigt, unterschieden sich die drei Spinnlösungen in ihren physikalischen Parametern aber nicht so extrem, dass diese Unterschiede den teilweise enormen Unterschied im Faserdurchmesser erklären könnten. Also hatte auch die Zusammensetzung der Spinnlösungen einen Einfluss auf den Durchmesser der Fasern. So positiv diese Ergebnisse auch waren, die Wasserbeständigkeit der Fasern ließ weiterhin sehr zu wünschen übrig. Ein Immersionsversuch mit allen drei Faserproben zeigte eine mehr oder weniger vollständige Auflösung der Fasern nach einer Stunde Immersion in einem Bad aus deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur. Dieses Verhalten stand komplett im Widerspruch zu den Beobachtungen, die bei einem direkten Mischen der beiden Polyelektrolytlösungen gemacht wurden. Um den Einfluss des noch in den Fasern vorhandenen Wassers auszuschließen, wurden alle drei Proben für einen Zeitraum von 12 Stunden bei 80°C in einem Trockenofen behandelt. Ein weiterer Wasserbeständigkeitstest nach der thermischen Behandlung zeigte, dass die Fasern nach einer thermischen Behandlung eine immens gesteigerte Wasserbeständigkeit aufwiesen. Zwischen den Fasern vor und nach der Wasserbehandlung konnte praktische kein Unterschied mehr ausgemacht werden, wie Abbildung 27 eindrucksvoll beweist.

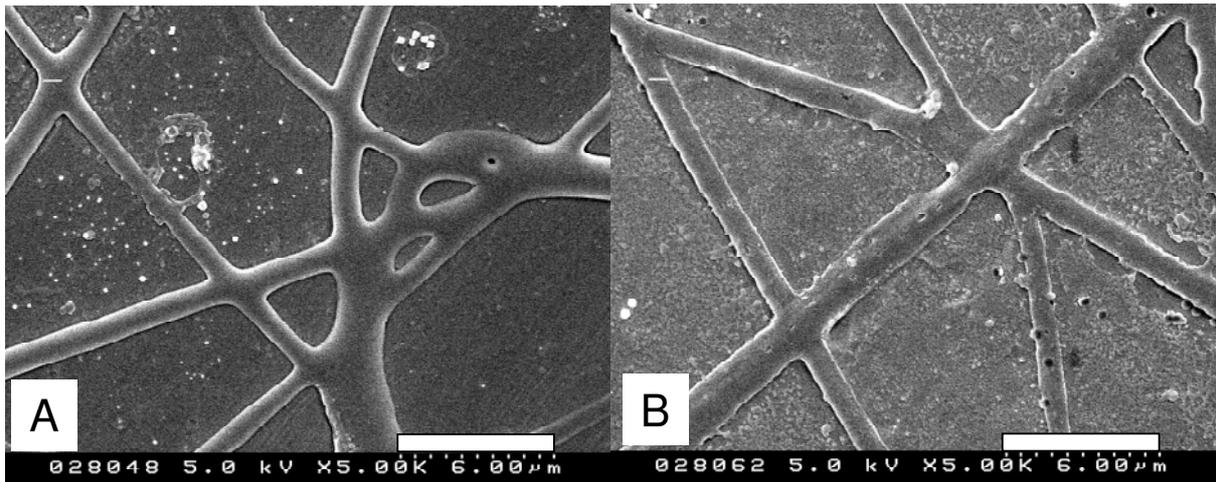


Abbildung 27: Fasern versponnen aus einer Lösung von 12,5 gew% Polyethylenimin und 12,5 gew% Polyacrylsäure, pH-Wert eingestellt auf 0 mit HCl, A) vor der Wasserbehandlung, B) nach der thermischen Behandlung bei 80 °C über einen Zeitraum von 12 Stunden und anschließend einer Stunde Wasserbehandlung

Der durchschnittliche Durchmesser der Fasern aus Abbildung 27 betrug vor der Immersion in das Wasserbad 850 nm mit einer Standardabweichung von 100 nm. Nach der Immersion konnten keinerlei Deformationen oder Auflösungserscheinungen an den Fasern beobachtet werden, der durchschnittliche Faserdurchmesser betrug nun etwa einen Mikrometer, mit einer Standardabweichung von 100 nm. Damit änderte sich der Durchmesser kaum, der geänderte Durchschnittswert war mit der relativ hohen Standardabweichung sowie der inhärenten Inhomogenität einer elektrogesponnenen Faserprobe zu erklären. Allerdings waren die Fasern, die aus einer Lösung von je 12,5 gew% Polyethylenimin und Polyacrylsäure gesponnen wurden, immer noch vergleichsweise breit und bandförmig, für mögliche Anwendungen sind aber Fasern mit einem runden Querschnitt gewünscht. Eine wesentlich bessere Morphologie wiesen Fasern auf, die aus einer Lösung von 16 gew% Polyacrylsäure und 10 gew% Polyethylenimin gesponnen wurden. Diese Fasern waren glatt und rund, ohne jedwede Deformationen, lediglich der durchschnittliche Durchmesser der Faser lag mit 800 nm und einer Standardabweichung von 150 nm noch etwas hoch. In Abbildung 28 sind diese Fasern gezeigt. Deutlich ist der Unterschied zwischen den nicht thermisch behandelten Fasern und den thermisch behandelten Fasern zu sehen

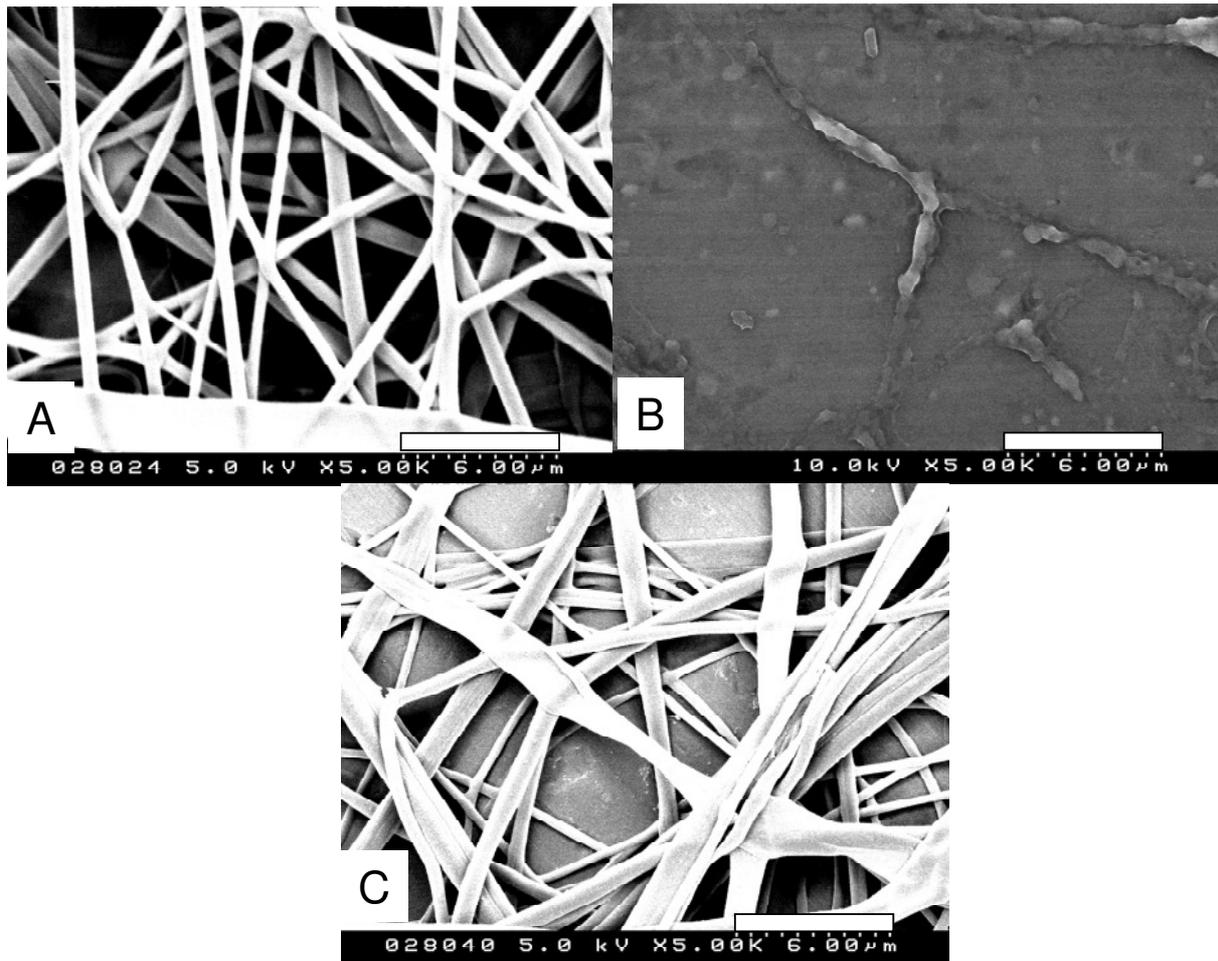


Abbildung 28: Fasern hergestellt aus einer Lösung von 16 gew% Polyacrylsäure und 10 gew% Polyethylenimin, pH-Wert eingestellt auf 0 mit HCl, A) vor der Immersion in Wasserbad, B) nach 1 h Immersion in ein Wasserbad ohne thermische Behandlung, C) nach 12 h bei 80°C und anschließender Immersion in ein Wasserbad für eine Stunde

Die nicht thermisch behandelten Fasern zerfielen nach der Wasserbehandlung vollständig. Anstatt in der Faserform zu verbleiben, liefen die Polyelektrolyte zu einem Film auseinander, der die als Substrat dienende Aluminiumfolie gleichmäßig bedeckte. Die Fasern mit thermischer Behandlung hingegen waren nach einer Stunde Immersion in deionisiertes Wasser unverändert vorhanden. Der durchschnittliche Faserdurchmesser der Fasern betrug nach der Immersion 850 nm mit einer Standardabweichung von 200 nm. Dieser erste große Erfolg mit Polyacrylsäure/Polyethylenimin Fasern legte die Grundlage für eine Reihe weiterer Untersuchungen dieses Polyelektrolytpaares. Um festzustellen, ob es sich bei der Erhöhung der Stabilität tatsächlich um einen der Temperatur geschuldeten Effekt handelte, wurden im Rahmen der Versuchsreihen TR05020901 und TR06020901 Fasern aus einer Lösung von 16 gew% Polyacrylsäure und 10 gew% Polyethylenimin hergestellt und über einen Zeitraum von je sieben Stunden bei verschiedenen Temperaturen im Trockenofen behandelt. Danach wurden die Fasern einem Wasserbeständigkeitstest über einen Zeitraum von einer Stunde

unterzogen. Dabei zeigte sich, dass die Wasserstabilität der Fasern, die auf Polyethylenimin und Polyacrylsäure basierten, tatsächlich stark von der Temperatur abhing, bei der die Fasern behandelt wurden. Der durchschnittliche Faserdurchmesser der untersuchten Fasern vor und nach der Wasserbehandlung in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur ist in Abbildung 29 gezeigt.

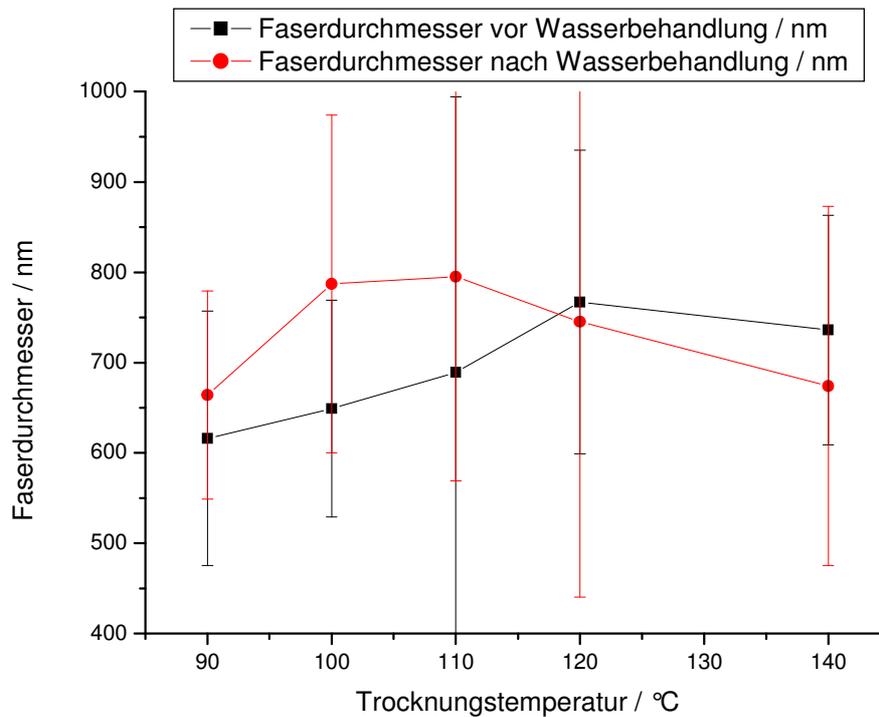


Abbildung 29: Faserdurchmesser von Fasern bestehend aus 16 gew% Polyacrylsäure und 10 gew% Polyethylenimin vor und nach einer einstündigen Wasserbehandlung in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur. Die Faserproben stammen alle aus einer Probe, welche in einzelne Teile zerschnitten wurde

Aus Abbildung 29 ist zu erkennen, dass der durchschnittliche Durchmesser der Fasern vor der Wasserbehandlung bis zu einer Temperatur von 120 °C immer geringfügig niedriger lag als der Durchmesser nach der Wasserbehandlung. Erst ab einer Temperatur von 120 °C liegen die durchschnittlichen Durchmesser dicht beieinander. Diese Änderung im Durchmesser war auch in der Morphologie der Fasern deutlich zu erkennen. In Abbildung 30 ist der Vergleich von Fasern vor und nach der Wasserbehandlung gezeigt, und zwar einmal von Fasern, die bei 90 °C behandelt wurden und von Fasern, die bei 140 °C behandelt wurden. Deutlich ist das Aufquellen der Fasern, die nur bei 90 °C behandelt worden waren, zu sehen

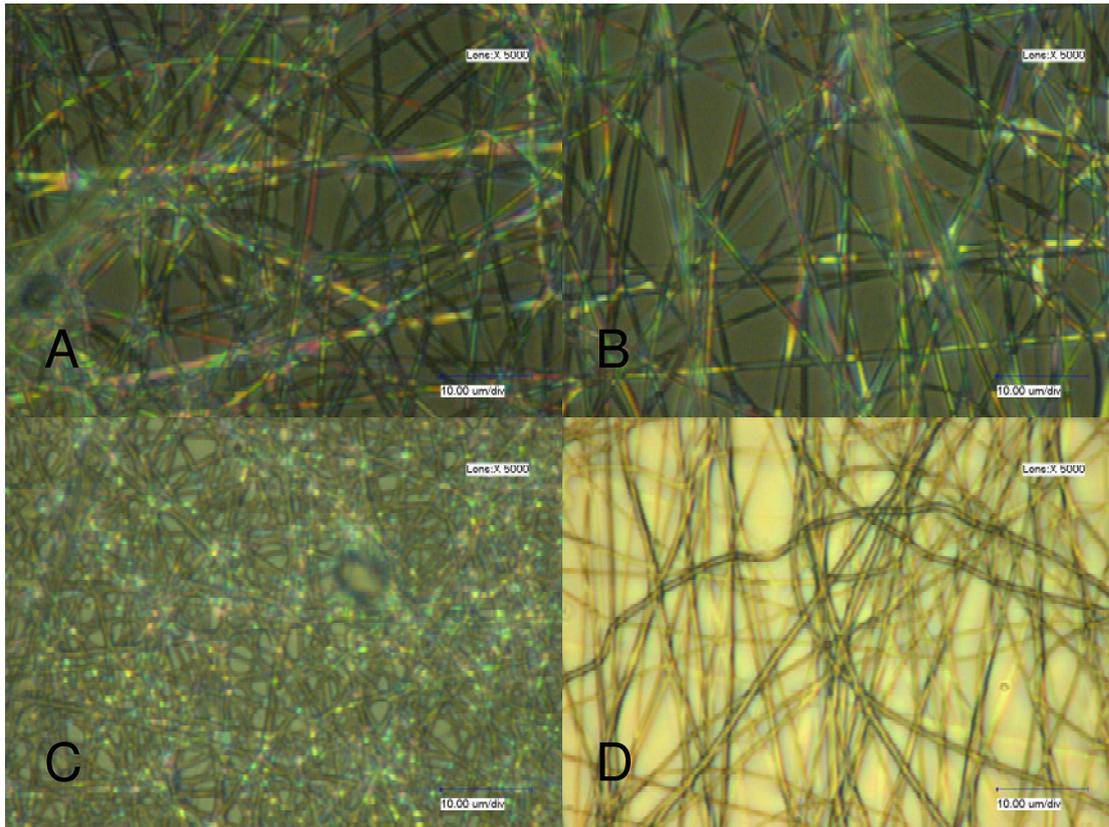


Abbildung 30: Fasern aus 16 gew% Polyacrylsäure und 10 gew% Polyethylenimin, A nach sieben Stunden bei 90°C vor der Wasserbehandlung, B nach sieben Stunden bei 140 °C vor der Wasserbehandlung, C Fasern aus A nach einer Stunde Wasserbehandlung, D Fasern aus B nach einer Stunde Wasserbehandlung

Vor der Wasserbehandlung ist zwischen den unterschiedlich hoch erhitzten Fasern kein Unterschied zu sehen. Nach der Wasserbehandlung allerdings kam es zu einem starken Aufquellen und Ineinanderlaufen der Fasern, die bei niedrigerer Temperatur behandelt wurden. Damit lässt sich zweifelsfrei beweisen, dass die thermische Behandlung für die erhöhte Wasserstabilität der Fasern verantwortlich war. Zu beachten ist, dass die hier gezeigten Experimente mit sehr dicken Fasermatten durchgeführt worden sind. Daher lag die zur Stabilisierung der Fasern nötige Temperatur sehr viel höher als in den ersten Versuchen. Dort wurden nur sehr dünn besponnene Proben auf Aluminiumfolie eingesetzt, welche bei niedrigeren Temperaturen bereits wasserstabil wurden. Dies ließ sich mit der besseren Wärmeaufnahme bei einer geringeren Probenmasse erklären. Natürlich stellte sich dann die Frage, ob es sich nur um einen Effekt aufgrund des Entzuges von Wasser oder der Ausbildung einer thermodynamisch begünstigten Struktur handelt, die sich während des extrem schnellen Elektrospinnprozesses nicht ausbilden konnte, oder ob es zu einer chemischen Reaktion in den Fasern gekommen war. Insbesondere eine Reaktion zwischen den Carbonsäuregruppen der Polyacrylsäure und den Aminogruppen im Polyethylenimin wäre hierbei denkbar. Dabei würden sich Amidbindungen zwischen den Fasern ausbilden, die dem ganzen System

natürlich eine enorme Stabilität verleihen würden. Allerdings wären die Fasern dann nicht mehr aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen stabil, sondern aufgrund von chemischen Bindungen. Gegen diese These spricht, dass sich bei Temperaturen zwischen 100 und 140 °C ohne Gegenwart eines Katalysators keine Amidbindungen ausbilden.^[73] Bei der AH-Salz-Methode zur Herstellung von Polyamiden aus dem Salz eines Diamins gebildet mit einer Dicarbonsäure liegt die Temperatur bedeutend höher, bei etwa 160 bis 180 °C.^[74] Trotzdem wurde dieser Fragestellung nachgegangen, in dem IR-Spektren von zu Fasermatten aus Polyacrylsäure und Polyethylenimin vor und nach der thermischen Behandlung aufgenommen wurden. Wenn sich Amidbindungen, oder andere neue chemische Bindungen in so großer Zahl während des Erwärmens ausbilden würden, um die Löslichkeit der Fasern in Wasser dermaßen zu beeinflussen, sollten diese neuen Bindungen in einem IR-Spektrum sichtbar sein. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wurden IR Spektren einer Probe von Fasern bestehend aus je 11 gew% Polyacrylsäure und 11 gew% Polyethylenimin vor und nach der thermischen Behandlung über 20 Stunden bei 80 °C aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass die IR-Spektren sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden, obwohl die thermisch behandelten Fasern wesentlich wasserstabiler waren als die unbehandelten.

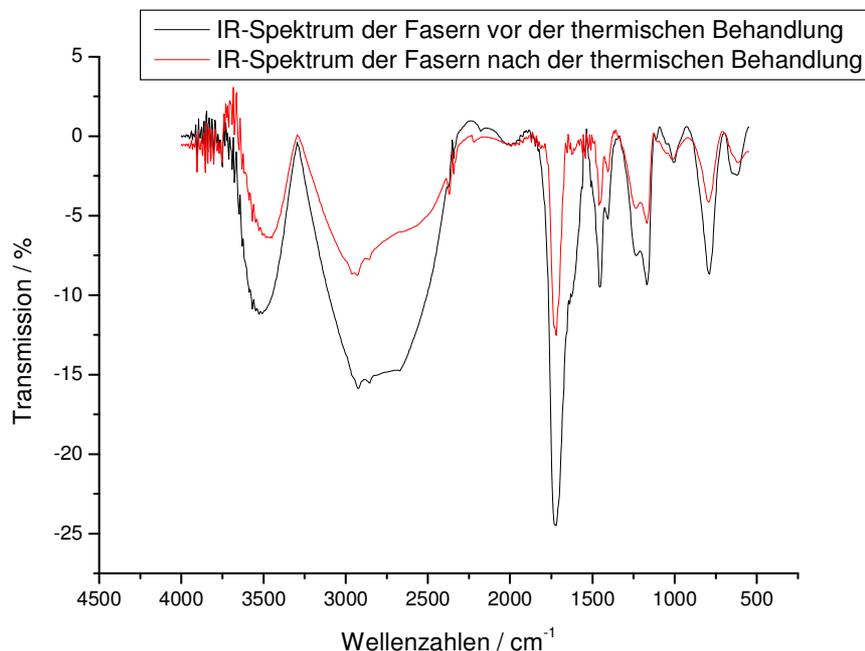


Abbildung 31: Vergleich der IR Spektren von Fasern bestehend aus 11 gew% Polyethylenimin und 11 gew% Polyacrylsäure, vor und nach der thermischen Behandlung

Abbildung 31 zeigt den Vergleich der beiden Spektren vor und nach der thermischen Behandlung. Wie erwartet sind OH-Schwingungen, sowie die typischen C_{sp3}-H Schwingungen zu sehen, außerdem noch die charakteristisch C=O-Schwingung aus der

Carbonylgruppe der Polyacrylsäure. Die Intensität des Spektrums, welches nach der thermischen Behandlung aufgenommen wurde, ist etwas weniger intensiv als die des Spektrums, welches vor der Behandlung aufgenommen wurde. Dieser Unterschied ist dadurch zu erklären, dass nicht immer an derselben Stelle der Fasermatte gemessen werden kann, durch die unterschiedliche Materialdicke kommt es zu unterschiedlich starken Signalen im Spektrum. Außer dem Intensitätsunterschied kann aber keine Abweichung zwischen den Spektren beobachtet werden. Die Anzahl der Schwingungsbanden und sogar ihre Form bleiben gleich. Insbesondere tritt keine weitere Carbonylbande auf, die auf die Bildung einer Amidbindung hindeuten würde. Eine Amidbindung ist aber aufgrund der chemischen Struktur der beiden eingesetzten Polyelektrolyte die einzige chemische Bindung, die die beiden Polyelektrolyte ohne größere Probleme miteinander ausbilden könnten, um sich zu stabilisieren. Daher ist mit diesen Experimenten bewiesen, dass die Stabilisierung der Fasern durch die thermische Behandlung ihre Ursache in einem rein physikalischen Effekt haben muss. Als Ursache der Stabilisierung kommen entweder eine thermisch induzierte Nachkristallisation der Fasern oder die Ausbildung eines Polyelektrolytkomplexes zwischen den Polyelektrolyten in Frage..

Aufgrund dieser Erkenntnisse stellte sich nun die Frage, wie lange die Fasern auf der Basis von Polyacrylsäure und Polyethylenimin thermisch behandelt werden können, bevor sie Schaden nehmen. Diese Frage wurde mit einer Reihe von Experimenten unter den Nummern TR01120801, TR02120801 und TR02120803 näher untersucht. Im Rahmen dieser Versuche wurden Fasern aus einer Lösung von 16 gew% Polyacrylsäure und 10 gew% Polyethylenimin hergestellt und über einen Zeitraum von 1 bis 24 Stunden bei 80°C thermisch behandelt. Die Temperatur lag etwas niedriger als 120°C, weil hier wieder sehr dünne Proben eingesetzt wurden, und weil die ersten erfolgreichen Experimente ebenfalls bei 80 °C durchgeführt wurden.

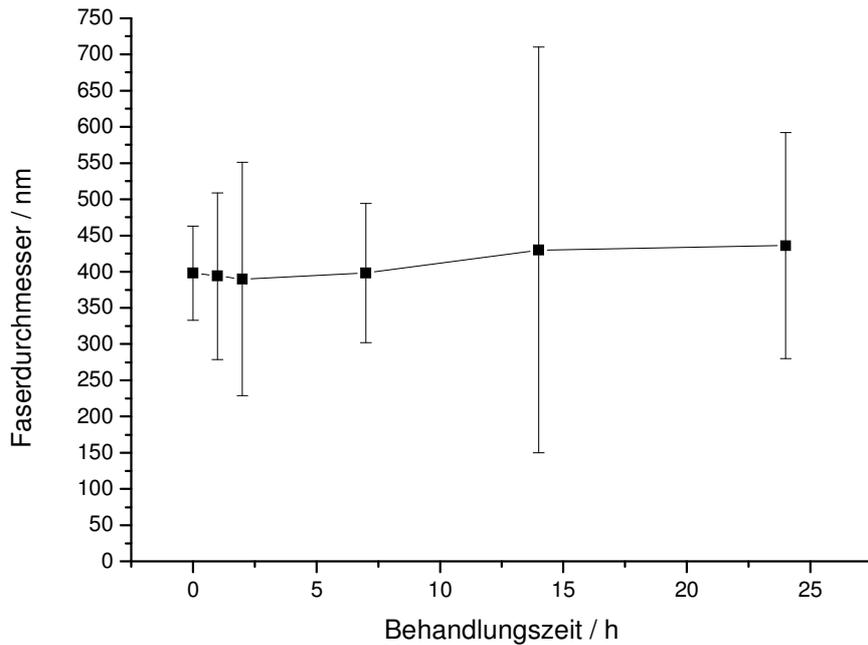


Abbildung 32: Faserdurchmesser von Fasern hergestellt aus 10 gew% Polyacrylsäure und 16 gew% Polyethylenimin, in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer bei 80 °C

Abbildung 32 zeigt, dass sich der Faserdurchmesser mit der Dauer der thermischen Behandlung nicht wesentlich änderte. Erst eine genauere Betrachtung der Fasern unter dem Elektronenmikroskop zeigte den Einfluss der thermischen Behandlung auf die Faserstruktur.

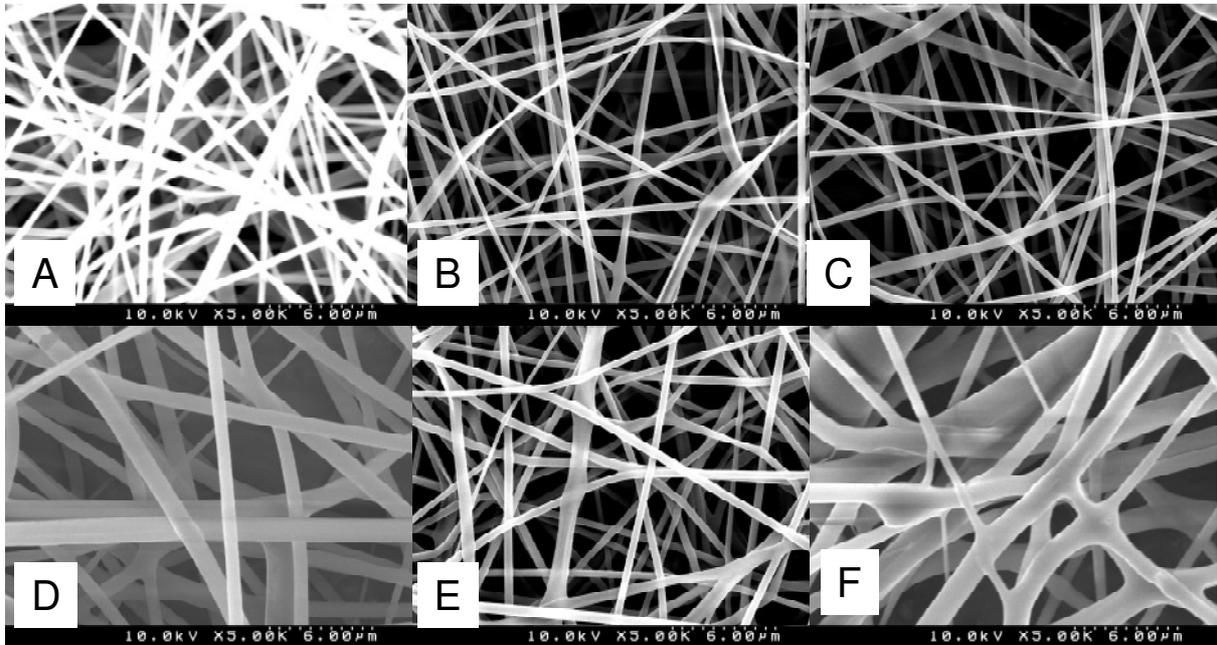


Abbildung 33: Fasern aus 10 gew% Polyethylenimin und 16 gew% Polyacrylsäure; A unbehandelt, B nach einer Stunde bei 80 °C, C) nach zwei Stunden bei 80 °C, D nach sieben Stunden bei 80 °C. E nach 14 Stunden bei 80 °C, F nach 24 Stunden bei 80 °C Alle Aufnahmen bei 5000facher Vergrößerung

Wie Abbildung 33 zeigt, veränderten sich die Fasern in den ersten sieben Stunden der thermischen Behandlung überhaupt nicht. Erst nach 14 Stunden begannen die Fasern, an den Kreuzungspunkten miteinander zu verschmelzen. Nach 24 Stunden schließlich liefen die Fasern ineinander und veränderten ihre Gestalt von rund und glatt nach bandförmig und abgeflacht. Damit war gezeigt, dass es eine maximale Zeitdauer gibt, jenseits der die Morphologie der Fasern bei erhöhten Temperaturen verloren geht. Dass die Fasern beim Erwärmen ihre Form wieder verlieren konnten, ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Stabilität der Fasern nicht durch eine chemische Vernetzung verursacht wurde. Chemisch quervernetzte Fasern wären in ihrer Struktur wesentlich rigider und würden sich eher zersetzen, als ihre Form zu verlieren. Um den eigentlichen Mechanismus der Stabilisierung zu ergründen war es notwendig, thermodynamische Untersuchungen an den Fasern durchzuführen. Zunächst wurden TGA-Messungen an Fasern aus Versuch TR08010903 gemacht. Diese Untersuchungen zeigen zwei Abbaustufen: Zum ersten einen schwachen Abbau bei 254°C, und zum anderen die Hauptabbaustufe bei 320 °C. In Abbildung 34 ist das detaillierte Thermogramm gezeigt.

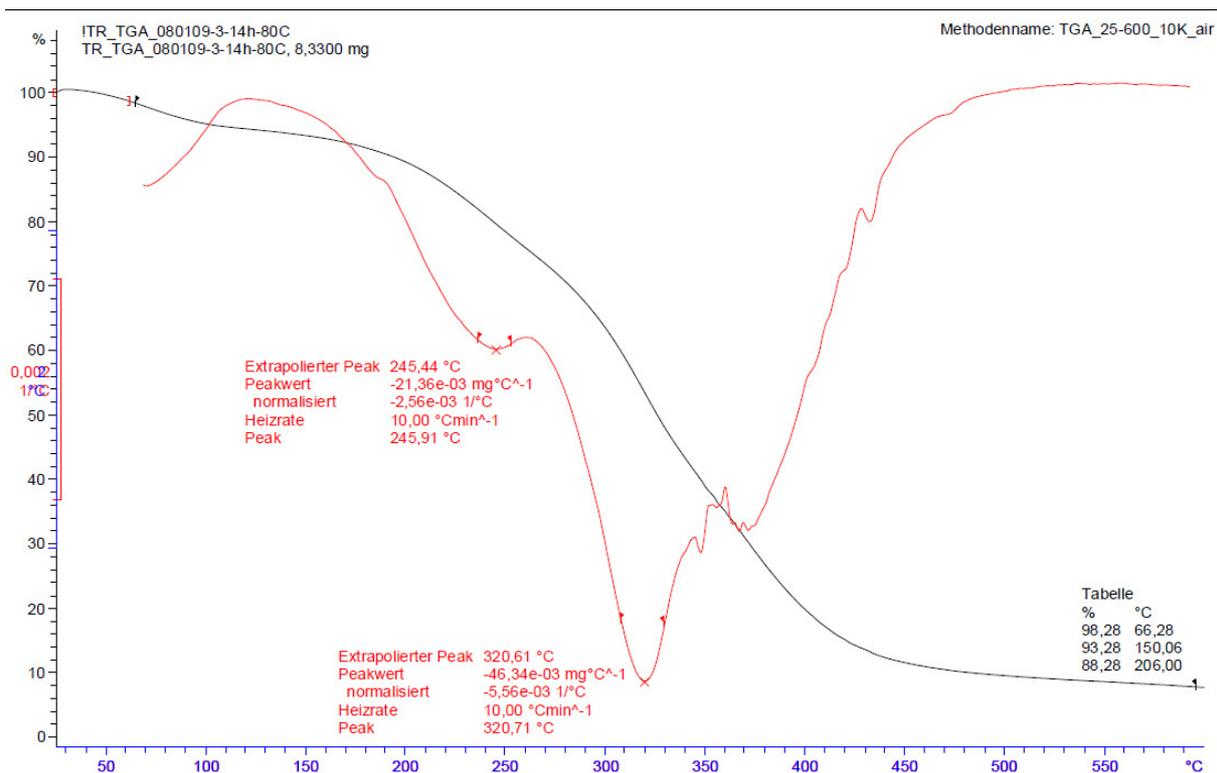


Abbildung 34: Thermogramm der thermogravimetrischen Analyse der Probe TR08010903 nach der thermischen Behandlung. Heizrate: 10 K/min, Temperaturbereich von 50 °C bis 600 °C. Blau: Gemessene Kurve, Rot: Erste Ableitung der aufgenommenen Kurve

An weiteren Informationen kann dem Thermogramm entnommen werden, dass sich das Material bei etwa 200 °C bereits zu 10 % abgebaut hatte. Diese Information war von

Bedeutung für die nachfolgende DSC-Messung. Die wichtigste Information aus diesem Thermogramm war jedoch der geringe, aber deutlich sichtbare Massenverlust bei etwa 100 °C. Dies weist auf das entweichen von Wasser hin, und dass nach einer thermischen Behandlung von 14 h bei 80 °C. Dieses Ergebnis würde später noch von Bedeutung sein. Mit einer DSC-Messung lassen sich Informationen über das Vorhandensein von Glaspunkten, von Phasenübergängen und über den Kristallinitätsgrad eines Polymers gewinnen. Eine DSC-Untersuchung der Polyelektrolytfasern sollte demnach zeigen, ob neben der elektrostatischen Anziehungskraft noch andere Effekte für die Stabilität der Fasern gefunden werden können. Insbesondere stellte sich die Frage, ob es durch die thermische Behandlung der Fasern zur Ausbildung einer neuen, stabilen Phase oder einer Erhöhung des Kristallinitätsgrades innerhalb der Fasern gekommen war. Insbesondere für Polyvinylalkohol ist bekannt, dass dieser bei einer thermischen Behandlung seinen Kristallinitätsgrad erhöht und so weniger wasserlöslich wird.^[75] Eine erste DSC-Untersuchung an thermisch unbehandelten Fasern, die aus einer Lösung von 16 gew% PAA und 10 gew% PEI hergestellt worden waren, war jedoch wenig aufschlussreich. Da sich die Fasern oberhalb von 200 °C zersetzen, wurde der Messbereich von 50 bis 200 °C gelegt. Die Glasstemperatur von Polyacrylsäure beträgt 379 °C, das bedeutet, dieser Übergang kann in einer solchen Messung nicht beobachtet werden.^[76] Die Glasstemperatur von PEI ist in der Literatur nicht beschrieben, daher kann auf sie kein Bezug genommen werden. Die aufgenommene Messkurve der unbehandelten Fasern ist in Abbildung 35 gezeigt.

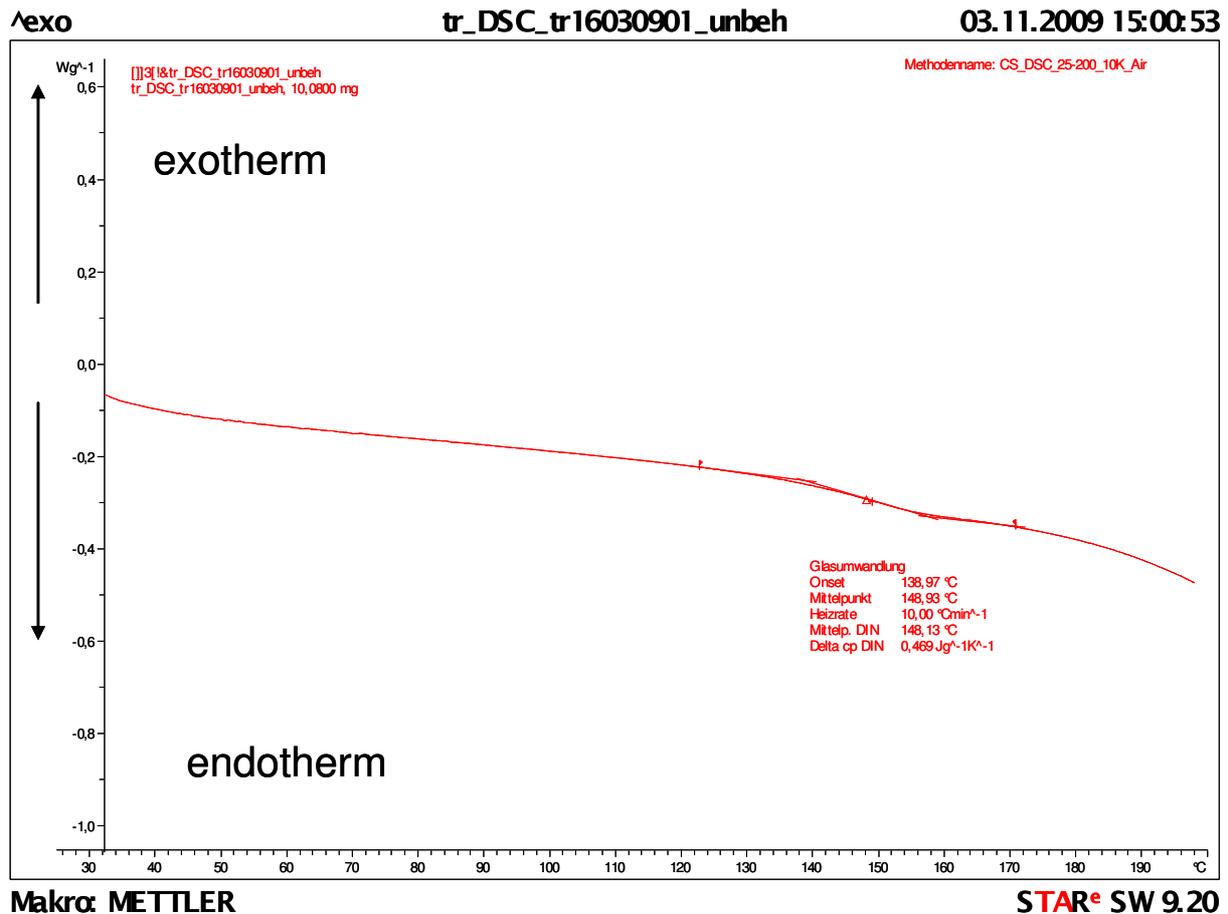


Abbildung 35: DSC-Messung an Fasern aus Versuch TR16030901, vor der thermischen Behandlung

Gezeigt ist die zweite Aufheizkurve, die aufgenommen wurde, die erste Kurve, mit der die thermische Vorgeschichte gelöscht wird, ist nicht abgebildet. Die Messkurve zeigt eine sehr kleine Stufe, bei etwa 140°C die aber für einen Glasübergang nicht ausgeprägt genug ist. Somit lassen sich in diesem durch die Zersetzungstemperatur von 200 °C festgelegten Messbereich keine kalorimetrischen Hinweise für die Stabilisierung der Fasern finden. Zum Vergleich ist in Abbildung 36 die DSC-Messung für die thermisch behandelten Fasern aus Versuch TR16030901 gezeigt. Diese wurden über 7 Stunden bei einer Temperatur von 140°C behandelt. In dieser Kurve sind sowohl die erste als auch die zweite Aufheizkurve gezeigt. In der zweiten Aufheizkurve kann hier keine Stufe ausgemacht werden, es ist kein Hinweis darauf zu finden, dass es zu einer thermisch induzierten Strukturänderung innerhalb der Fasern kommt.

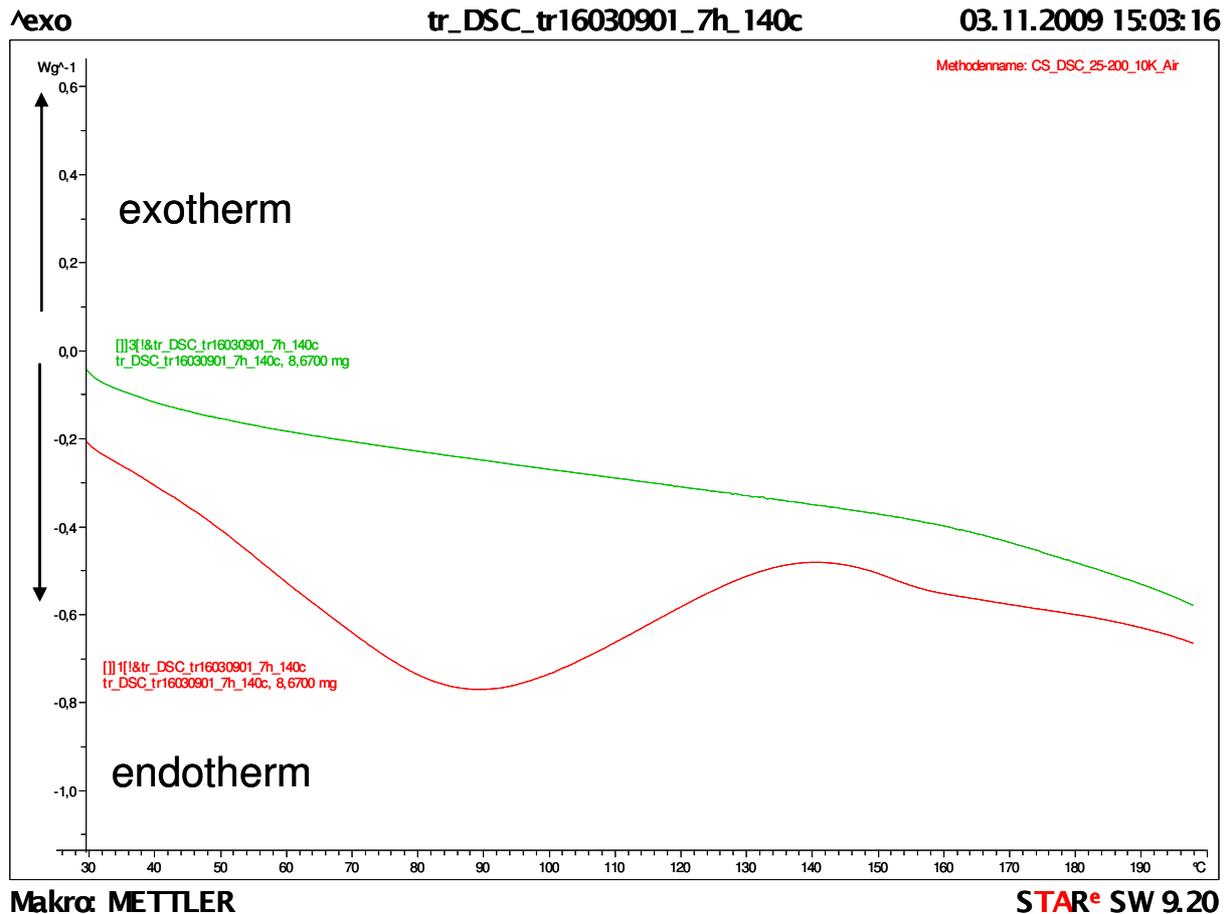


Abbildung 36: DSC-Messung an Fasern aus Versuch TR16030901, nach der thermischen Behandlung

Da die Fasern offenbar während der ersten Messkurve aufschmolzen, wurde zum Vergleich zusätzlich ein Film mit einer identischen Zusammensetzung an Polyelektrolyten hergestellt, da sich der Aufwand des Verspinnens offenbar nicht lohnt, wenn die Fasern ohnehin zusammenschmelzen. Dieser Film wurde über 14 Stunden bei 80 °C im Ofen getrocknet. Anschließend wurde an dem Film eine DSC-Messung unter denselben Bedingungen aufgenommen wie bei den Fasern. Die aufgenommene Messkurve ist in Abbildung 37 gezeigt. Abgebildet ist hier nur die zweite Aufheizkurve.

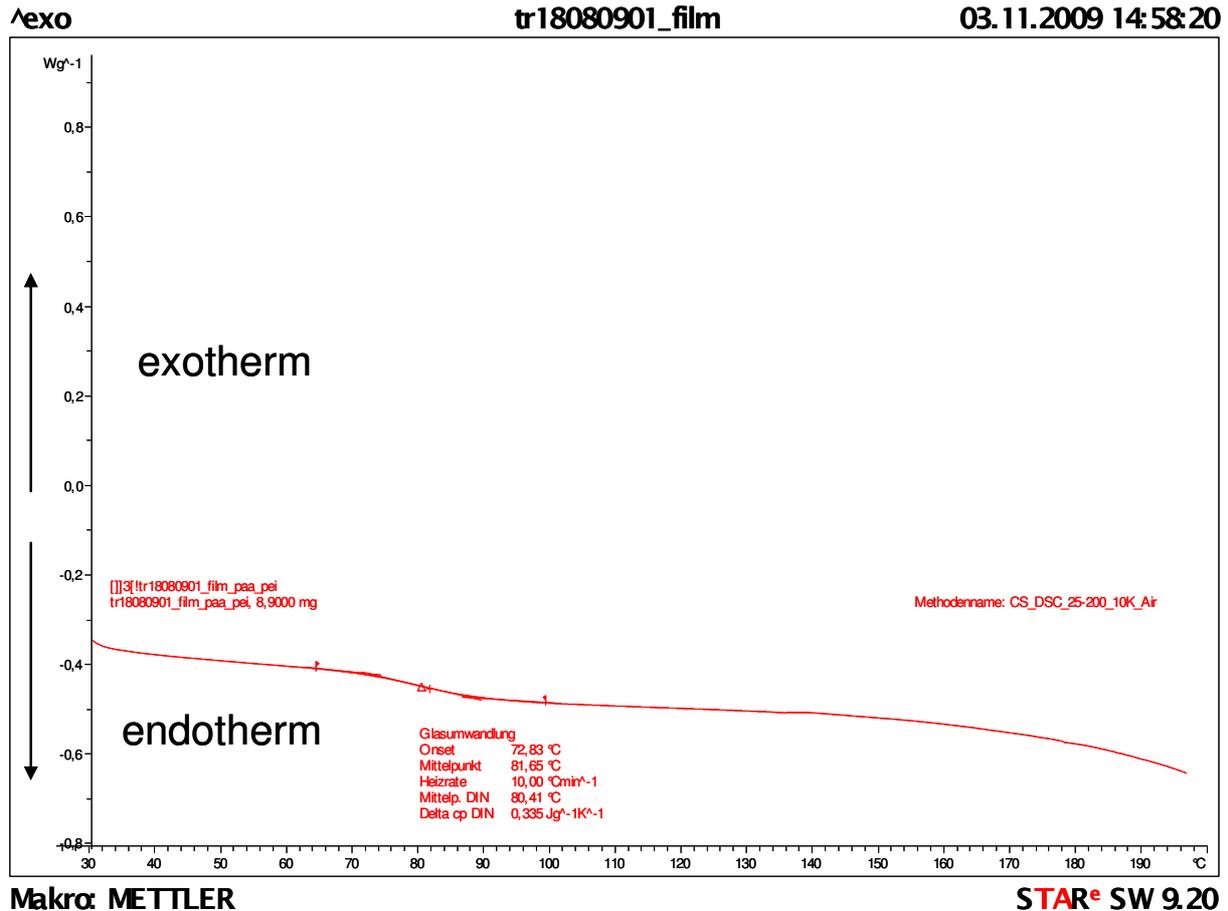


Abbildung 37: DSC-Kurve eines Films bestehend aus 16 gew% PAA und 10 gew% PEI, gezeigt ist die zweite Aufheizkurve

Es kann zwar eine sehr kleine Umwandlungsstufe bei ca. 75 °C beobachtet werden, diese scheint jedoch ein Artefakt zu sein, da sie nicht mit der Stufe aus Abbildung 35 übereinstimmt. Von daher müssen unter Berücksichtigung der sehr geringen Intensitäten wohl beide Umwandlungsstufen als Artefakte abgetan werden. Andere Umwandlungen können in den Messkurven in Abbildung 37 nicht beobachtet werden. Damit lässt sich in dem Temperaturbereich, in dem sich die Fasern nicht zersetzen, in der DSC-Messung kein Hinweis auf eine thermisch induzierte Nachkristallisation oder ähnliches finden. Um ganz sicher gehen zu können, dass es zu keiner Nachkristallisation gekommen ist, wurden Röntgenmessungen an Fasern bestehend aus 17 gew% PAA und 10 gew% PEI vor und nach einer thermischen Behandlung über 14h bei 80°C gemacht. In Abbildung 38 sind die übereinander gelegten Diffraktogramme der beiden Fasermatten gezeigt. Beide Diffraktogramme zeigen nur das für nichtkristalline Polymere übliche amorphe Halo. Auch nach der thermischen Behandlung sind keine scharfen Reflexe sichtbar, die auf eine thermisch induzierte Nachkristallisation in den Fasern hindeuten.

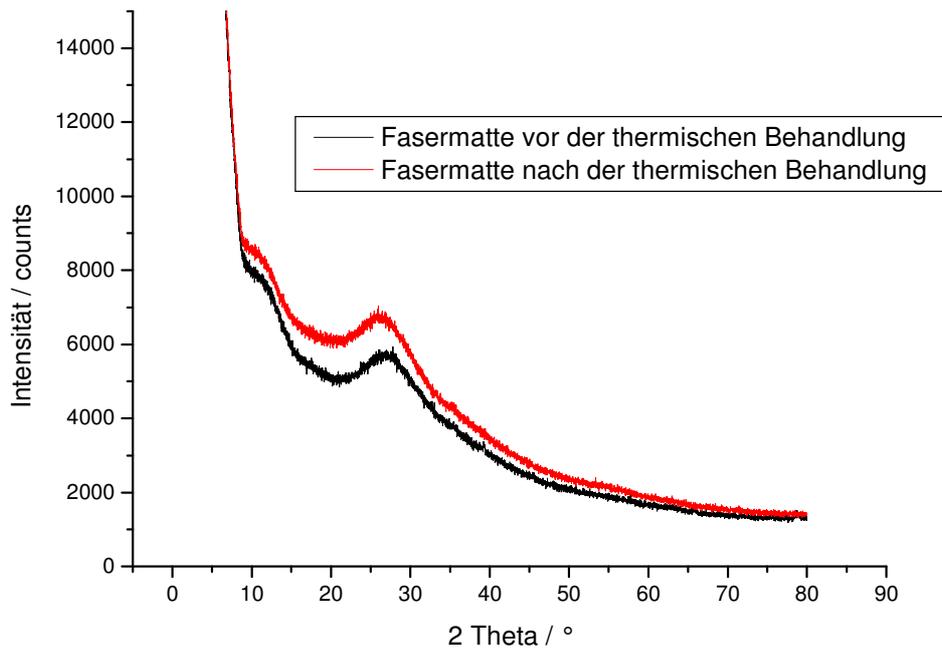


Abbildung 38: Diffraktogramme von Fasern bestehend aus 17 gew% PAA und 10 gew% PEI, aufgenommen vor und nach der thermischen Behandlung der Fasermatten, im Vergleich

Somit scheiden derartige Phänomene als Ursache für die Stabilisierung der Fasern endgültig aus. Da sich die Polyelektrolytfasern im Prinzip wie nichtstöchiometrische Polyelektrolytkomplexe verhielten, die ein vielfaches ihres Eigengewichtes an Wasser aufnehmen können, muss davon ausgegangen werden, dass die Stabilisierung der Fasern während der thermischen Behandlung im wesentlichen darauf basierte, das überschüssige Wasser aus den Fasern entfernt wird und die Polyelektrolyteinheiten so besser miteinander wechselwirken konnten. Insbesondere das Vorhandensein von Wasser in den Fasern nach der thermischen Behandlung deutete auf die Richtigkeit dieser Überlegung hin. Somit konnte ein Mechanismus für die Stabilisierung postuliert werden, der eventuell sogar auf andere Polyelektrolytkombinationen, die bei direkter Mischung keine wasserstabilen Fasern ergeben haben, übertragen werden könnte.

7.5 Schlussfolgerung

Aus den in den Kapiteln 7.4.1 bis 7.4.3 vorgestellten Ergebnissen lassen sich verschiedenen Schlussfolgerungen ziehen. Als erstes kann mit den in Kapitel 7.4.1 vorgestellten Ergebnissen die grundlegende Hypothese bestätigt werden, dass Fasern, welche aus zwei entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten hergestellt wurden, tatsächlich wasserbeständig sind. Allerdings

bleibt festzustellen, dass die Wasserstabilität der Fasern nicht so hoch ist, wie es für Polyelektrolytkomplexe, welche nach dem layer-by-layer Prozess hergestellt worden sind im Allgemeinen der Fall ist. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die ausführungstechnischen Unterschiede zwischen dem layer-by-layer Prozess und dem Elektrosponnen so groß sind, dass sich das diskutierte Konzept für die Faserherstellung nicht direkt von einem auf den anderen Prozess übertragen lässt. Bemerkenswert ist die temporale Stabilisierung von Fasern bestehend aus PDADAMAC und PAA durch die Zugabe eines nichtionischen Tensides. Dies zeigt, dass Polyelektrolytfasern noch durch andere Effekte stabilisiert werden als nur durch die elektrostatische Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten. Die Tatsache, dass ausschließlich dialysiertes PDADMAC zu wasserstabilen Fasern führt, deutet bereits darauf hin, dass die Wasserstabilität dieser Fasern aus den Polyelektrolytkomplexen herrührt, da diese empfindlich auf überschüssige Ladungsträger reagieren.

Aus den in Kapitel 7.4.2 vorgestellten Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass sich nicht jedes Polyelektrolytpaar, welches sich zu einer stabilen Lösung mischen lässt, auch tatsächlich wasserstabile Fasern im Elektrosponnenprozess liefert. Lediglich aus einer mischbaren Lösung konnten Fasern hergestellt werden, die zumindest einigermaßen Wasserstabil sind. Allerdings beweisen auch diese Fasern, bestehend aus einem Polyharnstoffderivat und Polyacrylsäure, dass es möglich ist, Nanofasern durch elektrostatische Anziehungskräfte zu stabilisieren.

Die wichtigsten Schlussfolgerungen im Bezug auf Polyelektrolyte lassen sich aus Kapitel 7.4.3 ableiten. Aus Polyelektrolytgemischen, welche ohne eine Kontrolle des pH-Wertes sofort Polyelektrolytkomplexe bilden und präzipitieren würden, können stabile Lösungen hergestellt werden, welche sich auch verspinnen lassen. Die erhaltenen Fasern sind zunächst nicht wasserbeständig. Nach einer thermischen Behandlung jedoch zeigen diese Fasern eine Wasserbeständigkeit, die wesentlich höher ist, als bei allen vorher erhaltenen Fasern. Eine nähere Untersuchung des Stabilisierungsmechanismus führt zu dem Ergebnis, dass es nicht zur Ausbildung einer Amidbindung zwischen dem Polyethylenimin und der Polyacrylsäure kommt. Eine thermisch induzierte Nachkristallisation kann ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Daher kann aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, dass es sich bei durch Elektrosponnen hergestellte Nanofasern aus entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten immer um nichtstöchiometrische Polyelektrolytkomplexe handelt. Das erklärt die hohe Wasseraufnahme bei der Herstellung, die zunächst schlechte Wasserstabilität und die erhöhte Wasserstabilität nach der thermischen Behandlung. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse

und Schlussfolgerungen bleibt festzustellen, dass das ursprüngliche Konzept, nach dem aus jedem Polyelektrolytpaar wasserbeständige Fasern erhalten werden können, in dieser einfachen Form nicht haltbar ist. Die meisten Polyelektrolyte lassen sich nicht direkt miteinander mischen, ohne dabei zu präzipitieren und die erhaltenen Fasern weisen ohne eine weitere Behandlung keineswegs die erwartete Wasserstabilität auf. Die Erklärung für dieses unerwartete Verhalten ist wohl im großen technischen Unterschied zwischen dem Elektrospleinprozess und dem konventionellen layer-by-layer Prozess. Im layer-by-layer Prozess werden durch die Art und Weise der Herstellung immer stöchiometrische Polyelektrolytkomplexe erhalten, die neben der elektrostatischen Anziehungskraft vor allem durch den Entropiegewinn aufgrund der Freisetzung von niedermolekularen Gegenionen stabilisiert. Im Elektrospleinprozess werden ausschließlich nichtstöchiometrische Polyelektrolytkomplexe erhalten, da die Polyelektrolyte keine Zeit haben sich stöchiometrisch anzuordnen. Selbst bei einer stöchiometrischen Einwaage der Polyelektrolyte muss davon ausgegangen werden, dass die Fasern aufgrund der Dynamik des Elektrospleinprozesses immer aus nichtstöchiometrischen Polyelektrolytkomplexen bestehen. Allein dadurch ist ihre Wasserstabilität schon begrenzt. Zusätzlich kommt es im Elektrospleinprozess nicht zu einer Stabilisation der Polyelektrolyte durch einen Entropiegewinn, da die niedermolekularen Gegenionen mangels eines Lösungsmittels nicht in Lösung gehen können, sondern in die Fasern eingebettet werden und so zusätzlich die Fasern destabilisieren. Aus diesem Grund ist die Herstellung von Polyelektrolytkomplexfasern ein wesentlich komplizierterer Prozess als zunächst angenommen wurde.

8 Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

8.1 Hypothese

Eine weitere Möglichkeit, wasserbeständige Fasern aus wässrigem Medium herzustellen, wurde von *Stoijkovic et al.* erstmalig vorgestellt und hat sich inzwischen als sehr vielseitig erwiesen: Das Verspleinen einer wässrigen Dispersion von Latexpartikeln zusammen mit einem wasserlöslichen Matrixpolymer.^[19] Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Hypothesen bezüglich der Herstellung von wasserbeständigen Latexfasern auf der Basis von Latexdispersionen erprobt. Die erste Hypothese, die geprüft wurde, betrifft den Gehalt des Matrixpolymeres. Die Spinneneigenschaften einer Mischung aus Matrixpolymer und Latexdispersion hängen im Wesentlichen vom Gehalt und von der Art des Matrixpolymeres

ab. Aus diesem Grund wurde die Hypothese aufgestellt, dass ein Austausch des Matrixpolymeres einen geringeren Anteil an Matrixpolymer in den Fasern ermöglichen würde. Dies ist insbesondere für solche Anwendungen von Interesse, bei denen das Matrixpolymer nicht mehr aus den Fasern entfernt werden kann. Eventuell können durch einen Austausch des bisher hauptsächlich verwendeten Matrixpolymeres Polyvinylalkohol durch andere wasserlösliche Polymere auch bessere Fasereigenschaften erhalten werden. Die zweite in dieser Arbeit untersuchte Hypothese befasst sich mit einer zusätzlichen Stabilisierung der Fasern durch eine nachträgliche chemische Vernetzung. Die Überlegung ist, dass Latexpartikel, die an ihrer Oberfläche mit einer reaktiven Funktionalität ausgestattet sind, sich nach dem Verspinnen zu Fasern und der Entfernung des Matrixpolymeres photochemisch vernetzen lassen. Derartiges Nachvernetzen von Nanofasern ist durchaus bekannt, deshalb sollte es möglich sein, dieses Konzept auch auf Fasern bestehend aus Latexpartikeln zu übertragen.

Die letzte Hypothese, die im Rahmen dieser Arbeit im Zusammenhang mit latexbasierten Nanofasern überprüft werden sollte, betrifft die Funktionalisierbarkeit der Fasern. Da sich alle Latexbasierten Nanofasern aus Partikeln aufbauen, wird davon ausgegangen, dass es möglich sein sollte, die Fasern durch die Zugabe von Fremdpartikeln, die ebenfalls wasserdispergierbar sind, zu funktionalisieren. Die Überlegung hinter dieser Hypothese ist, dass sich die Fremdpartikel ebenso wie die Latexpartikel, die ja einen Großteil der Masse der Fasern ausmachen, in die Fasern integrieren würden. Da die neuen Funktionalitäten an diese Fremdpartikel gebunden sein sollen, sollten sich die Fasern auf diese Art und Weise mit den Funktionalitäten der Fremdpartikel ausstatten lassen.

8.2 Konzept

Das Konzept hinter den latexbasierten Nanofasern ist relativ einfach, aber genial. An Stelle einer einfachen Polymerlösung wird nun eine Mischung aus einer wässrigen Latexdispersion und einem wasserlöslichen Matrixpolymer verwendet. Die Latexpartikel formen dabei die Hauptmasse der Fasern, während das Matrixpolymer die für den Elektrospinnprozess notwendigen viskoelastischen Eigenschaften bereitstellt. Ohne ein geeignetes Matrixpolymer, das den Flüssigkeitsjet mit den Latexpartikeln während des Elektrospinnens zusammenhält, würde die Latexdispersion nur in einem Elektrosprayprozess auf dem zu bespinnenden Substrat verteilt. Nach dem Elektrospinnen der Latexdispersionen wird das wasserlösliche Matrixpolymer in der Regel durch eine Behandlung in einem Wasserbad entfernt. Die Fasern, welche dann zurückbleiben, bestehen nur noch aus den Latexpartikeln, welche von van-der-

Waals Kräften zusammen gehalten werden. Da van-der-Waals Kräfte sehr schwach sind, zeigen sich diese Fasern sehr empfindlich, mechanisch nicht belastbar und sehr spröde. Da die Latexpartikel aber in der Regel hydrophob sind, sind die aus ihnen hergestellten Fasern nach dem entfernen des Matrixpolymeres komplett wasserunlöslich

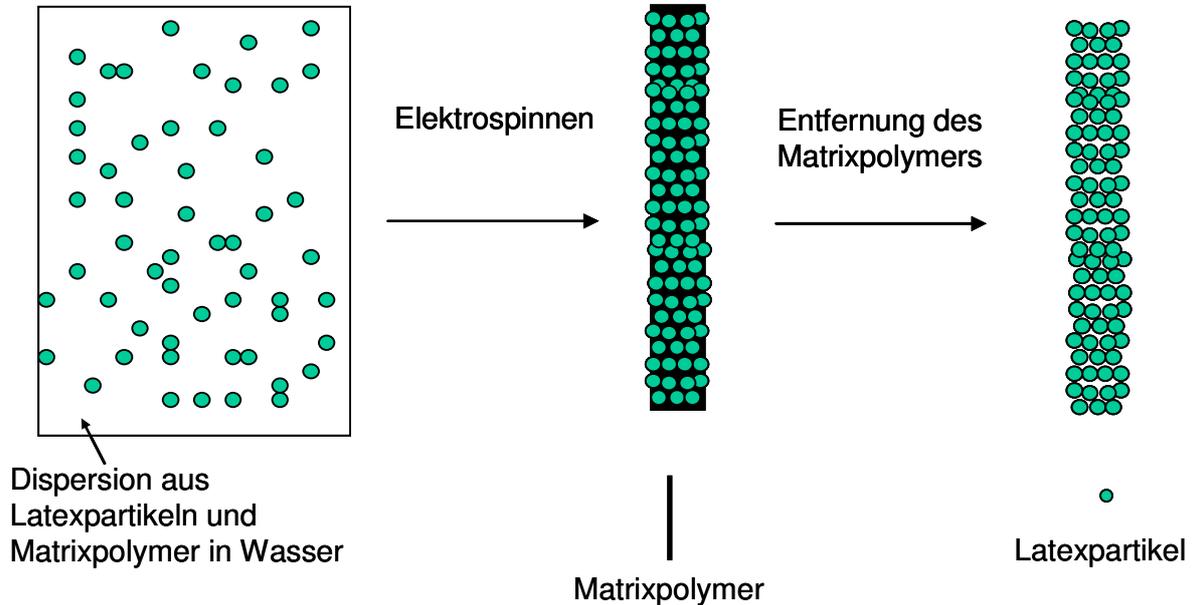


Abbildung 39: Herstellungsprozess von latexbasierten wasserunlöslichen Nanofasern, schematisch dargestellt

Abbildung 39 illustriert schematisch den Herstellungsprozess der latexbasierten Nanofasern, wie er von *Stoijkovic et. al* entwickelt wurde.^[19] Latexpartikel und Matrixpolymer werden miteinander gemischt und die erhaltene Dispersion wird im Elektrospinnprozess eingesetzt. Die erhaltenen Fasern bestehen aus den Latexpartikeln, die den Hauptteil der Fasern ausmachen und dem Matrixpolymer. Aus den Fasern wird das Matrixpolymer durch Immersion in ein Wasserbad entfernt, die Fasern bestehen dann nur noch aus Latexpartikeln, die durch die van der Waals Kräfte zusammen gehalten werden.

8.3 Vorgehensweise

Um den Einfluss des Matrixpolymeres auf die Eigenschaften der Fasern zu untersuchen, wurden zunächst zwei neue Matrixpolymere zusammen mit bereits erfolgreich zu Fasern verarbeiteten Latexdispersionen im Elektrospinnprozess getestet: Zum einen Polyvinylformamid mit verschiedenen Molekulargewichten und zum anderen teilweise hydrolysiertes Polyvinylformamid. Es wurden zunächst optimale Zusammensetzungen für die Spinnlösungen gesucht. Anschließend wurden die hergestellten Fasern systematisch auf ihre

Morphologie und ihre Wasserbeständigkeit hin untersucht. Im Falle des teilweise hydrolysierten Polyvinylformamides wurde auch ein eingehender Vergleich zwischen Fasern bestehend aus dem neuen Matrixpolymer und einer Latexdispersion und Fasern mit dem bisher üblichen Matrixpolymer Polyvinylalkohol gemacht.

Um die Hypothese der vernetzbaren Partikel zu verifizieren, wurde in Zusammenarbeit mit Frau Dr. Julia Getze eine komplett neue Partikelsynthese entwickelt, bei der photovernetzbare Latexpartikel mit freien Allylgruppen auf der Oberfläche erhalten wurden. Für diese neuen Partikel wurden optimale Bedingungen für die Herstellung von Fasern aus diesem neuen Material gesucht. Die erhaltenen Fasern wurden auf ihre Wasserbeständigkeit hin untersucht und nach dem Entfernen des Matrixpolymeres photochemisch Vernetzt. Die Vernetzung wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen.

Um die Hypothese der Funktionalisierung durch Heteropartikel zu überprüfen, wurden verschiedene metallische und nichtmetallische Heteropartikel in Elektrospinn dispersionen eingebracht. Diese Dispersionen wurden dann zu Fasern verarbeitet, in denen die Heteropartikel entweder durch mikroskopische oder spektroskopische Methoden nachgewiesen wurden, oder indirekt durch die Messung von Eigenschaften, die nur von den Heteropartikeln herrühren konnten.

8.4 Ergebnisse und Diskussion

8.4.1 Verwendung neuer Matrixpolymere

8.4.1.1 Polyvinylformamid als Matrixpolymer

In den Arbeiten von *Stojilkovic* wurden als Matrixpolymere Polyvinylalkohol und Polyethylenglykol getestet.^[19] Dabei wurde festgestellt, dass sich Polyvinylalkohol am besten als Matrixpolymer eignet. Allerdings beträgt das optimale Massenverhältnis zwischen Polyvinylalkohol und Latexpartikeln 20% zu 80%, um stabile Fasern zu erhalten. Damit besteht ein Fünftel der Masse der Fasern aus Matrixpolymer, das ja später wieder entfernt werden muss. Um dieses ungünstige Verhältnis zu verbessern, wurde ein neues Matrixpolymer getestet: Polyvinylformamid, im Weiteren als PVFA abgekürzt. Dieses Polymer ist aufgrund seiner Formamidseitenkette ebenfalls wasserlöslich. Die Struktur ist in Abbildung 40 gezeigt.

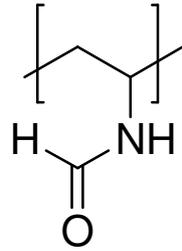


Abbildung 40: Strukturformel von Polyvinylformamid

Dabei wurden zwei verschiedene Polyvinylformamide verwendet, die beide freundlicherweise von der BASF SE zur Verfügung gestellt wurden, zum einen Lupamin 9000[®], mit einem Molekulargewicht von 300000 Da und zum anderen das Polyvinylformamid mit der Bezeichnung A5/35, mit einem Molekulargewicht von 3000000 Da. Um den Gehalt an Matrixpolymer zu reduzieren, wurde zunächst die minimal verspinnbare Konzentration der reinen Polyvinylformamide ermittelt. Dazu wurden Lösungen aus 10 gew%, 8 gew%, 6 gew% und 4 gew% Lupamin 9000[®] in Wasser hergestellt und bei einer Feldstärke von 1 kV / cm versponnen. Anschließend wurde der Faserdurchmesser der erhaltenen Fasern an einem digitalen Ultramikroskop untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die minimale verspinnbare Konzentration von Lupamin 9000[®] bei etwa 6 gew% lag. Wie Abbildung 41 zeigt, wurden aus höher konzentrierten Lösungen Fasern mit einem durchschnittlichen Durchmesser zwischen 400 und 500 nm erhalten, mit einer Standardabweichung von ca. 100 nm.

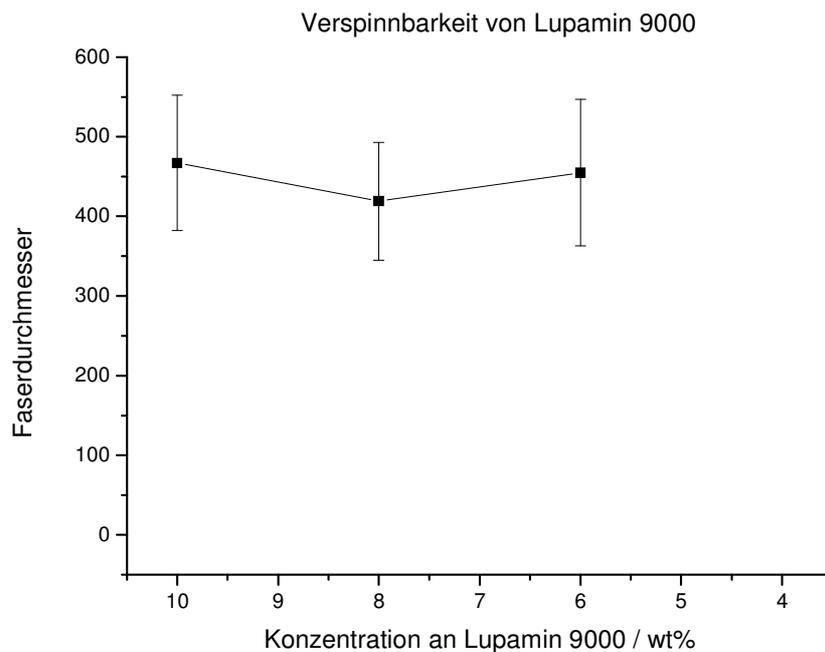


Abbildung 41: Faserdurchmesser von Fasern aus verschiedenen konzentrierten Lösungen von Lupamin 9000[®]

Die Lösung mit 4 gew% Polymeranteil bildete jedoch bereits überhaupt keine Fasern mehr aus, das bedeutete, dass die minimale verspinnbare Konzentration von Lupamin 9000[®] zwischen 4 und 6 gew% lag. Das entsprach in etwa der Konzentration der in den vorangegangenen Arbeiten verwendeten Polyvinylalkohole. Daher würde auch eine ähnliche Menge Lupamin 9000[®] wie Polyvinylalkohol im Vergleich zur Latexdispersion zur Erlangung von Fasern benötigt, weil sich eine ähnliche Viskosität einstellen muss wie bei PVA. Somit lies sich mit Lupamin 9000[®] der Anteil des Matrixpolymeres im Vergleich zum Gehalt an Latexpartikeln nicht weiter reduzieren. Aus diesem Grund wurde Lupamin 9000[®] nicht weiter als Matrixpolymer verwendet. Ganz anders stellte sich die Lage mit dem hochmolekularen PVFA vom Typ A5/35[®] dar. Aufgrund des hohen Molekulargewichtes wurde das Polymer, welches als 4,46 gew% Lösung in Wasser zur Verfügung gestellt wurde, zunächst auf seine Verspinnbarkeit geprüft. Dabei stellt sich heraus, dass sich die Lösung bereits in dieser Konzentration gut verspinnen ließ, allerdings erst bei etwas höheren Feldstärken. Diese Experimente liefen unter den Nummern TR16040701 bis TR16040703. Es wurden Fasern mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 600 nm mit einer Standardabweichung von 150 nm erhalten. Da diese Lösung sich bereits in einer geringeren Konzentration verspinnen ließ als der Polyvinylalkohol, wurde direkt die Verspinnbarkeit der Zubereitung A5/35[®] zusammen mit Acronal 290D[®] getestet. Die im Rahmen dieser Untersuchung gemachten Versuche finden sich unter den Versuchsnummern TR07050701 bis TR07050704. Es wurden vier verschiedene Lösungen von Acronal 290D[®] und A5/35[®] hergestellt, die jeweils einen Anteil von 25 gew% Acronal 290D[®] und einem Anteil von 2 bis herunter zu 0,5 gew% Polyvinylformamid A5/35[®] aufwiesen. Diese Lösungen wurden unter identischen Bedingungen versponnen, bei einer Feldstärke von 1 kV/cm und einem Lösungsnachfluss von 0,5 mL/h. Dabei lies sich beobachten, dass Lösungen, die mehr als 1 gew% PVFA enthielten, sich nur sehr schlecht verspinnen ließen. Es kam praktisch nicht zur Ausbildung eines konstant vorhandenen Materialstrahls, nur in kurzen Intervallen kam es überhaupt zur Ausbildung von Fasern. Auch war der Faserdurchmesser von Fasern mit hohem PVFA Anteil sehr groß. Tabelle 5 zeigt die genauen Ergebnisse dieser Versuche sowie die gemachten Beobachtungen während des Elektrosppinnprozesses.

Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

Tabelle 5 : Ergebnisse der Verspinnbarkeitsuntersuchung von Acronal[®] und PVFA

Zusammensetzung der Lösung	theoretische Zusammensetzung der Fasern	durchschnittlicher Faserdurchmesser	Verlauf des Elektrosppinnprozesses
25 gew% Acronal [®] 2.1 gew% PVFA	92 gew% Acronal [®] 8 gew% PVFA	1 µm SD: 300m	Sehr schlecht, hauptsächlich Tropfenbildung
25 gew% Acronal [®] 1.6 gew% PVFA	94 gew% Acronal [®] 6 gew% PVFA	1 µm SD: 250m	Ebenfalls sehr schlecht
25 gew% Acronal [®] 0.99 gew% PVFA	96 gew% Acronal [®] 4 gew% PVFA	600 nm SD: 100m	Durchschnittlich, aber immer noch starke Tropfenbildung
25 gew% Acronal [®] 0.55 gew% PVFA	98 gew% Acronal [®] 2 gew% PVFA	600 nm SD: 100nm	Bestes Ergebnis aller getesteten Dispersionen

Die Fasern, welche aus Lösungen mit einem Gehalt von mehr als einem gew% PVFA hergestellt wurden, wiesen einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa einem Mikrometer auf, bei einer Standardabweichung von etwa 300 nm. Dieser hohe Wert trotz des sehr geringen Gehaltes von nur zwischen ein und zwei gew% PVFA in der verwendeten Elektrosppindispersion lies sich mit dem sehr hohen Molekulargewicht des PVFA in der Zubereitung A5/35 erklären. Keiner der in den vorigen Untersuchungen verwendeten Polyvinylalkohole besaß ein Molekulargewicht von einer Million Dalton. Durch das hohe Molekulargewicht kann die für den Elektrosppinnprozess so wichtige Viskosität viel leichter eingestellt werden, allerdings führt das hohe Molekulargewicht auch dazu, dass bei höheren Konzentrationen an PVFA die Viskosität offensichtlich so groß wird, dass der Elektrosppinnprozess stark eingeschränkt ist. Die vielversprechendsten Ergebnisse im Rahmen dieser Untersuchung wurden mit der Lösung mit dem geringsten PVFA-Gehalt erzielt. Die Lösung mit einem Gehalt von nur 0,55 gew% PVFA und 25 gew% zeigte zum einen den am wenigsten gehinderten Elektrosppinnprozess. Allerdings verlief dieser immer noch wesentlich schlechter, als bei einer vergleichbaren Lösung, bei der Polyvinylalkohol als Matrixpolymer verwendet wurde. Zum anderen war auch der durchschnittliche Durchmesser der Fasern mit 600 nm wesentlich geringer. Er reichte zwar nicht an die von *Stojilkovic* mit PVA als Matrixpolymer erreichten 300 nm heran, war aber nur etwa halb so groß, wie bei den höher konzentrierten Lösungen.^[19] Diese Fasern wurden auch Elektronenmikroskopisch untersucht.

Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

Abbildung 42 zeigt zwei im Rahmen dieser Untersuchungen gemachte elektronenmikroskopische Aufnahmen. Dabei zeigte sich, dass die Fasern aufgrund des niedrigen Glaspunktes der Zubereitung Acronal 290D[®] an ihrer Oberfläche miteinander verfilmt waren. An den Kreuzungspunkten der Fasern neigten diese dazu, miteinander zu verschmelzen.

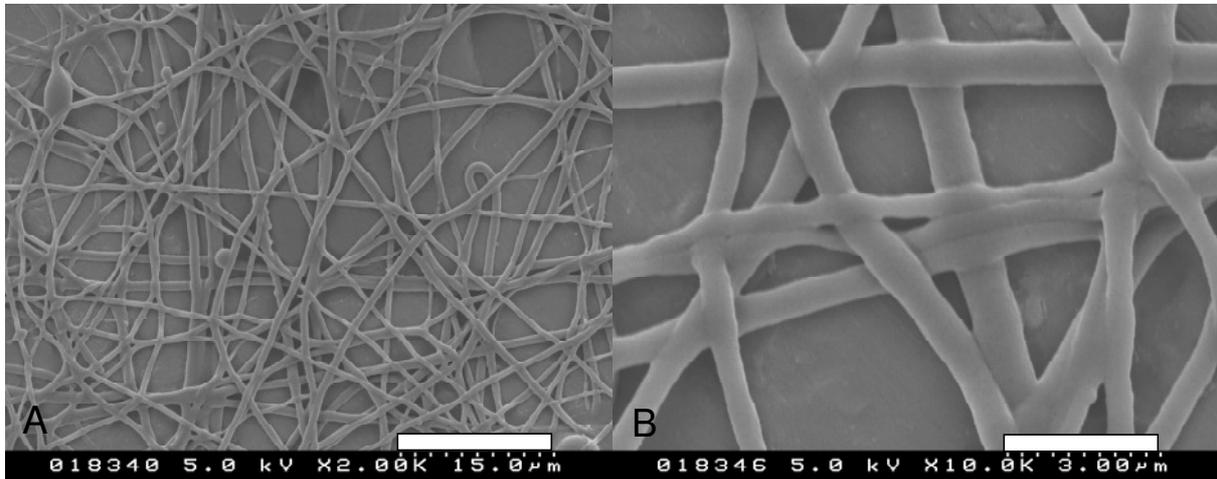


Abbildung 42: Fasern hergestellt aus einer Lösung von 0,55 gew% PVFA A5/35[®] und 25 gew% Acronal 290D[®], A 2000fache Vergrößerung, B 10000fache Vergrößerung

Auch die Wasserbeständigkeit dieser Fasern wurde untersucht, da sie zumindest eine ähnliche Wasserbeständigkeit aufweisen sollten wie die Fasern, welche Polyvinylalkohol als Matrixpolymer verwenden. Dazu wurden Fasern bestehend aus 2 gew% PVFA A5/35[®] und 98 gew% Acronal 290D[®] für einen Tag in entionisiertes Wasser eingetaucht. Danach wurden die Proben getrocknet und unter dem Elektronenmikroskop untersucht. Wie Abbildung 43 zeigt, ist keinerlei Änderung in der Morphologie der Fasern sichtbar, wenn die Fasern vor und nach der Immersion in das Wasserbad verglichen werden. Auch der Durchmesser der Fasern, der vor und nach der Immersion in das Wasserbad bestimmt wurde ändert sich nicht innerhalb der Standardabweichung. Vor der Immersion betrug er 600 nm mit einer Standardabweichung von 100 nm, nach der Immersion wurde ein Faserdurchmesser von 500 nm mit einer Standardabweichung von 120 nm festgestellt.

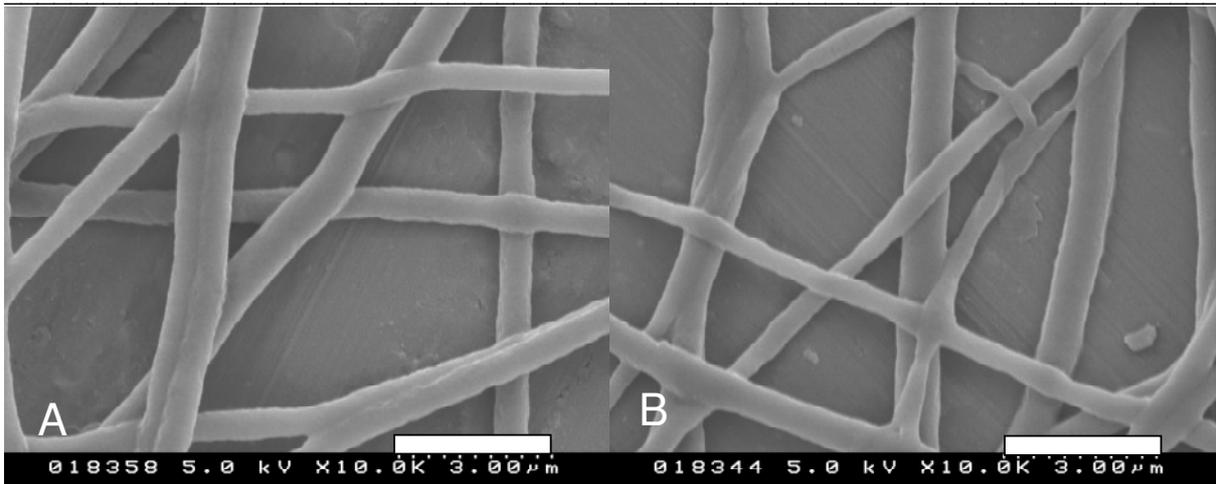


Abbildung 43: Fasern bestehend aus 2 gew% PVFA A5/35[®] und 98 gew% Acronal 290D[®], A vor der Immersion in ein Wasserbad bei Raumtemperatur für 24 h, B nach der Immersion. Die Fasern haben sich Morphologisch nicht verändert

Mit diesen Untersuchungen konnte das Polyvinylformamid PVFA A5/35[®] als neues Matrixpolymer etabliert werden. Mit ihm kann der Gehalt an Matrixpolymer in den latexbasierten Nanofasern auf 2 gew% in Trockenmasse abgesenkt werden. Weiter ließ sich der Gehalt an Matrixpolymer mit diesem PVFA nicht absenken, da Lösungen mit einem Gehalt von weniger als 0,55 gew% PVFA A5/35[®] nicht mehr genügend Viskosität besaßen, um während des Elektrospleinprozesses Fasern auszubilden. In allen Versuchen, in denen derartige Lösungen eingesetzt wurden, konnte nur Elektrosplein beobachtet werden. Dennoch war diese starke Absenkung des Matrixpolymergehaltes ein großer Schritt nach vorn, da es nun möglich war den geringen Anteil an Matrixpolymer einfach in den Fasern zu belassen, anstatt ihn mühsam zu entfernen. Allerdings war der relativ hohe Faserdurchmesser von 600 nm noch nicht optimal, da für eine Anwendung ein geringerer Durchmesser von großem Vorteil wäre. Daher wurde im Rahmen weiterer Untersuchungen Wege gesucht, um den Faserdurchmesser abzusenken. Dazu wurde zunächst die Oberflächenspannung der Elektrospleinlösungen näher betrachtet.

Stojilkovic hat in seinen Arbeiten beobachtet, dass die Zugabe von Basensol[®], einem nichtionischen Tensid, den Durchmesser von latexbasierten Nanofasern absenken und deren Wasserbeständigkeit nach dem entfernen des Matrixpolymeres deutlich erhöhen kann.^[19] Daher wurde im Rahmen einer Versuchsreihe TR25090701 bis TR25090705 Lösungen von je 0,55 gew% PVFA A5/35[®], 25 gew% Acronal 290D[®] und 1 bis 5 gew% Basensol[®] hergestellt. Diese Lösungen wurden mit Spannungen von 10, 20, 25 und 30 Kilovolt bei einem Elektrodenabstand von 20 cm versponnen. Die Untersuchung der Faserdurchmesser in Abhängigkeit des Basensol[®] Gehaltes ist in Abbildung 44 gezeigt. Zunächst einmal führte ein höherer Gehalt an Basensol[®] zu einem höheren Faserdurchmesser. Gleichzeitig fiel mit

zunehmender Spannung der durchschnittliche Durchmesser ab. Dieses Phänomen ist im Bereich des Elektrosinnens allgemein bekannt und belegt.^[17]

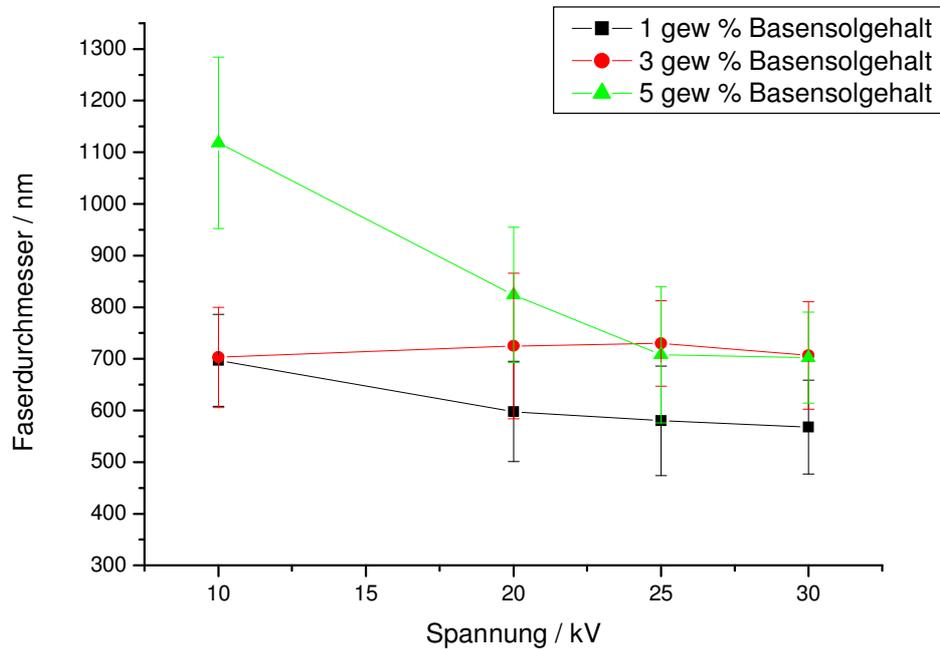


Abbildung 44: Untersuchung des Einflusses von Basensol auf den Durchmesser von PVFA-basierten Latexfasern bei verschiedenen Spannungen

Abgesehen von diesen Änderungen des durchschnittlichen Durchmessers kam es zu einer signifikanten Verbesserung des Elektrosinnprozesses. Es konnte eine kontinuierliche Jetbildung sowie ein konstantes Spinnen ohne Tropfenbildung beobachtet werden. Dies war eine enorme Verbesserung im Vergleich zu den reinen PVFA-basierten Lösungen. Von daher wäre es logisch, zukünftig alle Elektrosinnlösungen unter Zugabe von Basensol[®] herzustellen. Allerdings brachte die Verwendung von Basensol[®] einen enormen Nachteil mit sich, der sich erst nach einiger Zeit offenbarte: Fasern mit einem hohen Anteil an Basensol[®] waren nicht lagerstabil. Ein Vergleich von Fasern, die Basensol[®] enthalten mit solchen ohne den Zusatz dieses Tensides nach einer Lagerungsdauer von nur drei Wochen, zeigte, dass die Fasern mit Basensol[®] eine deutliche Zunahme des Durchmessers sowie eine starke Deformation der Fasern aufwiesen. Abbildung 45 illustriert den morphologischen Unterschied zwischen Fasern, die mit und ohne Basensol[®]-Zusatz hergestellt wurden, nach einem Zeitraum von nur drei Wochen Lagerung. Eine Stichprobe zu einem späteren Zeitpunkt ergab, dass Fasern ohne Zusatz von Basensol[®] auch nach fünf Monaten Lagerung in einer Petrischale unter Laborbedingungen keinerlei Veränderungen zeigten.

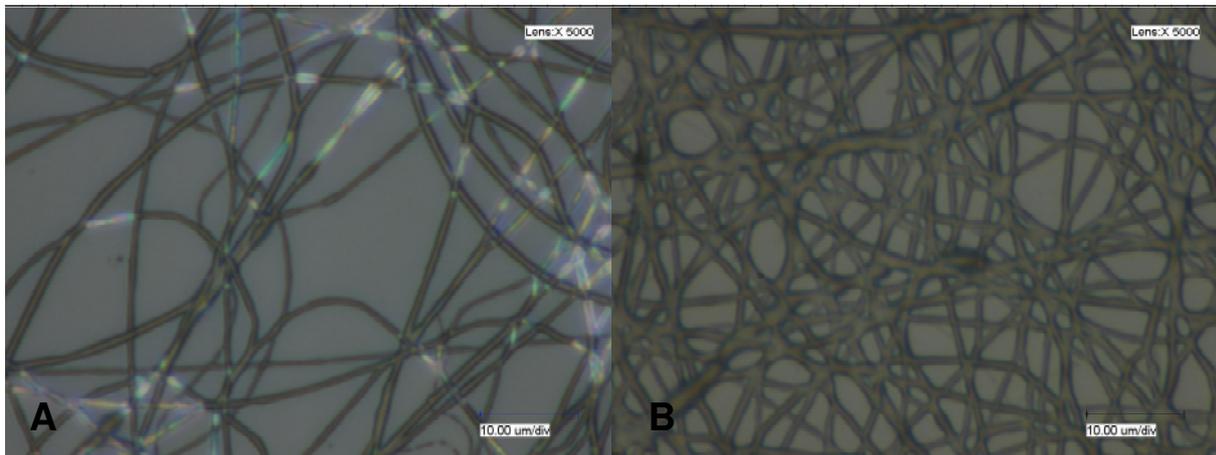


Abbildung 45: Vergleich von PVFA-basierten Latexfasern nach der Lagerung über einen Zeitraum von 21 Tagen: A Fasern ohne Zusatz von Basensol[®] zur Elektrosplinnlösung, B Fasern mit einem Zusatz von 1 gew% Basensol[®] zu den Fasern. Deutlich ist der Unterschied in der Morphologie der Fasern zu sehen

Bei einer systematischen Untersuchung der Proben TR25090701 bis 25090705 drei Wochen nach ihrer Herstellung zeigt sich, dass alle Faserdurchmesser im Vergleich zu vor der Lagerung stark erhöht waren, und zwar je stärker, je höher der Gehalt an Basensol[®] in der zur Herstellung der Fasern verwendeten Polymerlösung war. In Abbildung 46 ist der graphische Zusammenhang zwischen dem Durchmesser der Fasern, dem Basensol[®]-Gehalt der Lösung und der Lagerungsdauer der Fasern gezeigt. Die Fasern, welche aus einer Lösung mit einem Gehalt von 5 gew% Basensol[®] hergestellt wurden, erhöhten ihren Durchmesser nach drei Wochen Lagerung um fast 50 %, der Anstieg bei den Fasern, die aus den Lösungen mit 1 und 3 gew% Basensol[®] hergestellt wurden, war nicht ganz so drastisch, ging aber immer noch deutlich über die Standardabweichung des Faserdurchmessers der frisch hergestellten Fasern hinaus.

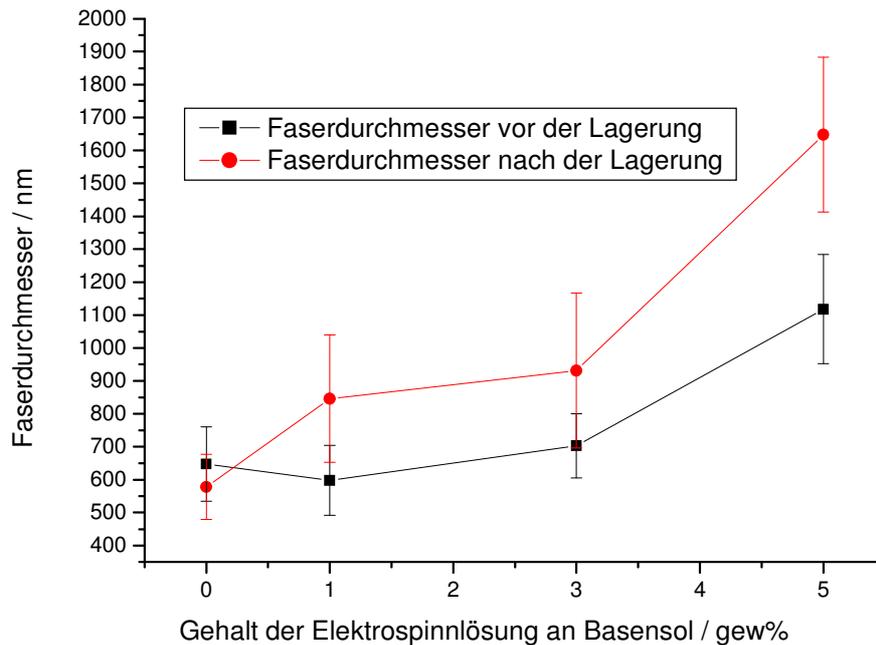


Abbildung 46: Faserdurchmesser von elektrogesponnenen Fasern auf der Basis von PVFA und Acronal 290D® in Abhängigkeit des Basenolgehaltes und im Vergleich zwischen vor und nach der Lagerung der Fasern über einen Zeitraum von 21 Tagen

Mit diesen Ergebnissen war eine weitere Verwendung von Basenol® zur Optimierung des Elektrospinnprozesses von PVFA-basierten Nanofasern praktisch ausgeschlossen. Die Verbesserungen im Spinnprozess und in der Faserausbeute wurden durch die Lagerinstabilität der Fasern mehr als zunichte gemacht. Daher wurde versucht, die guten Voraussetzungen, die das PVFA zweifellos durch die enorme Reduktion des Matrixpolymergehaltes in den Fasern mit sich bringt, auf eine andere Art und Weise auszunutzen: Durch die Verwendung eines neuen Matrixpolymeres, das sich von PVFA ableitet: Einem nur teilweise hydrolysierten Polyvinylformamid

8.4.1.2 Teilweise hydrolysiertes Polyvinylformamid als Matrixpolymer

Die Idee hinter der Verwendung des teilweise hydrolysierten Polyvinylformamids liegt darin, durch die Ladungen die das Polymer an Aminseitengruppen tragen kann eine zusätzliche Stabilisierung der Fasern zu erreichen. Durch die teilweise Hydrolyse der Formamidgruppen enthält dieses Polymer Repetiereinheiten aus Polyvinylamin. Dieses ist ein schwaches Polyelektrolyt und kann protoniert werden, dann trägt es positive Ladungen. Abbildung 47 zeigt die Struktur dieses schwachen Polyelektrolyten.

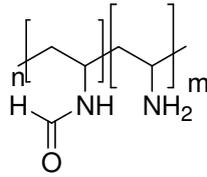


Abbildung 47: Strukturformel von teilweise hydrolysierten PVFA

Die meisten Latexdispersionen werden durch negative Oberflächenladungen resultierend aus den in der Herstellung verwendeten anionischen Tensiden stabilisiert. Kationische Tenside werden sehr viel seltener in der Herstellung von Latexdispersionen verwendet, weil sie wesentlich teurer und chemisch nicht so leicht zugänglich sind. Aus der Kombination des schwachen, positiv geladenen Polyelektrolytes Polyvinylamin mit der negativen Oberflächenladung der Latexpartikel sollte sich, wie in Kapitel 7 beschrieben, eine zusätzliche Stabilisierung durch die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den positiven und den negativen Ladungen ergeben. Im folgenden Kapitel werden die zu diesem Konzept durchgeführten Versuche und Ergebnisse detailliert vorgestellt. Erste Versuche, das teilweise hydrolysierte Polyvinylformamid direkt mit einer durch negative Oberflächenladung stabilisierten Latexdispersion zu vermischen, führten zu einem sofortigen Koagulieren und Ausfallen der Dispersion. Daher wurden die in Kapitel 7.4.3 gemachten Erfahrungen mit Polyelektrolyten in Betracht gezogen. Einige Polyelektrolyte lassen sich nur durch das Einstellen eines bestimmten pH-Wertes an der Koagulation hindern, insbesondere, wenn schwache Polyelektrolyte verwendet werden. Die negative Oberflächenladung der Latexpartikel kann nur schwerlich beeinflusst werden, aber die positive Ladung des Polyvinylamins kann relative einfach über den pH-Wert kontrolliert werden. Daher wurde für die ersten erfolgreichen Mischungsversuch TR10100701 und TR10100702 ein alkalischer pH-Wert gewählt. Dies brachte jedoch gewisse Probleme mit sich. Die Formamidgruppe in Polyvinylformamid ist empfindlich gegen alkalische Bedingungen. Daher kommt es zur Hydrolyse der Formamidgruppen, wenn das Polymer stark alkalischen Bedingungen ausgesetzt wird. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass ein Großteil der Formamidgruppen in dem verwendeten PVFA hydrolysiert wurde, nachdem der pH-Wert im alkalischen eingestellt wurde. Unglücklicherweise konnte auf keine andere Art und Weise eine stabile Dispersion mit dem teilweise hydrolysierten PVFA als Matrixpolymer hergestellt werden. Abbildung 48 illustriert den dabei ablaufenden Prozess. Da die Hydrolyse der Formamidgruppen direkt während der Herstellung der Elektrospinnndispersion geschah, war es

praktisch nicht möglich, den Hydrolysegrad genau zu bestimmen, da das Polymer in der Dispersion für selektive Analytikmethoden wie IR oder NMR nicht mehr zugänglich war.

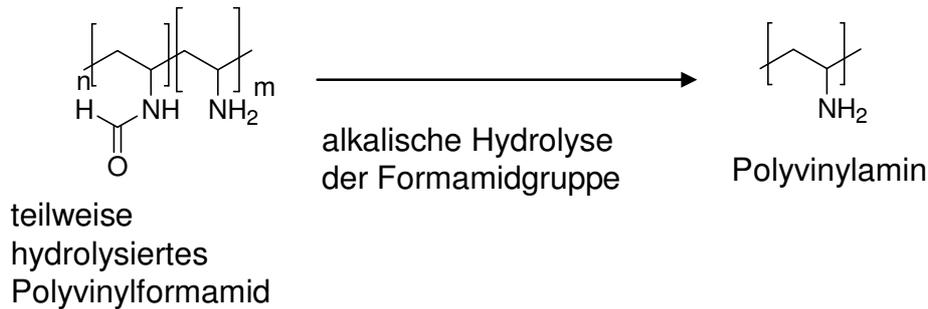


Abbildung 48: Umwandlung von teilweise hydrolysiertem PVFA in Polyvinylamin

Es war möglich, eine stabile Dispersion aus Acronal und teilweise hydrolysiertem Polyvinylformamid herzustellen. Die ersten Versuche führten noch nicht zu gut verspinnbaren Dispersionen, der Elektrospinprozess wurde sehr stark behindert. Insbesondere die Versuchsreihe TR030508 führte nur zur Tropfenbildung und zu einzelnen Faserbruchstücken. Die Zusammensetzung dieser ersten Lösung bestand aus 0,8 gew% teilweise hydrolysiertem PVFA und 26 gew% Acronal 290D[®]. Der pH-Wert wurde mit NaOH auf 14 eingestellt. Die Spinnversuche mit dieser Lösung wurden bei einer Feldstärke von 1 bis 3 kV/ cm durchgeführt, der Abstand wurde zwischen 10 und 20 cm variiert. Die Luftfeuchtigkeit betrug während der Experimente 52 %, die Temperatur lag bei 23°C. Bei keiner der getesteten Einstellungen war es möglich, aus einem stabilen Elektrospinprozess Fasern herzustellen. Diese erste Lösung zeigte nicht nur extrem schlechte Spinnereigenschaften, sie koagulierte auch bereits 5 Tage nach ihrer Herstellung. Aufgrund dieses ungünstigen Verhaltens wurde eine neue Mischungsprozedur für die Herstellung der Elektrospinndispersion getestet. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 7.4.3 gemachten Erfahrungen mit Polyelektrolyten wurde nun zunächst das Polyelektrolyt neutralisiert, bevor die Latexdispersion zugegeben wurde. Für die Herstellung der ersten neuen Lösung dieser Art, TR07050801 wurde zunächst das Matrixpolymer mit NaOH gemischt. Dabei koagulierte das Polymer zunächst, allerdings löste sich das ausgefallene Polymer nach 30 bis 45 Minuten Rühren wieder auf, der pH-Wert war dann stark alkalisch. Danach wurde die Latexdispersion zugegeben. Die so hergestellte Lösung bestand aus 1 gew% teilweise hydrolysiertem PVFA und 26 gew% Acronal 290D[®]. Auch diese Lösung wies ein sehr schlechtes Elektrospinverhalten auf. Es konnten zwar Fasern mit einem Durchmesser zwischen 600 nm und 700 nm bei einer Standardabweichung von ca. 200 nm erhalten werden, aber die Fasern selbst waren sehr unregelmäßig, und der Spinnprozess war ausgesprochen langsam und unregelmäßig. Durch die starke Aufladung der Fasern kommt es unter anderem zu einer Abstoßung der Faserfilamente von der

Gegenelektrode. Dadurch Verteilen sich die Fasern gleichmäßig in der gesamten Apparatur, anstatt sich auf dem bereitgestellten Substrat abzulagern, was die Fasergewinnung zusätzlich erschwert. Da das Elektrospleinverhalten einer Lösung oder Dispersion im Wesentlichen von den drei Größen elektrische Leitfähigkeit, Oberflächenspannung und Viskosität bestimmt wird, wären die Ursachen für die schlechten Spinnereigenschaften in einer dieser Größen zu suchen. Die elektrische Leitfähigkeit konnte nicht die Ursache sein, da sie aufgrund der Zugabe von NaOH auf jeden Fall hoch genug sein sollte. Eine Betrachtung der später hergestellten Lösung TR03070802 in Tabelle 8, bei der im Vergleich zu Lösung TR07050801 nur eine kleine Menge eines nichtionischen Tensides zusätzlich zugegeben wurde, zeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit im zweistelligen Siemenbereich lag. Dieser Wert wäre mehr als ausreichend für einen erfolgreichen Elektrospleinprozess. Also wären die schlechten Spinnereigenschaften entweder in der Oberflächenspannung oder der Viskosität zu suchen. Um den Einfluss der Viskosität zu untersuchen, wurden drei Lösungen mit jeweils sinkendem Gehalt an Acronal 290D[®] und teilweise hydrolysiertem PVFA hergestellt und unter jeweils identischen Bedingungen versponnen. Als Referenzlösung wurde TR07050801 herangezogen, zusätzlich wurden noch die Lösungen TR08050801 und TR08050802 hergestellt. Die Zusammensetzung der Lösungen ist in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6: Zusammensetzung der getesteten Elektrospleinndispersionen auf der Basis von teilweise hydrolysiertem Polyvinylformamid und Acronal 290D[®].

Versuchsnummer	Gehalt an GK 1804-48	Gehalt an Acronal 290D [®] .
TR07050801	1 gew%	26 gew%
TR08050801	0,9 gew%	22 gew%
TR08050802	0,8 gew%	20 gew%

Alle diese Lösungen zeigten dieselben schlechten Elektrospleineigenschaften in Form von sehr unregelmäßigem Spinnen und Tropfenbildung sowie der starken Aufladung der Fasern. Aus Lösung TR08050802 konnten überhaupt keine Fasern mehr gewonnen werden, was auf den ersten Blick aussah wie Fasern, sind Ketten von aneinander liegenden Tropfen. Dieses Zusammenbrechen von Fasern in einzelne Tropfen kommt nur dann zustande, wenn die Rayleigh-Instabilität aufgrund einer zu geringen Viskosität der Lösung dominierend wird. Dies bedeutet, dass mit der Zusammensetzung von Lösung TR08050802 der Konzentrationsbereich an Polymer in der Lösung verlassen wurde, in dem Elektrosplein überhaupt noch möglich ist. In Abbildung 49 ist dieser zunehmende Zerfall der Fasern mit fallendem Feststoffgehalt gezeigt. Aufgrund dieser deutlichen Verschlechterung der Faserqualität ohne eine signifikante Verbesserung des Spinnprozesses kann davon

ausgegangen werden, dass die Viskosität nicht die kritische Größe ist, die den Elektrospinprozess behindert.

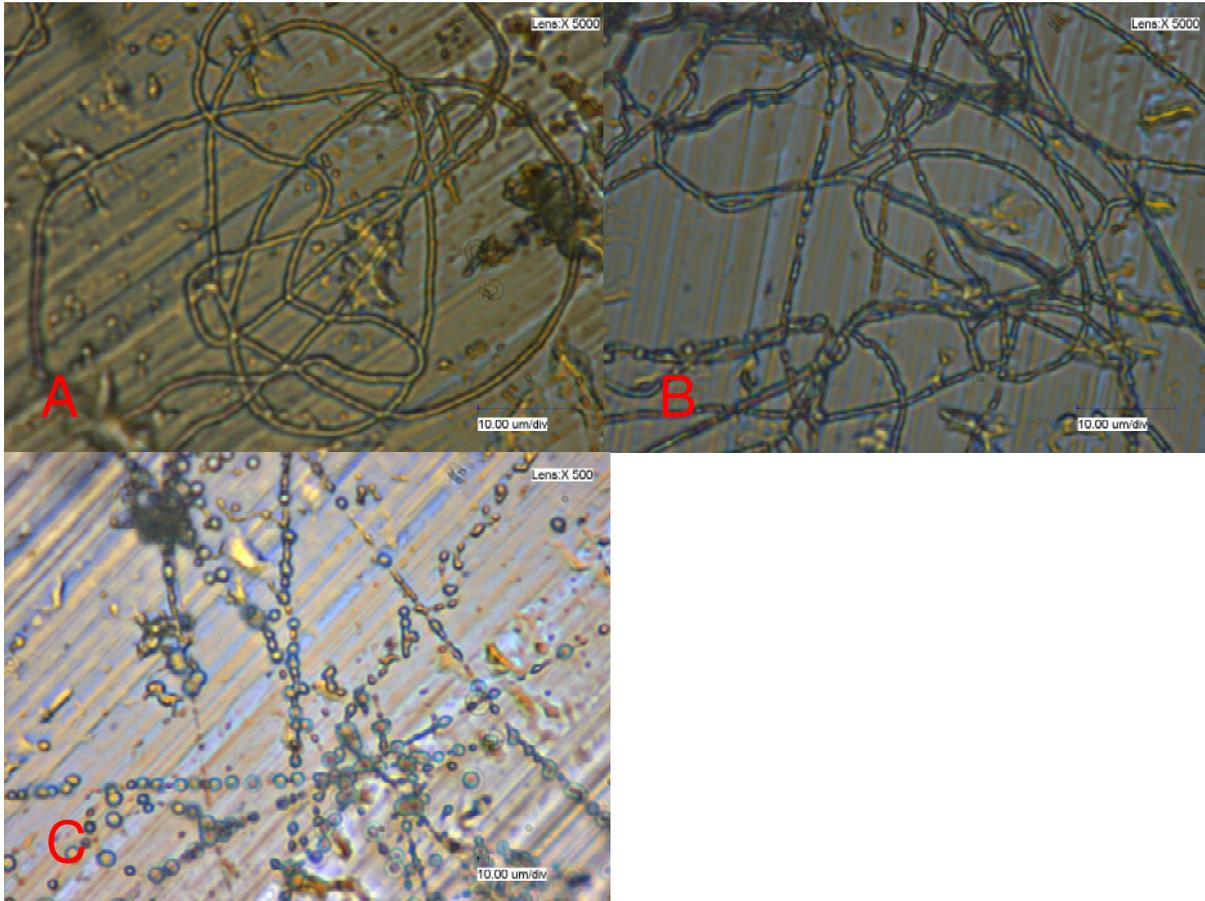


Abbildung 49: Fasern aus A) TR07050801, B) TR08050801, C) TR08010802. Deutlich ist zu sehen, wie die Zahl der Tropfen mit fallender Feststoffkonzentration immer weiter abnimmt, bis die Fasern nur noch aus nebeneinander liegenden Tropfen bestehen

Damit blieb als kritische Größe nur noch die Oberflächenspannung übrig. Um diese zu verringern wurde eine Lösung von 0,9 gew% GK 1804-48 und 20 gew% der Dispersion GK2020-104 mit 3 gew% des nichtionischen Tensides Brij 35 versetzt. Die Dispersion GK2020-104 hat eine identische chemische Zusammensetzung wie Acronal 290D[®] allerdings sind die Latexpartikel dieser Dispersion aufgrund eines geänderten Herstellungsverfahrens nur rund 50 nm groß. Die Überlegung hinter diesem Wechsel im Latexmaterial war, dass kleinere Partikel möglicherweise zu dünneren Fasern führen würden. Die so hergestellte Elektrospinndispersion TR14050802 ließ sich erwartungsgemäß sehr gut verspinnen. Bei einer Feldstärke von 1,5 kV/cm und einem Abstand von 20 cm ließen sich Fasern in einem kontinuierlichen Elektrospinprozess abscheiden. Einzig die hohe Aufladung der Fasern machte weiterhin geringfügige Probleme, die Fasern stießen sich immer noch während des Herstellungsprozesses ab. Die Qualität der Fasern ist gut, der durchschnittliche Durchmesser beträgt um die 600 nm bei einer Standardabweichung von etwa 100 nm. Damit konnte eine zu

hohe Oberflächenspannung der Lösungen ohne Tensidzugabe als Ursache für den vorher so schlechten Elektrosppinnprozess ermittelt werden.

Die Fasern wurden einem Wasserbeständigkeitstest von drei Stunden unterzogen. Vor dem Wasserbeständigkeitstest und nach dem Test änderte sich der durchschnittliche Faserdurchmesser nicht, in beiden Fällen beträgt er um 600 nm mit einer Standardabweichung von 100 nm. In Abbildung 50 ist die hohe Wasserstabilität der Fasern deutlich gezeigt. Dieses Verhalten war zu erwarten, da eine hohe Wasserbeständigkeit von Fasern auf der Basis von butylacrylathaltigen Latexpartikeln bereits von *Stojilkovic* berichtet wurde.^[20]

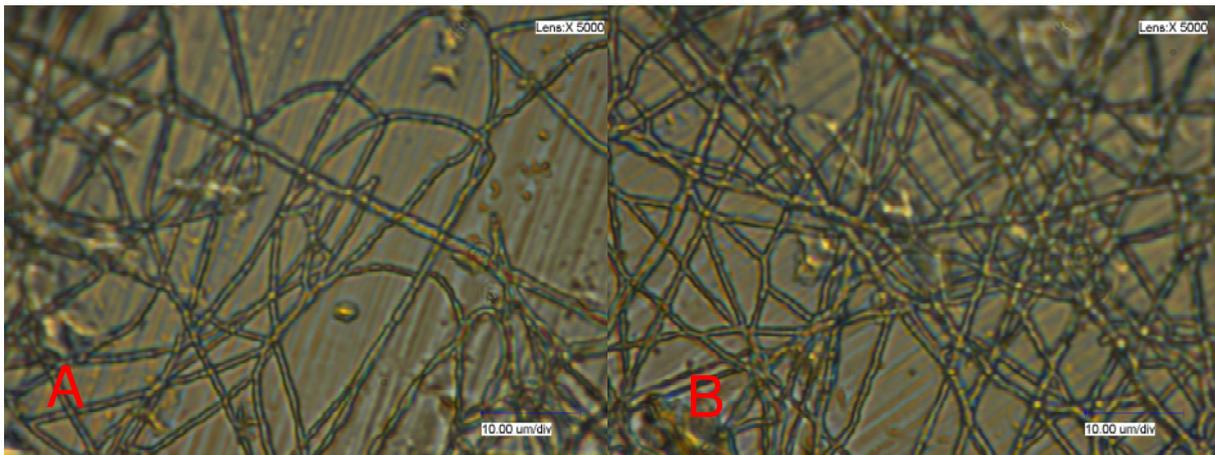


Abbildung 50: Fasern aus Lösung Tr14050801, A) vor der Wasserbehandlung, B) nach der Wasserbehandlung

Um sicherzugehen, dass diese starke Veränderung im Spinnverhalten ihre Ursache nicht im Wechsel der Latexdispersion hatte, wurde eine Vergleichsdispersion hergestellt, die kein nichtionisches Tensid enthielt. Die Dispersion TR09050801 enthielt 22 gew% GK2020-104, und 0,9 gew% GK 1804-48. Der Versuch diese ansonsten fast identische Lösung zu verspinnen war erfolglos. Ohne das nichtionische Tensid war das Verspinnen von Lösungen mit teilweise hydrolysiertem Polyvinylformamid nicht realisierbar. Damit hat sich die Absenkung der Oberflächenspannung durch die Zugabe eines nichtionischen Tensides als der richtige Weg erwiesen, um Lösungen auf der Basis von teilweise hydrolysiertem Polyvinylformamid verspinnen zu können. Nachdem nun ein Weg gefunden wurde, um Fasern mit hydrolysiertem Polyvinylformamid in großen Mengen herzustellen, war das nächste Ziel in diesem Unterprojekt, die Fasern, welche mit teilweise hydrolysiertem Polyvinylformamid als Matrixpolymer hergestellt worden waren, direkt mit solchen zu vergleichen, die mit Polyvinylalkohol als Matrixpolymer hergestellt wurden. Die Dispersion GK2020-104 wurde als Grundlage für eine konventionelle Elektrosppindispersion mit Polyvinylalkohol als Matrixpolymer und für eine Dispersion mit dem teilweise hydrolysierten Polyvinylformamid GK1804-48 verwendet. Wie bereits gezeigt, wurde von GK1804-48 ein

Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

wesentlich geringerer Anteil an Matrixpolymer für gute Spinneigenschaften benötigt allerdings musste ein nichtionisches Tensid zugesetzt werden, deshalb unterscheiden sich beiden Lösungen im Gehalt des Matrixpolymers. Die Zusammensetzung der beiden Dispersionen ist in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7: Zusammensetzung der beiden miteinander verglichenen Elektrosprinndispersionen

Versuchsnummer	Gehalt GK2020-104	Gehalt Mowiol 56-98	Gehalt Brij 56	Gehalt GK1804-48
TR03070801	20 gew%	5 gew%		
TR03070802	20 gew%		4 gew%	0.9 gew%

In beiden Fällen war Wasser das Lösungsmittel in dem die beiden Dispersionen hergestellt wurden. Bei beiden Lösungen wurden die für das Elektrospringen wichtigen physikalischen Kenngrößen festgestellt.

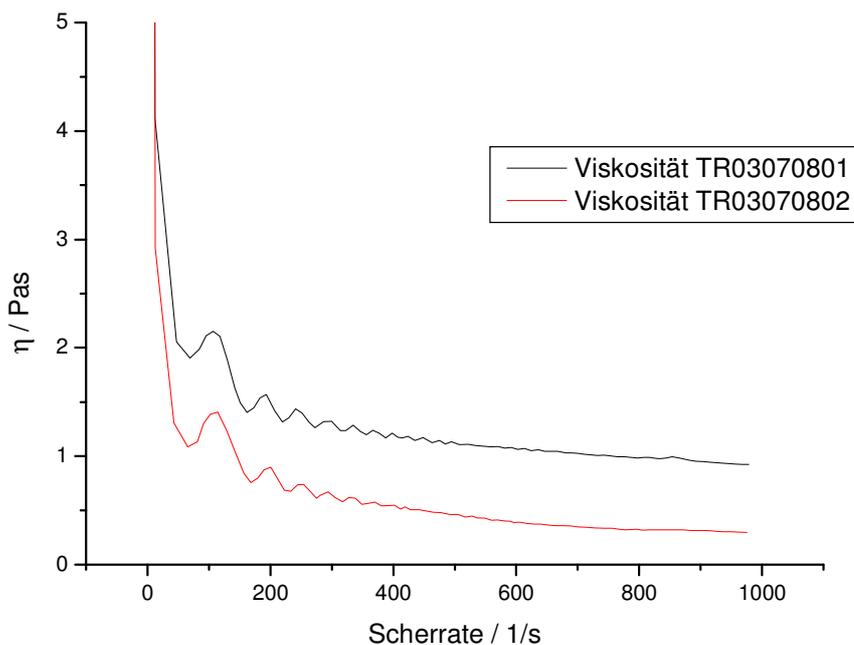


Abbildung 51: Scherviskosität der beiden eingesetzten Elektrosprinndispersionen

Abbildung 51 zeigt die Scherviskositäten und Tabelle 8 zeigt die Oberflächenspannung und die elektrische Leitfähigkeit der beiden verwendeten Dispersionen. Wie erwartet, unterschieden sich die beiden in einigen wichtigen Kenngrößen. Die elektrische Leitfähigkeit von Dispersion TR03070802 war um eine Größenordnung höher als die von Dispersion TR03070801. Dies ist durch das Vorhandensein des schwachen Polyelektrolytes und vor allem durch die Zugabe der NaOH während der Herstellung dieser Dispersion zu erklären.

Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

Die geringere Oberflächenspannung von TR03070802 lässt sich durch die Zugabe des nichtionischen Tensides Brij 56 erklären. Die etwas geringere Viskosität von Lösung TR03070802

Tabelle 8: Elektrische Leitfähigkeit und Oberflächenspannung der beiden verwendeten Elektrospinnndispersionen TR03070801 und TR03070802

Dispersion	TR03070801	TR03070802
elektr. Leitfähigkeit	1,5 mS/cm	77,5 mS/ cm
Oberflächenspannung	48,05 mN/m	41,21 mN/m

Um Elektrospinneneigenschaften der beiden Lösungen vergleichen zu können, wurden aus beiden Dispersionen Fasermatten unter den in Tabelle 9 gezeigten Bedingungen gesponnen.

Tabelle 9: Spinnbedingungen zur Herstellung der zu vergleichenden Fasermatten TR03070804 und TR04070801

Probe	Distanz der Elektroden	Spannung	Flussrate
TR03070804	20 cm	20 kV	0,5 ml/h
TR04070801	20 cm	20 kV	0,5 ml/h

Probe	Dispersion	Luftfeuchtigkeit	Temperatur
TR03070804	TR03070801	64 %	28 °C
TR04070801	TR03070802	45 %	25 °C

Wie Tabelle 9 zeigt, sind die Bedingungen, unter denen die beiden Fasermatten hergestellt wurden, bis auf die Unterschiede bei Temperatur und Luftfeuchtigkeit identisch. Aus beiden Fasermatten wurden Proben entnommen und am Rasterelektronenmikroskop charakterisiert. Dabei stellte sich schon bei der ersten Sichtung der Proben ein Unterschied zwischen den beiden Fasermatten heraus.

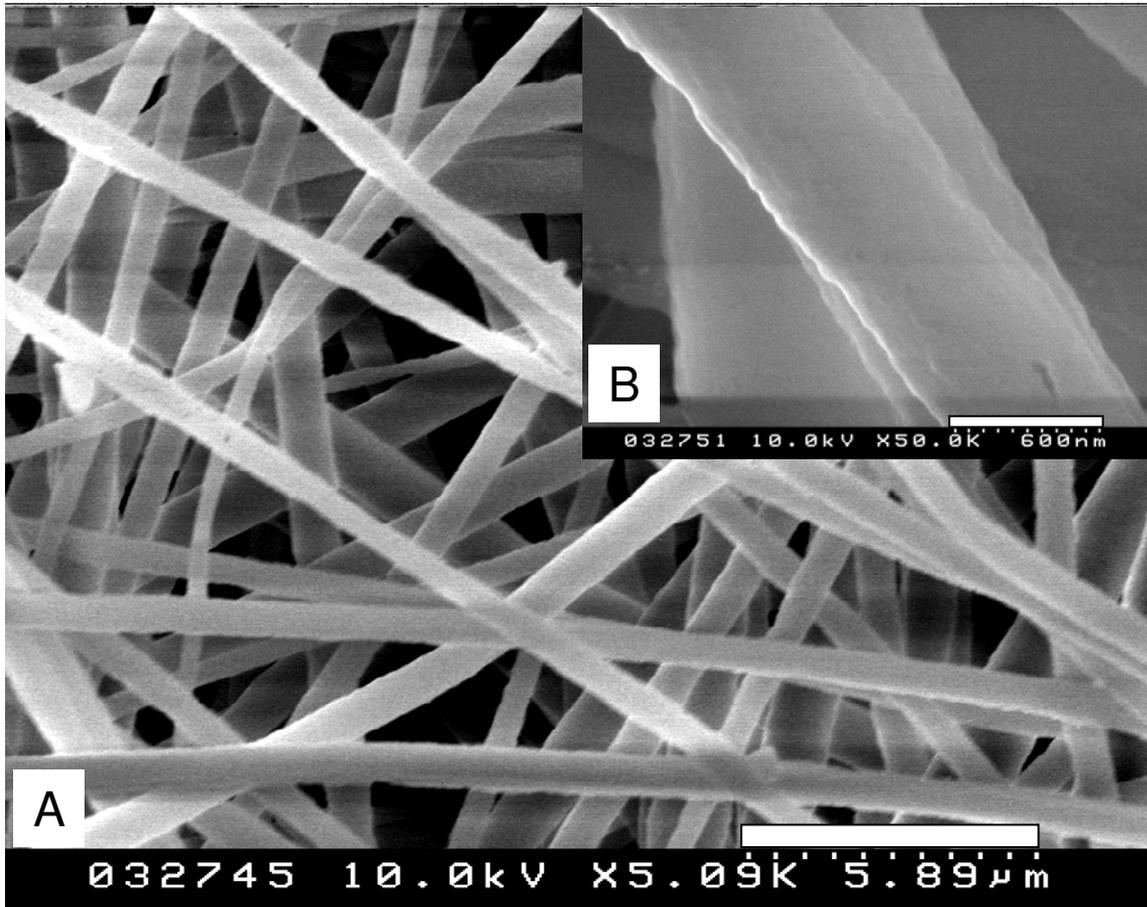


Abbildung 52: Fasern aus Probe TR03070804, bestehend aus 20 gew% der Dispersion GK2020-104 und 5 gew% Polyvinylalkohol, vor der Wasserbehandlung, durchschnittlicher Faserdurchmesser: 700 nm SD: 200 nm. A) 5000 fache Vergrößerung, B) 50000 fache Vergrößerung

Wie Abbildung 52 und Abbildung 53 zeigen, weisen die Fasern mit Polyvinylalkohol als Matrixpolymer einen höheren durchschnittlichen Durchmesser auf als die Fasern mit teilweise hydrolysiertem Polyvinylformamid als Matrixpolymer. Die Fasern auf der Basis von teilweise hydrolysiertem PVFA zeigen eine uneinheitlichere Morphologie mit unregelmäßig strukturierten Fasern, die an den Kreuzungspunkten deutlich sichtbar miteinander verschmolzen waren. Die Fasern auf der Basis von Polyvinylalkohol hingegen waren glatter und homogener, sie waren an den Kreuzungspunkten nicht verschmolzen. Eine nähere Betrachtung der Fasern bei höherer Vergrößerung zeigte jedoch, dass die Fasern auf der Basis von Polyvinylalkohol kleine Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche aufwiesen, während die Fasern auf der Basis von hydrolysiertem Polyvinylamin keine Mikrostrukturierung aufwiesen, wie dies zeigt. Derartige glatte Faseroberflächen waren bereits bei nicht hydrolysiertem Polyvinylformamid als Matrixpolymer beobachtet worden, wie Abbildung 43 zeigt.

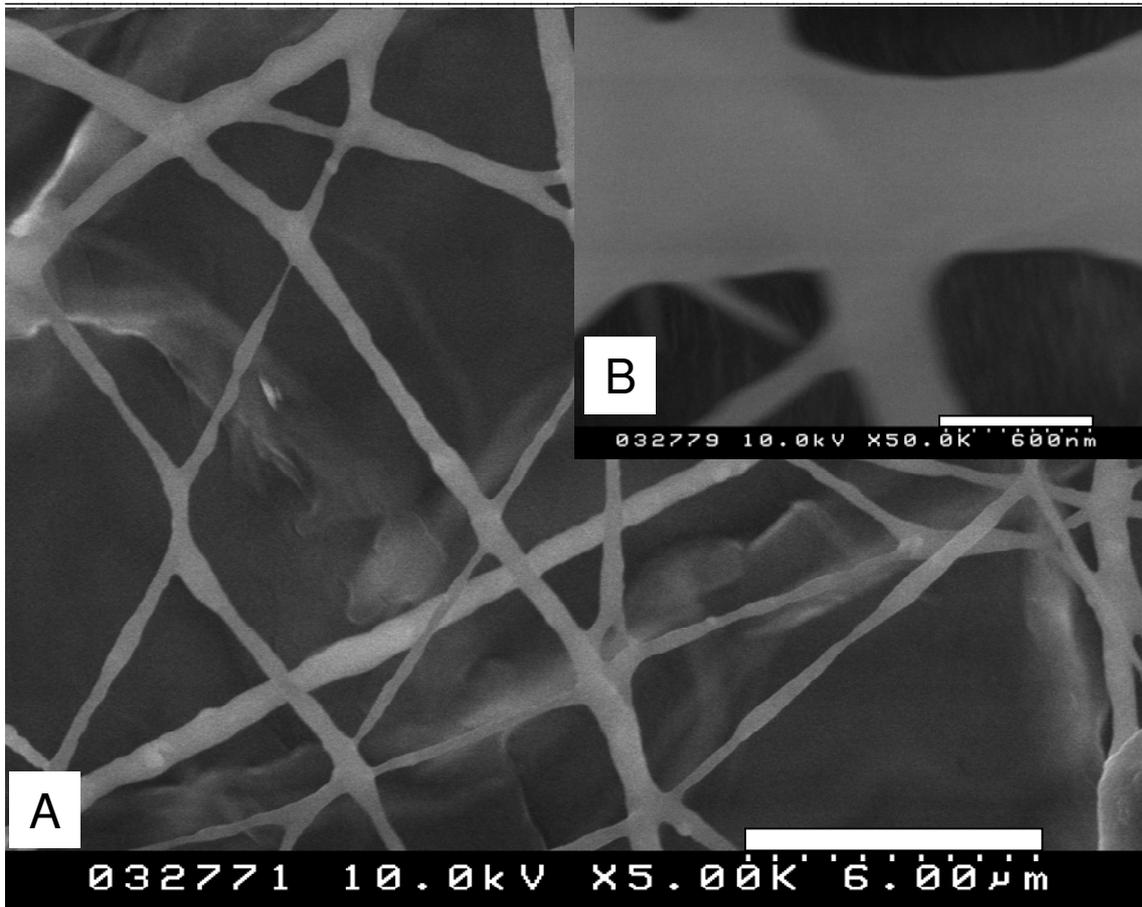


Abbildung 53: Fasern aus ProbeTR04070801, bestehend aus 20 gew% der Dispersion GK2020-104, 4 gew% Brij 35 und 0,9 gew % des Polyvinylformamides GK1804-48, vor der Wasserbehandlung, durchschnittlicher Faserdurchmesser: 400 nm, SD: 200 nm, A) 5000 fache Vergrößerung, B 50000 fache Vergrößerung

Nachdem nun die morphologischen Unterschiede zwischen den beiden Faserproben herausgestellt wurden, bestand der zweite Teil der vergleichenden Untersuchung aus dem Vergleich der thermischen Belastbarkeit der Fasern. Dazu wurden Proben der beiden Fasermatten auf einer Heizbank mit verschiedenen Temperaturzonen für jeweils 20 Minuten in einer bestimmten Temperaturzone erhitzt. Während der thermischen Belastungstests wurden die Proben mit der Alufolie auf die Heizbank aufgelegt, um ein Verschmelzen mit der Heizbank zu verhindern. Ein Teil der Proben wurde mit einem Objektträger beschwert, um für einen besseren Kontakt zwischen der Probe und der Heizbank zu sorgen, die anderen Proben wurden einfach flach auf die Heizbank aufgelegt. Außerdem wurde je eine Probe der beiden Fasermatten bei 80 °C in einem Trockenschrank behandelt, um festzustellen, ob der geänderte Wärmegradient im Ofen im Vergleich zur Heizbank ein anderes Verhalten unter thermischer Belastung zur Folge haben würde. Im Laufe der thermischen Belastungstests stellte sich heraus, dass es zunächst keinen Unterschied macht, ob die Fasern mit einem Objektträger abgedeckt wurden oder nicht. In beiden Fällen zeigen die PVA enthaltenden

Fasern bei Temperaturen von 150°C und mehr eine leichte Zunahme des durchschnittlichen Faserdurchmessers, wie in Abbildung 54 und in Abbildung 55 gezeigt.

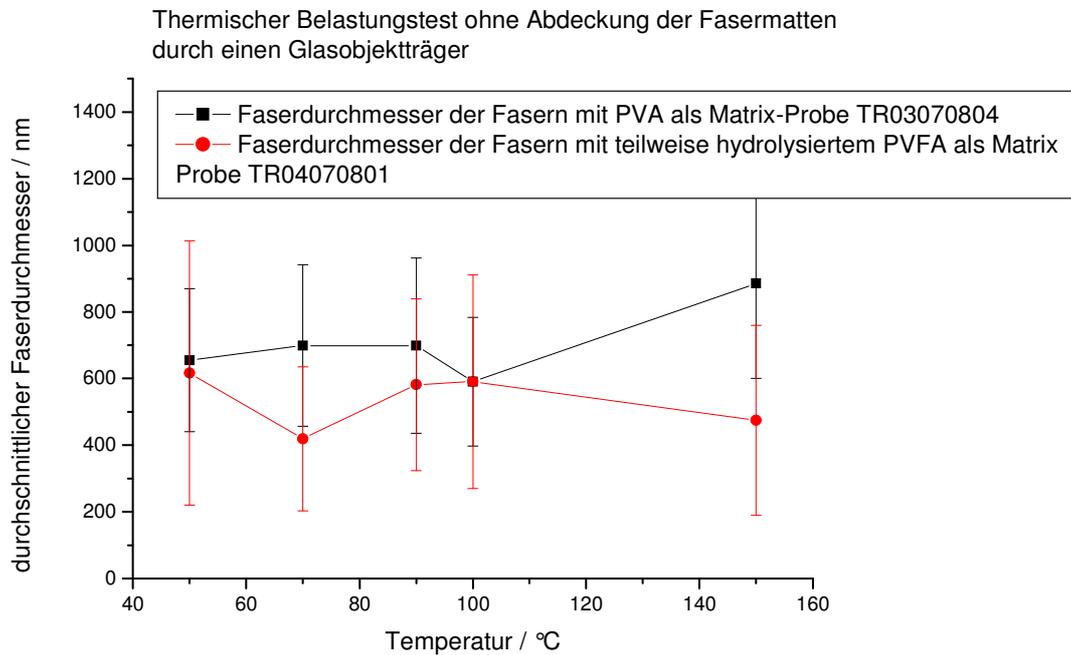


Abbildung 54: Durchschnittliche Faserdurchmesser der untersuchten Faserproben in Abhängigkeit von der Temperatur, Proben nicht durch einen Glasobjektträger abgedeckt

Diese Zunahme des Faserdurchmessers ging einher mit einem Zusammenschmelzen der Fasern. Die Fasern jedoch, die mit dem schwachen Polyelektrolyt als Matrixpolymer ausgestattet wurden, zeigten keine Änderung in ihrer Morphologie, unabhängig von der Temperatur. Ihr Durchmesser änderte sich auch innerhalb der Standardabweichung nicht, wie ebenfalls Abbildung 54 und Abbildung 55 zeigen. Das Zusammenschmelzen der Fasern ist in Abbildung 56 und Abbildung 57 gezeigt.

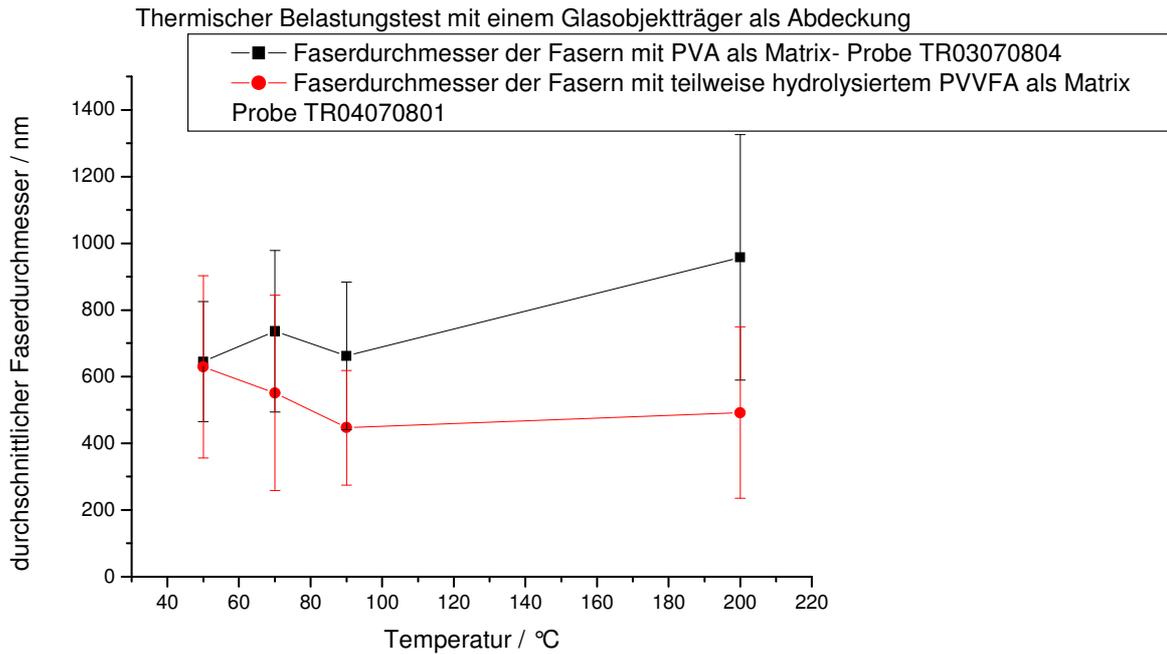


Abbildung 55: Durchschnittliche Faserdurchmesser der untersuchten Faserproben in Abhängigkeit von der Temperatur, Proben durch einen Glasobjektträger abgedeckt

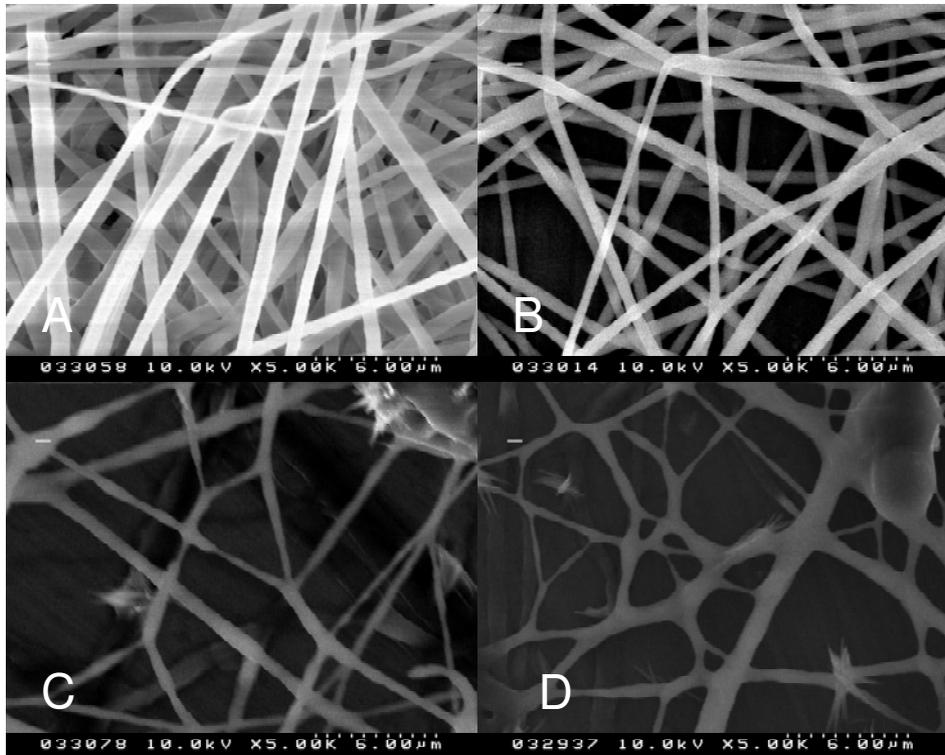


Abbildung 56: Proben nach dem thermischen Belastungstest, A) PVA als Matrix, 50 °C, B) PVA als Matrix, 100 °C, beide Aufnahmen von Proben aus TR03070804 C) Polyelektrolyt als Matrix, 50 °C, D) Polyelektrolyt als Matrix, 100 °C, beide Aufnahmen von Proben aus TR04070801 Vergrößerung je 5000fach

Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

Deutlich ist zu erkennen, dass in den Proben in Abbildung 57, welche bei 150 °C und bei 200 °C behandelt wurden, die Fasern mit PVA als Matrixpolymer immer weiter zusammenschmolzen. Die Fasern wurden breiter und der durchschnittliche Faserdurchmesser nahm immer weiter zu. Die Qualität der Fasern mit teilweise hydrolysiertem PVFA als Matrixpolymer hingegen änderte sich nicht. Sie schmolzen nicht zusammen, sondern die einzelnen Faserschichten blieben erhalten wie in Abbildung 57 zu sehen ist. Die Untersuchung der Proben aus dem Trockenofen zeigte keinen Unterschied zwischen der Behandlung auf der Heizbank und dem Ofen, keine der Proben zeigte aufgrund der zeitlich längeren Belastung bei 80 °C eine signifikante Änderung, wie in Abbildung 58 gezeigt.

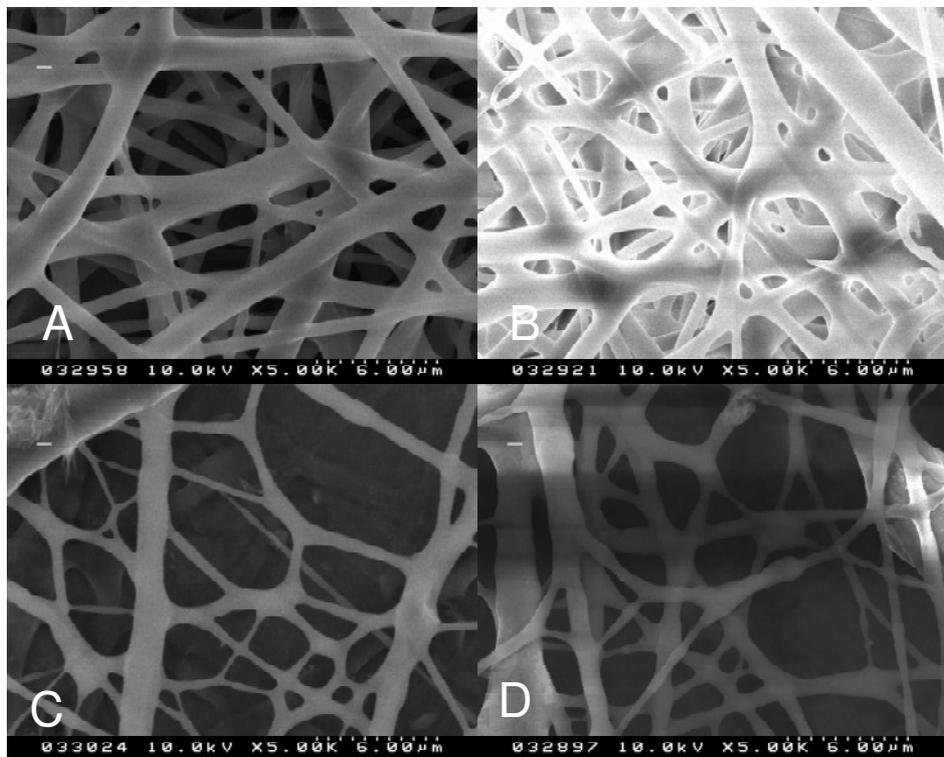


Abbildung 57: Proben nach dem thermischen Belastungstest, A) PVA als Matrix, 150 °C, B) PVA als Matrix, 200 °C, beide Aufnahmen von Proben aus TR03070804 C) Polyelektrolyt als Matrix, 150°C, D) Polyelektrolyt als Matrix, 200 °C, beide Aufnahmen von Proben aus TR04070801 Vergrößerung je 5000fach

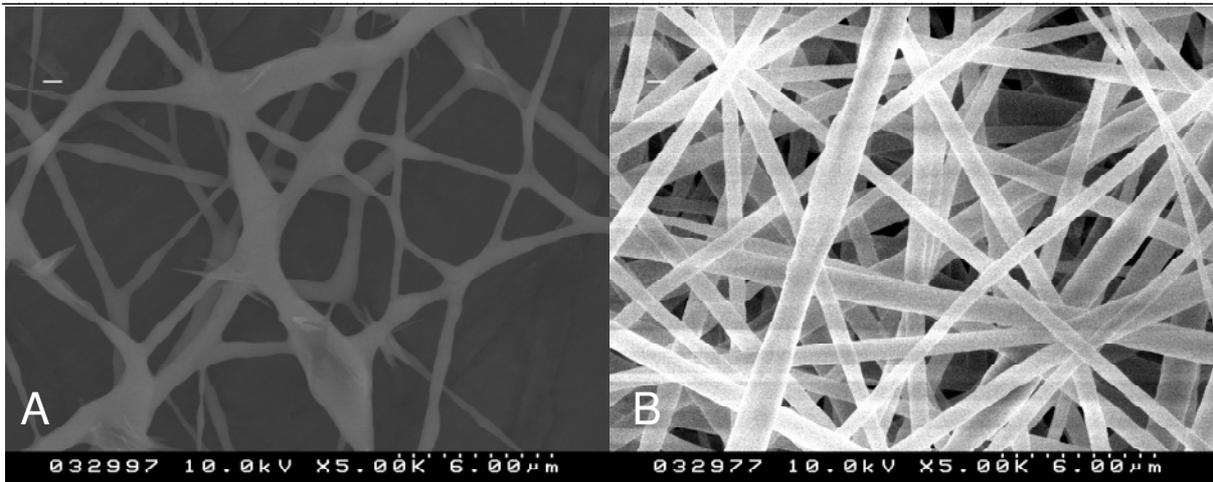


Abbildung 58: A) Fasern mit Polyelektrolyt als Matrixpolymer, aus Probe TR04070801 B) Fasern mit PVA als Matrixpolymer, aus Probe TR03070804, beide nach 2 Stunden bei 80°C im Trockenofen. Durchmesser A: 600 nm, SD: 400 nm, Durchmesser B: 700 nm, SD: 150 nm

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Fasern, die aus dem schwachen Polyelektrolyt GK 1894-48 und der Dispersion GK 2020-104 hergestellt wurden, eine höhere thermische Beständigkeit besaßen als Fasern, die aus einer vergleichbaren Dispersion mit Mowiol 56-98 als Matrixpolymer und GK 2020-104 als Latex hergestellt wurden. Entweder kam es zu einer elektrostatischen Stabilisierung der Fasern durch die Kraft zwischen der positiven Ladung des Polyelektrolyten und der negativen Ladung der Latexpartikel, oder der Wechsel des Matrixpolymers führte zu der höheren Stabilität. Eine Verbesserung der thermischen Belastbarkeit der Fasern konnte auf jeden Fall beobachtet werden. Außerdem wurde von dem Polyelektrolyten eine wesentlich geringere Menge als Matrixpolymer für dieselbe Viskosität benötigt. Der Gehalt war fast so niedrig wie bei dem nicht hydrolysierten Polyvinylformamid, das in Kapitel 8.4.1.1 näher vorgestellt wurde. Dieser Vorteil zusammen mit der gezeigten verbesserten thermischen Stabilität im Vergleich zu PVA bewies dass der Austausch des Matrixpolymeres eine Möglichkeit ist die Stabilität von aus wässrigen Formulierungen hergestellten latexbasierten Nanofasern zu erhöhen. Die einzige signifikante Einschränkung, welche die Verwendung eines Polyelektrolyten als Matrixpolymer mit sich brachte, ist das Problem der Entfernung des Matrixpolymeres nach der Herstellung der Fasern: Aufgrund der Unlöslichkeit des zwischen den Latexpartikeln und dem Polyelektrolyten ausgebildeten Polyelektrolytkomplexes in Wasser wäre es nicht möglich, das Matrixpolymer aus den hergestellten Fasern wieder zu entfernen. Wo das Matrixpolymer keinen störenden Einfluss auf die Eigenschaften der Fasern hat, kann dieses Verfahren ohne Probleme angewandt werden, aber wo das Matrixpolymer sich störend auswirken kann, muss ein anderer Weg beschritten werden um die Stabilität zu erhöhen. Im folgenden Kapitel wird eine Methode

vorgestellt, welche eine gänzlich andere Herangehensweise verwendet: Die Ausrüstung von Latexdispersionen mit chemischen oder physikalischen Funktionalitäten.

8.4.2 Latexbasierte Nanofasern mit Funktionalitäten

8.4.2.1 Latexfasern auf der Basis von photovernetzbaaren Dispersionen

Chemisch nicht weiter modifizierte Latexfasern, die aus Partikeln aufgebaut sind, welche einen hohen Glaspunkt besitzen und daher während des Elektrospinnens nicht verfilmen können, sind kaum stabil, da sie nur durch van-der-Waals Kräfte zusammengehalten werden.^[19] Umgekehrt sind Fasern aus Latexpartikeln mit einem niedrigen Glaspunkt zwar bei Raumtemperatur stabiler, weil sie verfilmen können und somit eine homogene Faser ausbilden, aber sie sind nur bis zu einer relativ niedrigen Temperatur stabil. Eine Möglichkeit, diese beiden Probleme elegant zu umgehen ist die nachträglich chemische Vernetzung der Latexpartikel. Dies erlaubt die Verwendung von Materialien mit hohen Glaspunkten, welche eine erhöhte Temperaturstabilität aufweisen und umgeht das Problem des schwachen Zusammenhaltes in den Fasern, die ansonsten nur von van-der-Waals Kräften zusammengehalten werden. Der in dieser Arbeit zusammen mit Frau Dr. Julia Getze entwickelte Ansatz zur Vernetzung basiert auf Latexpartikeln, die an ihrer Oberfläche freie Doppelbindungen besitzen. Diese können nach dem Herstellen der Fasern nachträglich durch verschiedene radikalische Initiatoren vernetzt werden.

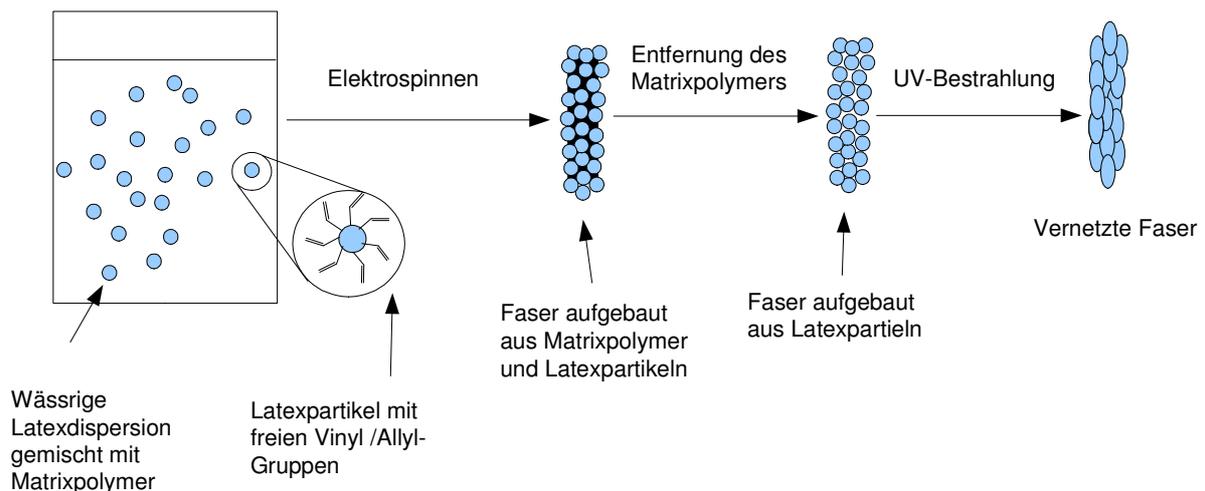


Abbildung 59: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von photovernetzten latexbasierten Nanofasern

Abbildung 59 zeigt den Ablauf des Herstellungsprozesses der photovernetzbaaren Fasern. Wie bei normalen Latexfasern wurde zunächst von einer Dispersion von Latexpartikeln in Wasser

ausgegangen, die mit einem wasserlöslichen Matrixpolymer vermischt wurde. Der Unterschied lag in den Partikeln selbst, diese waren mit freien Vinylgruppen ausgestattet. Nach dem Verspinnen der Dispersionen zu Fasern wurde das Matrixpolymer durch Eintauchen der Fasern in ein Wasserbad entfernt. Dieser Schritt ist in dieser neuen Methodik von ganz besonderer Bedeutung, da das Matrixpolymer so vollständig wie möglich aus den Fasern entfernt werden muss. Noch vorhandenes Matrixpolymer stört die Vernetzungsreaktion, da die gebildeten Radikale entweder vom Matrixpolymer abgefangen werden oder die Doppelbindungen aufgrund der räumlichen Trennung durch das Matrixpolymer einfach nicht miteinander reagieren können. Nachdem das Matrixpolymer entfernt wurde, wurden die Fasern durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt. Durch das UV-Licht werden in den Doppelbindungen Radikale initiiert. Diese initiieren dann eine radikalische Kettenreaktion mit den übrigen freien Doppelbindungen, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk echter Elektronenpaarbindungen zwischen den Latexpartikeln aufgebaut wird. Damit sind die auf diese Art und Weise hergestellten Fasern wesentlich stabiler als solche, die nur durch die van-der-Waals Kräfte zusammengehalten werden.

Der erste Schritt zur Herstellung derartiger Fasern war zunächst die Herstellung von photovernetzbaaren Latexpartikeln. Diese werden in der Regel durch Emulsionspolymerisation hergestellt, daher ist der logische erste Schritt die Modifikation einer Emulsionspolymerisation um mit ihr Partikel mit freien reaktiven Doppelbindungen herstellen zu können. Dazu musste zunächst ein geeignetes Material für die Latexpartikel ausgewählt werden, welches sich einfach mit reaktiven Doppelbindungen ausstatten ließ. Nach gründlicher Überlegung wurde die Kombination von Allylmethacrylat (AMA) und Methylmethacrylat (MMA) als Monomere für die Emulsionspolymerisation ausgewählt. Acrylate lassen sich im Allgemeinen gut miteinander copolymerisieren, dies ist auch bei AMA und MMA gegeben. Aufgrund der großen chemischen Verwandtschaft der beiden Moleküle, die sich aus den in Abbildung 60 gezeigten Strukturformeln ersehen lässt,

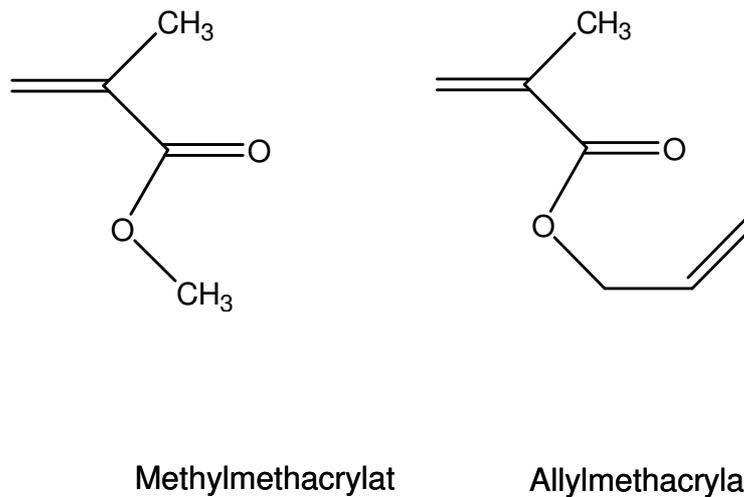


Abbildung 60: Strukturformeln von Allylmethacrylat und Methylmethacrylat

kann ein Copolymer dieser beiden Monomere in erster Näherung als ein dreidimensionales vernetztes Polymethylmethacrylat aufgefasst werden. Außerdem lässt sich MMA leicht in einer Emulsionspolymerisation verarbeiten, was eine Voraussetzung für die erfolgreiche Umsetzung des Projektes war. Nachdem die Entscheidung für die beiden Comonomere getroffen wurde, bestand der nächste Schritt in der Synthese der photovernetzbaren Latexdispersion. Die beiden Comonomere wurden in einem Verhältnis von 5:1 eingesetzt, mit Methylmethacrylat als Majoritätskomponente. Als am besten geeignetes Tensid zur Stabilisierung der Dispersion erwies sich Natriumdodecylsulfat, als Initiator wurde Kaliumperoxodisulfat eingesetzt, und zur Kontrolle des Molekulargewichtes wurde Dodekanthiol verwendet. In einer Reihe von Versuchen wurde die Emulsionspolymerisation von MMA und AMA zu einer maximalen Ausbeute und optimalen Stabilität hin optimiert. Die Reaktionskontrolle erfolgte dabei durch Gaschromatographie. Am Ende dieses Prozesses stand die Entwicklung einer Vorschrift, welche die Synthese von photovernetzbaren Latexdispersionen mit einem Feststoffgehalt zwischen 22 und 26 gew % und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 20 bis 80 nm ermöglichte (TRPK16-20). Diese Dispersionen wurden dann mit Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 98% und einem Molekulargewicht von 195000 Da als Matrixpolymer in einem Verhältnis von 20 % Matrixpolymer zu 80 % Latexpartikeln gemischt. Der absolute Gehalt an Matrixpolymer in den Spinnlösungen betrug 4 gew%, damit liegt der Gehalt an Latexpartikeln bei etwa 20 gew%. Diese Verhältnisse wurden in den Arbeiten von *Stojilkovic* als optimal zur Herstellung von dünnen Fasern bestimmt.^[19] Die so hergestellten Mischungen zeigten gute Elektrospinneneigenschaften und ließen sich zu Fasern mit einem Durchmesser von etwa 300 nm bei einer Standardabweichung von 60 nm verspinnen (TRPK16-TRPK20).

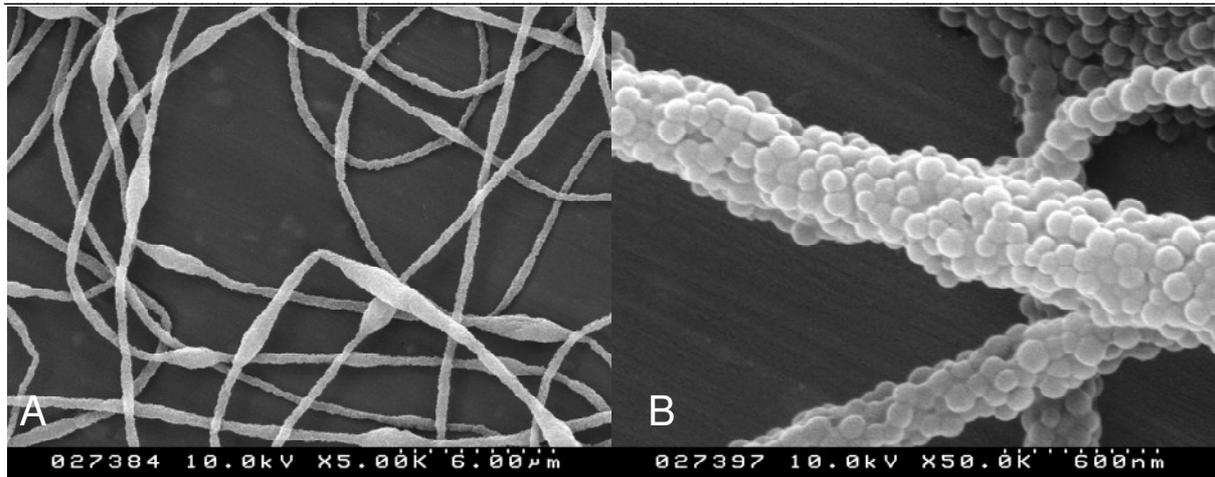


Abbildung 61 : Fasern aus 4 gew% PVA und 20 gew% photovernetzbarer Latexdispersion, A 5000 fache Vergrößerung, B 50000 fache Vergrößerung (TRPK17)

Abbildung 61 zeigt die ersten Fasern, die aus den photovernetzbaren Dispersionen hergestellt wurden. Die Fasern wurden noch nicht vom Matrixpolymer befreit. Sie zeigten einige wenige, spindelförmige Beads, und bei hohen Vergrößerungen sind die einzelnen Latexpartikel, welche die Hauptmasse der Fasern ausmachen, deutlich zu sehen. Nachdem sich das Verspinnen der photovernetzbaren Dispersionen als unproblematisch erwiesen hatte, musste im nächsten Produktionsschritt das Matrixpolymer entfernt werden. Dazu wurden die Faserproben für eine Stunde in deionisiertes Wasser eingetaucht und dann getrocknet. Die Untersuchung der auf diese Art und Weise behandelten Fasern unter dem Rasterelektronenmikroskop ergab jedoch, dass die Fasern während der Wasserbehandlung zerfielen.

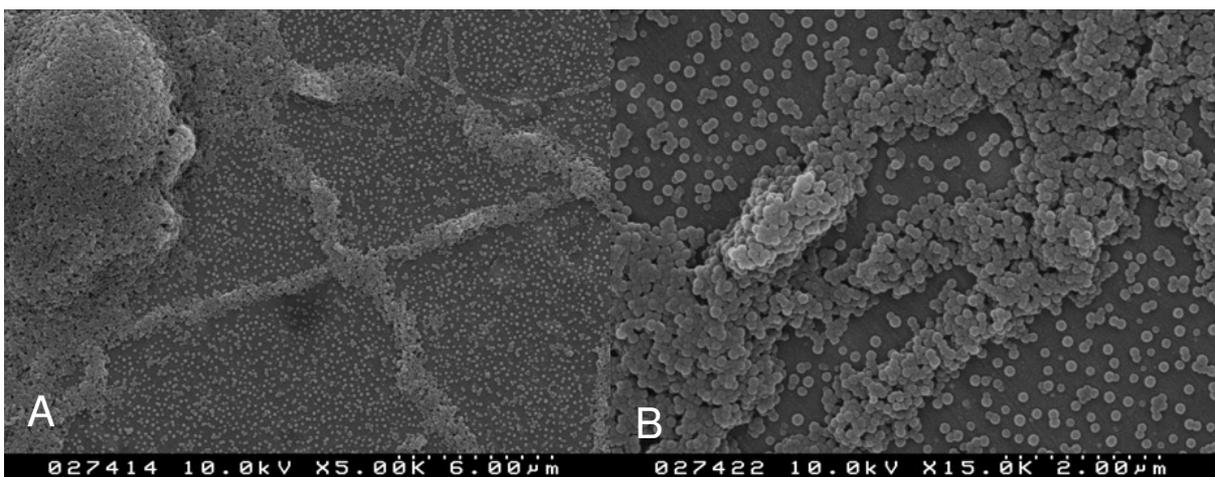


Abbildung 62: Fasern aus 4 gew% PVA und 20 gew% photovernetzbaren Latexpartikeln nach der Entfernung des PVA im Wasserbad, A 5000fache Vergrößerung, B 15000fache Vergrößerung (TRPK17 nach Wasserbehandlung)

Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

Wie Abbildung 62 zeigt, zerfielen die Fasern nach der Entfernung des Matrixpolymeres in einzelne Latexpartikel, die sich gleichmäßig über das Substrat, auf dem die Fasern hergestellt wurden, verteilen. Einzelne Faserstränge waren noch zum Teil vorhanden, aber der größte Teil der Fasern ist zerfallen (TRPK16-TRPK20). Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in den Partikeln selbst. Als stabilisierendes Tensid wurde bei der Herstellung der Fasern Natriumdodecylsulfat verwendet. Dabei handelt es sich um ein anionisches Tensid, welches sich mit seiner negativen Ladung nach außen hin auf den Partikeln anordnet. Dadurch tragen die Latexpartikel eine starke negative Oberflächenladung. Das stabilisiert sie in der Dispersion, ist aber äußerst hinderlich bei der Faserbildung. Ist das Matrixpolymer einmal entfernt, kommt die elektrostatische Abstoßung voll zum tragen, und die Fasern zerlegen sich in die einzelnen Partikel. Um dieses Problem zu umgehen, musste das ionische Tensid durch ein nichtionisches Tensid ersetzt werden. Als nichtionische Tenside wurden Brij 35, Brij 56 und Basensol[®] eingesetzt. Bei Brij 35 und Brij 56 handelt es sich um nichtionische Tenside, deren hydrophober Teil aus einem Fettsäurealkohol besteht, welcher über seine OH-Gruppe mit dem hydrophilen Teil, kurzen Ketten von Polyethylenglykol, verbunden ist. Der Unterschied zwischen Brij 35 und Brij 56 besteht lediglich in der Länge des Fettsäurealkohols und der Polyethylenkette. Bei Basensol[®] handelt es sich um ein Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid, welches sternförmig um einen Kern aus Ethylendiamin aufgebaut ist.

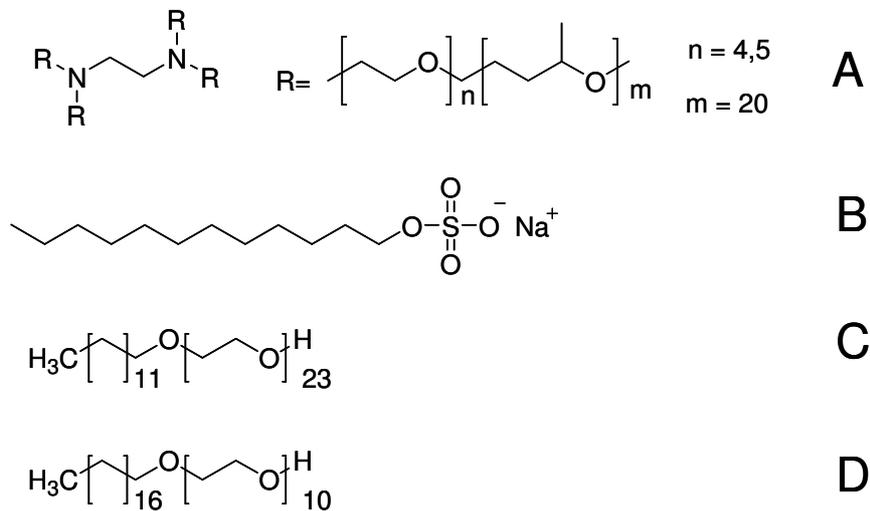


Abbildung 63: Strukturformel der eingesetzten Tenside: A Basensol[®], B Natriumdodecylsulfat, C Brij 35, D Brij 56

Abbildung 63 zeigt die Strukturformeln der in Kapitel 8.4.2.1 eingesetzten Tenside. Alle Versuche, das Natriumdodecylsulfat in der Emulsionspolymerisation durch die nichtionischen Tenside Brij 35 ; Basensol[®] und Brij 56 zu substituieren, führten zu einem Verklumpen der Dispersionen, daher muss das ionische Tensid nachträglich ausgetauscht werden. Dazu wurde

jeweils 1 gew% des jeweiligen Tensides zu der Elektrosprinndispersion zugesetzt. Die hergestellten, tensidhaltigen Dispersionen wurden versponnen und auf ihre Wasserbeständigkeit hin untersucht. Bereits bei der Mischung von Basensol[®] mit der Latex-Dispersion kam es zur Koagulation der Dispersion, die Latexbestandteile fielen als Feststoff aus. Basensol[®] kann unter bestimmten Bedingungen als Koagulationshilfe für anionisch stabilisierte Dispersionen verwendet wird.^[77] Offenbar trat genau dies auch in diesem Experiment ein. Daher wurde Basensol[®] nicht länger im Rahmen dieses Projektes eingesetzt. Die Verwendung von Brij 35 und Brij 56 führte zu wesentlich positiveren Ergebnissen. Vor allem wurden zunächst die Spinneneigenschaften der Dispersionen etwas verbessert, die Fasern wurden kontinuierlicher abgeschieden. Zum anderen zeigen sowohl Fasern, welche mit Brij 35 hergestellt wurden als auch solche, denen Brij 56 zugesetzt wurde, eine wesentlich bessere Wasserbeständigkeit als ohne die nichtionischen Tenside. Die Verwendung von Brij 35 führte zu Fasern, die viele Beads und Verdickungen aufweisen. Der durchschnittliche Faserdurchmesser lag bei etwa 360 nm bei einer Standardabweichung von ca. 60 nm. Nach der Entfernung des Matrixpolymers waren die Fasern immer noch vorhanden, der durchschnittliche Durchmesser betrug nun 400 nm bei einer Standardabweichung von 100 nm. Abbildung 64 zeigt die entsprechenden Faserproben vor und nach der Entfernung des Matrixpolymers. Deutlich tritt der große Unterschied zu den Fasern in Abbildung 62 zu Tage.

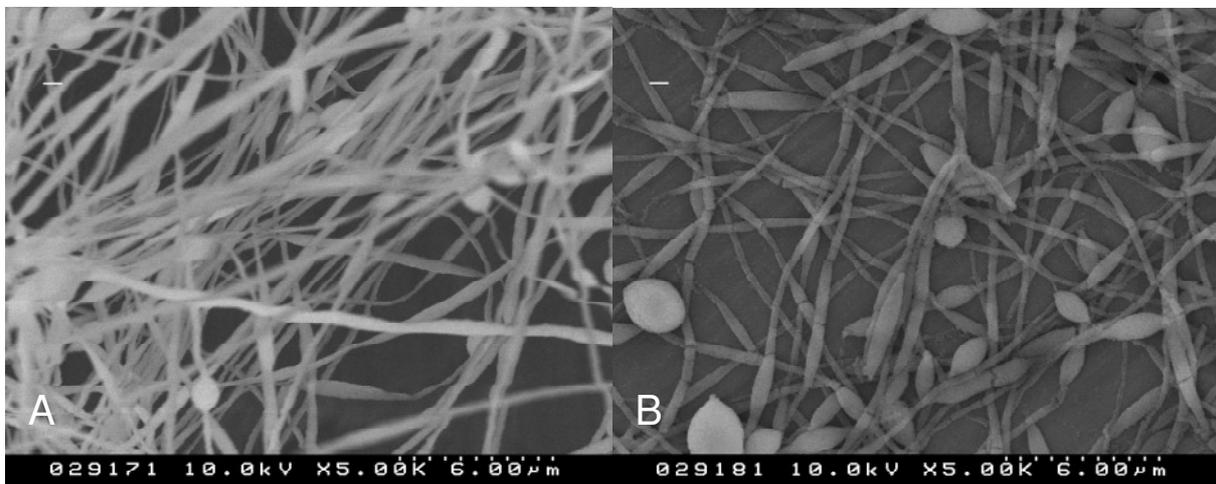


Abbildung 64: Fasern hergestellt aus einer Lösung von 1 gew% Brij 35, 4 gew% PVA und 20gew% photovernetzbarer Latexdispersion, A vor der Wasserbehandlung, B nach der Wasserbehandlung, Vergrößerung 5000fach

Während in Abbildung 62 die Fasern mehr oder weniger vollständig in einzelne Latexpartikel zerfallen sind, können in Abbildung 64 keinerlei einzelne Latexpartikel ausgemacht werden, die Fasern sind vollständig intakt. Damit erwies sich die Zugabe eines nichtionischen Tensides als probates Mittel, um den Zerfall der Fasern bei der Entfernung des

Matrixpolymeres zu unterbinden. Allerdings war die Morphologie der Fasern in Abbildung 64 sehr ungünstig, die Fasern waren relativ inhomogen und wiesen viele Beads und Tropfen auf, es konnte keine homogene Fasermatte erhalten werden. Dieses Problem konnte gelöst werden, in dem statt Brij 35 das Tensid Brij 56 verwendet wurde. Mit Brij 56 wurden homogenere Fasern erhalten die nur einige sehr wenige Beads enthielten und die ebenso wasserbeständig waren wie die Fasern, welche mit Brij 35 hergestellt wurden. Bei der Verwendung von Brij 56 erhöhte sich allerdings der durchschnittliche Faserdurchmesser vor der Wasserbehandlung auf 400 nm bei einer Standardabweichung von 80 nm, nach der Wasserbehandlung betrug der durchschnittliche Faserdurchmesser 560 nm bei einer Standardabweichung von 80 nm. In Abbildung 65 sind die entsprechenden Fasern vor und nach der Wasserbehandlung gezeigt. Der morphologische Unterschied zu den in Abbildung 64 gezeigten Fasern ist deutlich zu sehen, die Fasern sind fast vollständig homogen. Bemerkenswert ist, dass diese eine Komponente, das nichtionische Tensid, einen so großen Einfluss auf die Fasermorphologie hat, und dass obwohl der Gehalt in gew% nicht geändert wird und auch an der übrigen Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion nichts geändert wurde.

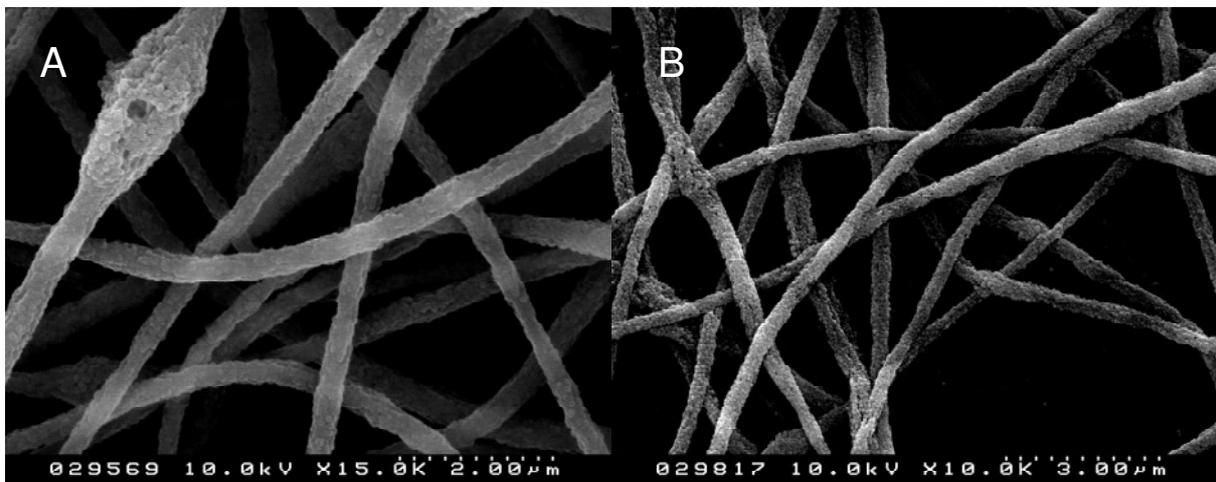


Abbildung 65: Fasern hergestellt aus einer Lösung von 1 gew% Brij 56, 4 gew% PVA und 20 gew% photovernetzbarer Latexdispersion, A vor der Wasserbehandlung, B nach der Wasserbehandlung, Vergrößerung A 15000fach, Vergrößerung B 10000fach

Eine mögliche Erklärung für den Unterschied in der Morphologie der beiden Faserspezies findet sich bei der Betrachtung der physikalischen Kenngrößen der verwendeten Elektrospinnndispersionen, die in Tabelle 10 gezeigt sind. Die Dispersion, welche mit Brij 56 hergestellt wurde, wies eine deutlich höhere Viskosität auf.

Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

Tabelle 10: Eigenschaften der photovernetzbaeren Elektrosprinndispersionen nach Zugabe der nichtionischen Tenside

Versuchsnummer	Verwendetes Tensid	Viskosität / Pa·s	Elektrische Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Oberflächen-spannung / mN/m
TRCK14010801	Brij 35	0,21	98,7	46,04
TRCK14010802	Brij 56	0,57	106,2	47,64

Eine höhere Viskosität führt zu einem wie beobachtet zu einer Erhöhung des Faserdurchmessers, zum anderen erschwert sie die Ausbildung von Beads. Dadurch lieferte die Dispersion mit Brij 56 als nichtionischem Tensid die homogenen Fasern. Nachdem nun die Herstellung der Fasern und die Entfernung des Matrixpolymers erreicht wurden, mussten die Fasern nun vernetzt werden und die Vernetzung musste bewiesen werden. Um die Fasern zu vernetzen, wurden sie in einem UV-Reaktor mit einem Emissionsmaximum $\lambda_{\text{max}}=350\text{ nm}$ über einen Zeitraum von 18 h mit UV-Licht bestrahlt (TRCK14010802). Um den Erfolg der Vernetzung nachweisen zu können, wurden die Fasern anschließend am Elektronenmikroskop untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Fasern ihre Morphologie veränderten, wenn sie bestrahlt wurden. Wie in Abbildung 66 gezeigt verschmelzen die einzelnen Latexpartikel miteinander, und sie verlieren ihre sphärische Gestalt.

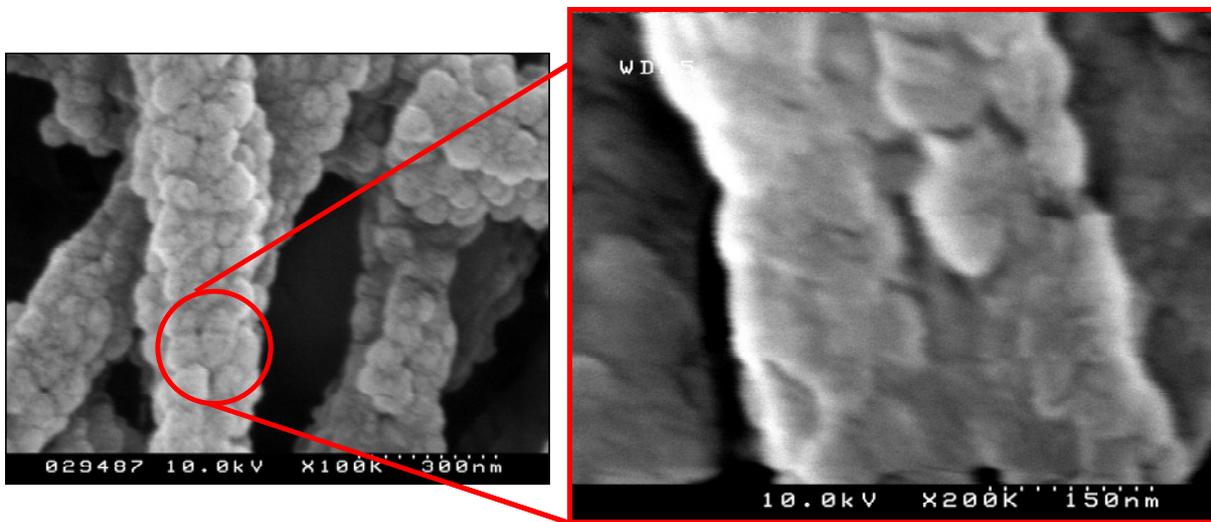


Abbildung 66: Latexfasern hergestellt aus Lösung TRCK14010802, nach Entfernung des Matrixpolymers und UV-Bestrahlung über einen Zeitraum von 18 Stunden

Dies deutete auf jeden Fall darauf hin, dass es zu einer photochemischen Reaktion in den Fasern kam. Um nachzuweisen, dass es tatsächlich zu einer Reaktion der Doppelbindungen untereinander gekommen war, wurden an den Fasern vor und nach der Belichtung mit UV-Licht IR-Spektren gemessen. In dem in Abbildung 67 gezeigten IR-Spektrum sind die beiden IR-Banden, an denen die Reaktion zwischen den Doppelbindungen beobachtet werden kann,

markiert. Zum einen ist dies Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} zum anderen das Signal der $C_{\text{sp}^2}\text{-H}$ Schwingung bei ca. 2950 cm^{-1} . Die Fläche dieser beiden Signale wurde integriert und das Verhältnis der beiden Flächen vor und nach der UV-Bestrahlung wurde verglichen. Dabei zeigte sich, dass sich die Fläche des Doppelbindungssignals bei 2950 cm^{-1} im Verhältnis enorm reduziert. Das Verhältnis der Signalfächen änderte sich von 1:0,34 zu 1:0,01. Das bedeutete, dass fast die gesamte Signalintensität der von den freien Doppelbindungen herrührenden IR-Bande verschwand. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Doppelbindungen während der Vernetzungsreaktion abreagierten so wie es geplant war. Ein drittes Experiment um die Vernetzung der Fasern zu beweisen, war die Immersion der photovernetzten Fasern in ein Bad aus Chloroform über einen Zeitraum von einer Stunde.

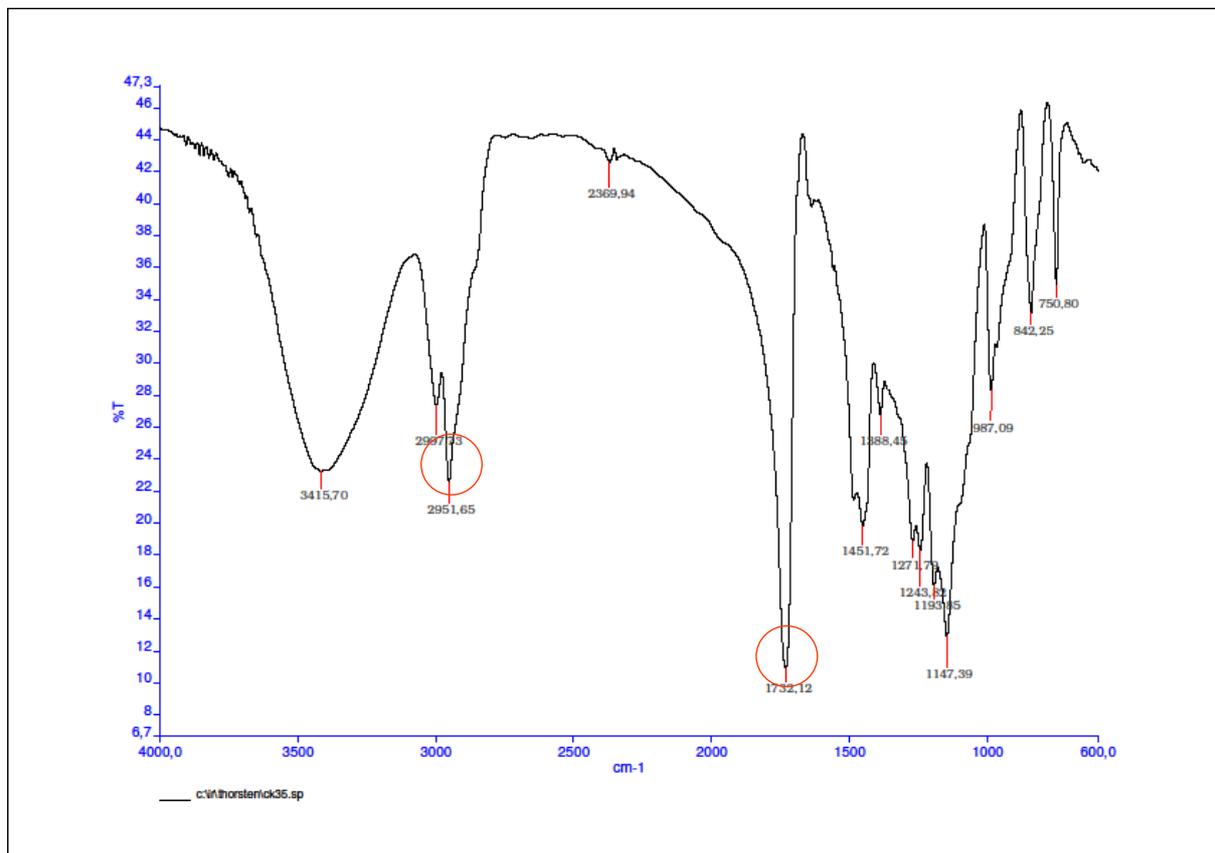


Abbildung 67: IR-Spektrum der Latexfasern aus TRCK22010802 nach Entfernung des Matrixpolymeres, vor der Belichtung mit UV-Licht

Da die Partikel aufgrund des Mechanismus der Emulsionsreaktion aus vernetztem Material aufgebaut sind, kann das Chloroform sie nicht vollständig auflösen. Aber der Zusammenhalt der Partikel in den Fasern sollte auf jeden Fall stark geschwächt werden, falls die Partikel nicht nachträglich untereinander vernetzt wurden. Dadurch könnte zum einen ein Aufquellen der Fasern durch die Chloroformbehandlung möglich sein, zum anderen könnten die Fasern komplett zerfallen, wenn das Lösungsmittel in sie eindringt. Im Rahmen der

Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

Experimentreihen TRCK22010801 und TRCK22010802 wurden auch derartige Chloroformbeständigkeitstest durchgeführt. Das Ergebnis eines solchen Tests ist in Abbildung 68 und Abbildung 69 gezeigt. Trotz Chloroformbehandlung kam es weder zu einer signifikanten Änderung des Faserdurchmessers, noch wurden die Fasern in irgendeiner Form angegriffen. Der durchschnittliche Faserdurchmesser vor der Chloroformbehandlung betrug 360 nm bei einer Standardabweichung von 60 nm, nach der Chloroformbehandlung beträgt der durchschnittliche Faserdurchmesser noch 300 nm, ebenfalls bei einer Standardabweichung von 60 nm. Damit hat er sich im Rahmen der Standardabweichung nicht geändert.

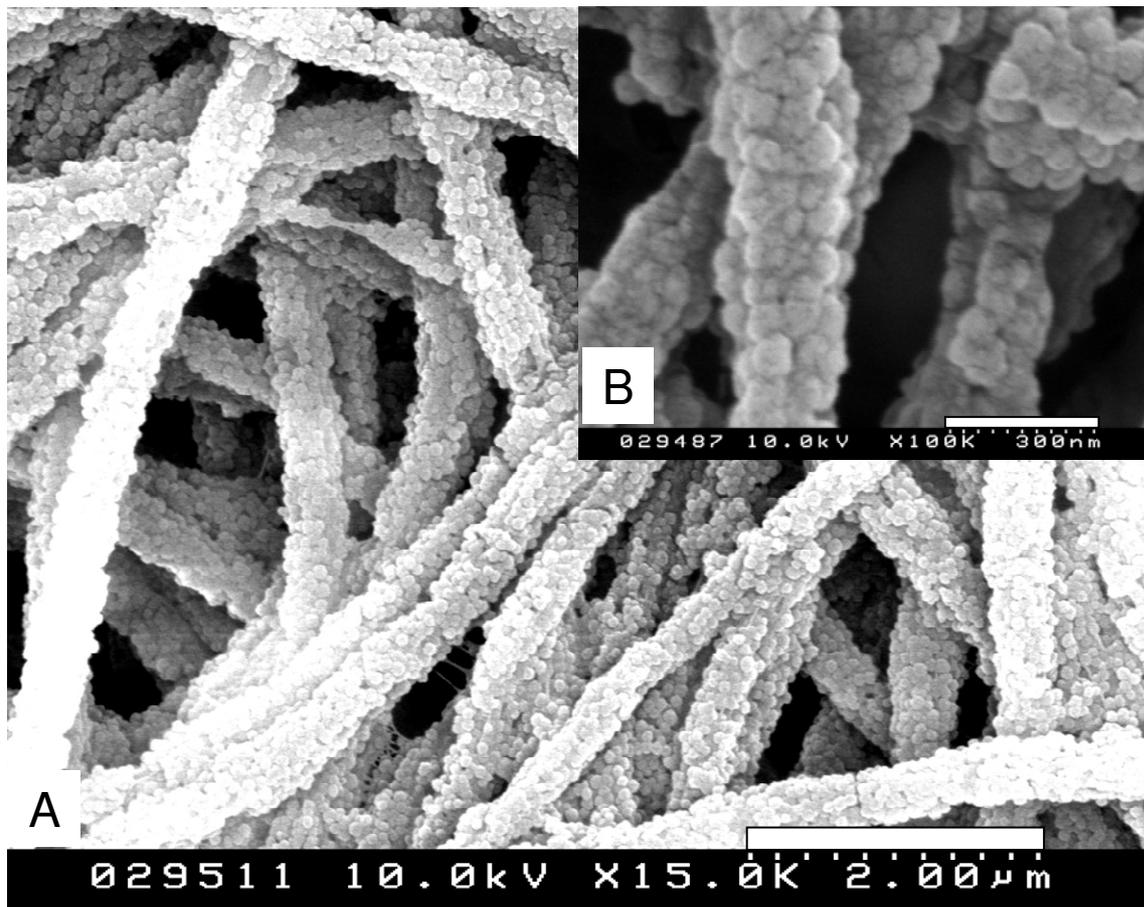


Abbildung 68: Fasern aus TRCK22010801, Nach Entfernung des Polyvinylalkohols und Bestrahlung im UV-Reaktor, vor der Immersion in Chloroform, A 15000 fache Vergrößerung, B 100000 fache Vergrößerung

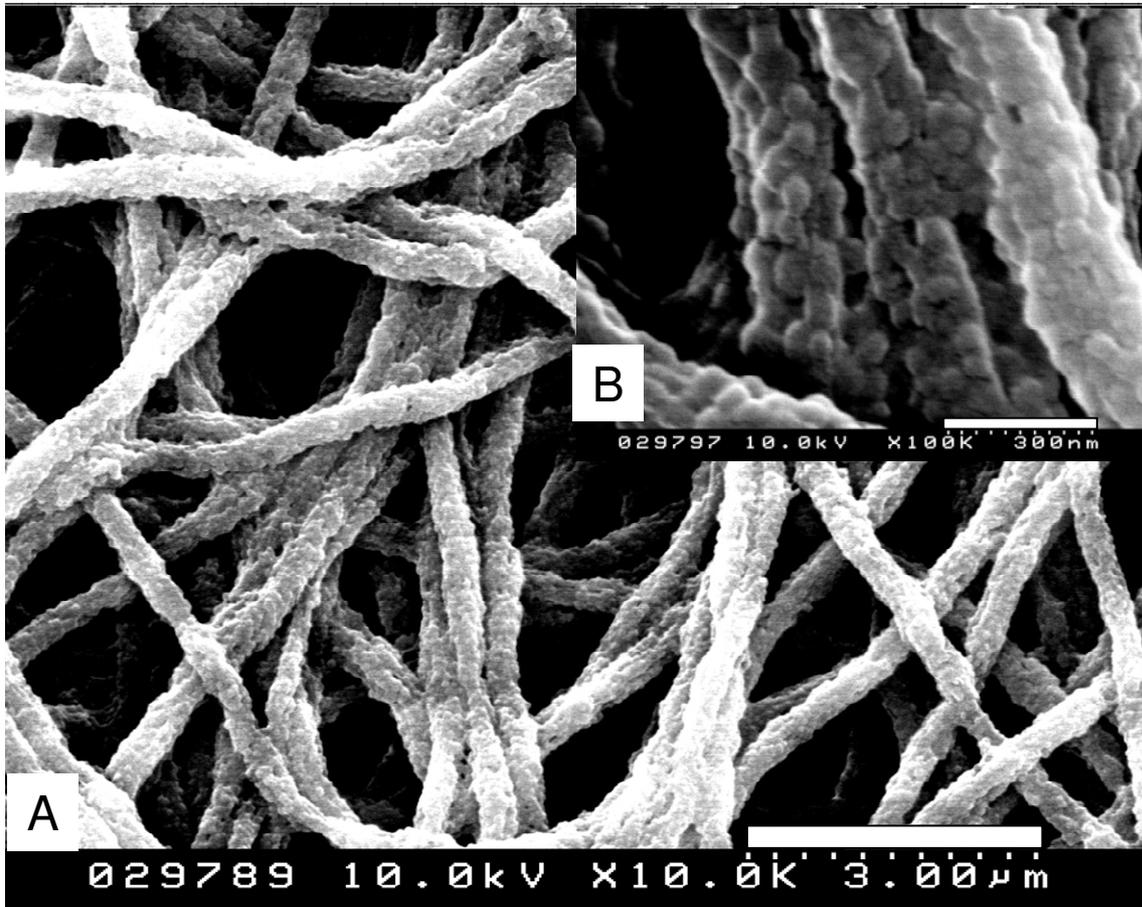


Abbildung 69: Fasern aus TRCK22010801, Nach Entfernung des Polyvinylalkohols und Bestrahlung im UV-Reaktor, nach der Immersion in Chloroform, A 10000 fache Vergrößerung, B 100000 fache Vergrößerung

Diese Resultate zeigten, dass es möglich war, latexbasierte Nanofasern durch nachträgliche chemische Vernetzung so stabil zu machen, dass sie für technische Anwendungen interessant werden. Die inhärente Instabilität von Latexfasern aus Materialien mit hohen Glaspunkten konnte durch entsprechende chemische Modifikationen überwunden werden, und somit ergaben sich neue Perspektiven für die Verwendung von latexbasierten Nanofasern. Besonders die Kombination von stabilen photovernetzbaaren Nanofasern mit neuen Funktionalitäten könnte einen Zugang zu ganz neuen Anwendungsfeldern schaffen. Daher wird im folgenden Kapitel eine neue Methode zur Ausrüstung von Nanofasern mit speziellen Funktionalitäten vorgestellt

8.4.2.2 Latexbasierte Nanofasern mit eingebetteten funktionalen Partikeln

Nanofasern mit speziellen Funktionalitäten lassen sich durch konventionelles Elektrosplennen nur schwerlich herstellen. Durch die Verwendung von Latexdispersionen eröffnet sich jedoch ein ganz neues Konzept für die Ausstattung von Nanofasern mit bestimmten Funktionalitäten.

Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

Da die Fasern auf einer wässrigen Dispersion basieren, lassen sich Funktionalitäten einfach durch den Zusatz von in Wasser dispergierbaren funktionalen Partikeln in die Fasern integrieren. Die Idee dahinter ist, dass sich derartige Partikel auf dieselbe Art und Weise in die Fasern integrieren, wie das die Latexpartikel, welche die Hauptmasse der Fasern ausmachen, auch tun. Die funktionalen Partikel können in ihrer Größe auch beträchtlich von dem Durchmesser der Latexpartikel abweichen, so lange wie sie eine Faserbildung nicht stören, sollten sie in die Fasern integriert werden. Dieses neue Konzept zur Einführung von Funktionalitäten ermöglicht außerdem eine große Vielseitigkeit von funktionalen Fasern, da die einzigen Bedingungen, die an die funktionalen Partikel gestellt werden, ihre Dispergierbarkeit in Wasser und ein geringer Einfluss auf den Elektrospleinprozess

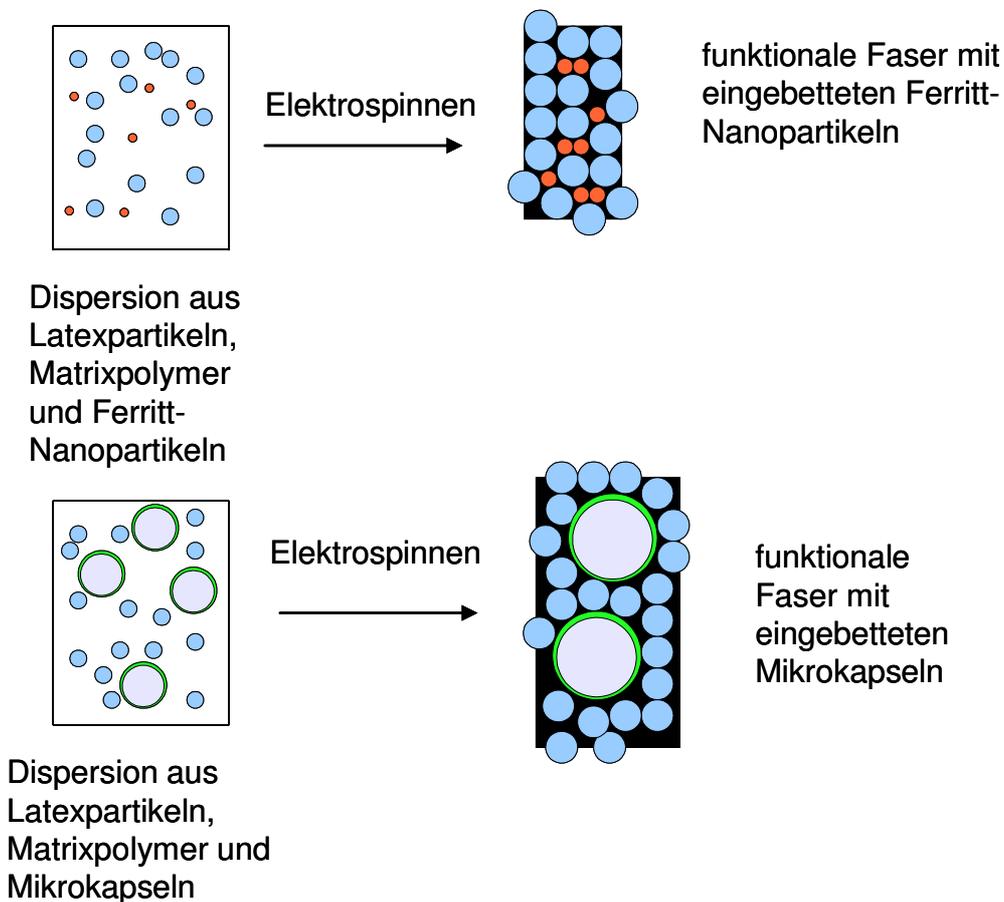


Abbildung 70: Konzept der funktionalen Fasern auf der Basis von Latexdispersionen

Abbildung 70 illustriert das Konzept anschaulich. Zu einer Dispersion von Latexpartikeln und einem wasserlöslichen Matrixpolymer werden die für die Funktionalisierung gewünschten, wasserdispergierbaren Objekte gegeben. Das mögliche Spektrum reicht dabei von sehr kleinen, metallhaltigen Nanopartikeln bis hin zu relativ großen Mikrokapseln, deren Durchmesser im Mikrometerbereich liegt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Objekte zur Funktionalisierung von Latexfasern genauer untersucht. Zum einen

Nanopartikel aus Fe_3O_4 , welche in der Form eines wasserdispergierbaren Ferrofluides hergestellt worden waren, und zum anderen verschiedenen Mikrokapseln, welche von Christoph Luy mit dem Ziel hergestellt wurden, Nanofasern als Trägermaterialien für die Wirkstofffreisetzung zu erhalten. Die Magnetit-Nanopartikel sollten den Fasern im Idealfall superparamagnetische Eigenschaften verleihen, die sich relativ gut nachweisen lassen und die nur auf die Magnetit-Partikel zurückgeführt werden können.^[78] Der Nachweis von Superparamagnetismus in den entsprechend modifizierten Latexfasern wäre ein guter Beweis für die Gültigkeit des in Abbildung 70 gezeigten Konzeptes. Falls sich nur Ferrimagnetismus nachweisen lässt, wäre das lediglich ein Zeichen dafür, dass die Magnetit-Nanopartikel lediglich zu groß sind, um Superparamagnetismus zeigen zu können.^[79] Um derartige superparamagnetischen Fasern herstellen zu können, wurde nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift ein wasserdispergierbares Ferrofluid auf der Basis von Fe_3O_4 hergestellt. Dieses Ferrofluid wurde dann zu einer Elektrospinnndispersion basierend auf Acronal 290D[®] und Polyvinylalkohol gegeben. Der Feststoffgehalt des Ferrofluides betrug 30 gew%. Die durchschnittliche Partikelgröße wurde mit dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Dabei wurde für das verwendete Ferrofluid TR10060901 eine bimodale Größenverteilung gefunden. Der größte Teil der Partikel lag in einem Größenbereich von etwa 20 nm. Ein kleiner Teil hatte offensichtlich größere Aggregate gebildet, deren Größe bei etwa 190 nm liegt. In Abbildung 71 ist das gewichtete Streudiagramm der verdünnten Dispersion TR16060901 gezeigt.

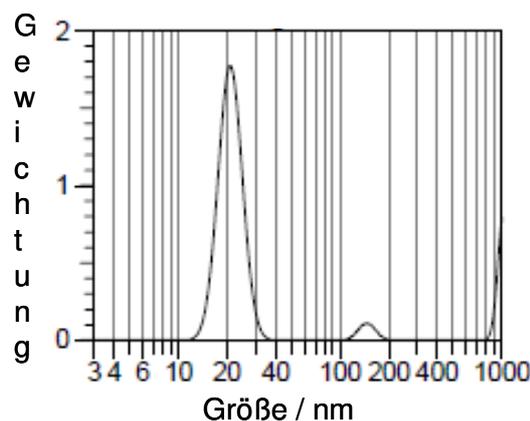


Abbildung 71: Gewichtetes Streudiagramm der Ferrit Nanopartikel Dispersion TR10060901

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit Elektrospinnndispersionen vorgestellt wurden, die leistungsfähiger sind als diese Kombination von Latexmaterial und Matrixpolymer, ist diese doch die bei weitem am besten untersuchte, die sich am einfachsten Verspinnen lässt und die positivsten Resultate geliefert hat.^[20] Daher wurden auf Acronal 290D[®] und Polyvinylalkohol basierende Dispersionen verwendet, um Komplikationen so weit wie möglich auszuschließen,

Wasserbeständige Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

bzw. um sie auf den Zusatz der funktionalen Partikel zurückführen zu können. Exemplarisch wird hier die Dispersion TR15060901 diskutiert. Diese Dispersion hatte eine Zusammensetzung von 4 gew% Polyvinylalkohol, 22 gew% Acronal 290D[®] und 4 gew% Magnetit-Partikel aus Dispersion TR10060901. In Tabelle 11 sind die für den Elektrosppinnprozess wichtigen physikalischen Eigenschaften einer Elektrosppinnndispersion mit Magnetit-Nanopartikeln gezeigt.

Tabelle 11: Physikalische Eigenschaften einer magnetit-haltigen Latexdispersion

Versuchs- nummer.	Viskosität / Pa·s	Elektrische Leitfähigkeit / mS/cm	Oberflächenspannung / mN/m
TR25080901	2,509	4,1	51,99

Die Dispersion wurde bei Feldstärke von 1 kV/ cm und einem Elektrodenabstand von 20 cm versponnen. Die entsprechende Versuchreihe lief unter TR15060902. Dabei ließ sich beobachten, dass die Fasern extrem stark aufgeladen waren, sie wurden von der Gegenelektrode abgestoßen und neigten dazu, sich in der gesamten Elektrosppinnanlage zu Verteilen. Der Elektrosppinnprozess dieser Fasern war eher instabil und ungleichmäßig. Dass konnte auch an den Fasern selbst beobachtet werden, der durchschnittliche Faserdurchmesser war mit etwa einem μm und einer Standardabweichung von 600 nm sehr hoch, die Fasern wiesen viele Knicke und Verdickungen auf, wie Abbildung 72 zeigt.

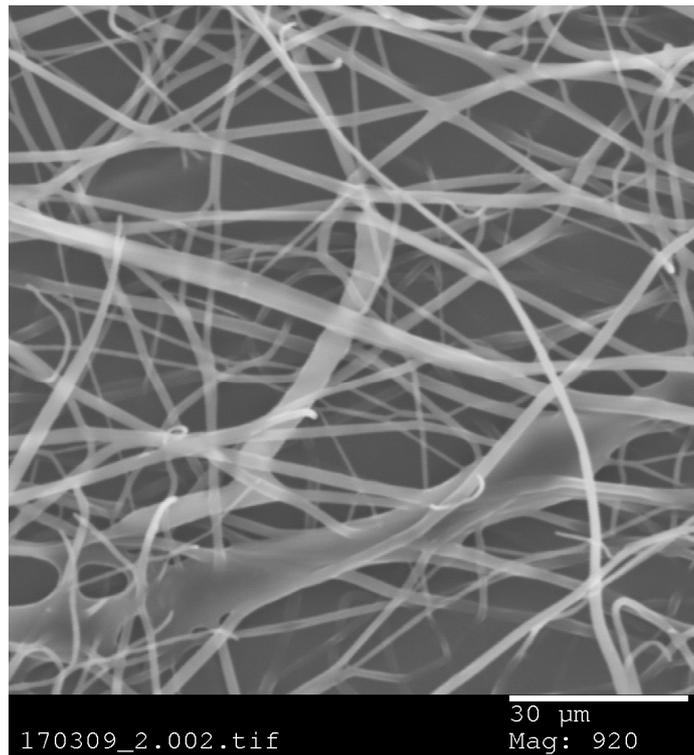


Abbildung 72: Fasern aus Experiment TR17030901, 920 fache Vergrößerung

An den Fasern aus Experiment TR17030901 wurden EDX-Untersuchungen gemacht, um das Vorhandensein von eisenhaltigen Objekten in den Fasern nachweisen zu können. Im EDX-Spektrum der Fasern, welches in Abbildung 73 gezeigt ist, ist deutlich das Signal von Eisen zu sehen, welches in diesen Konzentrationen nur durch die Zugabe von Magnetit-Nanopartikeln in die Elektrospinnndispersion erklärt werden kann. Damit war der Einbau von eisenhaltigen Nanopartikeln in die Latexfasern erwiesen. Neben dem aus dem Matrixpolymer und den Latexpartikeln stammenden Kohlenstoff- und Sauerstoffsignalen ließen sich neben Eisen noch Natrium und Chlor nachweisen. Diese stammten aus der Synthese der Magnetit-Dispersion, da Chlorid dort als Gegenion im als Dispergiermittel verwendeten Tetramethylammoniumchlorid fungiert. Das Natrium stammt aus der Latexdispersion, dort fungiert es im Tensid Natriumdodecylsulfat als Gegenion.

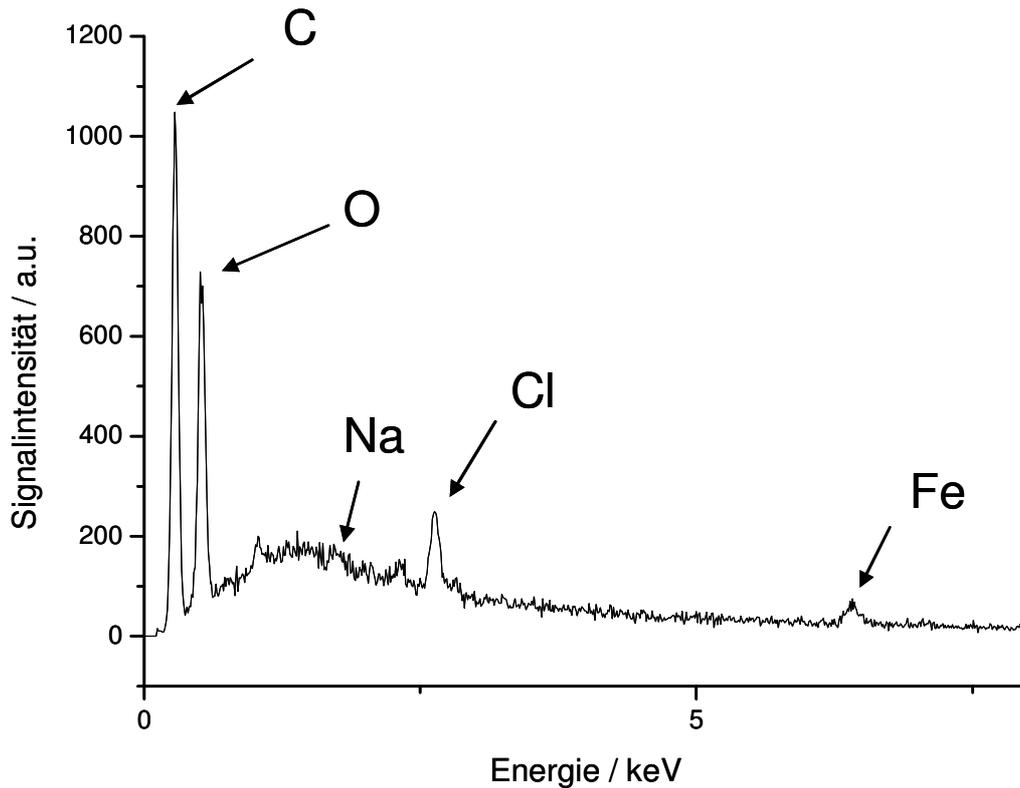


Abbildung 73: EDX-Spektrum der Fasern aus TR17030901, mit allen identifizierbaren Signalen markiert.

Um die Verteilung der Partikel in den Nanofasern beobachten zu können, wurde an den Fasern aus Experiment TR23030902 TEM-Aufnahmen gemacht. Diese Aufnahmen, die in Abbildung 74 gezeigt sind, illustrieren, dass sich die kleineren Fe_3O_4 Nanopartikel in die Zwischenräume zwischen den größeren Latexpartikeln anordneten. Die Verteilung der Partikel selbst war relativ ungleichmäßig, was auf den extrem schnellen Elektrospinnprozess zurückzuführen ist. Die kleinen Magnetit Nanopartikel haben einfach keine Zeit, sich gleichmäßig in der Faser zu verteilen, da sich die Faser schnell verfestigen und die Partikel keine Möglichkeit mehr haben, in den Fasern zu wandern.

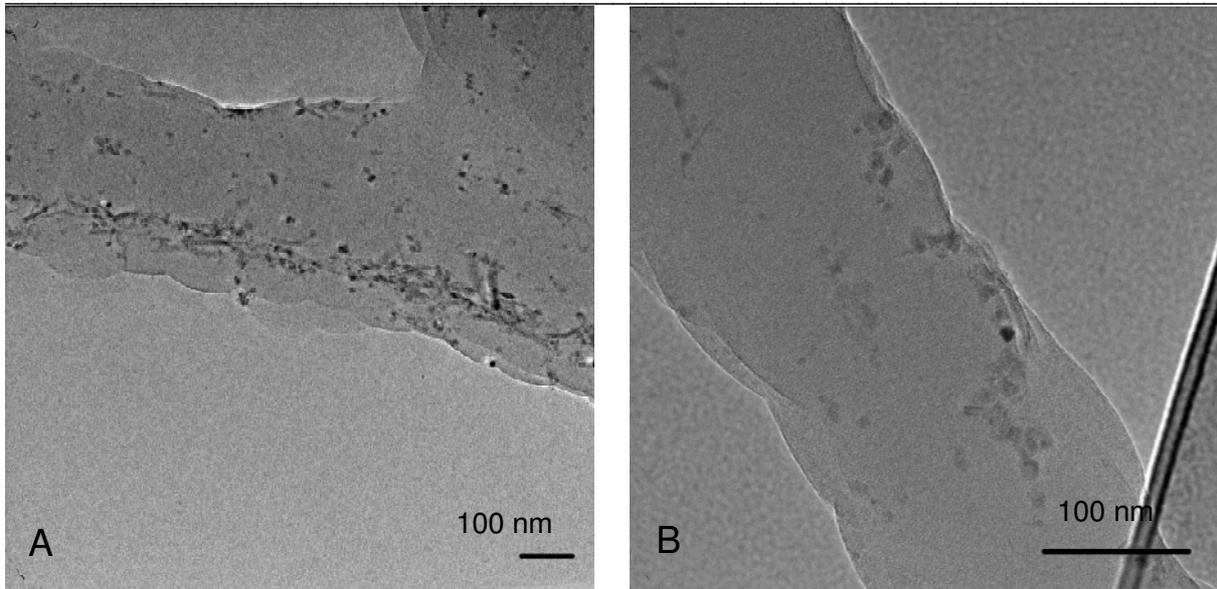


Abbildung 74: TEM-Aufnahmen von Fasern aus TR23030902, A 30000fache Vergrößerung, B 80000fache Vergrößerung

Nachdem nun das Vorhandensein der Magnetit-Nanopartikel in den Latexfasern sowohl spektroskopisch als auch mikroskopisch bestätigt wurde, blieben als letztes die magnetischen Messungen auszuführen. Im Prinzip kann schon daran, dass die Fasern mit einem Magneten bewegt werden konnten, festgemacht werden, dass in den Partikeln immer noch ein starker Magnetismus vorhanden war. Um diese Aussage mit Daten zu belegen, war es unerlässlich, den Magnetismus der Partikel mit Hilfe einer SQUID-Messung nicht nur zu qualifizieren, sondern auch zu quantifizieren.

Eine Messung der Magnetisierbarkeit mit Hilfe eines SQUID erwies, dass die Fasern ein superparamagnetisches Verhalten zeigten. In der in Abbildung 75 gezeigten Messkurve ist keinerlei Hysterese oder Remanenz zu sehen. Dieses Verhalten war zu erwarten, da die Größe der in diesen Fasern eingebrachten Magnetit-Nanopartikel in etwa im Bereich von 15 nm liegt. Diese Dimension wird von der Literatur als Grenze hin zum superparamagnetischen Verhalten angegeben.^[79]

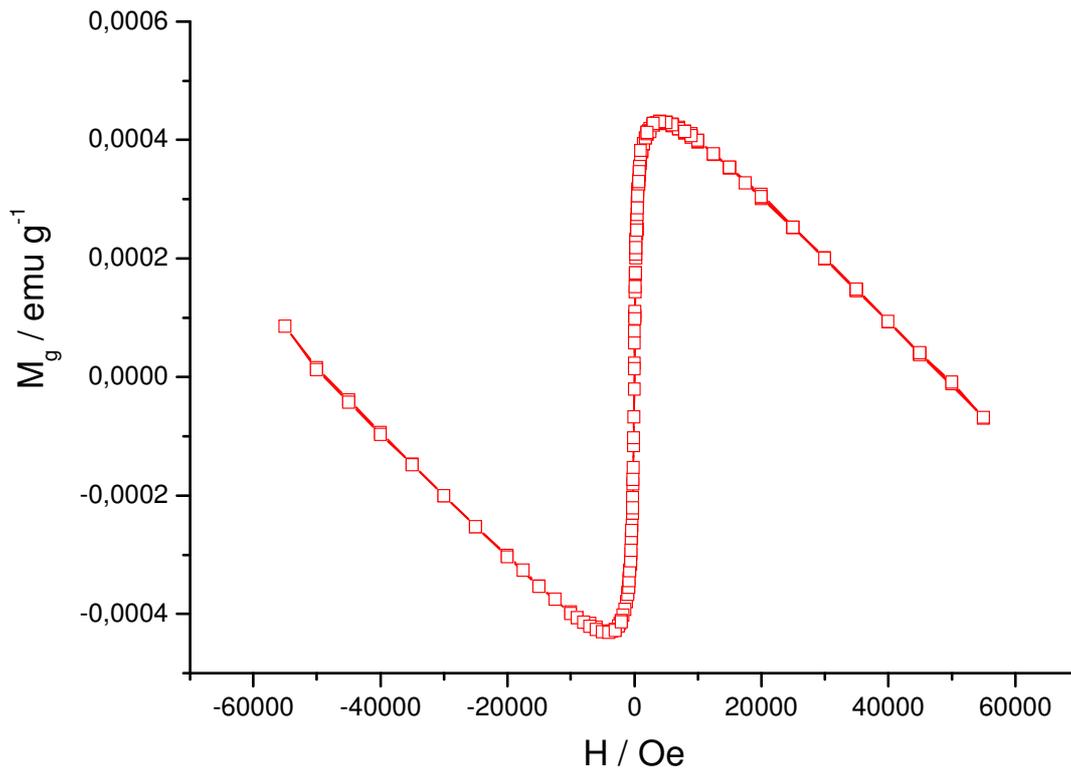


Abbildung 75: Magnetisierungsmessung der Fasern aus Versuch TR26080901, durchgeführt bei 25°C

Die Fasern aus Versuch TR26080901 waren ohne Orientierung hergestellt worden. Für Submikrometerfasern, welche ferromagnetische Kobalt und Nickel Nanopartikel enthalten, ist bekannt, dass die Ausrichtung der Fasern einem Einfluss auf die Magnetisierung der Fasern hat.^[80] Aus diesem Grund wurden mit Hilfe einer rotierenden Gegenelektrode in Versuch TR07090901 orientierte Latexfasern mit eingebetteten Magnetitpartikeln hergestellt. Dazu wurde auf eine rotierende Gegenelektrode gesponnen, die sich mit 1500 Umdrehungen pro Minute drehte. In Abbildung 76 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Fasern gezeigt. Die Orientierung der Fasern ist deutlich zu erkennen. Auch die orientierten Fasern wiesen eine ähnlich große Inhomogenität auf wie die in Abbildung 72 gezeigten nicht orientierten Fasern auf, insbesondere was den Trend zur Verzweigung der Fasern betraf. Der durchschnittliche Faserdurchmesser betrug 600 nm bei einer Standardabweichung von 200 nm, er liegt damit etwas geringer als bei den nicht orientierten Proben. Die Ursache hierfür ist allerdings im geänderten Aufbau der Elektrosppinnapparatur zu suchen, durch die auch eine andere elektrische Feldstärke notwendig wird, um überhaupt einen stabilen Elektrosppinnprozess in Gang setzen zu können.

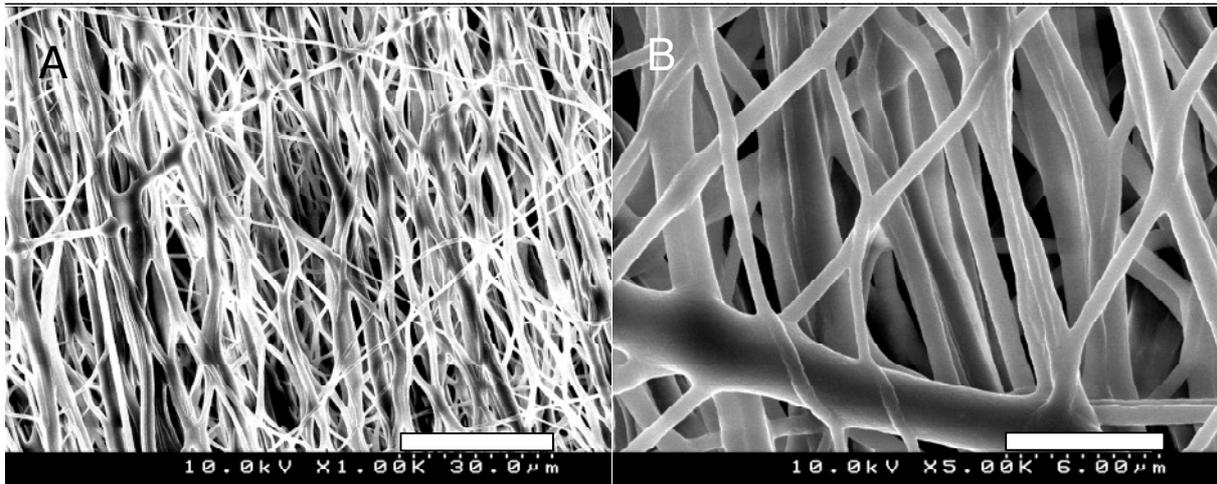


Abbildung 76: Orientierte Fasern aus Versuch TR07090901, A 1000fache Vergrößerung, B 5000fache Vergrößerung

An diesen orientierten Fasern wurden nun Magnetisierungsmessungen durchgeführt, ebenfalls bei Raumtemperatur. Diese Messungen zeigten, dass die Magnetisierungskurven zwar in die gleiche Sättigungsmagnetisierung laufen, dass die Kurve der Fasern parallel zum magnetischen Feld nicht ganz so steil verläuft.

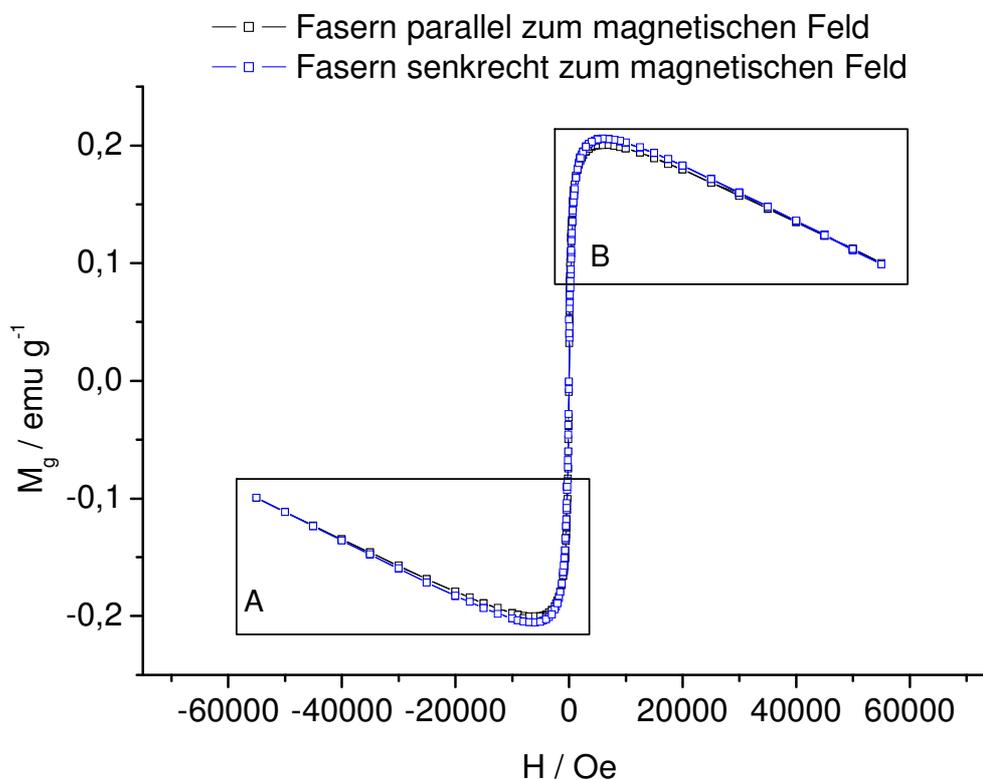


Abbildung 77: Magnetisierungskurven der orientierten Fasern aus Versuch TR07090901, A und B werden weiter unten vergrößert gezeigt

Die Ursache für die etwas flachere Kurve der Magnetisierung, für den Fall, dass die Fasern parallel in das Magnetfeld eingebracht werden, liegt im Vorhandensein einer Vorzugsorientierung der Partikel in den Fasern. Wie Abbildung 63 zeigt, waren die Partikel hauptsächlich entlang der Hauptachse der Fasern angeordnet. Dadurch konnten sie besser mit dem magnetischen Feld wechselwirken, wenn dieses in die gleiche Richtung ausgerichtet ist wie die Vorzugsorientierung der Partikel. Dadurch konnten sich die Spins leichter ausrichten und daher verläuft die Kurve für die Magnetisierung etwas flacher, wie aus Abbildung 77 und Abbildung 78 ersichtlich ist. Wenn die Fasern senkrecht zum magnetischen Feld orientiert wurden, dann war diese erleichterte Spinausrichtung nicht mehr möglich. Dadurch musste für ein Umklappen der Spins ein etwas größeres magnetisches Feld angelegt werden. Aus diesem Grund verläuft die Magnetisierungskurve für die Fasern, welche senkrecht zur magnetischen Feldrichtung stehen, etwas steiler. Es wurde eine etwas höhere Magnetfeldstärke zum Umklappen der einzelnen Weischen Bezirke benötigt, und dadurch wurde die Kurve steiler.

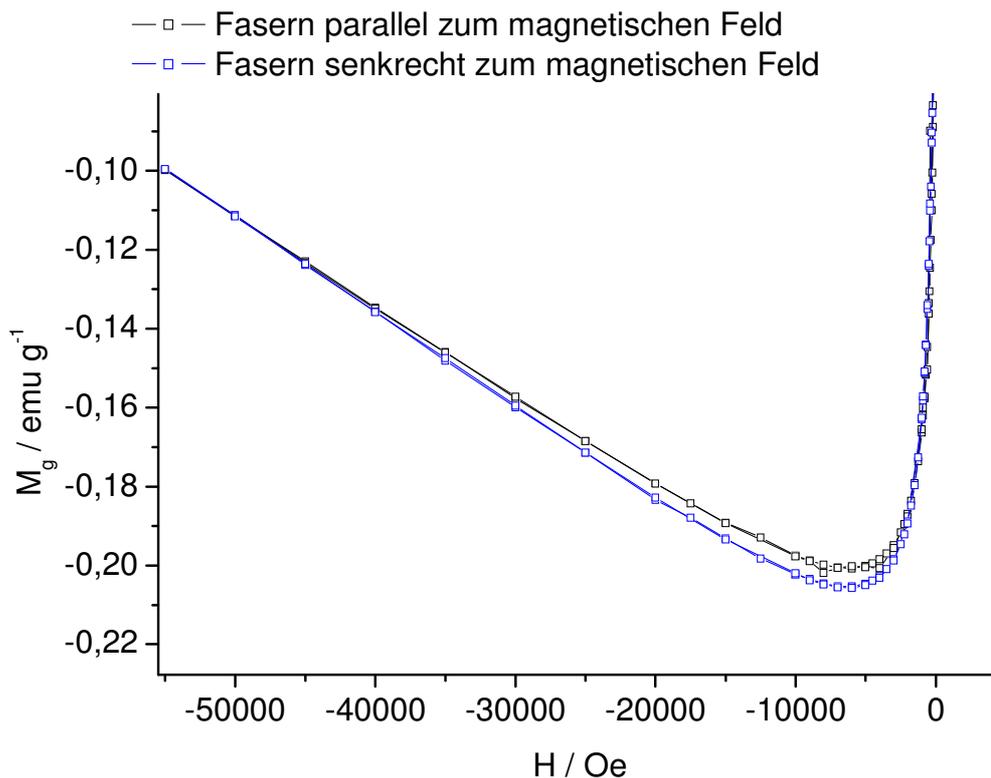


Abbildung 78: Ausschnitt A aus Abbildung 77 vergrößert dargestellt

Die Sättigungsmagnetisierung war in beiden Fällen die gleiche, da es sich immer um das gleiche Material handelt. Da bei der Sättigungsmagnetisierung alle Spins entlang des äußeren Magnetfeldes ausgerichtet sind, spielt es keine Rolle mehr, ob die Fasern parallel oder

senkrecht zum Feld ausgerichtet sind. Damit wurde in den Fasern ein Superparamagnetismus nachgewiesen, der sogar eine leichte Richtungsabhängigkeit aufwies. Dadurch wurden die in die Fasern eingearbeiteten Magnetit-Nanopartikel als Substanz nachgewiesen und ihre Funktionalität konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Somit konnte dieser Versuch zur Herstellung von funktionalen Nanofasern als Erfolg gewertet werden.

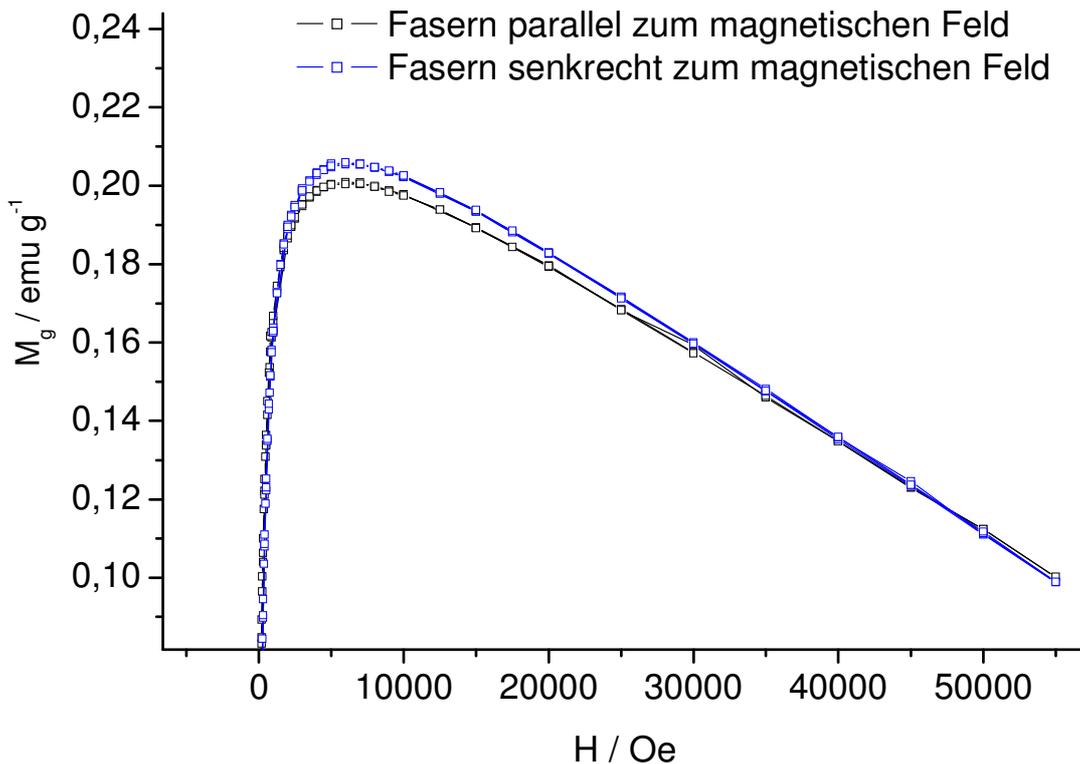


Abbildung 79: Ausschnitt B aus Abbildung 77 vergrößert dargestellt

Die zweite Art von funktionellen Objekten, die in die Fasern eingebracht werden sollten, waren die von Christoph Luy hergestellten Mikrokapseln. Im Rahmen dieses Unterprojektes wurden zwei verschiedene Arten von Mikrokapseln verwendet. Zum einen solche, die durch einen Coacervationsprozess aus PVA hergestellt worden waren, und zum anderen Partikel, die durch Mikroverkapselung auf der Basis eines vernetzten Polyamides beziehungsweise Polyesters hergestellt wurden. Das eigentliche Ziel dieses Prozesses war die Einarbeitung eines Geschlechtspheromons des Bekreuzten Traubenwicklers (*Lobesia botrana*), eines Schmetterlings, der ein ernstzunehmender Schädling an Weinreben ist. Die pheromonhaltigen Mikrokapseln sollten in bioabbaubaren Fasern auf die zu schützenden Kulturpflanzen, in diesem Fall Weinreben ausgebracht werden. Dort sollte das Pheromon langsam durch den Abbau der Fasern und der Kapseln freigesetzt werden und so die

Männchen des Bekreuzten Traubenwicklers verwirren und verhindern, dass die Falter sich Fortpflanzen können. So soll der Lebenszyklus des Bekreuzten Traubenwicklers unterbrochen und die Population reguliert werden. In Abbildung 80 ist die Struktur des Pheromons gezeigt, dessen korrekte chemische Bezeichnung nach IUPAC lautet E7,Z9-Dodecadien-1-yl-acetat. Die beiden Doppelbindungen im Molekül neigen zur Isomerisierung, diese macht das Molekül schwierig in der Herstellung und damit kostspielig.

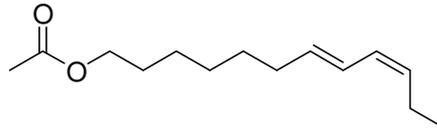


Abbildung 80: Sexualpheromon des Bekreuzten Traubenwicklers (*Lobesia botrana*), E7,Z9-Dodecadien-1-yl-acetat

Wie bereits erwähnt, wurden die verwendeten Mikrokapseln von Christoph Luy im Rahmen seiner Diplomarbeit synthetisiert. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit nur auf die Verarbeitung der Kapseln in Nanofasern eingegangen, nicht auf ihre Synthese oder Charakterisierung. Ein erster Versuch der Einarbeitung von Mikrokapseln in Nanofasern war Experiment TR24100802. In diese Elektrospinndispersion, bestehend aus 5 gew% Polyvinylalkohol und 20 gew% Acronal 290D[®] wurden Mikrokapseln eingebracht deren Hülle aus einem vernetzten Polyamid, hergestellt durch die Vernetzung von Diethylentriamin mit Terephthaloylchlorid besteht. Der Gehalt an Mikrokapseln betrug ebenfalls 5 gew%. Die Mikrokapseln selbst stammten aus Versuch CL17110801. Dabei handelte es sich um Mikrokapseln, bei denen an Stelle des Traubenwicklerpheromons Ethylcaprat als Modellsubstanz eingearbeitet worden war. Diese Modifikation wurde gemacht, um zu verhindern, dass in der ersten Machbarkeitsstudie unnötig teures Pheromon verschwendet wird. Der durchschnittliche Durchmesser der Mikrokapseln lag bei ca. 2 µm, mit einer Standardabweichung von ca. 1 µm, bestimmt durch die Auswertung mikroskopischer Aufnahmen. Die hergestellte Elektrospinndispersion ließ sich ohne Probleme verspinnen, bei einer Feldstärke von 1 kV/cm, einem Abstand von 20 cm und einer Flussrate von 0,5 ml/h. Die resultierenden Fasern sind in Abbildung 81 gezeigt. Deutlich sind die zwischen den Fasern eingelagerten größeren Objekte zu erkennen. Aufgrund ihrer Dimensionen und ihrer eher sphärischen Form könnte es sich bei diesen Objekten um die eingebrachten Mikrokapseln handeln, da Dispersionen auf der Basis von Polyvinylalkohol und Acronal 290D[®] unter diesen Bedingungen keine Beads oder Tropfen produzieren.^[19, 20] Außerdem wären Beads eher spindelförmig als rund. Der durchschnittliche Faserdurchmesser lag bei 500 nm bei einer Standardabweichung von 200 nm. Diese Werte sind für Acronal 290D[®]-

basierte Fasern durchaus üblich.^[20] Der gemessene Durchmesser der großen sphärischen Objekte zwischen den Fasern lag zwischen 4 μm und 7 μm , damit liegen diese Objekte eindeutig im Größenbereich der eingesetzten Mikrokapseln.

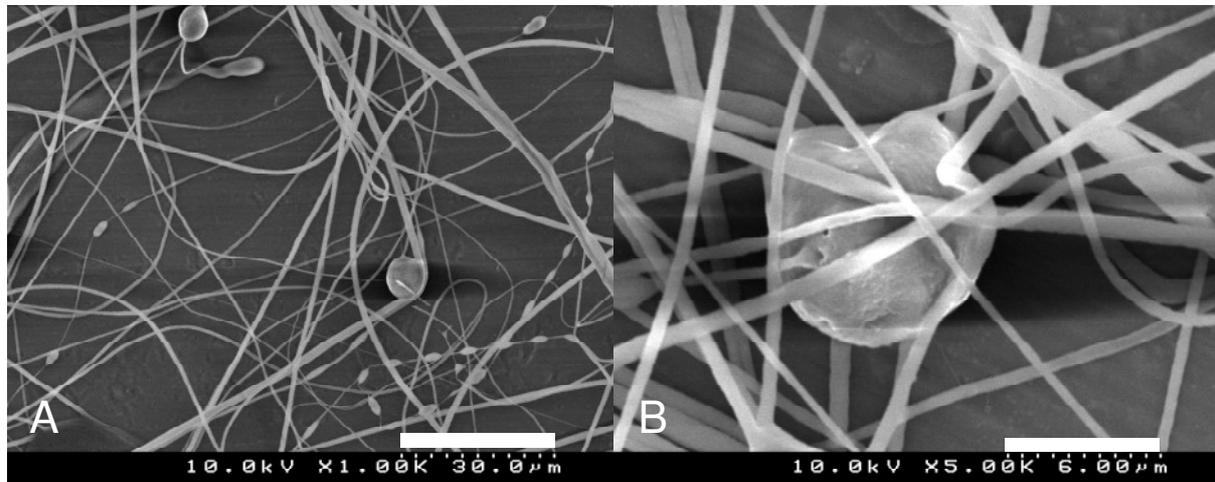


Abbildung 81: Fasern hergestellt aus Dispersion TR24110802 im Elektronenmikroskop. A , 1000 fache Vergrößerung, B 5000 fache Vergrößerung

Allerdings ließen sich die Mikrokapseln nicht eindeutig und zweifelsfrei identifizieren. Spektroskopische Methoden ließen sich nur schwerlich anwenden, da der Gehalt der Kapseln in den Fasern mit nur 5 gew% relativ gering war. Um dieses Problem zu lösen, wurden sowohl in der Zusammensetzung der Kapseln als auch in der Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion geändert. Da es relativ sicher schien, dass die Kapseln sich dispergieren und verspinnen lassen, wurden in den nächsten Experimenten Mikrokapseln aus Versuch CL22010901 verwendet. Diese Kapseln waren durch Mikroverkapselung des Pheromons zusammen mit dem Fluoreszenzfarbstoff Coumarin 6 hergestellt worden. Die Hülle der Partikel bestand auch hier aus vernetztem Polyamid, der Durchmesser der Partikel lag hier bei etwa 2,5 μm mit einer Standardabweichung von einem μm . Durch die Zugabe des Fluoreszenzfarbstoffes war es möglich, die Mikrokapseln relativ einfach unter einem Fluoreszenzmikroskop zu identifizieren. Damit konnte ein zweifelfreier Nachweis der Mikrokapseln in den Fasern gemacht werden. Aufgrund des sehr geringen Partikelgehaltes in den vorangegangenen Versuchen wurde auch der Anteil an Mikrokapseln in der zu verspinnenden Dispersion drastisch erhöht, in dem die Mikrokapseln nicht mehr als wässrige Dispersion, sondern als abzentrifugierter Feststoff zugesetzt wurden. Die ersten Fasern mit gut nachweisbaren Partikeln wurden aus Dispersion TR28010901 erhalten. Die Zusammensetzung dieser Dispersion war 6 gew% Polyvinylalkohol, 15 gew% Acronal 290D[®] und 15 gew% Mikrokapseln aus CL22010901. Die Dispersion wurde unter denselben Bedingungen versponnen wie TR24100802, die erhaltenen Fasern trugen die Bezeichnung

TR28010903. Der durchschnittliche Faserdurchmesser betrug hier mit ca. 1 μm und einer Standardabweichung von 200 nm etwas mehr als in Versuch TR24100802, aufgrund des etwas höheren Feststoffgehaltes. Die Fasern selbst sind glatt und wiesen kaum Beads oder andere Verdickungen auf, wie Abbildung 82 zeigt.

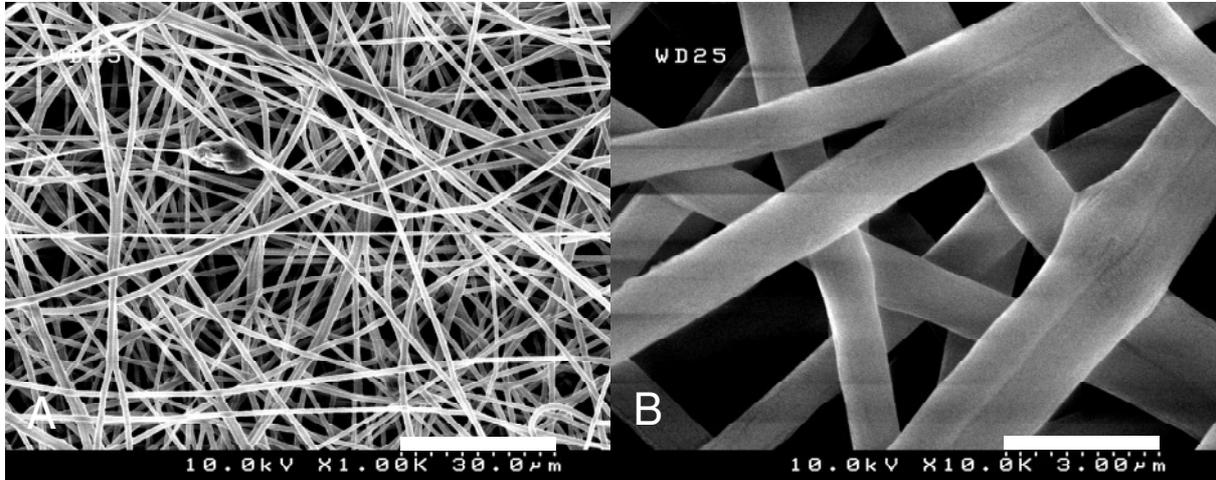


Abbildung 82: Fasern aus TR28010903 im Elektronenmikroskop, A 1000 fache Vergrößerung, B 10000 fache Vergrößerung

Die hergestellten Fasern wurden unter einem Fluoreszenzmikroskop untersucht, um die Kapseln in den Fasern direkt nachweisen zu können. Dabei konnten, wie in Abbildung 83 illustriert, tatsächlich die einzelnen Mikrokapselfen in den Fasern identifiziert werden. Die Mikrokapselfen sind als einzelne, intensiv leuchtende Objekte in der UV-Belichtung sichtbar.

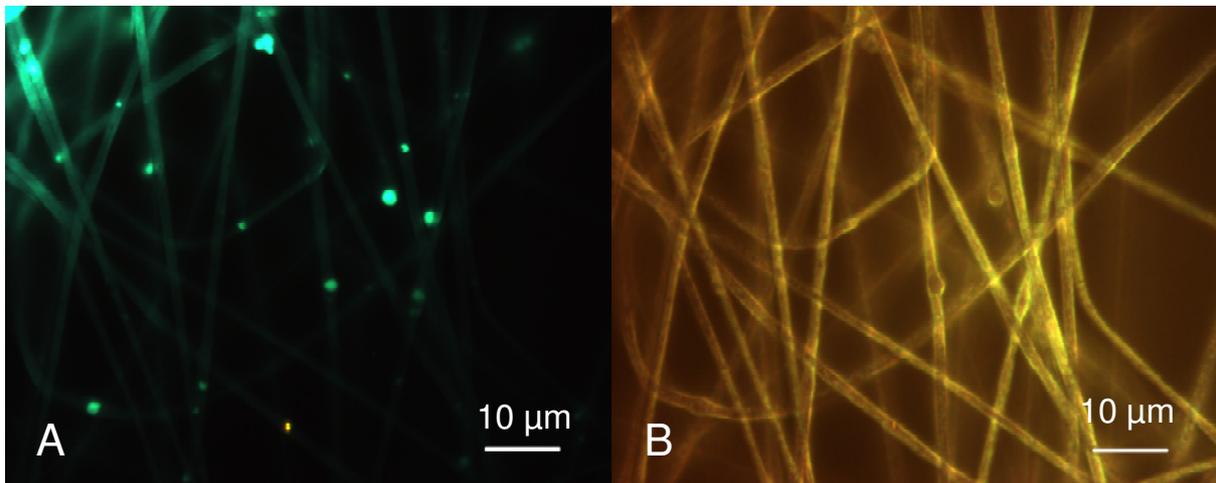


Abbildung 83: Fasern aus TR28010903 unter dem Fluoreszenzmikroskop, A im UV-Licht, B bei normaler Belichtung

Damit war die Präsenz der Mikrokapselfen in den Fasern zweifelsfrei bewiesen. Auch wenn die Dichte an Mikrokapselfen in den Fasern immer noch relativ gering war, kann damit doch gezeigt werden, dass die Einbringung von Mikrokapselfen auch für technische Anwendungen möglich ist. Leider haben die hier gezeigten Mikrokapselfen auf der Basis von vernetztem

Polyamid einen großen Nachteil: Sie sind nicht bioabbaubar, das bedeutet, sie können zur Freisetzung des Pheromons in der zu schützenden Kultur nicht verwendet werden. Allerdings wurden von Christoph Luy noch weitere Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt, die jedoch nicht mehr Teil dieser Arbeit sind. Zusammenfassend konnte damit die am Anfang dieses Kapitels aufgestellte These bestätigt werden: Verschiedenste Funktionalitäten, wie hier zum Beispiel Superparamagnetismus oder verkapselte Wirkstoffe, lassen sich in latexbasierte Nanofasern einbringen, wenn die Objekte, welche die Funktionalität tragen, einige Voraussetzungen erfüllen. Sie dürfen den Elektrospinnprozess nicht stören, und nicht negativ mit einem der Bestandteile der Elektrospinn dispersion interagieren. Wenn diese Voraussetzungen erfüllt werden, steht eine enorme Bandbreite an funktionellen Fasern offen, die aus wässrigen Formulierungen hergestellt werden können.

8.5 Schlussfolgerung

Da die überprüften Hypothesen im Themengebiet der Polyelektrolyte so vielfältig waren, eröffnen sie natürlich auch eine Vielzahl von Schlussfolgerungen. Als erstes zu nennen ist die Erkenntnis, dass sich auch mit Polyvinylformamid als Matrixpolymer Fasern auf der Basis von Latexdispersionen durch Elektrospinnen herstellen lassen. Der Gehalt an Matrixpolymer in den Fasern konnte stark abgesenkt werden. Damit ist die erste aufgestellte Hypothese bereits bestätigt: Ein Wechsel des Matrixpolymers ermöglicht unter Umständen eine Absenkung der Matrixpolymergehaltes in den elektrogenesponnenen Nanofasern. Bei der Verwendung von teilweise hydrolysiertem Polyvinylformamid war es sogar möglich, nicht nur den Gehalt an Matrixpolymer in den Fasern zu erniedrigen, sondern es konnte in einer komparativen Untersuchung sogar eine verbesserte thermische Beständigkeit nachgewiesen werden. Damit ist auch die vermutete Verbesserung der Fasereigenschaften durch einen Wechsel des Matrixpolymeres bestätigt worden.

Die Hypothese, dass Latexpartikel in Anlehnung an eine polymeranaloge Reaktion auch noch in den fertigen Fasern nachträglich chemisch vernetzt werden können, wurde durch die erfolgreiche Entwicklung einer Synthese von photovernetzbaaren Latexpartikeln und ihre nachgewiesene photochemische Vernetzung vollends bestätigt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass sich derartige Umsetzungen innerhalb von elektrogenesponnenen Nanofasern auch mit anderen funktionalen Gruppen auf der Oberfläche von Latexpartikeln durchführen lassen. Diese Erkenntnis eröffnet eine ganze Reihe weiterer Möglichkeiten im

Einsatz von Latexdispersionen, da sich nun Partikel herstellen lassen, welche nachträglich in verschiedenen polymeranalogen Reaktionen unterschiedlich ausgerüstet werden können.

Die Hypothese, dass sich latexbasierte Nanofasern mit der Hilfe von Heteropartikeln funktionalisieren lassen, konnte bestätigt werden. Die latexbasierten Nanofasern lagerten so wohl Mikrokapseln als auch Magnetit Nanopartikeln nachweisbar ein. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich ableiten, dass es möglich ist, in latexbasierte Nanofasern mit Hilfe von wasserdispergierbaren funktionalen Partikeln jede Art von Funktionalität einzubringen. Allerdings müssen diese Partikel einige Bedingungen erfüllen. Als erstes dürfen die Partikel nicht negativ mit dem Matrixpolymer oder der Latexdispersion interagieren, das bedeutet sie dürfen nicht zur Koagulation der Elektrospinnndispersion führen. Die zweite logische Bedingung ist, dass die funktionalen Objekte den Elektrospinnprozess nicht negativ beeinflussen, da ansonsten keine Fasern erhalten werden können. Erfüllen die Partikel diese Bedingungen, erlauben sie die Einbringung verschiedenster Funktionalitäten in latexbasierte Nanofasern.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei Themengebiete bearbeitet die sich beide mit der Herstellung von wasserunlöslichen Nanofasern aus wässrigen Formulierungen befassen. Die Herangehensweisen der beiden Themengebiete waren zunächst unterschiedlich, aber im Laufe der Arbeit stellten sich Gemeinsamkeiten und Überschneidungen der beiden Themengebiete heraus. Das erste Themengebiet befasste sich mit der Herstellung von wasserunlöslichen Nanofasern aus Polyelektrolytmischungen. Das zweite befasste sich mit dem Verspinnen von Latexdispersionen zur Erlangung wasserunlöslicher Fasern. Diese Themengebiete hatten Anfangs außer der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel wenig gemein. Aus diesem Grund werden sie bei der Zusammenfassung der Ergebnisse zunächst getrennt voneinander betrachtet, auch wenn sie am Ende zusammen ein großes Ganzes ergeben. Auf dem Gebiet des Verspinnens von Polyelektrolyten ergaben sich mit dieser Arbeit einige neue Erkenntnisse. Zunächst konnte mit dem erfolgreichen Verspinnen von Lösungen bestehend aus Polyacrylsäure und Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid) zu Nanofasern mit einem Durchmesser von ca. 600 bis 800 nm und der anschließenden Bestätigung der teilweisen Wasserbeständigkeit dieser Fasern die Machbarkeit des Konzeptes von wasserunlöslichen Nanofasern auf der Basis von Polyelektrolytmischungen bestätigt werden. Die Wasserbeständigkeit dieser Fasern war noch relativ begrenzt, sie lösten sich nicht auf, aber sie

zeigten ein starkes Aufquellen, wenn sie einem Wasserbeständigkeitstest unterworfen werden. Ein solches Verhalten ist typisch für nichtstöchiometrische Polyelektrolytkomplexe, als welche die Fasern betrachtet werden müssen. Damit wurde die grundlegende Richtigkeit des Konzeptes bestätigt, und es konnten Forschungen unternommen werden, um die Beständigkeit der Fasern an sich zu erhöhen.

Die im Rahmen dieser Untersuchungen gemachte Entdeckung, dass die Anwesenheit eines ionischen Tensides die Wasserbeständigkeit zumindest eine Zeit lang erhöht, war zwar sehr interessant, aber sie erlaubte keine dauerhaft wasserstabilen Fasern, da die Wirksamkeit der Tenside zeitlich sehr begrenzt war. Sie stellt damit eine sehr begrenzte Verbesserung der Wasserbeständigkeit dar, aber sie ist nicht bedeutungslos, da dieses Konzept möglicherweise auf ganz andere Systeme übertragen und dort vielleicht erfolgreich angewandt werden kann. Um die Faserstabilität zu erhöhen, wurde versucht, neue Polyelektrolytkombinationen zu finden, aus denen sich Fasern mit einer höheren Wasserstabilität herstellen lassen könnten. Leider ließ sich das Konzept des layer-by-layer Prozesses, nach dem aus einer Lösung eines beliebigen Polykations und einer zweiten Lösung eines beliebigen Polyanions immer stabile Polyelektrolytkomplexe hergestellt werden können, nicht so einfach direkt auf den Elektrospleinprozess übertragen.^[22] Der Grund dafür war vor allem in einigen grundlegend unterschiedlichen technischen Abläufen der beiden Prozesse zu suchen: Im layer-by-layer Prozess werden beide Polyelektrolyte getrennt voneinander vorgehalten, nur das zu beschichtende Substrat wird jeweils abwechselnd in die Polyelektrolytlösungen eingetaucht. Außer bei der ja gewünschten Abscheidung des jeweiligen Polyelektrolyten auf dem jeweils entgegengesetzt geladenen Substrat haben die Polyelektrolyte keinerlei Möglichkeit, miteinander zu interagieren. Im Elektrospleinprozess dagegen müssen alle Bestandteile der herzustellenden Faser vor dem Elektrosplein miteinander gemischt werden. Das bedeutet, dass es zu einer Vielzahl von nicht gewünschten Interaktionen zwischen den Polyelektrolyten kommen kann. Hier tritt quasi ein Paradoxon auf: Zum einen soll die elektrostatische Wechselwirkung möglichst hoch sein, damit die später hergestellten Nanofasern eine optimale Wasserbeständigkeit aufweisen, zum anderen führt eine zu hohe elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Polyelektrolyten zu einer sofortigen Agglomeration und einem anschließenden Ausfällen der beteiligten Polyelektrolyte, so wie in Kapitel 7.4.2 für das Mischen von Polyethylenimin und Polyacrylsäure beschrieben. Daher ist das Zusammenstellen von Polyelektrolytlösungen zur Herstellung wasserbeständiger Nanofasern immer eine Gratwanderung, die sich oft nicht erfolgreich zu Ende gehen lässt, wie die Ergebnisse in Kapitel 7.4.2 zeigen. Neben dem einen möglichen Extrem, dem bereits

erwähnten sofortigen Ausfällen der verwendeten Polyelektrolyte trat nämlich ein zweites Phänomen auf: Wenn die Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolyten zu schwach sind, lassen sich die Polyelektrolyte zwar hervorragend mischen und oft auch verspinnen, aber die Wasserbeständigkeit der resultierenden Fasern ist nur sehr wenig oder gar nicht gegeben, wie für die Polyelektrolytpaare Polyharnstoff/Polyacrylsäure und Polyethylenimin/Polystyrolsulfonsäure gezeigt. Die Ursache hierfür ist, wie bereits in Kapitel 7.4.2 diskutiert, in der hohen Geschwindigkeit des Elektrospleinprozesses zu suchen. Die Polyelektrolyte im layer-by-layer Prozess haben viel mehr Zeit, sich miteinander in möglichst homogenen Schichten anzuordnen. Im Elektrospleinprozess haben die Polyelektrolyte fast gar keine Chance, sich miteinander in geordneten Strukturen anzuordnen, weil sie aufgrund der hohen Geschwindigkeit des Elektrospleinprozesses einfach keine Zeit haben, sich zu finden und Polyelektrolytkomplexe auszubilden.^[10] Insbesondere die von Michaels postulierte Freisetzung von niedermolekularen Ladungsträgern aus den Polyelektrolyten, welche die entropische Triebfeder des layer-by-layer Prozesses darstellt, kann im Elektrospleinprozess gar nicht stattfinden, da das Lösungsmittel hier sehr schnell verdampft.^[46] Da aber die hohe Wasserbeständigkeit im layer-by-layer Prozess vor allem aus der geordneten Struktur der Membranen herrührt, ist die Wasserstabilität der Nanofasern natürlich wesentlich geringer als die einer vergleichbaren, durch den layer-by-layer Prozess hergestellten Membran.

Dass sich aus speziell vorbehandelten PDADMAC und Polyacrylsäure durch einfaches Mischen eine Elektrospleinlösung herstellen lässt, die sich direkt zu wasser- aber nicht formstabilen Fasern verarbeiten lässt, muss im Lichte der Ergebnisse aus Kapitel 7.4.2 als Ausnahme von der Regel angesehen werden. Insbesondere die Möglichkeit, dass die Polyelektrolyte ohne die Einstellung eines bestimmten pH-Wertes mischbar sind und trotzdem noch wasserbeständige Fasern liefern, steht im Gegensatz zu vielen Ergebnissen, die auch von anderen Forschergruppen beobachtet worden sind.^[67]

Wenn die Zugabe von Basen oder Säuren zur Einstellung eines bestimmten pH-Wertes bei der Mischung von Polyelektrolyten erfolgt, dann lassen sich, wie in Kapitel 7.4.3 für die Kombination Polyethylenimin/Polyacrylsäure beschrieben, auch Polyelektrolyte miteinander mischen, die ansonsten während des Mischens ausfallen würden. Die Verwendung von Polyethylenimin und Polyacrylsäure führte zu den ersten Nanofasern, die vollständig gegen die Wasserbehandlung unempfindlich sind. Allerdings muss zur Herstellung dieser Fasern nicht nur ein extremer pH-Wert eingestellt werden, sondern es ist auch notwendig, die Fasern nach der Herstellung thermisch zu behandeln, weil ansonsten die Wasserbeständigkeit dieser Fasern nicht gegeben ist. Mit der thermischen Behandlung lässt sich jedoch eine

Wasserbeständigkeit erreichen, die in anderen Arbeiten so für Polyelektrolytfasern noch nicht erzielt wurde.^[67] Im Lichte dieser Ergebnisse wird es jedoch zunehmend unwahrscheinlicher, dass es tatsächlich eines Tages möglich sein wird, Polyelektrolytfasern aus reinem Wasser als Lösungsmittel herzustellen, da die Bedingungen für das Ausbilden einer homogenen Lösung und für eine hohe Wasserstabilität, wie weiter oben diskutiert einfach zu gegensätzlich sind. Daher muss der Nachteil des extremen pH-Wertes bei der Herstellung und später der Verwendung der Fasern wohl in Kauf genommen werden, wenn die Fasern wasserbeständig sein sollen. In anderen Arbeiten wird nicht berichtet, dass die Fasern zur Ausbildung von Wasserstabilität thermisch behandelt werden müssen.^[67] Allerdings werden in diesen Arbeiten auch wesentlich komplexere Polyelektrolyte verwendet, und die Verarbeitung erfolgt aus binären oder sogar ternären Lösungsmittelgemischen.

Der große Vorteil des Systems aus Polyethylenimin und Polyacrylsäure ist ohne Zweifel die gute Verfügbarkeit der beiden Polyelektrolyte. Beide werden mehr oder weniger als Grundchemikalien in großen Mengen eingesetzt, PEI als Hilfsstoff in der Papierherstellung und Polyacrylsäure als Grundstoff für die Herstellung von Superabsorbent.^[72, 81] Beide Substanzen können problemlos ohne weitere Aufarbeitung im Elektrospleinprozess eingesetzt werden. Dies macht diese Kombination äußerst kostengünstig und prädestiniert sie geradezu als Kandidaten für eine Verwendung im technischen Maßstab. Die Probleme mit dem extremen pH-Wert lassen sich durch technische Maßnahmen in den Griff bekommen, und auch eine thermische Behandlung im größeren Maßstab kann realisiert werden. Damit bestünde ein Zugang zu wasserbeständigen Fasern hergestellt aus zwar nicht reinem Wasser, aber doch zumindest aus einer wässrigen Formulierung, die keinerlei organischen Lösungsmittel enthält und deren problematischster Bestandteil HCl ist. Das wäre für eine großtechnische Anwendung wesentlich attraktiver als eine Formulierung, die große Mengen brennbarer und giftiger organischer Lösungsmittel enthält. Daher können die Bemühungen auf dem Gebiet der Polyelektrolytfasern, die in dieser Arbeit präsentiert werden, durchaus als Erfolg gesehen werden. Natürlich kann ein derartig weit gefasstes Thema nicht in Laufe einer einfachen Doktorarbeit vollständig bearbeitet werden. Es gibt noch eine Menge Polyelektrolytkombinationen, die noch nicht auf ihre Mischbarkeit oder Verspleinbarkeit hin getestet wurden. Hier eröffnet sich noch ein weites Feld an Möglichkeiten, die auch genutzt werden sollten. Abschließend kann gesagt werden, dass es möglich war, das Konzept von wasserstabilen Nanofasern auf der Basis von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten mit der Herstellung von Fasern auf der Basis von PDADMAC und Polyacrylsäure zu bestätigen. Mit der Verwendung von Polyethylenimin und Polyacrylsäure konnte eine neue Kombination

von Polyelektrolyten ausgearbeitet werden. Mit diesen beiden kostengünstigen und einfach zu handhabenden Polyelektrolyten lassen sich Nanofasern aus einer wässrigen Formulierung herstellen, die nach einer thermischen Behandlung vollständig wasserunlöslich sind.

Auf dem Gebiet des Verspinnens von Latexdispersionen stellte sich bereits eine ganz andere Ausgangssituation dar. Hier musste keine von Anfang an neue Technik ausgearbeitet werden, sondern es sollte ein Verfahren verfeinert werden, welches von *Stojilkovic* und *Greiner* bereits eingehend untersucht worden ist.^[19, 20] Deswegen waren die Ziele hier auch enger gesteckt als auf dem Gebiet der Polyelektrolytnanofasern. Auf dem Gebiet der Matrixpolymere war es möglich, den Gehalt an Matrixpolymer durch die Verwendung von Polyvinylformamid mit hohem Molekulargewicht deutlich abzusenken, der Gehalt des Matrixpolymers in der Elektrospinnlösung konnte von durchschnittlich 5 gew% bei der Verwendung von PVA als Matrixpolymer auf 0,55 gew%, also knapp ein Zehntel des ursprünglichen Wertes, abgesenkt werden. Leider waren die Spinnereigenschaften der so erhaltenen Lösungen nicht so gut wie bei der Verwendung von PVA als Matrixpolymer. Die Verwendung von nichtionischen Tensiden zur Verbesserung der Spinnereigenschaften hat sich hier nicht nur als nicht erfolgreich, sondern sogar als kontraproduktiv erwiesen, da zum Teil die Lagerfähigkeit der Fasern drastisch herabgesetzt worden ist, wie in Kapitel 8.4.1.1 beschrieben.

Auf dem Gebiet der Matrixpolymere konnten jedoch erfolgreich Kenntnisse aus dem Gebiet der Herstellung von Polyelektrolytnanofasern übernommen werden. Die dort gemachten Beobachtungen, dass durch das Einstellen eines pH-Wertes, bei dem ein zu verwendendes Polyelektrolyt keine Ladung mehr trägt, ein Ausfallen der Polyelektrolyte verhindert werden kann, lässt sich auch auf Latexdispersionen übertragen. Das konnte in Kapitel 8.4.1.2 erfolgreich gezeigt werden. Es war möglich, die negativ geladenen Latexpartikel mit einem positiv geladenen Polyelektrolyt zu mischen, wenn der richtige pH-Wert eingestellt wurde. Allerdings musste hier zur Herstellung von Nanofasern durch Elektrospinnen zu diesen Dispersionen ein nichtionisches Tensid zugegeben werden, da das Elektrospinnen ansonsten an der hohen Oberflächenspannung scheiterte. Aufgrund des höheren Molekulargewichtes des verwendeten teilweise hydrolysierten Polyvinylformamides zeigten die Fasern sogar eine bessere thermische Belastbarkeit als Fasern, bei denen PVA als Matrixpolymer verwendet wurde. Auch auf diesem Themengebiet bieten sich noch einige Möglichkeiten für weitere Forschungen an. Insbesondere das problematische, teilweise hydrolysierte Polyvinylformamid könnte durch ein vollständig hydrolysiertes Polyvinylamin ersetzt werden. So wäre der Hydrolysegrad des Matrixpolymers wesentlich besser zu kontrollieren, der sich durch die

Verwendung eines alkalischen pH-Wertes beim Mischen des Matrixpolymeres mit der Latexdispersion nicht kontrollieren ließ. Sowohl bei der Verwendung des teilweise hydrolysierten als auch des nicht hydrolysierten Polyvinylformamides war es bisher nicht möglich, den Faserdurchmesser auf unter 300 nm abzusinken. Auch hier könnte eine weitere Beschäftigung mit diesen Materialien dazu führen, dass diese für eine Anwendung relevante Größe unterschritten wird.

Die Erfolge in diesem Themengebiet sind hier das Absenken des Matrixpolymergehaltes auf einen sehr geringen Wert durch die Untersuchung eines neuen Matrixpolymeres und dessen erfolgreiche Implementierung in den Elektrospinprozess sowie die Verknüpfung von Erkenntnissen aus dem Gebiet der Polyelektrolytnanofasern mit der Technik der Herstellung von Latexfasern durch die Verwendung eines schwachen Polyelektrolyten als Matrixpolymer. Das Kapitel 8.4.2 befasst sich mit der Herstellung von Latexfasern, die über besondere Funktionalitäten verfügen. Hier wurden die wichtigsten Erkenntnisse in dieser Arbeit gewonnen, denn auf diesem Gebiet wurden zwei Konzepte entwickelt, die beide ein ganz neues Feld auf dem Gebiet des Elektrospinnens von Latexdispersionen eröffnen. Zum einen ist die Verwendung von photovernetzbaaren Latexdispersionen zu nennen. Durch das nachträgliche photochemische Vernetzen der Latexpartikel konnte die Widerstandsfähigkeit der Fasern gegen Lösungsmittel erhöht werden. In dieser Arbeit wurde der gesamte Prozess, von der Entwicklung der Latexdispersion zusammen mit Julia Getze über das Verspinnen der Latexpartikel bis hin zur photochemischen Vernetzung entwickelt. Insbesondere das Verspinnen der Latexpartikel war Problembeladen. Aufgrund ihrer hohen Oberflächenladung, die aus der Verwendung des ionischen Tensides Natriumdodecylsulfat während der Herstellung herrührte, konnten zunächst keine Fasern erhalten werden, welche die Entfernung des Matrixpolymeres überstanden. Erst die Verwendung nichtionischer Tenside schuf hier Abhilfe. Das photochemische Vernetzen zeigt, dass an Latexpartikeln, die bereits zu Fasern versponnen wurden, noch chemische Reaktionen durchgeführt werden können. Zwar ist das hier in dieser Arbeit präsentierte Beispiel nur erster Machbarkeitsbeweis, da an diesem System noch eine Menge Optimierungsbedarf besteht, aber die Möglichkeiten, die sich hier bieten sind doch sehr viel versprechend. Zum einen könnten an Stelle der einfachen Doppelbindungen besser photoreaktive Gruppen in die Fasern eingebaut werden. Dadurch ließe sich die Bestrahlungsdauer verkürzen und die Stabilität der Fasern weiter erhöhen. Auch andere Polymere, aus denen die Partikel aufgebaut sind, sind denkbar. Immerhin existieren eine ganze Menge Monomere, die sich in einer radikalischen Emulsionspolymerisation verarbeiten lassen. Mit anderen Materialien wären dann auch andere Eigenschaften, wie zum

Beispiel Wasserlöslichkeit, oder andere mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel ein niedrigerer Glaspunkt möglich.

Die wichtigste Erkenntnis aus diesem Kapitel ist sicherlich der Beweis, dass das Konzept von photovernetzbaren Latexfasern überhaupt funktioniert. Aufbauend darauf ergibt ein ganz neues Feld von Möglichkeiten auf dem Gebiet des Elektrosinnens von Latexdispersionen.

Der zweite Teil von Kapitel 8.4.2 befasst sich mit der Einführung von Funktionalitäten in latexbasierte Nanofasern durch die Beimischung von funktionalen Objekten zur Elektrosinnndispersion. Die hier erarbeiteten Erkenntnisse sind zwar im Prinzip relativ einfach, aber sie besitzen eine enorme Tragweite. Zunächst war das Ziel dieses Teils der Arbeit die Überprüfung der Arbeitshypothese, dass durch die Zugabe von funktionellen, in Wasser dispergierbaren Objekten deren Funktionen auf die Latexfasern übertragen werden können. Dazu wurden zum einen magnetische Nanopartikel aus Magnetit zu einer Elektrosinnndispersion zugegeben und versponnen, und zum anderen Mikrokapseln, die mit einem Insektenpheromon, bzw. mit einem Fluoreszenzfarbstoff befüllt waren. Diese beiden Arten von Partikeln sind völlig unterschiedlich aufgebaut, das einzige, was sie gemeinsam haben ist die Dispergierbarkeit in Wasser. Sowohl die Magnetit-Partikel als auch die Mikrokapseln konnten nach dem Verspinnen der Lösungen in den Fasern nachgewiesen werden. Die Magnetit-Partikel können über Transmissions-Elektronenmikroskopie nachgewiesen werden, während die Mikrokapseln durch die Fluoreszenz des Farbstoffes identifiziert werden konnten. Obwohl die Mikrokapseln und die Magnetit-Nanopartikel so unterschiedlich sind, lassen sich doch beide durch Elektrosinnen aus einer wässrigen Formulierung verarbeiten. Darin liegt die Bedeutung der in Kapitel 8.4.2.2 gewonnenen Erkenntnisse. Hier eröffnet sich ein ganz neues Konzept für das Elektrosinnen von wässrigen Latexdispersionen. Jede mögliche gewünschte Funktionalität kann in latexbasierte Nanofasern eingearbeitet werden, wenn diese Funktionalität an einen wasserdispergierbaren Partikel gebunden ist, der nicht mit den Bestandteilen der Elektrosinnndispersion wechselwirken kann. Damit können funktionale Latexfasern je nach Bedarf hergestellt werden. Auch das Latexmaterial kann ausgetauscht werden. So könnten z.B. für eine Anwendung im Pflanzenschutz bioabbaubare Polymere für die Latexdispersion verwendet werden, in die dann Mikrokapseln mit Insektenpheromonen oder Pflanzenschutzmitteln eingearbeitet werden. Für eine Anwendung im chemotechnischen Bereich könnten Latexpartikel hergestellt werden, die aus leicht verfilmbar Material bestehen, um stabile Fasern zu erhalten, die mit katalytisch aktiven Gold- oder anderen Nanopartikeln ausgestattet sind. Mit der Anwendung dieser Prinzipien kann aus der Technik des Elektrosinnens von

Latexdispersionen eine Art Schweizer Taschenmesser gemacht werden, mit dem für jede gewünschte Anwendung eine genau zugeschnittene Faser hergestellt werden kann. Sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften der Fasern wären in gewissen Grenzen einstellbar, je nach dem, welche Kombination an Monomeren zur Herstellung der Latexpartikel verwendet wird. Die gewünschte Funktionalität kann über die Auswahl der funktionalen Objekte, seien es Nanopartikel, Mikrokapseln oder andere Objekte im Größenbereich zwischen einigen Nanometern und 4-5 Mikrometern. Diese Möglichkeiten gibt es bis jetzt in keinem anderen Polymer/Lösungsmittelsystem, das zum Elektrosponnen verwendet wird. Aus diesem Grund ergeben sich auf diesem Gebiet auch die meisten Möglichkeiten für zukünftige Arbeiten. Zum einen gibt es eine ganze Reihe von Nanopartikeln, die noch in Nanofasern eingearbeitet und untersucht werden können. Vornehmlich zu nennen wären da Gold-Nanopartikel, die zu implementieren in dieser Arbeit nicht möglich war. Die hier getesteten Nanopartikel waren mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel hergestellt worden. Die bei der Reaktion entstehenden Borate führen zu einem Vernetzen des PVA, was ein Koagulieren und Ausfällen der Elektrosponndispersion zur Folge hatte. Alternativ hergestellte Goldpartikel wären da sehr viel versprechend. Auch Mikrokapseln mit anderem Inhalt, oder aus einem anderen Material sollten untersucht werden. Auch das Einbringen von verkapselten Bakterien oder anderen Mikroorganismen wäre möglich, wenn diese in einer Art verkapselt wären, die eine Dispersion der Bakterien in einer wässrigen Latexdispersion ermöglicht. In letzter Konsequenz sollte es sogar möglich sein, verschiedene funktionale Objekte in einer Faser zu kombinieren. So könnten zum Beispiel mit Pflanzenschutzmitteln gefüllte Mikrokapseln zusammen mit photokatalytischen Titandioxidnanopartikeln in einer Faser kombiniert werden. Das Titandioxid würde den photolytischen Abbau der Fasern beschleunigen, um eine gute Bioabbaubarkeit der Fasern zu gewährleisten, während die Mikrokapseln langsam das Pflanzenschutzmittel freisetzen.

Auch das Material der Latices kann gewechselt werden. So könnten beispielsweise wie oben erwähnt bioabbaubare Materialien verwendet werden. Biokompatible Materialien für spezielle medizinische Anwendungen sind ebenfalls ein Themengebiet, das bedacht werden sollte. Die Zahl der möglichen Kombinationen aus Latexpartikel und funktionalen Partikel ist enorm. Aus diesem Grund ist dieses neue Konzept vielleicht nicht die umfassendste Neuentwicklung, die im Rahmen dieser Arbeit gemacht wurde, aber sicherlich die, welche die meisten neuen Möglichkeiten eröffnet.

10 Experimenteller Teil

10.1 Eingesetzte Chemikalien

Acronal 290 D [®]	BASF, 50 gew% Dispersion in Wasser, eingesetzt wie erhalten
Allylmethacrylat	Aldrich, entstabilisiert und gereinigt durch Umkondensation über CaH ₂
Ammoniaklösung	Fluka, 25 gew% Lösung in Wasser, eingesetzt wie erhalten
Basensol [®]	BASF, eingesetzt wie erhalten
Brij 35	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Brij 56	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Calciumhydrid	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Dodekanthiol	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Eisen(II)chlorid·4 H ₂ O	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Eisen(III)chlorid·6 H ₂ O	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Gk 2020-104	BASF, 50 gew% Dispersion in Wasser, eingesetzt wie erhalten
Kaliumperoxodisulfat	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Methylmethacrylat	BASF, entstabilisiert und gereinigt durch Umkondensation über CaH ₂
Natriumhydroxid	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Natriumdodecylsulfat	Aldrich, eingesetzt wie erhalten

Experimenteller Teil

Polyacrylsäure	BASF, 39 gew% Lösung in Wasser eingesetzt wie erhalten
Poly[bis(2-chloroethyl)ether-alt-1,3- bis[3-8(diethylamino)propylharnstoff	Aldrich, 62 gew% Lösung in Wasser, eingesetzt wie erhalten
Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid)	Aldrich, durch Dialyse am DKI in Darmstadt von NaCl befreit
Polyethylenimin	BASF, 50 % Lösung in Wasser, eingesetzt wie erhalten
Polystyrolsulfonsäure	Aldrich, 30 gew% Lösung in Wasser, eingesetzt wie erhalten
Polyvinylalkohol Mowiol 56-98	Kuraray Specialitys Europe, eingesetzt wie erhalten
Polyvinylformamid A5/35	BASF, 2,75 gew% Lösung in Wasser eingesetzt wie erhalten
Polyvinylformamid Lupamin 9000	BASF, 12,7 gew% Lösung in Wasser eingesetzt wie erhalten
Polyvinylformamid Gk1804-48, 20% hydrolysiert	BASF, 2,75 gew% Lösung in Wasser eingesetzt wie erhalten
Salzsäure	Aldrich, 37% Lösung in Wasser
Schwefelsäure	Aldrich, 98% Lösung in Wasser
Tween [®] 85	BASF, eingesetzt wie erhalten
Tetramethylammoniumchlorid	Fluka, 25 gew% Lösung in Wasser, eingesetzt wie erhalten

10.2 Charakterisierungsmethoden

10.2.1 Dynamische Lichtstreuung

Die Größenbestimmung der Magnetit-Nanopartikel erfolgte durch dynamische Lichtstreuung an einem N4 Plus Partikelgrößenanalysator der Firma Coulter. Dazu wurden die Magnetit-Dispersionen mit deionisiertem Wasser stark verdünnt und in eine optische Küvette mit vier

klaren Seitenfenstern eingefüllt. Da nur Wasser als Dispergiermittel verwendet wurde, konnten Küvetten aus Acrylglas der Firma Roth eingesetzt werden. Nach dem Einfüllen der Proben in die Küvette wurde diese in das Gerät eingesetzt, fünf Minuten temperiert und anschließend wurde die dynamische Lichtstreuung im Winkel von 90° gemessen

10.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Untersuchung von elektrogesponnenen Fasern auf Glasübergänge und andere Phasenübergänge erfolgte an einer DSC-Anlage vom Typ DSC821^e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Die Proben wurden in einen Aluminium-DSC-Tiegel eingewogen. In den Deckel des Tiegels wurde eine Öffnung gestanzt, um ein Aufplatzen der Tiegel durch die Bildung von Abbauprodukten zu verhindern. Da die Faserproben sich in den TGA-Messungen bei über 200°C zersetzten, wurden alle DSC-Messungen in einem Temperaturbereich von 50°C bis 200°C durchgeführt, mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 10 K/min . Die Auswertung der Messkurven wurde mit der Software Star^e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt.

10.2.3 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

EDX Messungen wurden an einem CamScan Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, das mit einem Voyager EDX-Mikronanalyse-System der Firma Thermo Noran Company ausgerüstet war. Die Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt.

10.2.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit von Polymerlösungen und Elektrospinn-Dispersionen wurde mit einem Leitfähigkeitsmessgerät inoLab Cond Level 3 der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH gemessen. Für den Leitfähigkeitsbereich von $0.000\ \mu\text{S/cm}$ bis $2.000\ \mu\text{S/cm}$ wurde eine Messelektrode vom Typ LR 325/001 verwendet. Für den Leitfähigkeitsbereich von $2.000\ \mu\text{S/cm}$ bis $50.00\ \text{mS/cm}$ wurde eine Messelektrode vom Typ LR 325 001 verwendet. Beide Elektroden stammten ebenfalls von der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden ca. $40\ \text{mL}$ der zu untersuchenden Lösung verwendet, so dass die Elektrode immer ausreichend in die Lösung eintauchen konnte

10.2.5 Gaschromatographie

Gaschromatographische Messungen wurden an einem Gaschromatographen GC 17A der Firma Shimadzu gemacht. Für eine Messung wurden 0,1 µl der zu untersuchenden Lösung mit einer Mikroliterspritze aufgezogen und auf die Chromatographiesäule aufgespritzt. Es wurde ein Temperaturprogramm von 50 bis 200°C gefahren.

10.2.6 Infrarot-Spektroskopie (IR)

IR-Spektren von Fasermatten wurden an einem FT-IR Spektrometer vom Typ Excalibur Series mit angeschlossenem IR-Mikroskop vom Typ UMA 600 der Firma Digilab aufgenommen. ATR-Messungen wurden an einer Pike Miracle ATR-Einheit mit Diamantfenster durchgeführt. Für konventionelle IR-Messungen wurde das zu untersuchende Faservlies vom Aluminiumsubstrat abgelöst und mit wasserfreiem KBr zu einer Tablette gepresst, die dann im Spektrometer analysiert werden kann. Für ATR-Messungen ist es nicht nötig, die Fasern vom Aluminiumsubstrat abzulösen. Aus dem Substrat wird ein ausreichend großes Stück ausgeschnitten und direkt in die ATR-Einheit eingelegt.

10.2.7 Magnetische Messungen

Magnetische Messungen wurden an einem SQUID Magnetometer vom Typ MPS der Firma Quantum Design durchgeführt. Alle Messungen und Teile der Auswertung wurden von Herrn Clemens Pietzonka durchgeführt. Für die Messung selbst werden zwischen 1 und 10 mg des zu untersuchenden Materials in einem Einweg-Probenhalter in das Gerät eingebracht. Es wurden sowohl Messungen bei veränderlicher Feldstärke durchgeführt, um die Magnetisierungskurven der Fasern aufzunehmen, als auch Messungen in Abhängigkeit der Temperatur, um den Verwey-Übergang im Material detektieren zu können.

10.2.8 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung von Polymerlösungen und -dispersionen wurde bei 20 °C mit einem Dataphysics DCAT 11 Oberflächenspannungsmessgerät ausgestattet mit einer Wilhelmy-Platte gemessen. Für eine Messung wurden ca. 40 ml der auf 20 °C vortemperierten Lösung in einen sauberen, trockenen Quarzglasbehälter eingefüllt und in das Messgerät eingesetzt. Die Berechnung der Oberflächenspannung aus den Messwerten erfolgte durch die Software SCAT 12.

10.2.9 Optische Mikroskopie

Die optischen Mikroskopaufnahmen zur Bestimmung des Faserdurchmesser und der Fasermorphologie wurden an einem digitalen optischen Ultramikroskop vom Typ VHX-100 der Firma Keyence gemacht. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen wurden an einem Leica DMRX Fluoreszenzmikroskop durchgeführt.

10.2.10 Rasterelektronenmikroskopie

Aufnahmen zur Charakterisierung der erhaltenen Fasern wurden an einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ CamScan 4 bei 15 kV Beschleunigungsspannung und an einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ Hitachi S-4100 bei 3 kV Beschleunigungsspannung gemacht.

10.2.11 Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktometrie an Fasermatten wurde an einem Gerät vom Typ X'Pert Pro PW3040/60 der Firma Philipps durchgeführt. Alle Messungen und deren Auswertung wurden von Dr. Klaus Harms durchgeführt. Alle Diffraktogramme wurden in einem Winkel 2θ von 5° bis 90° aufgenommen

10.2.12 Viskosität

Die Viskosität der eingesetzten Polymerlösungen wurde an einem Rotationsviskosimeter PK 100 gekoppelt mit einem RV 20 Rotavisco Analysegerät und einem RC 20 Rheocontroller in Abhängigkeit von der Scherkraft gemessen. Die Geräte stammten von der Firma Haake. Für eine Messung wurde eine Probe der Polymerlösung bei Raumtemperatur zwischen den Bodenteller und die rotierende Metallscheibe des Viskosimeters gegeben. Anschließend wurde während der Messung die Rotationsgeschwindigkeit der Metallscheibe automatisch erhöht und aus der Scherkraft die Viskosität automatisch berechnet. Die Auswertung der Messungen geschah mit der Software Rheowin der Firma Haake. Angegeben ist jeweils die Viskosität bei 600 Umdrehungen pro Minute.

10.2.13 Thermogravimetrische Analysen (TGA)

Thermogravimetrische Analysen wurden an einer TGA-Anlage vom Typ TGA/SDTA851^e der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Für eine Messung wurden je 10 mg der zu untersuchenden Fasern in einem Korund-Tiegel eingewogen und in die TGA-Analge

eingesetzt. Danach wurde die Temperatur linear mit einer Aufheizrate von 10 K/min erhöht, bis zu einem Maximum von 600°C.

10.2.14 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Fasern wurden an einem JEM-3010 Transmissionselektronenmikroskop der Firma Jeol aufgenommen. Die Bedienung der Mikroskops erfolgte durch Herrn Michael Hellwig. Für die Aufnahmen wurden die zu untersuchenden Fasern direkt auf Kupfer TEM-grids mit Kohlefaserfolie vom Typ 300 mesh der Firma Quantifoil gesponnen.

10.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

10.3.1 AAV1 Elektrospinnen

Aufbau

Alle Elektrospinnexperimente, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, sei es mit Latexdispersionen oder mit Polyelektrolytmischungen, wurden an einer Elektrospinnapparatur durchgeführt, die in der Arbeitsgruppe konstruiert worden ist. Kern dieser Anlage ist eine Kammer, in der sich eine Halterung für Spritzen verschiedener Größen befindet. Die zu verspinnende Polymerlösung wird in einer Spritze mit einer abgeschnittenen Kanüle in die Halterung eingesetzt.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Kanülen mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm verwendet sowie 1 mL-Spritzen mit einem Innendurchmesser von 4,7 mm. Über der Halterung befindet sich ein mit einem Elektromotor angetriebener Kolben, mit dem in der Spritze ein konstanter Lösungsmittelvorschub eingestellt werden kann. An die Kanüle wird eine Beschleunigungselektrode in Form einer kreisförmigen Kupferplatte gehängt, um ein homogenes elektrisches Feld zu erzeugen. Die Spritzenhalterung kann in der Höhe verstellt werden. Unterhalb der Kupferelektrode befindet sich eine Gegenelektrode aus rostfreiem Edelstahl. Zwischen diesen beiden Elektroden kann eine Hochspannung angelegt werden. In Abbildung 84 ist der schematische Aufbau der Apparatur gezeigt.

Experimenteller Teil

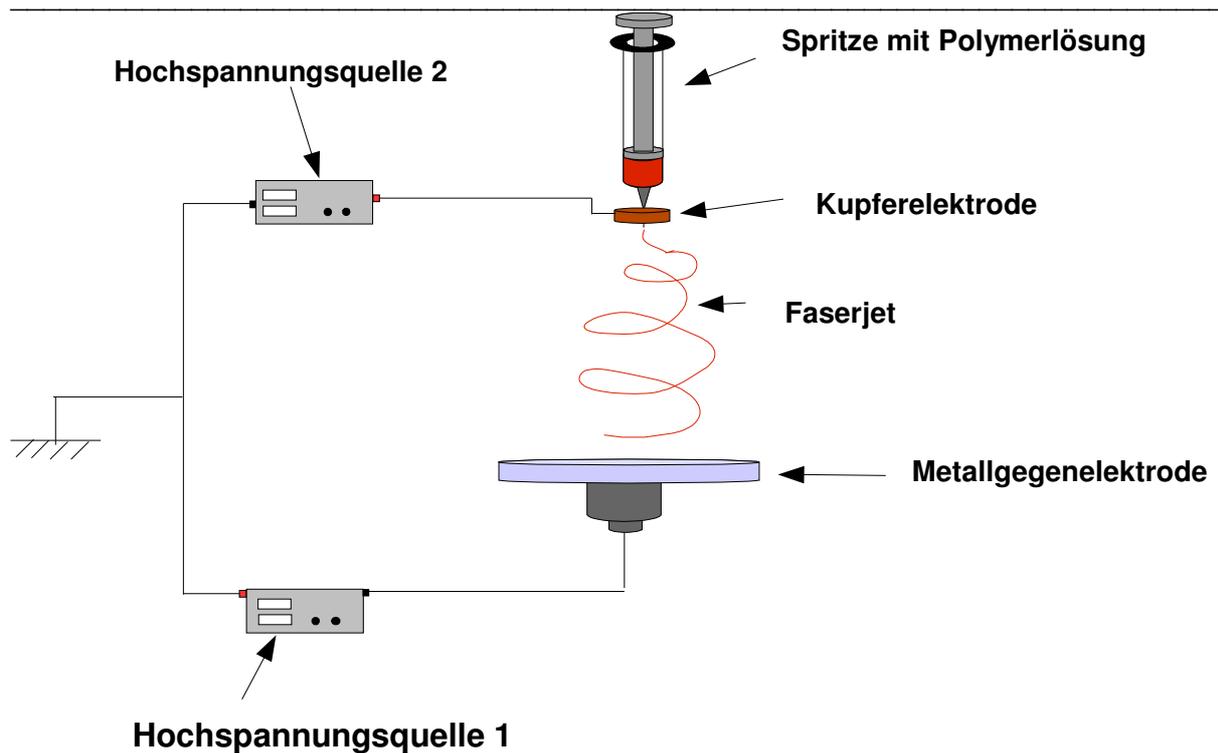


Abbildung 84: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Elektrospinnapparatur

Um die Fasern von der Metallgegenelektrode entfernen zu können, wird diese mit einer Abdeckung aus Aluminiumfolie versehen. Die Folie fungiert als abnehmbares Substrat für die Nanofasern und verhindert Korrosion und Verschmutzung der Gegenelektrode. Auch wenn es notwendig ist, auf andere Substrate zu spinnen, muss immer eine Unterlage aus Aluminiumfolie untergelegt werden. Als alternative Substrate wurden in dieser Arbeit sowohl Objektträger aus Glas als auch Backpapier verwendet. Die angelegte Spannung variiert zwischen 20 kV bei der Verarbeitung von Latexdispersionen bis hin zu 50 kV bei der Verarbeitung von Polyelektrolytmischungen. Der Abstand zwischen den Elektroden wird auf 20 cm eingestellt, wenn Latexdispersionen versponnen werden und wird bei der Verwendung von Polyelektrolytmischungen auf bis zu 10 cm abgesenkt. Im späten Verlauf dieser Arbeit wurde die Elektrospinnanlage deutlich modifiziert, um die Leistung der Anlage zu erhöhen. Der Schrittmotor wurde durch eine peristaltische Pumpe ersetzt, und die Spritzenhalterung wurde so modifiziert, dass die runde Kupferelektrode überflüssig wurde, die Kanülen werden in der modifizierten Anlage direkt über die Spritzenhalterung kontaktiert. Für die Ergebnisse dieser Arbeit sind diese Modifikationen aber nicht von Bedeutung, da die wichtigsten Ergebnisse mit der alten Anlagekonfiguration erlangt wurden und die entsprechenden Einstellungen ohne Probleme auf die neue Anlage übertragen werden konnten.

Durchführung

Die zu verspinnende Polyelektrolytlösung oder Latexdispersion wurde in eine 1-mL-Spritze eingefüllt, in der Regel wurden zwischen 0.4 und 0.7 mL Polymerlösung in die Spritze aufgenommen. Anschließend wurde die Spritze in die Elektrospinn-Apparatur eingesetzt. Der Abstand von der Kanüle zur Gegenelektrode wurde auf den gewünschten Wert eingestellt und die Kupferelektrode zur Homogenisierung des elektrischen Feldes wurde auf die Kanüle aufgesetzt.

Nach dem Einsetzen der Kanüle wurde der Spritzenkolben mit der höchsten Geschwindigkeit des Schrittmotors so lange nach unten gedrückt, bis sich ein Tropfen an der Spitze der Kanüle bildete. Daraufhin wurde die Spannung auf den gewünschten Wert eingeregelt und der gewünschte Vortrieb am Schrittmotor eingestellt. Temperatur und Luftfeuchtigkeit wurden zwar als Parameter registriert, konnten aber in der verwendeten Anlage nicht eingestellt werden. Die erhaltenen Faserfliese wurden nach der Herstellung aus der Anlage entnommen und zur weiteren Charakterisierung und Behandlung in Petrischalen gelagert.

10.3.2 AAV2 Charakterisierung der Wasserbeständigkeit von Polyelektrolytfasern und Fasern auf der Basis von Latexdispersionen.

Um die Wasserbeständigkeit von Nanofaserproben charakterisieren zu können, wird zunächst eine Probe des zu untersuchenden Faserfließes ausgeschnitten und mit Tesafilm auf einen Glasobjektträger fixiert. Generell müssen Proben, deren Wasserbeständigkeit getestet werden soll, auf Aluminiumfolie als Substrat gesponnen sein, da sich die Faserfliese ansonsten praktisch nicht handhaben lassen. Die aufgeklebten Faserproben werden dann in ein Wasserbad aus deionisiertem Wasser eingebracht und dort für einen kontrollierten Zeitraum belassen. In der Regel werden die Fasern für eine Stunde im Wasserbad behandelt. Als vergleichbares Maß für Langzeitmessungen werden 24 Stunden Behandlungszeit angesetzt. Nach Ablauf der Behandlungszeit werden die Proben aus dem Wasserbad entnommen und unter dem Abzug getrocknet. Anschließend können die Fasern unter dem optischen oder dem Elektronenmikroskop untersucht werden.

10.3.3 AAV3 Thermische Behandlung von Polyelektrolytfasern

Polyelektrolytfasern, die thermisch behandelt werden sollen, müssen wie die Fasern, deren Wasserbeständigkeit überprüft werden soll, aus denselben Gründen auf Aluminiumfolie als Substrat gesponnen sein. Das Faserfließ wird in einer Glaspetrischale in einen Laborofen eingebracht, der vorher auf die gewünschte Temperatur eingestellt wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Regelbare Laboröfen verwendet, zum einen ein Ofen vom Typ VT6025, zum anderen einer vom Typ ET6150, beide von der Firma Heraeus. Nachdem die Probe über die gewünschte Zeit im Ofen verblieben ist, wird sie entnommen und kann nach dem Abkühlen charakterisiert und in weiteren Experimenten eingesetzt werden.

10.3.4 AAV4 Elektrosponnen auf eine rotierende Gegenelektrode

Wenn auf eine rotierende Gegenelektrode gesponnen wird, wird diese an Stelle der Metallgegenelektrode in Abbildung 84 in die Elektrosponnapparatur eingebaut. Die Rotationsfrequenz der Rolle beträgt 1500 u/min. Der Abstand der Kanüle von der rotierenden Elektrode wird auf 9 cm eingestellt. An der peristaltischen Spritzenvorschubsanlage war ein Vortrieb von 0,5 cm/h eingestellt. Die an der Kanüle angelegte Spannung beträgt 15 kV, auf der Gegenelektrode wird eine Spannung von 1,7 kV angelegt. Als Substrat wird Backpapier verwendet.

10.4 Synthese von photovernetzbaaren Latexdispersionen

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten 250 ml Dreihalskolben versehen mit einem Blasenähler, einen Absaugstück mit Hahn und einem KPG-Rührwerk werden Methylmethacrylat (27 mL, 250 mmol, 5 eq), Allylmethacrylat (5.4 mL, 50 mmol, 1 eq) und 230 mg Natriumdodecylsulfat in 100 ml deionisiertem Wasser unter heftigem Rühren miteinander vermischt. Sobald sich eine stabile Emulsion ausgebildet hat, werden 140 mg Kaliumperoxodisulfat und zwei Tropfen Dodekanthiol zugegeben. Anschließend wird die Mischung für 45 Minuten bei 75 °C mit dem KPG-Rührwerk gerührt. Danach wird die erhaltene Dispersion ruhen gelassen, bis sie sich auf Raumtemperatur abgekühlt hat. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Gaschromatographie, die Reaktionsdauer wurde so lange angepasst, bis kein Monomer mehr im Chromatogramm nachgewiesen werden konnte. Der Feststoffgehalt der Dispersion wird bestimmt, indem ein genau definiertes Volumen, in der

Experimenteller Teil

Regel 1 mL der Dispersion mit einer gesättigten Calciumchloridlösung ausgefällt wird. Das Präzipitat wird getrocknet und ausgewogen. Die durchschnittliche Größe der erhaltenen Latexpartikel wird mit dynamischer Lichtstreuung bestimmt.

Feststoffgehalt: 24 gew%

Durchschnittliche Partikelgröße: zwischen 20 und 60 nm

10.5 Synthese von in einem Ferrofluid dispergierten Fe_3O_4 -Nanopartikeln

Zur Synthese von Fe_3O_4 -Nanopartikeln werden zunächst verdünnte Lösungen von $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Dazu werden 2 g (0,01 mol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 5 ml HCl ($c = 2 \text{ mol/L}$) gelöst. Die erhaltene Lösung hat eine Konzentration von 0,5 mol/L. Für die zweite Lösung werden 3,38 g (0,012 mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 12,5 ml HCl ($c = 2 \text{ mol/L}$) gelöst. Diese Lösung hat eine Konzentration von 0,08 mol/L. Im nächsten Schritt werden in einem 250 mL-Rundkolben je 1 mL der Eisen(II)chlorid-Lösung und 4 mL der Eisen(III)chlorid-Lösung vorgelegt. Unter stetem Rühren werden anschließend 70 mL einer wässrigen NH_3 -Lösung ($c = 0,7 \text{ mol/L}$) über einen Zeitraum von 15 Minuten zugegeben. Dabei beginnt ein schwarzer Niederschlag von Fe_3O_4 aus der Reaktionslösung auszufallen. Nach Zugabe der gesamten Menge an Ammoniaklösung wird der Magnetrührer aus dem Reaktionsgemisch entfernt, um ein Absetzen der magnetischen Partikel an ihm zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wird dann für eine Stunde absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit wird so weit wie möglich abpipettiert und die erhaltenen Nanopartikel werden unter Rühren mit einem Glasstab in einer Lösung von 25 gew% Tetramethylammoniumchlorid in Wasser dispergiert. Der Feststoffgehalt des Ferrofluides wurde durch gelindes Abdampfen des Dispergiermittels bestimmt, die Größe der Nanopartikel wurde durch dynamische Lichtstreuung bestimmt.

Feststoffgehalt: 30 gew%

Durchschnittliche Partikelgröße: 20 nm bis 100 nm

10.6 Herstellung von Nanofasern auf der Basis von Polyelektrolyten

10.6.1 Herstellung von Nanofasern auf der Basis von Polyacrylsäure und Polydiallyldimethylammoniumchlorid

1 Schritt: Herstellung der Polyelektrolytlösung

Polyacrylsäure ($M_w = 24000$) und PDADMAC ($M_w = 650000$) werden gemeinsam bei Raumtemperatur unter Rühren über einen Zeitraum von 2-3 h in deionisiertem Wasser gemischt. Der Anteil der beiden Polyelektrolyte an der Lösung beträgt jeweils je 8,3 gew% oder 12,5 gew%. Das PDADMAC muss vor dem Mischen durch Dialyse gereinigt werden, da die Lösung sonst durch die hohe Salzfracht agglomeriert. Die Zugabe von Tween 85[®] erfolgt, wenn gewünscht, nach dem Mischen der Polyelektrolyte, ebenfalls unter ständigem Rühren. Der Gehalt an Tween 85[®] beträgt entweder 1 oder 3 gew%.

2. Schritt: Verspinnen der Polyelektrolytlösungen

Die Polyelektrolytlösungen wurden gemäß AAV 1 versponnen. Dabei wurden folgende Parameter an der Elekterspinn-Anlage eingestellt:

Spannungen: 25 kV, 50 kV

Abstand zwischen Kanüle und Elektrode: 20 cm

Durchmesser Kanüle: 0,3 mm

Flussraten: 0,18 mL/h, 0,51 mL/h

Als Substrat wurde ausschließlich Aluminiumfolie verwendet.

10.6.2 Herstellung von Nanofasern auf der Basis von Polyharnstoff und Polyacrylsäure sowie auf der Basis von Polyethylenimin und Polystyrolsulfonsäure

1 Schritt: Herstellung der Polyelektrolytlösung

Polyharnstoff ($M_w = 10000$) und Polyacrylsäure ($M_w = 250000$) werden bei Raumtemperatur unter Rühren über einen Zeitraum von etwa einer Stunde gemischt. Auf die gleiche Art

Experimenteller Teil

werden auch Polyethylenimin ($M_w = 600000-1000000$) und Polystyrolsulfonsäure ($M_w= 200000$) miteinander gemischt. Der Gehalt an Polyharnstoff und Polyacrylsäure betrug jeweils entweder je 8,3 gew% oder 12,5 gew%. Der Gehalt an Polyethylenimin und Polystyrolsulfonsäure betrug jeweils je 5 gew%, 8,3 gew% oder 12,5 gew%.

2. Schritt: Verspinnen der Polyelektrolytlösungen

Die Polyelektrolytlösungen wurden gemäß AAV 1 versponnen. Dabei wurden folgende Parameter an der Elektrosinn-Anlage eingestellt:

Spannungen: 30 kV

Abstand zwischen Kanüle und Elektrode: 20 cm

Durchmesser Kanüle: 0,3 mm

Flussraten: 0,51 mL/h

Als Substrat wurde ausschließlich Aluminiumfolie verwendet.

10.6.3 Herstellung von Nanofasern auf der Basis von Polyethylenimin und Polyacrylsäure

1 Schritt: Herstellung der Polyelektrolytlösung

Zunächst wird Polyethylenimin ($M_w = 600000- 1000000$) in der gewünschten Menge vorgelegt und entweder mit konzentrierter Schwefelsäure (98%) oder mit konzentrierter HCl (37%) unter ständigem Rühren mit einem Glasstab langsam unter Eiskühlung neutralisiert. Der Prozess wird mit pH-Papier verfolgt. Sobald der pH-Wert den stark sauren Bereich erreicht hat, wird keine Säure mehr zugegeben und Lösung wird so lange gekühlt, bis sie wieder Raumtemperatur erreicht hat. Anschließend wird Polyacrylsäure ($M_w= 250000$) in der gewünschten Menge zugegeben und die Lösung wird mit deionisiertem Wasser aufgefüllt, bis die gewünschte Konzentration der Polyelektrolyte erreicht ist. Der Gehalt an Polyelektrolyten betrug entweder jeweils je 11 gew% 12,5 gew% oder 10 gew% Polyethylenimin und 16 gew% oder 11 gew% Polyacrylsäure.

2. Schritt: Verspinnen der Polyelektrolytlösungen

Die Polyelektrolytlösungen wurden gemäß AAV 1 versponnen. Dabei wurden folgende Parameter an der Elektrosinn-Anlage eingestellt:

Spannungen: 30 kV

Abstand zwischen Kanüle und Elektrode: 10 cm

Durchmesser Kanüle: 0,3 mm

Flussraten: 0,51 mL/h

Als Substrat wurde ausschließlich Aluminiumfolie verwendet.

10.7 Herstellung von Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen

10.7.1 Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen mit Polyvinylalkohol oder Polyvinylformamid als Matrixpolymer

1 Schritt: Herstellung der Elektrosinn dispersion

Zunächst wird das Matrixpolymer, entweder Polyvinylalkohol 56-89 ($M_w = 250000$) oder Polyvinylformamid ($M_w = 3000000$) vorgelegt, und zwar in der Menge, in der es benötigt wird, um auf die gewünschte Endkonzentration zu kommen. Polyvinylformamid wird in Form einer Lösung mit einem Polymergehalt von 2,75 gew% gehandhabt, von Polyvinylalkohol wird in der Regel eine Lösung mit einem Polymergehalt von 10 gew% hergestellt. Anschließend wird die zu verwendende Latexdispersion unter Rühren zugegeben. Als Latexdispersion wurden Acronal 290 D[®] sowie die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten photovernetzbaaren Dispersionen verwendet. Wenn Tenside zugegeben werden sollen, werden diese zugesetzt. Abschließend wird so lange mit deionisiertem Wasser aufgefüllt, bis die gewünschte Endkonzentration erreicht ist. Wird Polyvinylalkohol als Matrixpolymer verwendet, beträgt dessen Gehalt entweder 4 gew% oder 5 gew%. Der Gehalt an Latexdispersion beträgt je nach Experiment entweder 20 gew%, 22 gew%, 25 gew% oder bis zu 26 gew%. Der Gehalt an Tensiden beträgt, wenn sie verwendet werden, zwischen 1 gew% und 5 gew%. An Tensiden wurden hier Basensol[®] Brij 35, Brij 56 und Natriumdodecylsulfat verwendet. Wenn Polyvinylformamid als Matrixpolymer verwendet werden soll, beträgt der Gehalt an Matrixpolymer zwischen 0,55 gew% und 2,1 gew%, der Gehalt an Latexdispersion beträgt in jedem Fall 25 gew%.

2. Schritt: Verspinnen der Elektrosprinndispersionen

Die Dispersionen wurden gemäß AAV 1 versponnen. Dabei wurden folgende Parameter an der Elektrospinn-Anlage eingestellt:

Spannungen: 20 kV

Abstand zwischen Kanüle und Elektrode: 20 cm

Durchmesser Kanüle: 0,3 mm

Flussrate: 0,51 mL/h

Als Substrat wurde ausschließlich Aluminiumfolie verwendet.

10.7.2 Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen mit teilweise hydrolysiertem Polyvinylformamid als Matrixpolymer

1 Schritt: Herstellung der Elektrosprinndispersion

Teilweise hydrolysiertes Polyvinylformamid wird in der Menge, die zum Erreichen der gewünschten Endkonzentration notwendig ist, vorgelegt. Anschließend wird unter Eiskühlung NaOH ($c=10$ mol/L) zugegeben. Das sich bildende Koagulat wird anschließend so lange gerührt, bis es sich wieder aufgelöst hat. Dann wird die gewünschte Latexdispersion zugegeben und das Gemisch so lange gerührt, bis sich eine homogene Mischung bildet. Als Latexdispersionen werden entweder die Dispersion GK 2020-104 oder Acronal 290 D[®] verwendet. Tenside werden ebenfalls nach der Umsetzung des Matrixpolymeres mit NaOH zugegeben. Der Gehalt an Matrixpolymer beträgt zwischen 0,8 gew% und 1 gew%, der Gehalt an Latexdispersion beträgt zwischen 20 gew% und 25 gew%. Der Gehalt an Tensiden beträgt 1 gew%, wenn sie verwendet werden. An Tensiden wurde nur Brij 56 in Kombination mit diesem Matrixpolymer verwendet.

2. Schritt: Verspinnen der Elektrosprinndispersionen

Die Dispersionen wurden gemäß AAV 1 versponnen. Dabei wurden folgende Parameter an der Elektrospinn-Anlage eingestellt:

Spannungen: 10- 60 kV

Abstand zwischen Kanüle und Elektrode: 10 cm, 20 cm

Durchmesser Kanüle: 0,3 mm

Flussrate: 0,51 mL/h

Als Substrat wurde ausschließlich Aluminiumfolie verwendet.

10.7.3 Nanofasern auf der Basis von Latexdispersionen mit eingebetteten funktionalen Objekten

1 Schritt: Herstellung der Elektrospinnndispersion

Zunächst wird Polyvinylalkohol in der Menge vorgelegt, die notwendig ist, um auf die gewünschte Endkonzentration zu kommen. Dann wird die Latexdispersion in der gewünschten Menge zugegeben. Wenn Mikrokapseln eingefügt werden sollen, werden diese in aufkonzentrierter Form zugegeben, Fe_3O_4 Nanopartikel hingegen werden in Form einer Dispersion zu den Dispersionen zugefügt. Aufgrund des geringen Volumens und der relativ hohen Viskosität der angestrebten Dispersionen erfolgt das Vermischen nach Zugabe aller Bestandteile in einem 5 mL Rollrandglas durch einen Vortexer. Dieser garantiert eine homogene und schnelle Durchmischung der Dispersionsbestandteile. Dispersionen mit Mikrokapseln haben eine Zusammensetzung von 6 gew% Polyvinylalkohol, 15 gew% Latexdispersion und 15 gew% Mikrokapseln. Dispersionen mit Fe_3O_4 Nanopartikeln haben eine Zusammensetzung von 4 gew% Polyvinylalkohol, 22 gew% Acronal 290D[®] und 4 gew% Magnetit-Partikeln.

2. Schritt: Verspinnen der Elektrospinnndispersionen

Die Dispersionen wurden gemäß AAV 1 versponnen. Dabei wurden folgende Parameter an der Elektrospinn-Anlage eingestellt:

Verspinnen der Magnetit-Dispersion

Spannungen: 20 kV

Abstand zwischen Kanüle und Elektrode: 20 cm

Durchmesser Kanüle: 0.3 mm

Flussrate: 0,51 ml/h

Als Substrat wurden sowohl Backpapier als auch Aluminiumfolie verwendet.

Verspinnen der Mikrokapsel-Dispersion

Spannungen: 20 kV

Abstand zwischen Kanüle und Elektrode: 20 cm

Durchmesser Kanüle: 0,3 mm

Flussrate: 0,51 ml/h

Als Substrat wurden sowohl Aluminiumfolie als auch Objektträger aus Glas verwendet.

11 Literatur

- [1] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, 23.
- [2] R. Chau, S. Delta, M. Droczy, B. Doyle, B. Jin, J. Kavalieros, A. Majumdar, M. Metz, M. Radosavljevic, *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2005**, 4.
- [3] Z. Cerman, A. K. Stosch, W. Barthlott, *Biologie in unserer Zeit* **2004**, 34, 290.
- [4] Bundesministerium für Bildung und Forschung, *Broschüre Hightech Strategie für Deutschland BMBF*, **2006**.
- [5] K. E. Drexler, *Engines of creation- The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, **1986**.
- [6] Y. Kim, J.-H. Pee, J. H. Chang, K. Choi, K. J. Kim, D.-Y. Jung, *Chemistry Letters* **2009**, 38.
- [7] H. S. Nalwa, Editor, *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology, Volume 1*, **2000**.
- [8] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN* **1995**, 1655.
- [9] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5670.
- [10] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. J. Koomhongse, *Appl. Physics* **2000**, 87, 4531.
- [11], Donaldson Company, Inc
<http://www.emea.donaldson.com/de/filtermedia/products/nanofibers.html>, **2002-2005**.
- [12] M. M. Demir, M. A. Gulgun, Y. Z. Menciloglu, B. Erman, S. S. Abramchuk, E. E. Makhaeva, A. R. Khokhlov, V. G. Matveeva, M. G. Sulman, *Macromolecules* **2004**, 37, 1787.
- [13] R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol* **2005**, 16, 276–282.
- [14] M.-S. Khil, S. R. Bhattarai, H.-Y. Kim, S.-Z. Kim, K.-H. Lee, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2004**, 72, 117 – 124.
- [15] P. P. Tsai, H. Schreuder-Gibson, P. Gibson, *J. Electrostat* **2002**, 54, 333 – 341.
- [16] C. Xu, F. Yang, S. Wang, S. Ramakrishna, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2004**, 71, 154 – 161.
- [17] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1151.
- [18] S. A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Polymer* **2004**, 45, 2017 – 2030.
- [19] A. Stoiljkovic, M. Ishaque, U. Justus, L. Hamel, E. Klimov, W. Heckmann, B. Eckhardt, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Polymer* **2007**, 48, 3974.
- [20] A. Stoiljkovic, R. Venkatesh, E. Klimov, V. Raman, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules* **2009**.
- [21] G. Decher, *Science* **1997**, 277, 1232.
- [22] L. Krasemann, A. Toutianoush, B. Tieke, *Journal of Membrane Science* **2001**, 181, 221–228.
- [23] K. Kumeta, I. Nagashima, S. Matsui, K. Mizoguchi, **2003**, 90, 2420 – 2427.
- [24] H. Kong, J. Jang, *Langmuir* **2008**, 24, 2051.
- [25] J. T. McCann, M. Marquez, Y. Xia, *Nano Letters* **2006**, 6, 2868.
- [26] A. Formhals, *US Patent* **1934**, US 1,975,504.
- [27] J. Doshi, D. H. Reneker, *J. Electrostatics* **1995**, 35.
- [28] G. Taylor, *Proc. R. Soc. A* **1969**, 313, 453.
- [29] J. Lyons, C. Li, F. Ko, *Polymer* **2004**, 45, 7597–7603.
- [30] L. Rayleigh, *Proceedings of the Royal Society of London* **1879**, 29, 71.
- [31] A. L. Yarin, S. Kroomhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 3018.

- [32] T. Röcker, A. Greiner, in *e-Polymers, Vol. 111*, **2008**.
- [33] Z. Jun, H. Hou, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, in *e-Polymers*, **2003**.
- [34] H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker, *Polymer* **1999**, 4585.
- [35] M. Bognitzki, W. Czado, T. Freese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 70.
- [36] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2004**, 37, 573.
- [37] H.-S. Kim, K.-Y. Kim, H.-J. Jin, I.-J. Chin, *Polymer Preprints* **2004**, 45(1), 843.
- [38] E. Smit, U. Büttner, R. D. Sanderson, *Polymer* **2005**, 46, 2419.
- [39] J. A. Matthews, G. E. Wnek, D. G. Simpson, G. L. Bowlin, **2002**, 232.
- [40] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Nano Letters* **2003**, 1167.
- [41] W. Caseri, *ROEMPP Online*, Thieme, **2009**.
- [42] F. Gray, *Polymer Electrolytes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**.
- [43] H. G. B. d. Jong, *Colloid Science*, **1949**.
- [44] A. S. Michaels, R. G. Miekka, *Ibid.* **1961**, 65, 1765.
- [45] A. S. Michaels, L. Mir, N. S. Schneider, *Ibid.* **1965**, 69.
- [46] A. S. Michaels, *Industrial and Engineering Chemistry* **1965**, 57, 32.
- [47] G. Decher, J. D. Hong, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 46, 321.
- [48] K. Ariga, J. P. Hill, Q. Ji, *Phys. Chem Chem. Phys.* **2007**, 9, 2913.
- [49] B.-H. Han, I. Manners, M. A. Winnik, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 3160.
- [50] G. S. Lee, Y.-J. Lee, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc* **2001**, 123, 9769.
- [51] J. J. Ramsden, Y. M. Lvov, G. Decher, *Thin Solid Films* **1995**, 254, 246.
- [52] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. ed., Walter de Gruyter, Berlin New York, **1999**.
- [53] D. L. Huber, *Small* **2005**, 1, 482.
- [54] H. Hopster, H. P. Oepen, Editors, *Magnetic Microscopy of Nanostructures*, **2005**.
- [55] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains*, **2000**.
- [56] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., Walter de Gruyter, Berlin New York, **1995**.
- [57] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed* **2007**, 46, 1222 – 1244.
- [58] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, **2005**.
- [59] K. Müller, J. F. Quinn, A. P. R. Johnston, M. Becker, A. Greiner, F. Caruso, *Chem. Mater.*, **2006**, 2397.
- [60] M. Bognitzki, H.-Q. Hou, M. Ishaque, T. Freese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater* **2000**, 12, 637.
- [61] M. G. McKee, M. T. Hunley, J. M. Layman, T. E. Long, *Macromolecules* **2006**, 39, 575.
- [62] H. Chen, Y. A. Elabd, *Macromolecules* **2008**, 42, 3368.
- [63] J. T. McCann, B. Lim, R. Ostermann, M. Rycenga, M. Marquez, Y. Xia, *Nano Letters* **2007**, 7, 2470.
- [64] L. Li, Y.-L. Hsieh, *Polymer* **2005**, 46, 5133–5139.
- [65] L. Li, Y.-L. Hsieh, *Nanotechnology* **2005**, 16, 2852–2860.
- [66] R. Minchewa, N. Manolowa, D. Paneva, I. Rashkov, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* **2005**, 20, 419.
- [67] H. Penchev, D. Paneva, N. Manolova, I. Rashkov, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 677–681.
- [68] J.-M. Lim, J. H. Moon, G.-R. Yi, C.-J. Heo, S.-M. Yang, *Langmuir* **2006**, 22, 3268.
- [69] Y. Jin, D. Yang, D. Kang, X. Jiang, *Langmuir* **2009**.
- [70] M. Kanehata, B. Ding, S. Shiratori, *Nanotechnology* **2007**, 18, 315602.
- [71] J.-M. Lim, G.-R. Yi, J. H. Moon, C.-J. Heo, S.-M. Yang, *Langmuir* **2007**, 23, 7981.

- [72] M. P. Raju, K. M. Raju, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *80*, 2635.
- [73] C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10827.
- [74] B. S. Jursic, Z. Zdravkovski, *Synth. Commun* **1993**, *23*, 2761.
- [75] B. Ding, H.-Y. Kim, S.-C. Lee, C.-L. Shao, D.-R. Lee, S.-J. Park, G.-B. Kwag, K.-J. Choi, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2002**, *40*, 1261.
- [76] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Third Edition ed., John Wiley & Sons, **1989**.
- [77] I. Deike, Dissertation thesis, Universität Karlsruhe (Karlsruhe), **2001**.
- [78] M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenow, T. Tsakalakos, M. Muhamed, *Langmuir* **2004**, *20*, 2472.
- [79] Y. Hou, J. Yu, S. Gao, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*.
- [80] L. Piraux, S. Dubois, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, J. M. George, J. L. Maurice, A. Fert, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1997**, *165*, 352.
- [81] D. A. Mortimer, *Polymer International* **1991**, *25*, 29.

12 Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Andreas Greiner für die Bereitstellung eines so vielseitigen und interessanten Themas, für die Unterstützung im Laufe dieser drei Jahre und für eine erfüllte und lehrreiche Promotionszeit.

Frau Priv. Doz. Dr. Seema Agarwal danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur und den damit verbundenen Aufwand.

Herrn Dr. E. Klimov und Herrn Dr. V. Raman von der BASF SE danke ich für die Zusammenarbeit im Laufe unseres gemeinsamen Projektes, für die vielen Diskussionen und Anregungen und die von der BASF SE zur Verfügung gestellten Chemikalien.

Herrn Matthias Wittemann vom Deutschen Kunststoffinstitut in Darmstadt danke ich für die Bereitstellung des dialysierten PDADMACs.

Herrn Clemens Pietzonka danke ich für die Aufnahme und Auswertung der in dieser Arbeit präsentierten magnetischen Messungen.

Herrn Michael Hellwig danke ich für seine unschätzbare Hilfe bei elektronenmikroskopischen Problemen aller Art, für die Hilfe bei der Durchführung der EDX-Messungen und bei der Aufnahme von TEM-Aufnahmen.

Herrn Dr. Klaus Harms danke ich für die Hilfe bei den in dieser Arbeit gezeigten röntgenographischen Untersuchungen.

Christoph Luy danke ich für die Bereitstellung der in dieser Arbeit verwendeten Mikrokapseln und für seine Hilfe bei der Aufnahme der fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen sowie für das Korrekturlesen eines Teils dieser Arbeit.

Dr. Julia Getze danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Entwicklung der photovernetzbaren Latexpartikeln und darüber hinaus.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinen Vertiefungsstudenten Andreas Haedler, Julia Krümpelmann, Paul Kübler, Christian Knierim, Peter Schweyen, Fabian Mitschang und Simon Gölden. Ihr Einsatz und ihre Anregungen haben einen wertvollen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Anna Bier danke ich für die Organisation der Material- und Vertretungsweise auch der Chemikalienbestellung. Vor allem dafür, dass einem immer geholfen wurde, wenn es mal wieder klemmte.

Dr. Michael Bognitzki danke ich für drei Jahre gute Zusammenarbeit bei der Verwaltung der Stahlflaschenbestände der Arbeitsgruppe. Ohne ihn wäre diese Aufgabe nicht zu bewältigen gewesen.

Stefan Bokern danke ich für das Korrekturlesen eines Teils dieser Arbeit

Marco Gensheimer danke ich für seine Hilfe bei den IR-spektroskopischen Aufnahmen, für das Korrekturlesen eines Teiles dieser Arbeit. Außerdem gilt ihm mein Dank für diverse gemeinsam überstandene Präsentationen der Traktoranlage, einen Filmdreh und drei Jahre gute Zusammenarbeit unter zum Teil recht beengten Bedingungen.

Norman Grabe danke ebenfalls für das Korrekturlesen eines Teils dieser Arbeit und die beispielhafte Organisation der Arbeitskreis-Kaffeekasse.

Katharina Gries danke ich für die konstruktiven Diskussionen zum Thema Gold-Nanopartikel, für ihre Unterstützung bei der Synthese dieser Partikel und für das Korrekturlesen eines Teils dieser Arbeit.

Judith Hehl danke ich für ihre geduldige Einweisung in die DSC- und die TGA-Apparaturen, ihre Hilfe bei der Auswertung und für das Korrekturlesen eines Teils dieser Arbeit.

Carsten Sinkel danke ich für die kompetente EDV-Betreuung und dafür, dass alle computertechnischen Probleme so schnell beseitigt wurden. Außerdem danke ich ihm für die Hilfe bei den Problemen mit der GC-Anlage.

Danksagung

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für drei sehr schöne Jahre, in denen wir einiges erlebt und überlebt haben. Vor allem für den guten Zusammenhalt innerhalb der Arbeitsgruppe bin ich sehr dankbar, ohne den vieles nicht möglich gewesen wäre.

Besonderer Dank gebührt Frau Edith Schmidt, die trotz ihrer vielen Aufgaben immer ein offenes Ohr für organisatorische Probleme hatte, und ohne die der bürokratische Dschungel aus Dienstreiseanträgen, Rechnungsbuchungen und Reisekostenabrechnungen undurchdringlich geblieben wäre.

Schließlich möchte ich noch meinen Eltern, Christa und Erwin Röcker danken. Sie haben mich bis heute unterstützt und mir auch in schweren Zeiten Rückhalt gegeben. Dafür werde ich immer dankbar sein.