
Neue Techniken in der Funktionalisierung von elektrogesponnenen Fäden

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Torben Meyer, M. Sc.

2017

Referent: Prof. Dr. F. Renz

Referent: Prof. Dr.-Ing. R. Sindelar

Korreferent: Apl. Prof. Dr. J.-U. Grabow

Tag der Promotion: 01.11.2017

Kurzzusammenfassung

Nanostrukturen sind seit Anfang des Jahrhunderts deutlich stärker in den Fokus der Forschung gerückt und werden in Zukunft die Funktionalität von Materialien immer stärker dominieren. In dieser Arbeit werden zwei neue Methoden vorgestellt, um durch Elektrospinning erzeugte Fäden weiter zu verbessern. Im ersten Teil der Arbeit wird die Möglichkeit der Funktionalisierung von Polymethylmethacrylatfasern vorgestellt, die durch Ersetzen der Methoxy-Gruppe durch Diaminopropan oder Ethyldiamin erreicht wird. Im zweiten Teil der Arbeit wird eine neue Synthese von keramischen Hohlfasern präsentiert, die aus einer Lösung und einer Kanüle erzeugt werden.

Die Funktionalisierung von Polymethylmethacrylat basiert auf einem zweisechrittigen Mechanismus, bei dem zunächst die Methoxygruppe des Esters durch ein Diamin ersetzt wird, um eine Verknüpfung zu den koordinierenden Gruppen zu ermöglichen. Durch Röntgenanalysen bestätigt sich, dass das bei etwa 10-20% aller Polymereinheiten eine Anbindung erfolgt. Nach der Bildung der Eisenkomplexe werden die Verbindungen in Lösung gebracht und nach dem gängigen Prinzip versponnen. Dabei zeigt sich, dass diese funktionalisierten Polymere bei der richtigen Wahl des Lösungsmittels verspinnbar bleiben. Durch Mößbauerspektroskopie lässt sich zeigen, dass der Einfluss auf die Kernumgebung gering ist und somit die Eigenschaften der Eisenionen grundsätzlich erhalten bleiben.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Synthese von keramischen Hohlfasern aus einer homogenen Polymer/Precursor-Lösung vorgestellt. Sie basiert auf der reaktionsgesteuerten Trennung der Reagenzien, die durch die Bildung von Siliziumdioxid aus Tetrachlorsilan und Luftfeuchtigkeit entsteht. Im anschließenden Kalzinierungsschritt kann nicht nur das Polymer entfernt werden, sondern auch die Oberflächenmorphologie beeinflusst werden und der Fadenradius verringert werden. Die Hohlfasern werden zusätzlich auf den Einfluss der Versuchsparameter geprüft, um den Prozess zu optimieren.

Stichwörter: Elektrospinning, Koordinationsverbindungen, funktionalisierte Polymerfäden, Siliziumdioxid, Hohlfasern

Abstract

Since the beginning of the century, nanostructures have become a major focus in research activities and will increasingly dominate the functionality of materials in the future. In this work, a new possibility to create functionalized fibers using electrospinning is presented.

In the first part, poly(methyl methacrylate) is functionalized by replacing the methoxy group with Diaminopropane or Ethylenediamine. The second part of the thesis presents a new synthesis of hollow ceramic fibers, which are produced from a solution and a cannula.

The functionalization of poly(methyl methacrylate) is based on a two-step mechanism in which the methoxy group of the ester is first replaced by a diamine in order to link it to the coordinating groups. It is confirmed by X-ray analysis that this is linked to approximately 10-20% of all polymer units. The resulting polymer can be used in the electrospinning process without any further modifications in method either as pure reagent or mixed with small amounts of not functionalized polymer resulting in fibers of different qualities. It is found that these functionalized polymers remain spinnable in the correct choice of the solvent. It can be shown by Mössbauer spectroscopy that the influence on the nuclear environment is low and thus the properties of the iron ions are basically retained.

In the second part, the synthesis of ceramic hollow fibers from a homogeneous polymer / precursor solution is presented. The hollow structure is obtained by a self assembling mechanism caused by the reaction of tetrachlorsilane and air moisture. In the subsequent calcination step, not only the polymer can be removed but also the surface morphology can be influenced and the thread radius can be reduced. The hollow fibers are additionally tested for the influence of the test parameters in order to optimize the process.

Keywords: elektrospinning, complex compound, functionalized polymerfibers, silicondioxid, hollow-fibers

Danksagung

Einen besonderen Dank möchte ich an Professor Dr. Franz Renz richten, der mich nicht nur bereits zu meiner Bachelorarbeit herzlich in seinem Arbeitskreis aufgenommen hat sondern mir auch ermöglicht hat meine Ideen auszuprobieren und mir stets mit Rat zur Seite stand.

Herrn Professor Dr. Ralf Sindelar danke ich für die Möglichkeit in Kooperation mit seiner Arbeitsgruppe interdisziplinär zu forschen zu können. Professor Sindelar und seine Mitarbeiter konnten mich dabei nicht nur ihre Forschungsschwerpunkten näher bringen, sondern hatten auch immer ein Ohr für meine Probleme und Wünsche, sodass mir die Arbeit im Bereich Elektrosinning immer viel Freude bereitet hat. Namentlich möchte ich dabei Christian Thomas und Diedrich Müller nennen, die mich im Besonderen unterstützt haben.

Zudem möchte ich Professor Dr. Jens-Uwe Grabow danken, der sich als dritter Prüfer zur Verfügung stellte.

Dem Land Niedersachsen möchte ich für die Finanzierung meiner Arbeit im Rahmen des Mario Stipendienprogramms unter der Leitung von Professor Dr. Udo Nackenhorst danken. Frau Rosenberger und Frau Schulte danke ich für die organisatorische Unterstützung.

Dem Arbeitskreis Renz danke ich für die vielen gemeinsamen Runden im Kaffeeraum und auch außerhalb der Universität. Ein großer Dank geht an Lars, Daniel und Christoph für das Anfertigen meiner Mößbauermessungen. Meinen Praktikanten danke ich für die Ideen, die sie für mich ausprobiert haben. Dabei seien vor allem Mario Wolf, Annika Preiss und Jan Miethe genannt.

Für die Korrektur dieser Arbeit danke ich Jan und Christian. Meinen Eltern danke ich für den jahrelangen Einsatz, ohne den ich nicht soweit gekommen wäre.

Abschließend möchte ich Mirja danken, die mich immer motiviert und bei der ganzen Arbeit unterstützt hat, damit ich diese Arbeit erfolgreich abschließen kann und Lasse, der dies jeden Tag versucht hat zu verhindern.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	9
2. Theoretische Grundlagen.....	12
2.1. Elektrospinning.....	12
2.1.1. Entwicklung des Elektrospinningprozesses und allgemeine Grundlagen.....	12
2.1.2. Aufbau des Elektrospinningprozesses.....	14
2.1.3. Spezielle Methoden des Elektrospinnings.....	15
2.1.3.1. Core-Shell Strukturen.....	17
2.1.3.2. Near-field Elektrospinning.....	18
2.2. Mößbauerspektroskopie.....	19
2.2.1. Der Mößbauereffekt.....	19
2.2.2. Isomerieverschiebung.....	24
2.2.3. Quadrupolaufspaltung.....	24
2.2.4. Magnetische Aufspaltung.....	25
2.3. Elektronen- und Lichtmikroskopie.....	26
2.3.1. Röntgenspektroskopie.....	28
3. Funktionalisierung von Polymerfäden mittels Eisenkomplexen.....	30
3.1. Theoretischer Hintergrund.....	30
3.1.1. Spincrossover Phänomene.....	31
3.1.2. Induktion von Spincrossover.....	34
3.1.3. Anwendungsmöglichkeiten.....	36
3.2. Problemstellung.....	37
3.3. Synthetisierte Verbindungen.....	39
3.3.1. Aktivierung des Polymethylmethacrylat.....	40
3.3.2. Pyridin-2-carbaldehyd.....	40
3.3.3. 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd.....	45
3.3.4. Pyrrol-2-carbaldehyd.....	47

3.3.5. Thiophen-2-carbaldehyd.....	48
3.3.6. Verspinnen der Proben.....	49
3.4. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	55
3.5. Interpretation.....	58
3.6. Synthese Vorschriften.....	64
3.6.1. Aktivierung des Polymethylmethacrylat.....	64
3.6.2. Synthese der Polymethylmethacrylat –Komplexe.....	64
3.6.3. Synthese der Diaminkomplexe.....	64
4. Synthese keramischer Fasern.....	65
4.1. Theoretischer Hintergrund und Stand der Technik.....	65
4.1.1. Präparation von Keramiken.....	65
4.1.1. Möglichkeiten keramische Fäden herzustellen.....	66
4.1.2. Keramische Hohlfasern mittels der Koaxialspinningmethode.....	67
4.1.3. Hohlfasersynthese bei Nutzung einer einzelnen Kanüle.....	68
4.1.3.1. Phasenseparation.....	68
4.1.3.2. Emulsionsseparation.....	69
4.1.3.3. Kalzinierung.....	71
4.2. Problemstellungen.....	72
4.3. Entwicklung der Methode.....	73
4.3.1. Grundlegendes Prinzip.....	73
4.3.2. Umspülen der Kanüle mit inerten Gasen.....	77
4.3.3. Variation der Konzentrationen.....	78
4.3.4. Rotierender Kollektor.....	82
4.4. Einfluss der Heizraten und Temperatur.....	90
4.5. Synthese supraleitender Fäden.....	94
4.6. Zusammenfassung der Methodik und Ergebnisse.....	95
4.7. Interpretation.....	97
5. Zusammenfassung.....	100

6. Quellenverzeichnis.....	107
7. Anhang.....	113
7.1. Funktionalisiertes Polymethylmethacrylat.....	113
7.2. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Hohlfasern.....	122
8. Verzeichnisse.....	129
8.1. Abbildungsverzeichnis.....	129
8.2. Veröffentlichungen.....	142
8.3. Lebenslauf.....	144

1. Einleitung

„Der Zauber steckt immer im Detail“. Dies Zitat von Theodor Fontane lässt sich auf viele Anlässe und Gegebenheiten anwenden. Eine besondere Bedeutung hat es auch für die fortlaufende Miniaturisierung von Industrieprodukten, die seit Jahren als Wirtschaftsmotor unsere Gesellschaft prägt und ein Schwerpunkt in vielen Bereichen der Forschung bildet. Dabei liegt der Zauber im wahrsten Sinne des Wortes im Detail, da sich die Eigenschaften von Materialien durch fortlaufende Verkleinerung ihrer Strukturen maßgeblich verändern können. Dies liegt an der Änderung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen, welches sich bei kleineren Objekten zunehmend zur verhältnismäßig größeren Oberflächen verändert. In Gleichung 1.1 ist dieses am Beispiel einer Kugel gezeigt. Es wird deutlich, dass die Bedeutung der Oberfläche für kleine Radien r stark zunimmt.

$$\frac{A_{Kugel}}{V_{Kugel}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi r^3} = \frac{3}{r} \quad 1.1$$

Der Prozess der Miniaturisierung hat vor allem mit dem Beginn des Computerzeitalters an Wichtigkeit und Geschwindigkeit gewonnen. Ging man zunächst davon aus, dass leistungsfähige Computer immer mehr Platz einnehmen würden, zeichnete sich doch recht schnell ab, dass eben das Gegenteil der Fall war. Heutige Computer sind um ein Vielfaches leistungsfähiger als damalige Rechner und haben auf kleinstem Raum mehrere Milliarden Transistoren vereint. Zudem erlaubt eine zunehmende Dichte der Datenspeicherung mehr Daten auf kleinem Bereich zu speichern. Wurden im Jahr 1970 Computer mit ca. 2,5 MB Festplattenspeicher verkauft, besitzen aktuelle Computer Kapazitäten, die bis um das 1.000.000 fache größer sein können. Der Bedarf an Speicherkapazität wird auch in folgenden Jahren eher größer als kleiner werden, wobei gleichzeitig das Problem entsteht, dass aktuelle Speicherarten sich ihrer natürlichen Grenze nähern. Derzeitige Speichermedien basieren hauptsächlich auf der Magnetisierung von Eisen. Dafür werden unzählige Eisenatome benötigt, die in kleinen Bezirken die Informationen speichern. In logischer Konsequenz kann die Kapazität von Festplatten nur erhöht werden, wenn immer kleinere

Lese/Schreibköpfe eingesetzt werden, die dadurch gezielter Eisenatome ansprechen können. Damit die Computerbranche auch weiterhin die steigende Informationsdichte unserer Gesellschaft bedienen kann, müssen die bekannten Prinzipien der Verkleinerung nicht nur kontinuierlich weiter entwickelt werden, sondern bis ins Absolute weiter gedacht werden. Eine interessante Möglichkeit sind die in den letzten Jahren immer stärker fokussierten Koordinationsverbindungen. Diese besitzen die Möglichkeit zwei messbare elektronische Zustände anzunehmen, welche ähnlich einer Magnetisierung Informationen speichern können. Der große Vorteil solcher Verbindungen ist neben einer geringen räumlichen Ausdehnung eines Moleküls, wodurch eine extrem hohe Speicherdichte erreicht werden kann, die Möglichkeit sie über verschiedene unterschiedliche Impulse anzusteuern. Des Weiteren wurden bereits mehrere Verbindungen synthetisiert, die über mindestens zwei messbare Schritte ihren Zustand wechseln. Dies könnte in Kombination mit Lichtwellenleitertechnik genutzt werden, um Rechner mit ternären Systemen zu entwickeln. Damit könnte das binären System abgelöst werden, auf dem heutzutage nahezu alle Computersysteme basieren.

Eine weitere interessante Eigenschaft von molekularen Schaltern ist ihre Flexibilität. Dies trifft zum einen auf die mögliche Beeinflussung des Schaltens zu aber auch auf deren Verarbeitung. Eine in dieser Arbeit untersuchte Methode ist das Anbinden von solchen Komplexen an Polymerfasern. Diese werden durch das Elektrosponning gewonnen, welches aus geringen Mengen von polymerisierten Substanzen extrem lange und sehr dünne Fasern erstellen kann. Auf diese Weise können nicht nur sehr dünne Schichten der Substanzen aufgetragen werden, sondern zusätzlich durch spezielle Techniken des Elektrosponnings auch strukturelle Veränderungen der Fäden hervorgerufen werden. Als sehr einfaches Beispiel sei die Orientierung der Fasern entlang einer Achse genannt. Durch die gleichzeitige Streckung des Polymers entlang dieser Achse kann es zu einer Verstärkung von anisotropen Effekten führen.

Weitere Möglichkeiten solche Nanofasern zu manipulieren und in ihrem Strukturaufbau zu beeinflussen werden fortlaufend erforscht. Dabei werden werden nicht nur zunehmend neue Möglichkeiten entdeckt, sondern auch

gleichzeitig versucht die Versuchsaufbauten und Nachbehandlungen möglichst einfach zu gestalten, um deren industrielle Nutzung zu gewährleisten. Ein interessantes Beispiel hierfür sind Hohlfasern, die zum einen in Filtrationsprozessen eine gute Lösung bieten, aber auch in den eingangs erwähnten Wellenleitersystemen interessante Anwendungsmöglichkeiten bieten. Im Zuge dieser Arbeit wird deshalb eine Methode entwickelt, die es ermöglichen soll, aus Grundchemikalien mit geringem Aufwand eine Methode zu entwickeln, die zu solchen Hohlfaserstrukturen führt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Beständigkeit der Zwischenprodukte, sodass Verzögerungen und Störungen im Prozess die weitere Verarbeitung nicht beeinflussen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Elektrospinning

2.1.1. Entwicklung des Elektrospinningprozesses und allgemeine Grundlagen

Werden Substanzen in ein starkes elektrisches Feld eingeführt, beginnen sich die Elektronen des Stoffes nach dem elektrischen Feld auszurichten. Dies passiert bei Wasser ebenso wie bei einer Polymerlösung. Die Ergebnisse können jedoch unterschiedlicher nicht sein. Wird ein Wassertropfen mit einer geerdeten Kanüle in ein elektrisches Feld eingeführt, wird er entweder in mehreren kleinen Tropfen oder als Ganzes zur Gegenkathode beschleunigt. Der Tropfen der Polymerlösung beginnt sich ebenfalls zu verformen und Teile werden in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt, jedoch reißt die Verbindung zum Tropfen nicht ab. Vielmehr entsteht ein nahezu endloser Faden aus der Spitze des Tropfens. Der Grund hierfür liegt im Verhältnis von Viskosität und Oberflächenenergie der Lösung. Besitzt die Lösung eine hohe Viskosität im Vergleich zur Oberflächenspannung verhindert dies ein abreißen des Fadens.¹ Diese Fäden sind extrem dünn und können nur unter einem Rasterelektronenmikroskop genauer untersucht werden. Die Fadenstärke kann im Bereich von wenigen Nanometern liegen, wodurch ohne zusätzlichen Aufwand eine Oberfläche von mehreren Quadratmeter pro Gramm Polymer erreicht wird. Durch die besonders geringe Dicke der Fäden können aus einem 1 g Polymer Fäden von mehreren tausend Kilometern Länge gesponnen werden, die durch spezielle Techniken zusätzlich modifiziert werden können.² Diese Eigenschaften machen das Elektrospinning zu einer einzigartigen Methode, die durch weitere Modifikation viel Potential besitzt,^{3,4,5} was nicht zuletzt am steigenden Interesse sichtbar wird.⁶

Erste Arbeiten zum Grundprinzip des Elektrospinnings entstanden bereits im 18. Jahrhundert.² 1745 beschrieb Bose einen Prozess, bei dem durch ein großes elektrostatisches Potential aus einem Lösungsmitteltropfen ein Aerosol erzeugt werden konnte. Das grundlegende Prinzip ist dabei die elektrostatische Aufladung des Lösungsmitteltropfens.⁷

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi r^2} \quad 2.1$$

Durch die Abstoßung zweier Ladungspunkte q_1 und q_2 (vgl. Gl.: 2.1) ergibt sich eine Kraft F die der Oberflächenspannung (vgl. Gl.:2.2)⁸ des Lösungsmittels entgegen wirkt. Überwiegt die Abstoßungskraft gegenüber der Oberflächenspannung löst sich der Tropfen auf und wird in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt, es entsteht ein Spray.⁹ Dort kommt es zu einer Entladung der einzelnen Polymertropfen.

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad 2.2$$

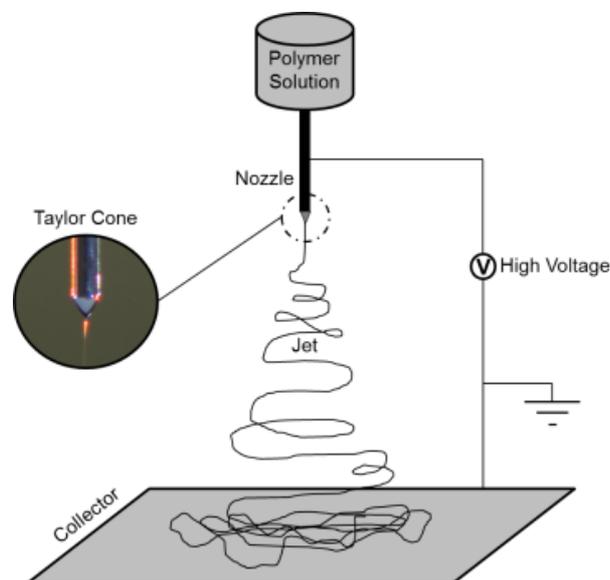


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Elektrosprinningsprozesses mit statischem Kollektor. Die Polymerlösung wird durch eine Kanüle geleitet, an welche eine Spannung angelegt wird. Der Kollektor wird als Gegenelektrode genutzt.

Arbeiten zu diesem Thema von Cooley und Morton^{10,11,12,13} führten zur Weiterentwicklung dieses Sprayprozesses. Cooley skizzierte bereits 1903 in einer Patenteinreichung den vollständigen Aufbau einer Apparatur, die unter anderem einen rotierenden Kollektor beinhaltet, welcher heute als Standard in vielen Elektrosprinnings-Experimenten genutzt wird, mit welcher wäre es bereits möglich gewesen Polymerfäden zu erzeugen. Im Jahr 1934 beschrieb

Anton Formhals schließlich als erster den Elektrospinningprozess einer Plaste und schloss damit die Entwicklung ab.¹⁴

2.1.2. Aufbau des Elektrospinningprozesses

Der grundlegende Aufbau (Abbildung 2.1) des Elektrospinning besteht aus nur wenigen Komponenten. Dadurch ist es möglich bereits mit recht geringem Aufwand Nanofasern herzustellen. Dafür wird ein Tropfen eines gelösten Polymers benötigt, der in ein elektrisches Feld gegeben wird. Dies erreicht man im einfachsten Fall, durch die Nutzung einer Spritze mit Kanüle. Zusätzlich ergibt sich dadurch der Vorteil, dass die Kanüle gleichzeitig eine der beiden Elektroden bilden kann, sodass nur noch eine Gegenelektrode und der Kollektor zur Herstellung der Fäden benötigt wird. Die Spannung, die zwischen der Kanüle und der Gegenelektrode angelegt werden muss, beträgt je nach Arbeitsabstand mehrere tausend Kilovolt und wird durch eine Hochspannungsquelle bereitgestellt.¹⁵

Basierend auf diesem grundlegenden Aufbau existieren weitere verschiedene Modifikationsmöglichkeiten, die das Ergebnis hinsichtlich Faserdicke, Länge und Qualität der Fasern beeinflussen können. Unabhängig von der grundlegenden Prozessführung, die bei unbegrenzter Zufluss der Polymerlösung und Möglichkeit die Polymerfäden zu sammeln einen endlosen Faden ermöglicht, müssen bei allen Prozessarten die verschiedenen Parameter entsprechend angepasst werden und einfachste Veränderungen im Prozess zeigen deutliche Unterschiede im Ergebnis.² Die Änderung der Konzentration des Polymers hat beispielsweise einen direkten Einfluss auf die Viskosität der Lösung. Bei einer höheren Viskosität verringert sich die Möglichkeit der Lösung gestreckt zu werden. Gleichzeitig muss eine geringere Menge an Lösungsmittel verdampfen bis die Konzentration den kritischen Wert erreicht und das Polymer wieder ausfällt. Dadurch resultiert bei einer höheren Viskosität ein größerer Fadendurchmesser, während umgekehrt eine geringere Viskosität zu einer Verringerung des Fadendurchmessers führt. Die Viskosität kann bis zu einem einem kritischen Wert verringert werden. Unterhalb einer gewissen Konzentration des Polymers, die abhängig von der Art des Polymers ist, kommt es aufgrund der geringen Fadenstärke zu einer Sprayentwicklung. Trotz dieser Tendenzen ist jedoch entscheidend, wie das Polymer mit dem Lösungsmittel in

Wechselwirkung tritt, weshalb eine pauschale Vorhersage des Ergebnisses auf Basis der Viskosität nicht möglich ist. In der Literatur sind für viele Polymere separate Untersuchungen der Parameter zu finden (z.B. für: Polyvinylalkohol^{16,17,18} Polyacrylonitril^{19,20,21}, Polyamid^{22,23}, Polyurethan^{16,21}, Polycaprolacton^{16,24}, etc...)

Die Luftfeuchtigkeit der Umgebung und die Ladungsdichte im Polymer beeinflusst, ähnlich wie die Viskosität, den Verdampfungsprozess des Lösungsmittels. Dadurch kann es ebenfalls zu einer Veränderung der Fadendicke und zusätzlich zu einer veränderten Größenverteilung der Fadendicke kommen. Besonders interessant ist hierbei die Entwicklung der sogenannten Beads.²⁵ Sie bezeichnen kleine Verdickungen in den Fasern, die zu einer Minderung der Probenqualität führen. Hierfür sind mehrere Einflussgrößen verantwortlich, von denen zwei als Hauptgründe identifiziert wurden. Ein Grund kann eine zu geringe Viskosität der Lösung sein, die durch zu geringe Polymerkonzentrationen oder durch ein geringes Molekulargewicht entsteht. Eine weitere Möglichkeit kann ein ungünstiges Verhältnis von Oberflächenenergie zu Ladungsdichte sein. Ausgelöst wird die Bildung der Beads durch die Verringerung der Oberflächenenergie. Die anderen Einflussgrößen arbeiten dem entgegen.²⁵ Eine weitere interessante Veränderung des Elektrosinningprozesses besteht darin, einen rotierenden Kollektor einzusetzen. Dadurch kommt es zu einer Orientierung der Fasern auf dem Kollektor. Diese Methode steht im Gegensatz zum statischen Kollektor, bei dem eine chaotische Anordnung der Fasern entsteht. Die Anordnung der Fasern bietet die Möglichkeit anisotrope Effekte in einer Fasermatte zu erzeugen.²⁶

Soweit nicht weiter angemerkt, werden für das Elektrosinning folgende Standardparameter verwendet: Spannung 20kV, Elektrodenabstand: 20cm. Auf Grund der multiplen Einflüsse, wie beispielsweise Luftfeuchtigkeit und Temperatur, die sich auch während des Experiments verändern können, wurden kleine Korrekturen während des Prozesses vorgenommen.

2.1.3. Spezielle Methoden des Elektrosinnings

Zusätzlich zu den oben genannten Parametern kann der Aufbau des Elektrosinnings auch als Ganzes verändert werden, wodurch die

Möglichkeit zur Erzeugung unterschiedlicher Strukturen entsteht.²⁷ So können bei Bedarf verschiedene Phasen in den Polymerfäden eingearbeitet werden. Dadurch können die Eigenschaften zweier Polymere^{28,29} oder einer Keramik und einem Polymer verknüpft werden.³⁰ Eine gängige Methode um dies zu erreichen ist das sogenannte Koaxial oder Core-Shell-Elektrospinning. Dabei wird der aus Kapitel 2 beschriebene Aufbau verwendet und minimal abgeändert.²⁸

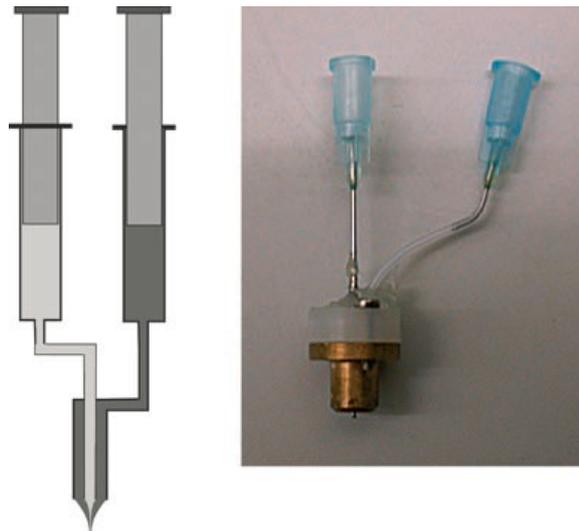


Abbildung 2.2: Links: schematischer Aufbau einer kombinierten Elektrode, die im Koaxialspinning verwendet wird. Dabei wird eine Kanüle in die andere Kanüle eingeführt. Rechts: Abbildung einer Koaxialspinningkanüle.

Zusätzlich zu der vorhandenen Kanüle wird eine weitere, dünnere Kanüle verwendet, die in die erste Kanüle hineingeschoben wird. Somit können zwei Lösungen parallel in das elektrische Feld eingebracht werden. Unter der Bedingung, dass die Oberflächenenergie es zulässt, werden die beiden Polymerlösungen gleichzeitig im Feld beschleunigt, ohne, dass sie sich mischen oder voneinander trennen und separate Fäden erzeugen. Der resultierende Faden besteht dann aus einem Kern, dem Polymer aus der inneren Kanüle und einer Hülle, dementsprechend dem Polymer aus der äußeren Kanüle. In Abbildung 2.2 ist ein Aufbau der ineinander gesteckten Kanülen gezeigt. Durch Erweiterung der einfachen Elektrospinningtechnik ergeben sich unterschiedliche neue Strukturmöglichkeiten.²⁸

2.1.3.1. Core-Shell Strukturen

Die einfachste, aus dem Koaxialaufbau resultierende Struktur, ist eine sogenannte Core-Shell Struktur. Dabei wird durch die äußere der beiden Kanülen eine verspinnbare Lösung geleitet. Die innere Kanüle enthält hierbei entweder eine weitere Polymerlösung oder ein Sol bzw. einen Precursor. Der resultierende Faden wird im Idealfall einen scharfen Übergang von innerer zu äußerer Phase besitzen.^{28,29}

Ersetzt man die innere Polymerlösung durch ein schweres Mineralöl, kann auf diese Art eine Hohlfaser entstehen. Xia und Li konnten dies 2004 zum ersten mal zeigen. Zum Erzeugen der Hohlfaser wird das Mineralöl nach dem Verspinnen in einem Lösungsmittel extrahiert bzw. verbrannt. Eine weitere Modifikation dieser Variante ist es, anstelle des reinen Mineralöls eine Suspension von Nanopartikeln in einem Mineralöl zu verwenden. Das Mineralöl wird nach dem Verspinnen auf die beschriebene Weise entfernt. Übrig bleibt eine Hohlfaser, deren Oberfläche mit Nanopartikel besetzt ist.³¹

Im Jahre 2006 veröffentlichten Mc Cann et al. eine weitere Variante der Core-Shell Strukturen. Dabei wurde eine Schmelze von TiO_2 -PVP verwendet. Die Variation besteht darin, dass der Strom der inneren Phase nicht kontinuierlich ist, sondern stoßweise Lösung durch die innere Kanüle geleitet wird. Nach dem Kalzinieren entsteht eine sogenannte Bamboo-Like Struktur, die sich durch begrenzte innere Hohlräume auszeichnet.³²

Die logische Weiterentwicklung der Hohlfasern durch die Nutzung zweier Kanülen ist das Einsetzen von mehr als zwei Kanülen. Dabei kann sowohl ein dreifach einander gesteckter Aufbau einen Faden erzeugen³³, der aus drei unterschiedlichen Schichten besteht, als auch drei parallel fungierende Kanülen, die unterschiedliche Flüssigkeiten durch eine äußere Polymerlösung leiten. Im zweiten Fall entsteht eine sogenannte Multi-Channel-Struktur. Diesen Ansatz konnten Zhao et al. Im Jahr 2007 zum ersten Mal vorstellen und damit in einem Faden mit bis zu fünf innere Hohlröhren synthetisieren.³⁴

Aufbauend auf den Prinzipien der Multischichten und der Multikanäle in einem Faden, konnten unterschiedlichste weitere Strukturen hergestellt werden. Als Beispiele seien hier nur der Tube in Tube³⁵ und die Side by Side Struktur genannt. Die erste wird erstellt, in dem eine inerte Lösung zwischen zwei Polymerlösungen versponnen wird. Der Aufbau entspricht dem der

Multischichten-Apparatur. Die Side by Side Struktur erhält man, wenn zwei Lösungen durch eine Kanüle geleitet werden. Dabei muss beachtet werden, dass sie sich nicht durchmischen.

2.1.3.2. Near-field Elektrospinning

Eine besondere Methode des Elektrospinnings ist das Near-field Elektrospinning.³⁶ Bei dieser Technik wird keine Strukturveränderung des Fadens bewirkt, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Methoden, sondern eine exakte Platzierung des Fadens entlang einer gewünschten Strecke bewirkt. Im vorherigen Kapitel wurde bereits erklärt, dass der Elektrospinning Prozess von chaotischer Natur hinsichtlich der Anordnung der Fäden ist³⁷ und damit bis zu einem gewissen Teil unkontrolliert verläuft. Ein erster Ansatz um diese Eigenschaft zu beeinflussen ist die beschriebene Einführung eines rotierenden Kollektors. Dies resultiert in einer Aufreihung der Fäden entlang einer Achse, dennoch verteilen sich die Fasern bei dieser Technik über einen gewissen Bereich des Kollektors. Dabei ergibt sich die Verteilung der Fasern durch den Austrittswinkel der Faser aus der Kanüle und der Luftverwirbelungen im Bereich der Apparatur. Nimmt man an, dass der Faden entlang einer geraden Linie zu einem Kollektor mit dem Abstand l beschleunigt wird und der Austrittswinkel von der Kanüle α ist (vgl. Abbildung 2.3), ergibt sich laut Gleichung 2.3 eine lineare Abhängigkeit von der Abweichung d der Faser und dem Austrittswinkel der Faser an der Kanüle bzw. der Entfernung der Kanüle zum Kollektor. Da der Austrittswinkel an der Kanüle nicht kontrollierbar ist, ergibt sich als logische Schlussfolgerung, dass der Abstand zum Kollektor minimal gehalten werden muss um den Faden kontrolliert in einem Bereich abzulegen.

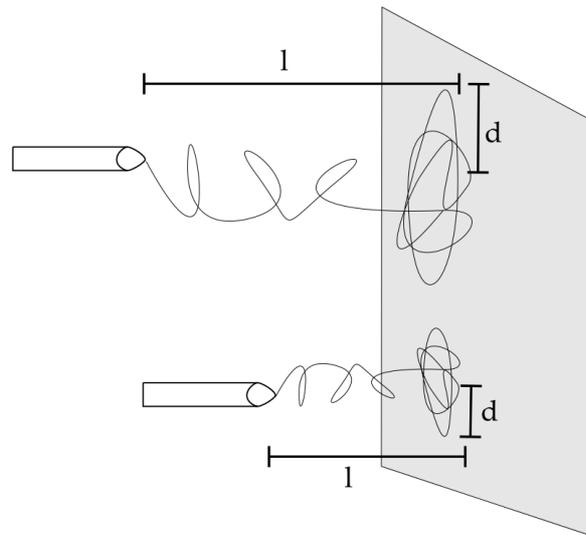


Abbildung 2.3: Einfluss des Abstandes der Kanüle vom Kollektor auf die Streuung der resultierenden Fäden. Geringe Abstände ermöglichen eine präzisere Deposition der Fäden. Bei sehr geringen Abständen (Near-field Electrospinning) können Fäden entlang eines Pfades platziert werden.

$$d = \sin(\alpha) \cdot l$$

2.3

2.2. Mößbauerspektroskopie

2.2.1. Der Mößbauereffekt

Der Mößbauereffekt ist ein rückstoßfreier Resonanzeffekt, welcher theoretisch bei allen Atomen vorkommen kann. Er wurde in den Jahren 1957/58 von Rudolf Mößbauer³⁸ entdeckt und nach ihm benannt. Die Besonderheit des Mößbauerübergangs besteht darin, dass durch den Mößbauereffekt kein Energieverlust von emittierten γ -Quanten stattfindet. Dadurch ist die Genauigkeit der Messung nur durch die Heisenbergsche Unschärferelation limitiert. Obwohl es theoretisch möglich ist, dass jedes Element ein rückstoßfreies γ -Quant emittieren kann, ist die Anzahl der tatsächlich nachgewiesenen mößbaueraktiven Atome auf 42 limitiert und auf Grund der technischen Realisierung nur für wenige Atome wirtschaftlich einsetzbar.³⁹

Im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie⁴⁰ oder UV/VIS-Spektroskopie⁴¹ nutzt die Mößbauerspektroskopie nicht die Anregung von Elektronen im Molekül, seien es Valenz oder andere Elektronen, sondern die Anregung der Atomkerne. Dabei entsprechen sich jedoch die Prinzipien der Anregung von Kernteilchen und Elektronen, sodass die selben Regeln angewendet werden können. Die Protonen und Neutronen können ebenfalls verschiedene Anregungszustände annehmen und ergeben so einen Gesamtenergiezustand des Kerns. Bei einem Übergang zwischen angeregtem und Grundzustand wird dabei Energie in Form eines γ -Quants frei. Die Besonderheit der Mößbauerspektroskopie besteht darin, dass die unter normalen Umständen zu erwartende Impulsübertragung bei Abgabe eines γ -Quants ausbleibt. Geht ein angeregter Atomkern in seinen Grundzustand über entspricht die Energie des Quants der Energiedifferenz der beiden Zustände vor und nach dem Übergang.^{42,43}

Bedingung für diesen Effekt ist es, dass der emittierende Atomkern fest in einen Festkörper eingebunden ist. Die Impulsübertragung findet über eine Anregung der Schwingungsenergie statt. Im Falle eines einzelnen Atoms in der Gasphase reicht bereits eine geringe Energie aus um dies zu erreichen. Befindet der Kern sich allerdings in einem Atomgitter, so ist die benötigte erste Anregungsenergie für die Gitterschwingung so hoch, dass die übertragende Energie nicht ausreichen würde (Abbildung 2.4). In Folge kann kein Impuls übertragen werden und es kommt zu einer rückstoßfreien Emittierung des γ -Quants. Nach demselben Prinzip kann auch die Absorption eines γ -Quants ablaufen. Dabei werden ebenfalls keine Phononenschwingungen des gesamten Gitters angeregt sondern nur der Energiezustand des absorbierenden Kerns. Die Wahrscheinlichkeit des rückstoßfreien Übergangs lässt sich nach Mößbauer mittels der folgenden Gleichung 2.4 abschätzen.⁴⁴

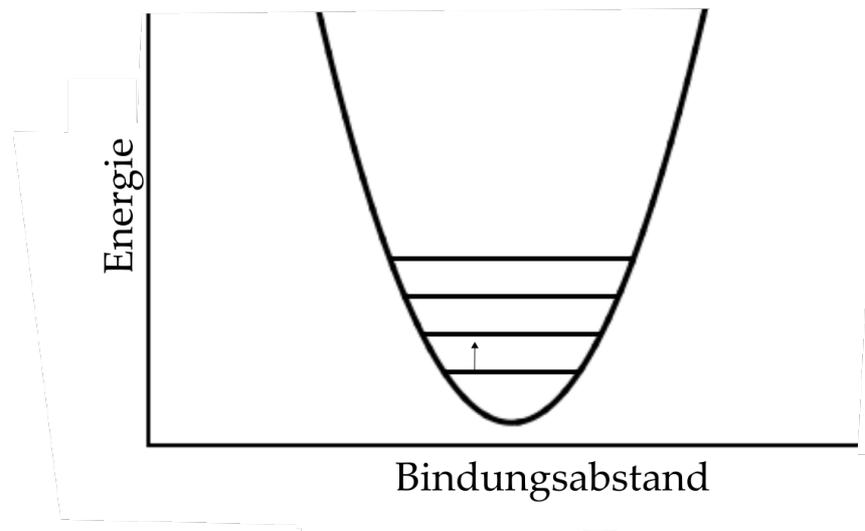


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Kernniveaus. Die vorhandene Energie durch Impulsübertragung ist nicht groß genug um den ersten angeregten Zustand zu erreichen. Dadurch kann es nicht zu einer Impulsübertragung kommen.

$$\frac{E_0^2}{2 \cdot mc^2} < k \cdot \theta \quad 2.4$$

- k: Boltzmann-Konstante
- Θ : Debye-Temperatur
- c: Lichtgeschwindigkeit
- m: Masse
- E_0 : Energiedifferenz der Kernzustände

Die resultierende Ungenauigkeit eines Mößbauerexperiments ist also nur durch die natürlich gegebene Unschärfe (Gleichung 2.5) zwei abhängiger Zustände gegeben.⁴⁵

$$\Gamma \cdot \tau = \frac{h}{2 \cdot \pi} \quad 2.5$$

Der Aufbau eines typischen Mößbauerexperiments besteht aus einer Quelle, einer Probe, auch Empfänger genannt und einem Detektor. Die Quelle emittiert ein γ -Quant bestimmter Energie.³⁸ Dieser wird bei Resonanz von der Probe absorbiert und ein Eisenkern wird in einen angeregten Zustand überführt. Da dieser Zustand nur metastabil ist, fällt der Eisenkern wieder in den Grundzustand zurück und emittiert ebenfalls ein γ -Quant gleicher Energie. Dieses kann zufällig in jede Raumrichtung ausgestrahlt werden. Dadurch wird an einem Detektor, der in einer Linie mit Quelle und

Empfänger aufgebaut ist eine geringe Anzahl an Quanten detektiert werden und an einem seitlich aufgebauten Detektor eine erhöhte Anzahl an Quanten detektiert werden.³⁸

Eine Besonderheit des Aufbaus liegt in der relativen Bewegung von Quelle und Empfänger zueinander. Diese ist nötig, da eine Kernanregung nur stattfinden kann, wenn eine exakte Übereinstimmung der Energie des Quants und der Energiedifferenz der Kernzustände besteht. Da es nicht möglich ist den zu untersuchenden Kern selbst als Quelle einzusetzen und es aus Gründen der Vergleichbarkeit verschiedener Proben besser ist einen Standard zu benutzen, muss die Energie des Quants angepasst werden. In Abbildung 2.5 ist gezeigt, wie sich die Anzahl der Quanten, die durch die Probe hindurch kommt ändert, wenn die Energie der Quanten modifiziert wird. Dabei strahlt die Quelle zunächst Quanten der Energie E_x aus, deren Anzahl zu gering ist um eine Anregung zu ermöglichen. Bei steigender Energie E_x erreicht diese letztendlich einen Wert $E_A - E_B$, welcher der Absorptionsenergie entspricht. Es ist eine deutliche Verringerung der Quanten zu erkennen, die durch die Probe gelangen. Bei einer weiterhin steigenden Energie steigt auch die Anzahl der Quanten wieder an, da es nicht mehr zur Absorption kommen kann. Die exakte Modifizierung der Energie gelingt durch eine relative Bewegung der Quelle zur Probe. Allgemein bekannt ist dieses Phänomen als Dopplereffekt.⁴⁶ Die Energie E des Quants ist einerseits direkt an seine Frequenz f gekoppelt (siehe Gleichung 2.6) und gleichzeitig an die Geschwindigkeit v (Gleichung 2.7).

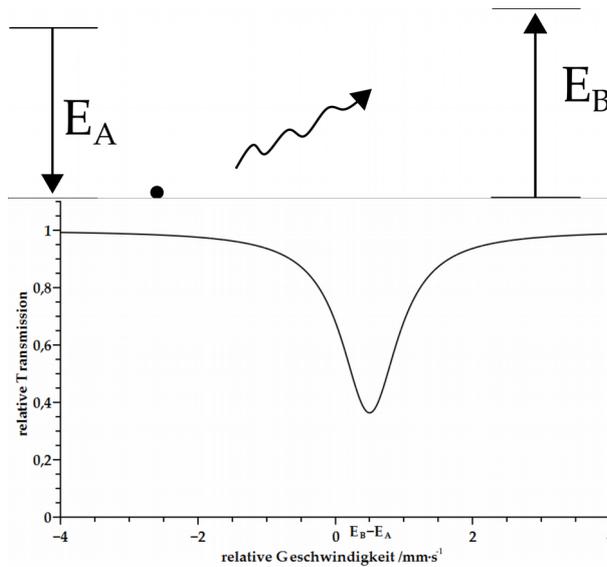


Abbildung 2.5: Abhängigkeit des Mößbauersignals von der relativen Geschwindigkeit. Bei der benötigten Energie $E_B - E_A$, die durch die relative Geschwindigkeit übertragen wird, kommt es zu einer Resonanz und ein Peak ist im Spektrum sichtbar.

Aus diesem Grund verändert eine Bewegung der Quelle die Energie der emittierten γ -Quanten.

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad 2.6$$

$$E = \frac{h \cdot f}{c^2} \quad 2.7$$

Auf Grund der kleinen Energiedifferenzen, die durch diesen Dopplereffekt erreicht werden, hat sich als Beschriftung der Abszisse die Relativgeschwindigkeit durchgesetzt. Um zu berechnen und zu verstehen, welche Genauigkeit eine Mößbauermessung erreichen kann, kann diese Energie durch die Gleichung 2.8 bestimmt werden.

$$E_D = \frac{\delta}{c} \cdot E_{S,A} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^8} \cdot 14400 \text{ eV} = -4,8 \cdot 10^{-8} \text{ eV} \quad 2.8$$

Dabei wird die Relativgeschwindigkeit δ durch die Lichtgeschwindigkeit c dividiert und mit dem Grundzustand des Mößbauersenders (hier ^{57}Fe : $E_{S,A} = 14400 \text{ eV}^{47}$) multipliziert. Bei einer relativen Geschwindigkeit von 1 mm/Sek ergibt dies eine Energiedifferenz zwischen den Absorptionsenergien von $4,8 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$.

2.2.2. Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung ist eine wichtige Größe in der Mößbauerspektroskopie. Sie entspricht der Relativgeschwindigkeit bis zum Mittelpunkt aller im Spektrum enthaltenen Signale. Im einfachsten Fall, einem Singulett-Signal, ist die Relativgeschwindigkeit der Wert bis zum Maximum des Signals. Die Isomerieverschiebung entsteht durch kernnahe Elektronen, die in Monopolwechselwirkung mit den Nukleonen treten können, da sie eine stochastische Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb des Kerns besitzen. Befinden sich Quelle und Empfängerkerne in unterschiedlicher chemischer Umgebung, kommt es zu unterschiedlich starker Beeinflussung der Kerne durch die s-Elektronen. Dadurch werden nicht mehr die gleichen Energiemengen für die Anregung der Kerne benötigt und es kommt zur beschriebenen Isomerieverschiebung (vgl. Abbildung 2.6). Da die kernnahen Elektronen direkt durch die Oxidationsstufe des Atoms und die Bindungsstärke zu den Liganden beeinflusst wird, kann wiederum die Isomerieverschiebung wichtige Hinweise zu diesen Parametern liefern.

42,43

2.2.3. Quadrupolaufspaltung

Befinden sich die Atomkerne einer zu untersuchenden Probe in einem inhomogenen elektrischen Feld, kommt es zu einer Aufspaltung der Absorptionsbande im Mößbauerspektrum. Die Ursache der Aufspaltung liegt in den möglichen Spinzuständen, die ein Atomkern besitzt. Hat ein Atomkern eine Spinquantenzahl I , die größer als $\frac{1}{2}$ ist, existieren $I+1$ mögliche Spinzustände. Ein Eisenkern im Grundzustand besitzt den Kernspin $\frac{1}{2}$ ($m_I = \pm 1/2$) und hat somit folglich einen möglichen Spinzustand. Durch Anregung im Mößbauerexperiment steigt die Spinquantenzahl auf $3/2$ und es existieren zwei verschiedene Spinsubniveaus ($m_I = \pm 3/2$ und $m_I = \pm 1/2$) im Kern. In einem homogenen elektrischen Feld gibt es keinen physikalischen Unterschied zwischen den jeweiligen Spinzuständen und es ist kein Einfluss auf die Energieabsorption der Quanten sichtbar. In einem inhomogenen elektrischen Feld kommt es durch sogenannte Quadrupolwechselwirkungen zu einer Aufspaltung der Energieniveaus, die im Spektrum sichtbar werden (vgl. Abbildung 2.6).

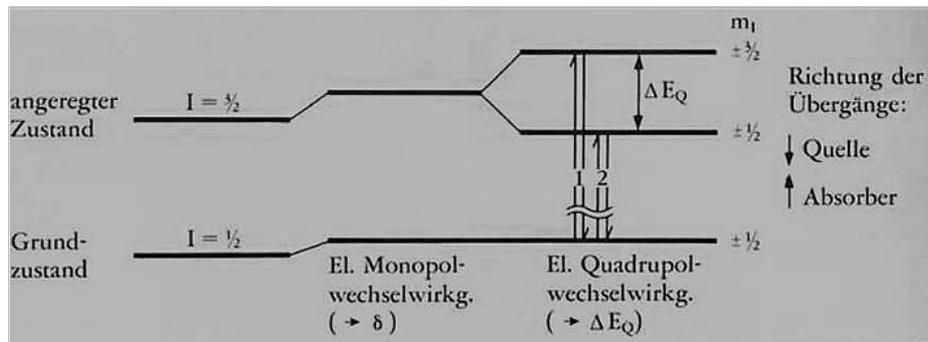


Abbildung 2.6: Einfluss der Monopolwechselwirkung und Quadrupolwechselwirkung auf die resultierenden Mößbauersignale. Die Monopolwechselwirkung bewirkt die Isomerieverschiebung, während die Quadrupolwechselwirkung für die Aufspaltung des Signals verantwortlich ist.⁴³

Grund für die Inhomogenität des elektrischen Feldes ist in den meisten Fällen eine nicht symmetrische Verteilung der Liganden um das Zentralatom. Dies kann zum einen durch unterschiedliche Liganden oder durch eine Verzerrung der Kristallstruktur erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit ist die nicht vollständige Besetzung von Valenzorbitalen, die zu einer Anzahl von ungepaarten Elektronen führt, welche ebenfalls ein inhomogenes elektrisches Feld erzeugen. Aus den Ergebnissen der Quadrupolaufspaltung können also neben geometrischen Aussagen auch wichtige Informationen über den Spinzustand der d-Elektronen gewonnen werden. Verbindungen mit einem ungepaarten Elektronen in einem dreifach entarteten Zustand werden in ihrer irreduziblen Form mit 3T (vgl. Kapitel 3.1.1) beschrieben. Das elektrische Feld um den Kern wird dadurch nicht kugelsymmetrisch sein und im Mößbauerspektrum wird eine deutliche Quadrupolaufspaltung sichtbar. Eine Verbindung mit sechs gepaarten Elektronen, welche dadurch in ihren Orbitalen gleichmäßig um den Kern orientiert sind, ergeben ein homogenes Feld, woraus eine eher geringe Quadrupolaufspaltung entstehen wird.^{42,43}

2.2.4. Magnetische Aufspaltung

Die magnetische Aufspaltung^{42,43,48} eines Mößbauerspektrums entsteht, wenn die Probe in einem externen magnetischen Feld vermessen wird. Grund ist das Aufheben der Entartung der Spinsubniveaus, die für die

Quadrupolaufspaltung verantwortlich sind. Durch das magnetische Feld entsteht eine Vorzugsrichtung der Kernspins, die ähnlich dem bewegten Teilchen in einem magnetischen Feld zu deuten ist. Das Ausmaß dieser Energieunterschiede wird durch den Kernspin, die Feldstärke und das magnetische Moment beeinflusst (vgl. Gleichung 2.9).

$$E_M = -\mu \cdot H \frac{m_I}{I} \quad 2.9$$

H: magnetische Feldstärke

μ : magnetisches Moment

I: Kernspin

m_I : magnetische Spinquantenzahl

E_M : Energie der magnetischen Subniveaus

2.3. Elektronen- und Lichtmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine bildgebende Methode zur Untersuchung kleinster Objekte und Oberflächen.⁴⁹ Sie ist in der Werkstoffkunde und Nanochemie weitverbreitet, da mit ihr erheblichere Vergrößerungen, im Vergleich zu herkömmlichen optischen Mikroskopen, möglich sind. Optische Mikroskope können über Linsen Licht eines bestimmten Bereiches bündeln und dadurch diesen Bereich vergrößert wiedergeben. Dabei fungiert das menschliche Auge als Detektor und ist die limitierende Größe des Aufbaus. Der Grund hierfür, dass das menschliche Auge Licht im Wellenlängenbereich von mehreren hundert Nanometern wahrnehmen kann. Damit ein Objekt allerdings sichtbar erscheint, muss es mindestens die Größe der halben Wellenlänge des Lichtes haben. Dies limitiert die Auflösung dieser Mikroskope auf etwa 0,2 μm als kleinste sichtbare Objekte.⁵⁰ Um eine höhere Auflösung zu erzielen müsste die Wellenlänge des Lichtes verkleinert werden und zusätzlich Detektoren eingesetzt werden. Als eine Alternative kann anstelle von Licht kurzer Wellenlänge auf Elektronen zurückgegriffen werden. Diese haben den Vorteil, dass ihre Wellenlänge nach de Broglie⁵¹ direkt mit dem Impuls des Elektrons und damit auch direkt mit der kinetischen Energie zusammenhängt (siehe Gleichung 2.10).

$$\lambda_{\text{Elektron}} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot E_{\text{kin}} \cdot m_{\text{Elektron}}}} \quad 2.10$$

h :	Plank'sches Wirkungsquantum
p :	Impuls
E_{kin} :	kinetische Energie
v :	Geschwindigkeit der Elektronen
m :	Masse der Elektronen
λ :	Wellenlänge der Elektronen

Schnelle Elektronen können durch eine Glühkathode und elektrische Felder leicht erzeugt werden und durch elektrische Felder, die als Linsen eingesetzt werden, entweder fokussiert oder umgelenkt werden.⁴⁹ Die Elektronen werden in der Rasterelektronenmikroskopie auf die zu untersuchenden Oberfläche geschossen. Sie dringen dabei wenige Mikrometer in die Probe ein und lösen dabei verschiedene Ereignisse aus, die analysiert Auskunft über Oberflächenbeschaffenheit und Zusammensetzung der Probe liefern. Trifft ein Elektron auf die Oberfläche, kann es auf Grund der hohen Energie Elektronen aus den kernnahen Schalen entfernen. Die dadurch entstehende Vakanz wird durch eigene Elektronen der äußeren Schale aufgefüllt. Die frei werdende Energie kann dabei ein anderes Elektron des Atoms anregen und aus dem Atom entfernen. Diese Elektronen haben nur eine geringe kinetischer Energie und werden Auger-Elektronen⁵² genannt. Ihre Energie wird durch ihr vorheriges Energieniveau im Atom und die übertragene Energie definiert. Auf diese Weise kann genau bestimmt werden, aus welchem Atom ein Elektron emittiert wird. Durch die geringe Geschwindigkeit ist die Austrittstiefe der Auger-Elektronen stark begrenzt und das Ergebnis der Auger-Elektronen-Analyse ergibt eine Beschreibung der direkten Oberfläche, sodass zum Beispiel spezielle Kristallschliffe untersucht werden können.⁵³

Die Elektronen, die aus der vakanten Stelle der Atome kommen, werden als Sekundärelektronen bezeichnet. Sie stammen aus den Schichten bis unterhalb der Auger-Elektronen, da sie deutlich mehr kinetische Energie besitzen als die Auger-Elektronen. Sie werden typischerweise genutzt, um in der Rasterelektronenmikroskopie das Bild zu erzeugen indem die Anzahl der Elektronen auf dem Detektor gemessen werden.⁵⁴

Aus den nächst tieferen Schichten kommen die zurückgestreuten Elektronen, die zuvor auf die Probe geschossen wurden. Diese werden vom Material

gebeugt und teilweise ohne Energieverlust zurückgeworfen. Die Wahrscheinlichkeit einer Rückstreuung ist abhängig von der mittleren Kernladungszahl der Probe. Über die Anzahl der zurückgestreuten Elektronen kann folglich eine Elementanalyse der Oberfläche erfolgen. Eine schematische Darstellung der sogenannten Anregungsbirne mit den unterschiedlichen Eindringtiefen ist in Abbildung 2.7 gezeigt.

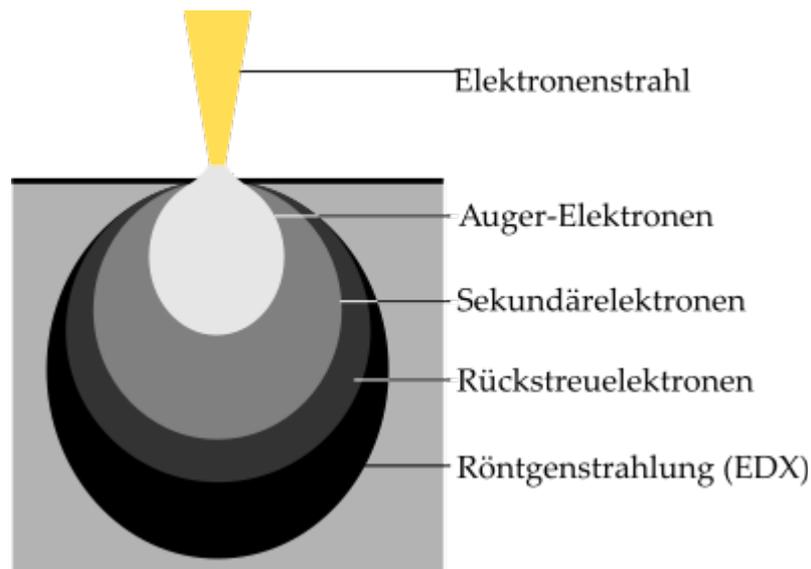


Abbildung 2.7: Anregungsbirne eines Rasterelektronenmikroskops. Durch die auftreffenden Elektronen werden der Eindringtiefe nach sortiert Auger-Elektronen, Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen und Röntgenstrahlen emittiert.

Eine weitere Möglichkeit der Elementanalyse ist die charakteristische Röntgenstrahlung, die auf Grund ihrer Wichtigkeit für die Analyse von Faserzusammensetzungen extrem wichtig ist, wird in Kapitel 2 vorgestellt.

2.3.1. Röntgenspektroskopie

Die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) ist eine Methode der Oberflächenuntersuchung von Festkörpern. Sie wird oft zusammen mit der Rasterelektronenmikroskopie verwendet, da sich die beiden Analysen hervorragend ergänzen. Der EDX zu Grunde gelegt ist das Verhalten von Atomkernen mit Elektronenvakanzen in den kernnahen Orbitalen. Diese Vakanzen werden nicht durch ein externes Elektron aufgefüllt sondern durch Übergänge von atomeigenen Elektronen, wodurch die Leerstelle in die äußeren Schalen verlagert wird. Die dabei frei werdende Energie wird analysiert und kann anschließend den entsprechenden Elementen

zugeordnet werden. Diesem Ansatz entsprechend müssen zwei grundlegende Bedingungen erfüllt sein um eine Analyse vorzunehmen. Zunächst muss eine Vakanz im Atomaufbau erzeugt werden, denn nur so können auch energiereiche Elektronen den Übergang zu den energetisch begünstigten Orbitalen durchführen. Diese Vakanzen werden am leichtesten durch die Emissionsstrahlung abgebremster Elektronen (Röntgenstrahlung) oder durch die Elektronen selber erzeugt. Aus diesem Grund ist die Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop optimal, da Elektronen zur Bilderzeugung auf die gleiche Art erzeugt werden und nur ein zusätzlicher Detektor benötigt wird. Außerdem muss das Element über mindestens zwei Schalen verfügen, weshalb nur Elemente mit einer Masse größer als Bor detektiert werden können.

Das Ergebnis einer solchen Messung kann sowohl eine Zusammensetzung der Probe in einem speziellen Punkt wieder geben als auch ganze Flächen absキャンen. Dafür registriert der Detektor die emittierten Photonen eines Messpunktes und kann sie mit einer Genauigkeit von etwa 100 eV analysieren. Das erhaltene Spektrum wird mit Vergleichswerten abgeglichen und auf diese Art dem wahrscheinlichstem Element zu geordnet. Hierfür müssen die Peaks des Spektrum sowohl das richtige Verhältnis zueinander haben, aber auch vollständig vorliegen. Bei komplizierten Zusammensetzungen kann die Menge der Signale dabei auch zu Fehlinterpretationen der Software führen, die durch eine Elementvorauswahl verhindert oder korrigiert werden können.

3. Funktionalisierung von Polymerfäden mittels Eisenkomplexen

3.1. Theoretischer Hintergrund

Seit der Entwicklung des Höhlenmenschen zum modernen Menschen haben die Zahlen Eins und Null zunehmend an Bedeutung gewonnen. Sie repräsentieren die digitalen Versionen zweier unterscheidbarer Zustände, die ein Ereignis beschreiben. Auf diesem Prinzip basieren nicht nur unsere heutige Kommunikation über das Internet, sondern auch sämtliche Berechnungen von Prozessoren und die Datenspeicherung auf Speichermedien. Der Drang nach größeren Speicherkapazitäten und schnelleren Prozessoren führt dabei zu einer zunehmenden Miniaturisierung der Komponenten in Computern. Dadurch steigen stetig die Ansprüche, die an die Materialien gestellt werden. Trotz neuer Techniken und kreativer Einfälle steht dabei immer das Bewusstsein im Vordergrund, dass die physikalischen Grenzen der heutigen Festplatten und Prozessoren bald erreicht sind. Aktuelle Prozessoren haben mittlerweile eine Transistorgröße von 10-14 nm und stoßen dabei an die Grenze der Halbleitereigenschaften von Silizium.⁵⁵ Die Speicherung von Daten auf Festplatten geschieht mittels kleiner magnetischer Zentren, die durch einen Lese-Schreibkopf entweder ausgelesen oder beschrieben werden.^{55,56} Haushaltsübliche Festplatten speichern eine Information in Millionen von Eisenatomen. Die aktuelle Forschung fokussiert sich dabei auf zwei unterschiedliche Schwerpunkte. Zum einen wird versucht Informationen in nur 12 Eisenatomen zu speichern⁵⁷ und diese mittels Elektronenmikroskopie auszulesen, zum andern fokussiert sich ein großer Bereich der Forschung um koordinative Zentren darin, einzelne Moleküle zu synthetisieren, die zwei unterscheidbare elektronische Zustände definiert annehmen können⁵⁸⁻⁶¹. Diese Moleküle könnten Informationen auf kleinstem Raum speichern und würden die mögliche Speicherdichte vervielfachen. Dabei treten insbesondere solche Substanzen in den Vordergrund, die zu den sogenannten Übergangsmetallen gehören und in der Lage sind einen Spincrossover durchzuführen. Die grundlegenden Arbeiten zu diesem Thema wurden bereits im Jahr 1931 von

Cambi et. al beschrieben⁶² und in den letzten 80 Jahren wurden viele Verbindungen synthetisiert, die als Speichermedium in Frage kommen^{63–67}. Trotzdem bedarf es weiterer Forschung um eine wirkliche Anwendung zu ermöglichen und die Verbindungen auf ihre spezielle Aufgabe hin zu spezialisieren.

3.1.1. Spincrossover Phänomene

Eine Gruppe an Verbindungen, die verstärkt im Fokus der Forschung stehen sind organische Moleküle, die um ein oder mehrere Eisenatome koordiniert sind. Sie besitzen unter anderem die Möglichkeit einen stimulierten Spincrossover durchzuführen, bei dem sich die magnetische Suszeptibilität messbar verändert.⁶⁵

Zum Verständnis des Spincrossovers muss der elektronische Aufbau von Koordinationsverbindungen beachtet werden. Im Folgenden wird dies an Eisenatomen in der Oxidationsstufe +III kurz erläutert. Eisenatome haben im isolierten Vakuum eine Elektronenkonfiguration die mit $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ beschrieben werden kann. Während einer Oxidation werden die drei äußeren Elektronen entfernt, sodass sich die Elektronenkonfiguration zu $[\text{Ar}] 3d^5$ ändert.⁶⁸ Die fünf enthaltenen d-Elektronen sind für die Bindungsbildung im Eisenkomplex zuständig. Ohne äußere Einflüsse liegen sie entartet vor, also auf dem gleichen Energieniveau (Abbildung 3.1). Bei der Annäherung von Elektronen oder Elektronendonatoren kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus, wie sie exemplarisch in Abbildung 3.10 dargestellt ist. Im gezeigten Beispiel würden sich sechs Liganden oktaedrisch um das Eisen anordnen. Das heißt jeweils ein Ligand würde sich aus Richtung einer der drei Achsen annähern.⁶⁹



Abbildung 3.1: d-Orbitale im entarteten Zustand.

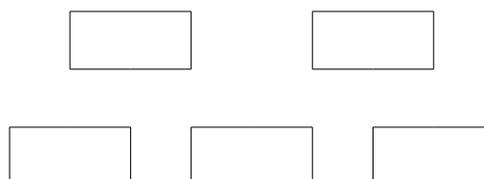


Abbildung 3.2: Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrisches Ligandenfeld.

In Abbildung 3.3 sind die d-Orbitale grafisch dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass sich das d_{xy} -, d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital jeweils in der entsprechenden Ebene befinden, deren Bezeichnung sie haben. Die Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} befinden sich auf der z -Achse bzw. auf den x - und y -Achsen. Damit ergibt sich, dass die letzteren beiden Orbitale einer direkteren Wechselwirkung mit den Liganden ausgesetzt sind als die übrigen Orbitale. Dadurch werden diese Orbitale in ihrer Energie stärker angehoben, als das d_{xy} -, d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital und die Entartung wird aufgehoben. Allgemein kann diese Aufspaltung in zwei unterschiedlich Orbitaltypen nach Mulliken⁷⁰ mit den Termsymbolen t_{2g} und e_g beschrieben werden. Dabei beschreibt der Term t_{2g} die drei abgesenkten Orbitale und der Term e_g die beiden energetisch angehobenen Orbitale.

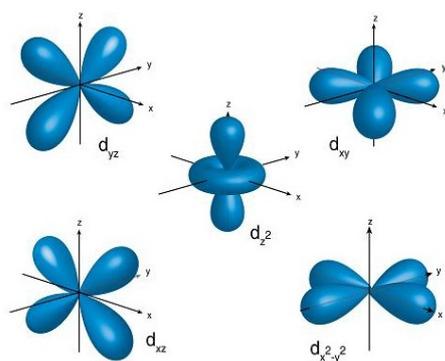


Abbildung 3.3: Grafische Darstellung der quadratischen Wellenfunktion der d-Orbitale⁷¹

Wie oben beschrieben besitzen Eisenionen in der Oxidationszahl +III noch fünf d-Elektronen. Diese werden nach der Hundsche Regel⁷² und dem Pauli-Prinzip⁷³ auf die Orbitale verteilt, sodass es zur einer Doppelbesetzung von zwei t_{2g} -Orbitalen und einer Einfachbesetzung eines t_{2g} -Orbitals kommt. Auf Grund der möglichen Entartung der Elektronenbesetzung und dem Gesamtspin wird dieser Zustand mit dem Term 3T bezeichnet. Eine alternative Besetzung ergibt sich aus der Verteilung der Elektronen im entarteten Zustand (siehe Abbildung 3.4). Dabei würden gleichmäßig die Orbitale mit Elektronen besetzt werden. Übertragen auf die aufgespaltenen Orbitale ergibt sich eine Besetzung von zwei einfach besetzten e_g -Orbitalen und drei einfach besetzten t_{2g} -Orbitalen (vgl. Abbildung 3.5). Dieser Zustand wird in der irreduziblen Form nach Mulliken mit 6A bezeichnet und stellt den high spin (HS)-Zustand einer Eisenverbindung dar.

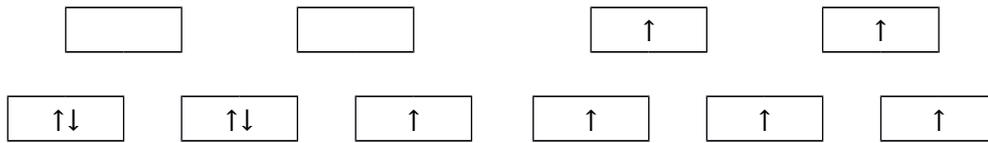


Abbildung 3.4: Besetzung der d -Orbitale in der $low\ spin$ Konfiguration.

Abbildung 3.5: Besetzung der d -Orbitale in der $high\ spin$ Konfiguration.

Der energetische Unterschied zwischen den beiden Zuständen setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Zum einen aus der Energie, die die beiden Elektronen zum Übergang in den höheren Energiezustand benötigen, die Energie der Ligandenfeldtheorie, und zum Anderen der Energie der Spinkopplung.⁴⁵ Die Differenz zwischen der Nullpunktenergie des High Spin Zustandes und der Nullpunktenergie des Low Spin Zustandes ergibt die Energie, die für den Übergang benötigt wird (siehe Gleichung 3.1).

$$E = E_1 - E_2$$

3.1

Aus Gleichung 3.1 ergeben sich basierend auf der Anzahl der Elektronen und der Stärke der Energieaufspaltung im Ligandenfeld drei Fälle für die Besetzung der Orbitale. Im ersten Fall ist die Energieaufspaltung deutlich größer als die Energie der Spinkopplung. Dadurch werden bevorzugt die niedrig liegenden t_{2g} Orbitale besetzt und die Verbindung liegt im LS-Zustand vor. Sollte im Gegensatz dazu die Ligandenfeldaufspaltung im Vergleich zur Spinkopplungsenergie kleiner sein ist die Anwesenheit von Elektronen mit der selben Spinorientierung energetisch begünstigt. Dadurch wird der HS-Zustand der Verbindung gebildet. Im dritten Fall, für die Materialforschung der interessanteste Zustand, liegen die Energien von Spinkopplung und Ligandenfeldaufspaltung in der gleichen Größenordnung vor. Unter diesen Umständen ist es möglich zwischen den beiden Zuständen hin und her zu schalten. Der Übergang vom 3T Zustand, bzw. des $low\ spin$ (LS)-Zustands, zum $high\ spin$ (HS)-Zustand wird dabei als Spincrossover bezeichnet. Die Bezeichnung des Phänomens ergibt sich aus dem Mechanismus des Übergangs, bei dem nicht nur ein Übergang der Elektronen in ein anderes Orbital stattfindet, sondern auch eine Spinumkehrung, die namentlich aufgegriffen wird.⁶⁹

3.1.2. Induktion von Spincrossover

Die Entwicklung von Methoden um gezielt zwischen dem LS-Zustand und dem HS-Zustand zu wechseln und den jeweiligen gewünschten Zustand stabil zu halten ist Schwerpunkt vieler Forschergruppen. Dabei ergeben sich einige Möglichkeiten der Stimulation, die hier in Kürze aufgezeigt werden.

Die erste Beschreibung eines induzierten Spinübergangs stammt aus dem Jahr 1931. Dieser Übergang basiert auf der thermischen Anregung der Elektronen (TISC) und ist insbesondere dann möglich, wenn der Energieunterschied zwischen dem HS-Zustand und dem LS-Zustand im Bereich von $k \cdot T$ liegt. Durch die thermische Anregung kommt es zu einer Population von höher liegenden vibronischen Zuständen. Der Übergang zwischen den beiden Potentialtöpfen erfolgt dabei durch das Tunneln eines Elektrons in den anderen Potentialtopf. Dieser Tunnelvorgang ist dabei umso wahrscheinlicher, je geringer der zu überwindende Abstand zwischen den Töpfen ist. In den meisten Fällen führt eine Erhöhung der Temperatur dabei zu einem Übergang von LS zu HS und bei einer Temperaturverringerung umgekehrt zu einem Wechsel von HS zu LS.⁶²

Eine weitere Möglichkeit, die unter anderem als Sensor Anwendung finden könnte, ist ein durch Druck induzierter Spinübergang (PISC).⁷⁴ Durch Ausüben von Druck auf die Verbindung kommt es zu einer Erhöhung der Energien des HS- und des LS-Zustands (vgl. Abbildung 3.6). Gegeben durch die größeren Bindungsabstände in Verbindungen mit dem HS-Zustand, wird die Energie des Grundzustandes im HS stärker angehoben, als die des LS-Zustands. In der Folge wird die Wahrscheinlichkeit für eine LAS-Population erhöht und die Verbindung nimmt mit großer Wahrscheinlichkeit diesen Zustand an.⁷⁵

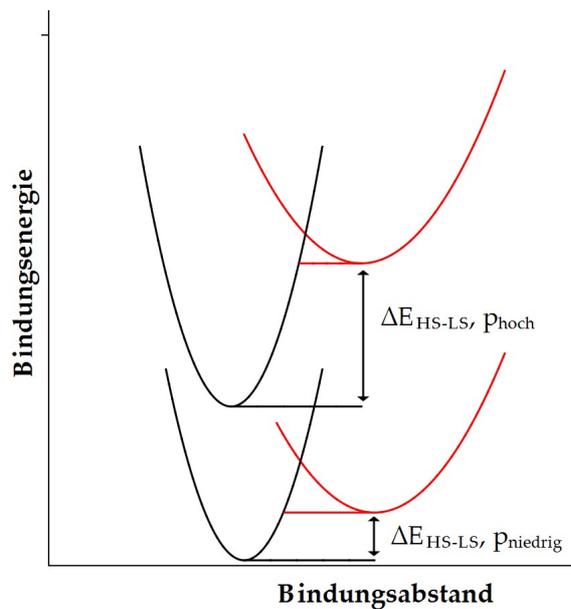


Abbildung 3.6: Einfluss des Drucks auf die Stabilität des high und low spin Zustandes. Durch den externen Druck wird der high spin Zustand relativ zum low spin Zustand energetisch ungünstiger. Dies liegt vor allem an der größeren Bindungslänge der koordinierenden Atome.

1984 wurde entdeckt, dass manche Verbindungen durch eine Lichtanregung zwischen dem HS- und dem LS-Zustand geschaltet werden können. Während der thermisch und der Druck induzierte Spincrossover entlang der x-Achse, also mit einer direkten Bewegung von Atomkernen und der entsprechenden Änderung der Bindungslänge einhergeht, wird beim lichtinduzierten Spincrossover (LIESST)^{76,77} zunächst eine vertikale Anregung, also eine reine Elektronenanregung vollzogen. Im Anschluss kommt es durch eine Reihe von elektronischen Übergängen dazu, dass ein Teil der Elektronen wieder in ihren Ausgangszustand (LS) übergeht, während andere in den HS-Zustand wechseln. In beiden Fällen ist der Übergang durch freierwerden von Energie begleitet, da die erste Anregung in jedem Fall in ein noch energetisch höheren Zustand erfolgt. Da der entscheidende Übergang in den HS oder LS-Zustand ein statisch verteilter Vorgang ist, bedarf es einer längeren Stimulation der Elektronen, bis schlussendlich alle Elektronen in den HS-Zustand gewechselt sind. Ab diesem Zeitpunkt muss die Verbindung nicht mehr stimuliert werden, sofern es nicht zu einem thermisch bedingten Übergang zwischen den elektronischen Zuständen kommt. Eine Verbindung, bei der dies gegeben ist,

ist ein mit Mangan dotierter Eisen-terpy-Komplex. Dieser besitzt eine Haltbarkeit von mehreren Sekunden, was einer verlängerten Stabilität von mehreren Größenordnungen entspricht. Es ist damit der erste Vertreter bei dem die Strong-Field LIESST gezeigt werden konnte.⁷⁵

3.1.3. Anwendungsmöglichkeiten

Trotz der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Spincrossover-Verbindungen lassen sich diese auf eine Stimulation des Spin-Crossovers zurückführen. Aus diesem Grund sind die Anwendungen an die in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Stimulationen dieses Phänomens beschränkt. Als typisches Beispiel wird oftmals die bereits erwähnte Möglichkeit genannt, die Verbindungen als molekulare Datenspeicher zu verwenden. Dabei repräsentiert der LS-Zustand der Verbindung eine 0 im binären System und der HS-Zustand eine 1. Schwierigkeiten bestehen in diesem Bereich hauptsächlich in der geeigneten Stimulation der Verbindung, da beispielsweise ein geeigneter Laser Licht mit einer Wellenlänge von mehrere Nanometer ausstrahlen müsste (vgl. Kapitel 2.3) , was zu einer breiten Anregung führt. Zusätzlich sind die beiden Spinzustände nur bei unterschiedlichen Temperaturen stabil, sodass ein sehr bestimmter Temperaturbereich eingehalten werden muss, in dem sowohl HS als auch LS-Zustand unbegrenzt existieren können.

3.2. Problemstellung

Koordinationsverbindungen zeigen eine Bandbreite an möglichen Anwendungen. Ihre in Kapitel 3.1.1 beschriebene bistabilen Zustände ermöglichen es, sie durch externe Impulse anzusteuern und den Impuls auf einen möglichen Support zu übertragen. Die Umkehrung, bei der ein Impuls vom Support aufgenommen wird und in Form eines Signals detektiert wird ist ebenfalls eine mögliche Anwendung. Gemein bleibt in beiden genannten Fällen, dass die Koordinationsverbindungen auf einem Support aufgebracht werden müssen oder in irgendeiner Form auf die gewünschte Oberfläche aufgebracht werden müssen. Dabei ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, die sich sowohl durch ihre Komplexität, als auch durch ihren möglichen Anwendungsbereich unterscheiden. Einfache Beispiele für das Aufbringen auf eine Oberfläche wären mechanische Verfahren, bei denen die Koordinationsverbindungen schlicht aufgetragen werden.

Diese sind namentlich die Rakeltechnik⁷⁶ oder das dip coating.⁷⁷ Durch diese Techniken können große Oberflächen sehr schnell beschichtet werden, allerdings mit der Gefahr, dass beispielsweise hohe Drücke beim Rakeln Einfluss auf die Koordinationsverbindungen haben könnten. Eine andere Möglichkeit hierfür ist das spray coating Verfahren,⁷⁸ mit dem ebenfalls große Flächen beschichtet werden können, wobei weniger Druck auf die Substanzen ausgeübt wird.

Sollen die Oberflächen präziser oder auf besondere Art beschichtet werden, bietet sich die Elektrosinningmethode an. Durch diese Methode können sehr kleine Bereiche einer Oberfläche angesteuert werden, da die Fäden beim

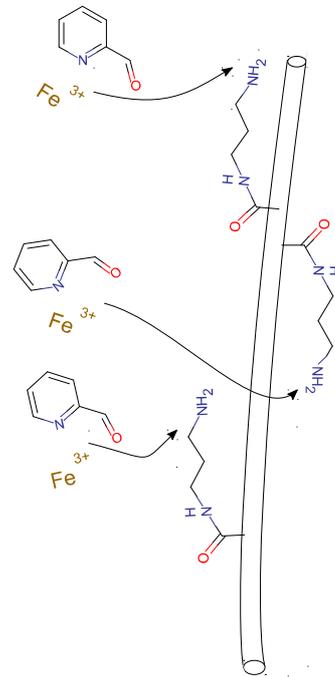


Abbildung 3.7:
Schematische Darstellung der kovalenten Anbindung von Liganden. Zunächst wird das Polymethylmethacrylat mit einem Diamin aktiviert und anschließend mit einem Aldehyd funktionalisiert.

Elektrospinning zwischen wenigen Mikrometern und wenigen Nanometern groß sind. Zusätzlich können mittels des Near-field-Elektrospinnings³⁶ exakte Pfade beschichtet werden, die im besten Fall nur aus einem Faden bestehen. Um die Methode des Elektrospinnings zu verwenden, muss ein Polymer in einem Lösungsmittel gelöst werden und mit ausreichend hoher Viskosität versponnen werden. Möchte man die Technik benutzen um zusätzlich Koordinationsverbindungen auf eine Oberfläche aufzubringen, bieten sich zwei Möglichkeiten an. Zum einen kann die Substanz separat synthetisiert werden und anschließend zur Polymerlösung gegeben werden. Dadurch ergibt sich eine nicht zwangsläufig gleichmäßige Verteilung durch die unterschiedliche Polarität von Polymer und Koordinationsverbindung. Zusätzlich besteht die Gefahr, dass die Koordinationsverbindung selektiv von der Oberfläche abgewaschen werden kann. Die andere Möglichkeit die Koordinationsverbindungen zu verspinnen ist, sie direkt an die Polymerfasern anzubinden (vgl. Abbildung 3.7). Dies kann entweder vor der Polymerisierung, nach der Polymerisierung oder sogar nach dem Verspinnen gemacht werden. Im Folgenden wird eine der Möglichkeiten, das Funktionalisieren von Polymeren vor dem Verspinnen beschrieben und ihre Anwendungsmöglichkeit analysiert. Die Reaktion verläuft dabei nach dem in Abbildung 3.8 gezeigten zweistufigen Mechanismus, indem das Polymer zunächst für die Funktionalisierung zugänglich gemacht werden soll und anschließend der Ligand angebracht werden soll.

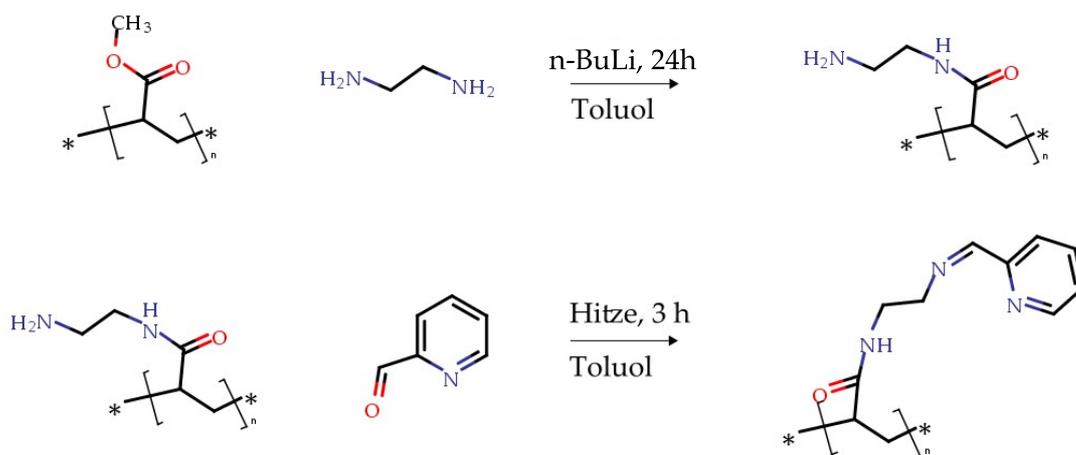


Abbildung 3.8: Reaktionsschema zur Funktionalisierung von Polymethylmethacrylat.

Dabei ist von besonderem Interesse, ob die synthetisierten Verbindungen anschließend verspinnbar bleiben, da durch die veränderte Polarität der Moleküle eine Änderung der Ladungsdichte auf dem Faden ändert.

3.3. Synthetisierte Verbindungen

Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene Funktionalisierungen in der Komplexbildung eingesetzt. In Abbildung 3.9 werden die sechs gewählten Liganden und Komplexbildner aufgezeigt. Dabei wurden sowohl die Kettenlänge der verknüpfenden Diamine variiert, als auch verschiedene Aldehyde eingesetzt. Die Variation der Aldehyde ist nötig, um deren unterschiedlichen Effekt auf die komplexierten Eisenionen zu untersuchen und um durch Mößbauerspektroskopie zu zeigen, dass die Funktionalisierung erfolgreich verlaufen ist. In den folgenden Kapiteln wird der Einsatz der in Abbildung 3.9 gezeigten Reagenzien in unterschiedlichen Kombinationen untersucht und zusätzlich auf die genutzten unterschiedlichen Gegenionen eingegangen.

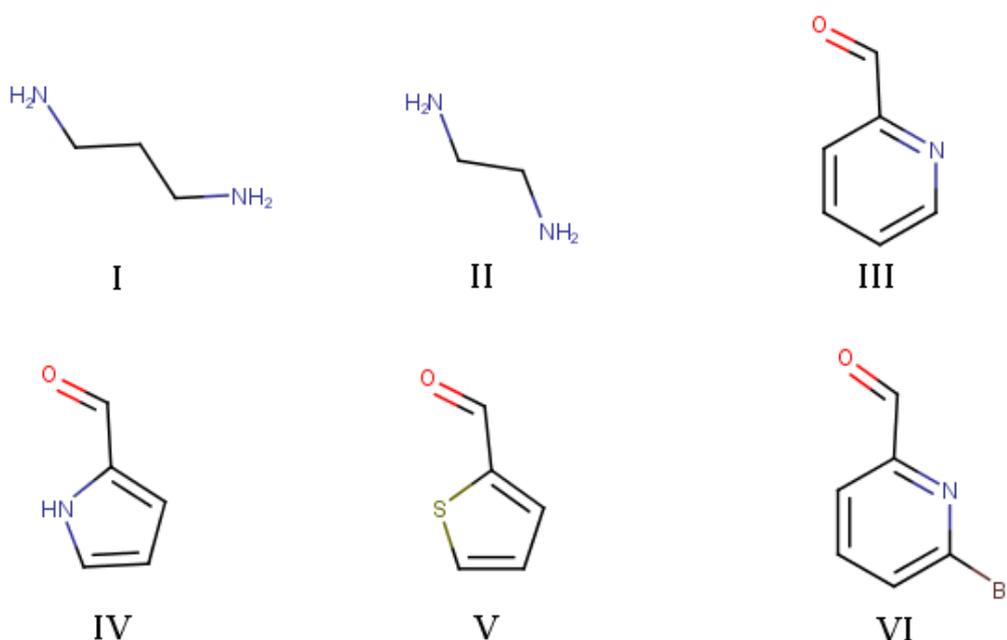


Abbildung 3.9: Übersicht über die in der Arbeit vorgestellten aktivierenden Diamine und koordinierenden Liganden.

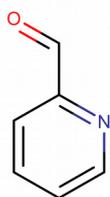
I. Diaminopropan II. Ethylendiamin III. Pyridin-2-carbaldehyd

IV. Pyrrol-2-carbaldehyd V. Thiophen VI. 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd

3.3.1. Aktivierung des Polymethylmethacrylat

Der erste Schritt in der Funktionalisierung des Polymethylmethacrylat ist die Aktivierung. Polymethylmethacrylat besitzt selbst keine Funktionalität an die auf einfache Weise ein Liganden angebunden werden kann. Aus diesem Grund bietet es sich an, selektiv ein Amin einzuführen. Dafür wird die Methoxy-Gruppe des Esters ausgetauscht und durch ein Diamin ersetzt. Auf Grund der hohen Stabilität der entstehenden Amidgruppe ist gewährleistet, dass der Reaktionsumsatz ausreichend hoch ist, um zum einen eine messbare Funktionalisierung zu erhalten und zum anderen zusätzlich durch Reaktionsparameter Einfluss auf den Grad der Funktionalisierung zu haben. In Abbildung 3.12 sind Infrarot (IR)-Messungen von reinem Polymethylmethacrylat und aktivierten Polymethylmethacrylat gezeigt. Im Bereich bei 1730 cm^{-1} ist bei beiden Spektren ein ausgeprägtes Signal der Estergruppe zu erkennen. Nach der Aktivierung durch das Diamin ist zusätzlich ein Signal im Bereich bei 1680 cm^{-1} sichtbar, welches von der Amidgruppe stammt. Damit ist die erfolgreiche Aktivierung des Amins durch die IR-Spektroskopie gut nachweisbar. Im folgenden wird kurz eine Auswahl an Aldehyden vorgestellt und welche unterschiedlichen Parameter variiert wurden.

3.3.2. Pyridin-2-carbaldehyd



Molare Masse:	107,11	g/mol
Dichte:	1,126	g/mL
Schmelzpunkt:	-21	°C
Siedepunkt:	181	°C
Löslichkeit:	vollständig in Wasser und Alkohol	

Abbildung 3.10: 2-Pyridincarbaldehyd und seine physikalische Eigenschaften

Die einfachste Verbindung der Pyridincarbaldehyde ist Pyridin-2-carbaldehyd. Aus diesem Grund wurden die ersten Versuche das Polymer zu funktionalisieren mit dieser Verbindung durchgeführt. Basierend auf dem aktivierten Polymethylmethacrylat wurde nach dem in Abbildung 3.8 gezeigtem grundlegendem Reaktionsschema das Pyridin-2-carbaldehyd mit einer Verlinkung über das Ethylendiamin angebunden. Zusätzlich ist es

möglich die Kettenlänge zu verlängern um zu untersuchen, ob es Unterschiede hinsichtlich der Verarbeitbarkeit, der Reaktivität oder des Zustandes des Eisenkerns gibt. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich nicht grundlegend hinsichtlich ihres IR-Spektrums. Im Vergleich zum aktivierten Polymethylmethacrylat sind im Bereich um $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ zwei Signale sichtbar, die durch die Schwingungen der Imin-Gruppe entstehen (vgl. Abbildung 3.11).

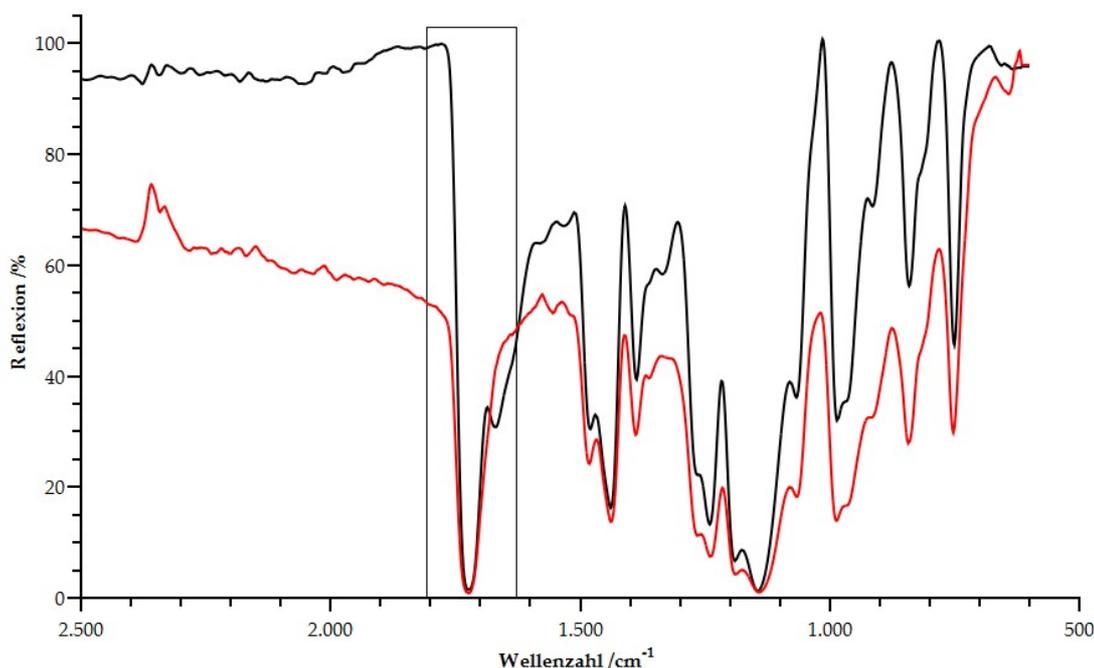


Abbildung 3.11: Infrarotspektroskopiemessung von unfunktionalisiertem Polymethylmethacrylat (rot) im Vergleich zu Polymethylmethacrylat (schwarz) mit angebindenem Diamin. Es ist deutlich ein zusätzliches Signal durch die Anbindung bei 1700 cm^{-1} zu erkennen.

Die aktivierten und funktionalisierten Proben wurde mit Eisen(III)-Chlorid umgesetzt, um die potentielle Spincrossover Verbindung zu synthetisieren. Die erhaltenen Feststoffe wurden mittels der Mößbauerspektroskopie untersucht, um zu überprüfen, ob eine unterschiedliche Kettenlänge der Amine einen deutlichen Einfluss auf die Geometrie der Koordinationsverbindung hat.

Die Mößbauerspektren zeigen minimale Unterschiede hinsichtlich der Isomerieverschiebung. Beide Spektren lassen sich mit einem Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von $0,89\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ beschreiben. Sie unterscheiden

sich hinsichtlich ihrer Isomerieverschiebung ($0,24 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ siehe Abbildung 3.14 und $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ siehe Abbildung 3.13).

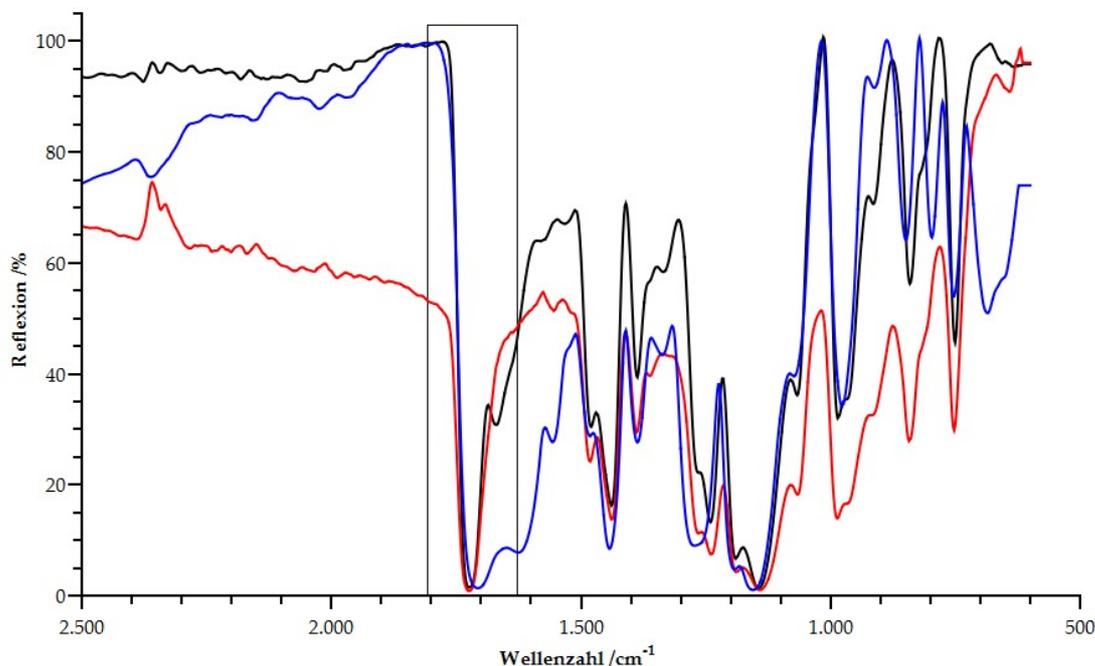


Abbildung 3.12: Infrarotspektroskopiemessung von unfunktionalisiertem Polymethylmethacrylat (rot) im Vergleich zu Polymethylmethacrylat mit angebindenem Diamin (schwarz) und vollständig funktionalisiertem Polymethylmethacrylat (blau). Zusätzlich zu der Bande bei 1700 cm^{-1} ist durch die Imin-Bindung (vgl. Abbildung 3.8) ein zusätzliches Signal bei etwa 1600 cm^{-1} .

Die beiden Mößbauerspektren deuten jeweils auf einen Eisenkern mit der Oxidationsstufe +III hin, welche sich im Highspin Zustand befinden.

Eine weitere Möglichkeit direkten Einfluss auf die Koordinationsgeometrie auszuüben und die Elektronenzustände des Eisens zu beeinflussen ist der Austausch des Gegenions. Anstelle des Eisen(III)-Chlorids wird dafür ein anderes Eisensalz, das Eisen(III)-Nitrat genommen. In Abbildung 3.14 ist das Mößbauerspektrum für die entsprechende Verbindung mit Nitrationen als Gegenion gezeigt. Dabei ergibt sich ein ähnliches Spektrum mit einer Isomerieverschiebung von $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $0,74 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Das lässt darauf schließen, dass man zwar begrenzten Einfluss auf die Eisenkerne ausüben kann, die Gegenionen aber scheinbar nicht die wichtigsten Parameter sind.

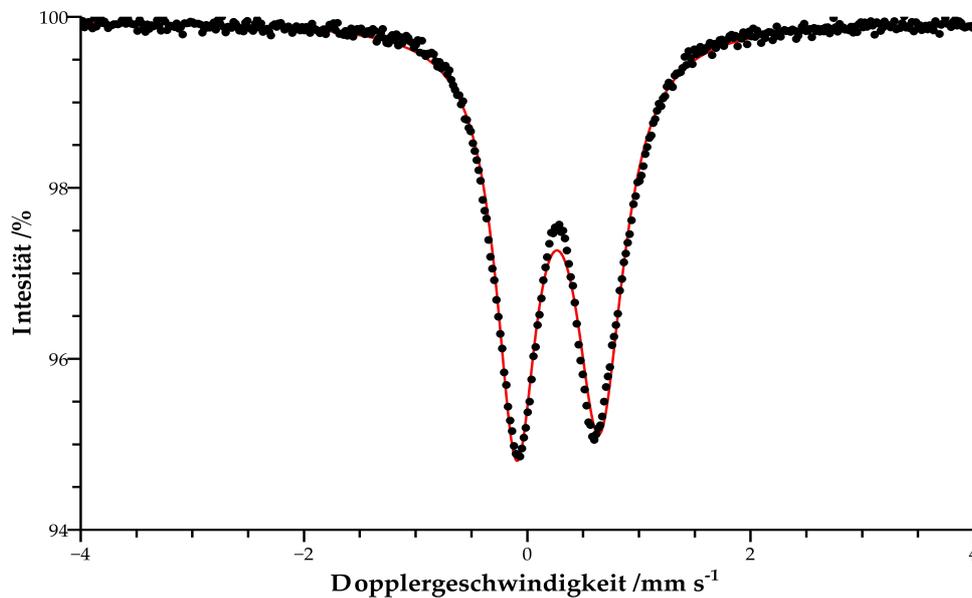


Abbildung 3.13: Mößbauerspektrum von Polymethylmethacrylat mit Ethylendiamin und 2-Pyridincarbaldehyd. Eisensalz: FeCl₃.

Isomerieverschiebung: 0,24 mm·s⁻¹ Quadrupolaufspaltung: 0,89 mm·s⁻¹

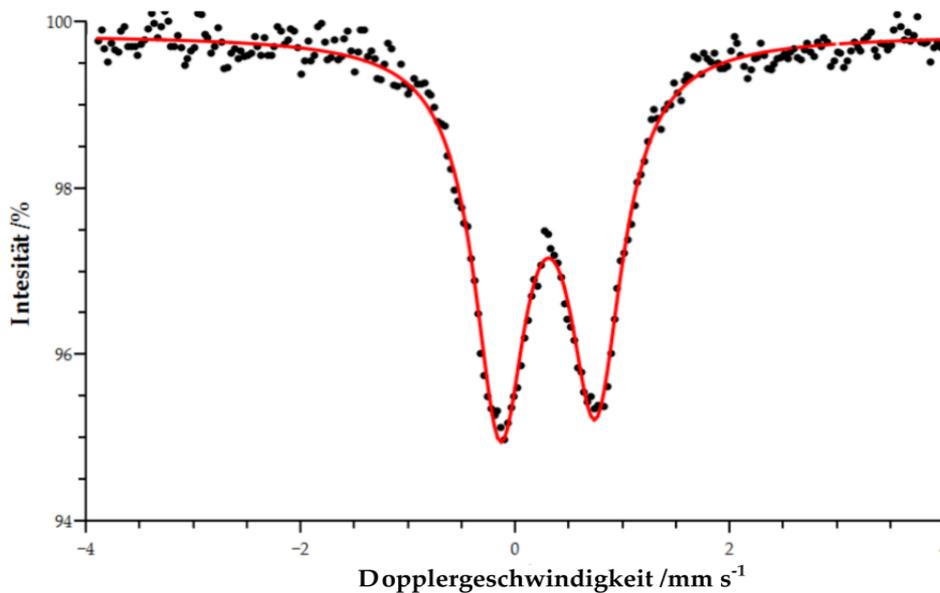


Abbildung 3.14: Mößbauerspektrum von Polymethylmethacrylat mit Diaminopropan und 2-Pyridincarbaldehyd. Eisensalz: FeCl₃

Isomerieverschiebung: 0,35 mm·s⁻¹ Quadrupolaufspaltung: 0,89 mm·s⁻¹

Ansonsten hätte ein deutlich größeres Ion wie das Nitrat-Ion im Vergleich zum Chlorid-Ion einen größeren Einfluss haben müssen. Um eine

erfolgreiche Funktionalisierung und den Grad der Funktionalisierung nachzuweisen, wurden die Proben vor den Messungen mit Dichlormethan gewaschen. Da alle Edukte, welche an das Polymethylmethacrylat gebunden werden sollen, in Dichlormethan löslich sind, können in den nachfolgenden Messungen ausschließlich Signale des Polymethylmethacrylat gemessen worden sein. Dies bezieht sich sowohl auf die IR-Spektren, in denen die Aktivierung des Polymethylmethacrylats nachgewiesen wurden, als auch auf die Mößbauermessungen und Röntgenspektroskopiemessungen. In Abbildung 3.16 sind Messungen einer Energiedispersiven Röntgenspektroskopie Messung gezeigt. Dabei ist eine homogene Verteilung des Eisens in der Probe zu erkennen. Basierend auf dem Anteil der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome ergibt sich ein abgeschätzter Funktionalisierungsgrad von etwa 11-12%.

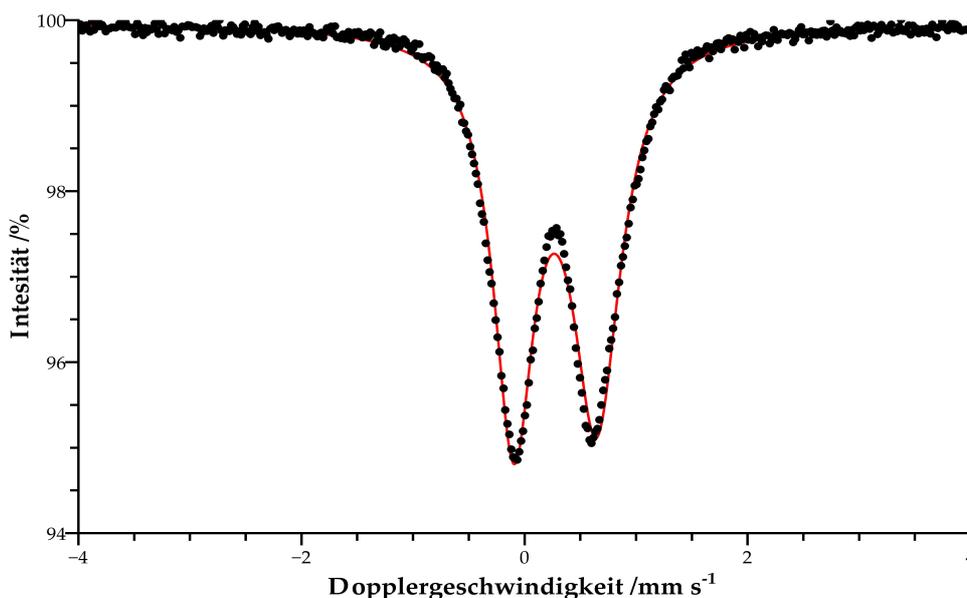


Abbildung 3.15: Mößbauerspektrum von Polymethylmethacrylat mit Ethylendiamin und 2-Pyridincarbaldehyd. Eisensalz: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Isomeriewerschiebung: $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ Quadrupolaufspaltung: $0,74 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

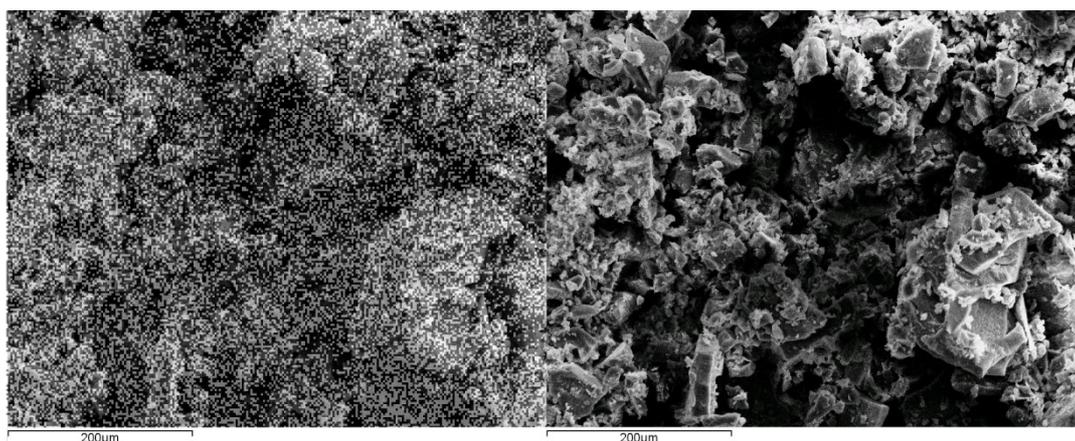
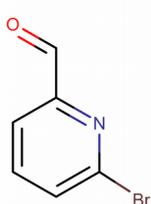


Abbildung 3.16: EDX-Messung einer mit 2-Pyridincarbaldehyd und Ethylendiamin funktionalisierten Probe. Links ist die Verteilung der Eisenatome in der Probe gezeigt. Rechts ist zum Vergleich die Oberfläche aus der Messung des Rasterelektronenmikroskops. Basierend auf der Menge an Eisen und Sauerstoff in der Probe ergibt sich ein Funktionalisierungsgrad von ca. 19%

3.3.3. 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd



Molare Masse:	186,01	g/mol
Dichte:	1,126	g/mL
Schmelzpunkt:	81-85	°C
Siedepunkt:	-	
Löslichkeit:	vollständig in Wasser und Alkohol	

Abbildung 3.17: 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und seine physikalischen Eigenschaften

Um den Einfluss von Substituenten am Pyridinring auf die Eisenkomplexe zu untersuchen, wurde als zweite Testsubstanz das 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd gewählt, um das Polymethylmethacrylat zu funktionalisieren. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie sind hinsichtlich der wichtigen Banden mit den vorherigen Messungen deckungsgleich. Die Probe wurde zunächst wieder mit einem Eisenchlorid umgesetzt um eine Vergleichbarkeit mit der Pyridin-2-carbaldehyd Probe zu ermöglichen. Im Mößbauerspektrum ist ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von $0,33 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $0,66 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ zu erkennen (vgl. Abbildung 3.15). Dies deutet wieder auf eine Eisen(III)-Verbindung in einem high spin Zustand hin.

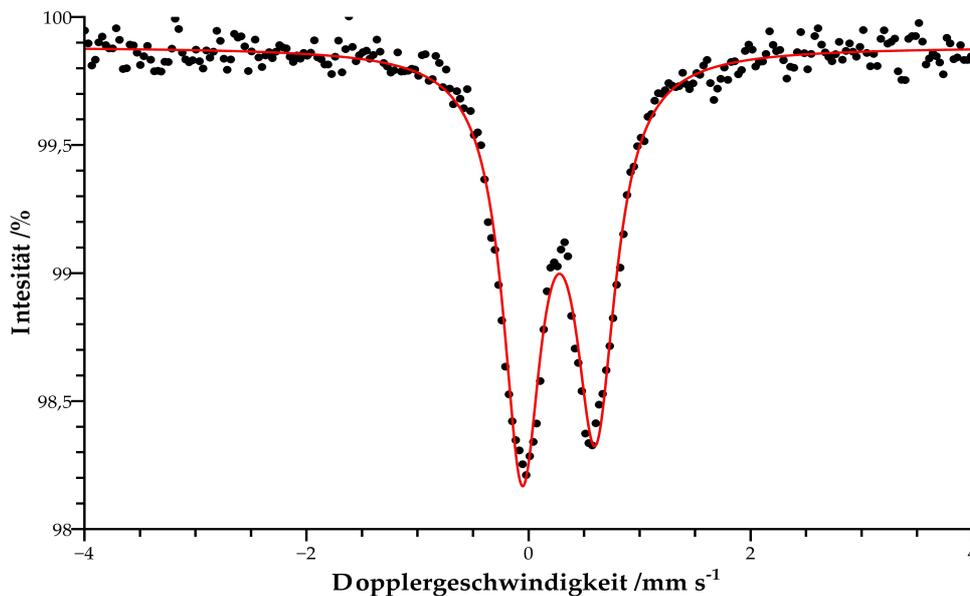


Abbildung 3.18: Mößbauerspektrum von Polymethylmethacrylat mit Ethylendiamin und 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd. Eisensalz: FeCl_3

Isomerieverschiebung: $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ Quadrupolaufspaltung: $0,74 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Die Untersuchung der Probe hinsichtlich der Funktionalisierung mit Hilfe der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (vgl. Abbildung 3.23) zeigt einen Funktionalisierungsumsatz von ca. 10%, welcher damit nur unwesentlich geringer ist als die Proben des unsubstituierten Pyridin-2-carbaldehyd.

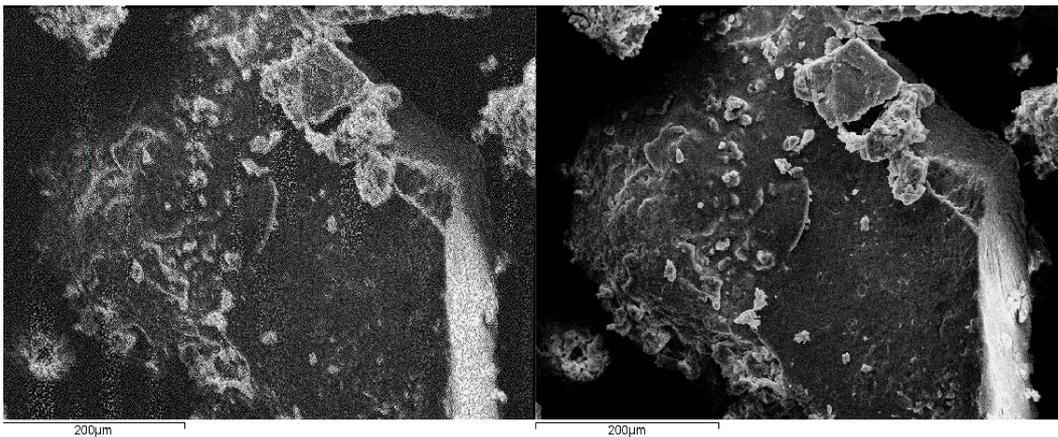
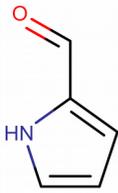


Abbildung 3.19: EDX-Messung einer mit 2-Pyridincarbaldehyd und Diaminopropan funktionalisierten Probe. Links ist die Verteilung der Eisenatome in der Probe gezeigt. Rechts ist zum Vergleich die Oberfläche aus der Messung des Rasterelektronenmikroskops. Basierend auf der Menge an Eisen und Sauerstoff in der Probe ergibt sich ein Funktionalisierungsgrad von ca. 11%

3.3.4. Pyrrol-2-carbaldehyd



Molare Masse:	107,11	g/mol
Dichte:	1,126	g/mL
Schmelzpunkt:	-21	°C
Siedepunkt:	181	°C
Löslichkeit:	vollständig in Wasser und Alkohol	

Abbildung 3.20: Pyrrol-2-carbaldehyd und seine physikalische Eigenschaften

Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung der Eisenkerne ist die Veränderung des koordinierenden Rings. Durch das Verringern der Ringgröße ändert sich die Geometrie und dadurch auch der koordinierende Charakter der Probe. Die Ergebnisse des IR-Spektrums zeigen eine erfolgreiche Funktionalisierung der Probe hinsichtlich von Aktivierung und anbinden des Liganden. Die Stoffanalyse der Probe zeigt einen Funktionalisierungsgrad, der bei 16 % liegt.

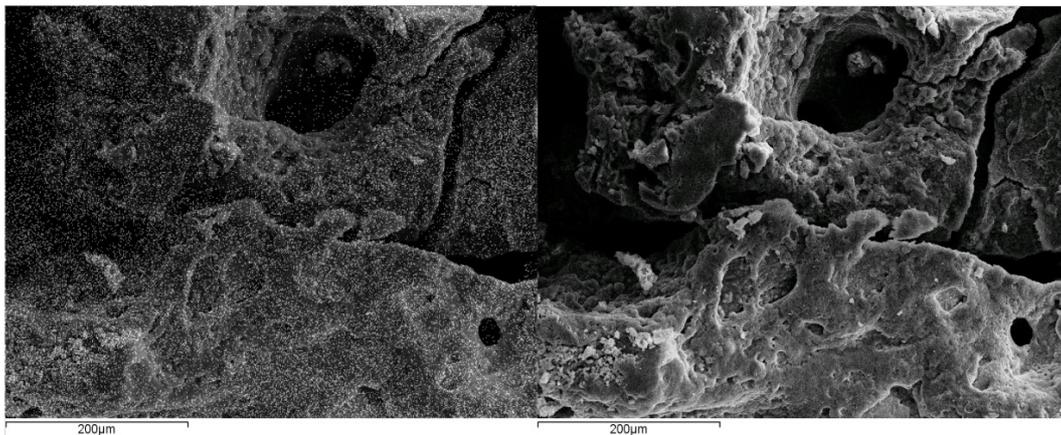
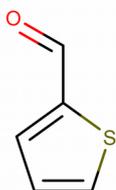


Abbildung 3.21: EDX-Messung einer mit 2-Pyrrolcarbaldehyd und Ethylendiamin funktionalisierten Probe. Links ist die Verteilung der Eisenatome in der Probe gezeigt. Rechts ist zum Vergleich die Oberfläche aus der Messung des Rasterelektronenmikroskops. Basierend auf der Menge an Eisen und Sauerstoff in der Probe ergibt sich ein Funktionalisierungsgrad von ca. 16%

3.3.5. Thiophen-2-carbaldehyd



Molare Masse:	112,15	g/mol
Dichte:	1,2	g/mL
Schmelzpunkt:	-10	°C
Siedepunkt:	198	°C
Löslichkeit:	unlöslich in Wasser und Alkohol	

Abbildung 3.22: Thiophen-2-carbaldehyd und seine physikalischen Eigenschaften.

Eine weitere Möglichkeit der Variation besteht darin, dass koordinierende Atom des Aromaten auszutauschen. Stickstoff und Schwefel unterscheiden sich hinsichtlich ihres elektronischen Zustandes und beeinflussen das Zentrale Eisenatom daher auf unterschiedliche Art und Weise. Die Funktionalisierung des Polymethylmethacrylats funktioniert basierend auf den Ergebnissen der IR-Messung auch in diesem Fall problemlos. Der Funktionalisierungsgrad beträgt laut Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Abbildung 3.23) ca. 10% und ist dadurch mit dem der bromsubstituierten Probe (Kapitel 3.3.3) vergleichbar.

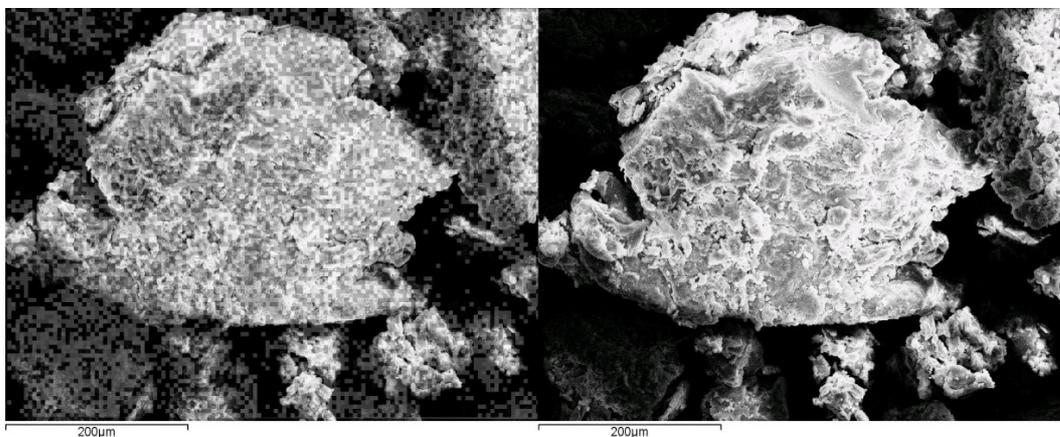


Abbildung 3.23 EDX Messung einer mit Thiophen-2-carbaldehyd und Ethylendiamin funktionalisierten Probe. Links ist die Verteilung der Eisenatome in der Probe gezeigt. Rechts ist zum Vergleich die Oberfläche aus der Messung des Rasterelektronenmikroskops. Basierend auf der Menge an Eisen und Sauerstoff in der Probe ergibt sich ein Funktionalisierungsgrad von ca. 10%.

Die Mößbauermessung zeigt abermals ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von $0,27 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $0,65 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Es kann folglich ein Eisen(III)-Kern im high spin Zustand nachgewiesen werden.

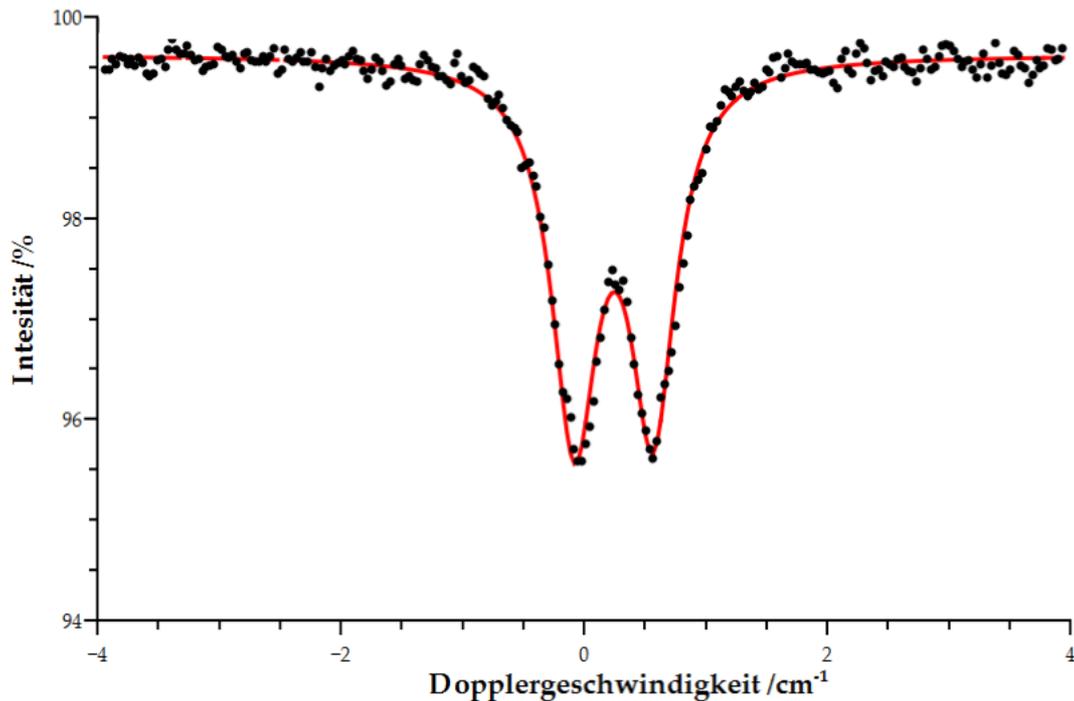


Abbildung 3.24: Mößbauerspektrum von Polymethylmethacrylat mit Ethylendiamin und Thiophen-2-carbaldehyd. Eisensalz: FeCl_3 .

Isomerieverschiebung: $0,27 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ Quadrupolaufspaltung: $0,65 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

3.3.6. Verspinnen der Proben

Das Hauptziel der Arbeit ist es eine Methode zu entwickeln, mit der Oberflächen durch schaltbare Eisenverbindungen funktionalisiert werden können. Neben der eigentlichen Anbindung der Koordinationsverbindungen muss gewährleistet werden, dass das funktionalisierte Polymethylmethacrylat mit Hilfe der Elektrospinningmethode auf einen Träger verspinnbar ist. Dazu muss das Polymer in ein Lösungsmittel mit möglichst geringem Dampfdruck gelöst werden, um eine gute Verspinnbarkeit zu gewährleisten. Da in dieser Arbeit lediglich gezeigt werden soll, dass es möglich ist eine solche Probe zu verspinnen und keine direkte Anwendung hieraus resultieren soll, wird ein Aufbau mit statischem Kollektor gewählt. Dadurch wird auf eine Orientierung der Fasern verzichtet und die Komplexität des Experiments verringert. Der schematische Aufbau ist in in Abbildung 3.25 dargestellt.

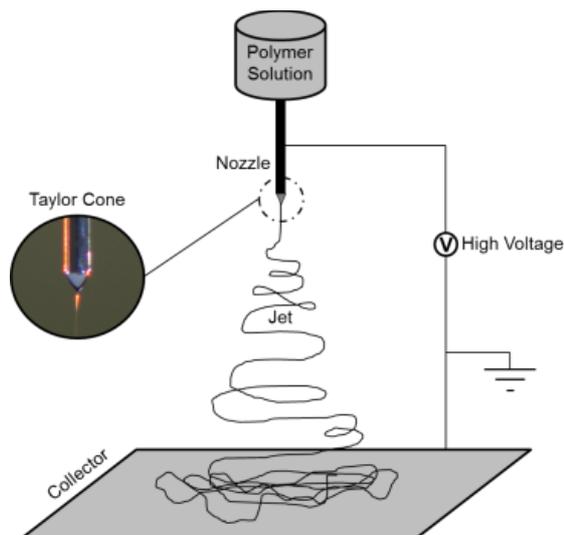


Abbildung 3.25: Schematischer Aufbau des Elektrospinningprozesses mit statischem Kollektor. Die Polymerlösung wird durch eine Kanüle geleitet, an welche eine Spannung angelegt wird. Der Kollektor wird als Gegenelektrode genutzt.

Als Lösungsmittel sind solche zu bevorzugen, die nicht nur ausschließlich polare oder unpolare Stoffe lösen können. Grund hierfür ist die Art der Funktionalisierung, welche einen polaren Charakter aufweist (mehrfach positive Ladungen) und dem unpolaren Polymethylmethacrylat, dass als Basisstruktur genutzt wird. Aus diesem Grund wurde als erstes Lösungsmittel Aceton gewählt, da es eine große Anzahl an Stoffen zuverlässig lösen kann. Nach einem 24 stündigen Lösungsvorgang wurde der Überstand über dem noch vorhanden Feststoff genutzt um ihn in der Apparatur zu verarbeiten. Im Ergebnis (Abbildung 3.26) zeigt sich etwas, was nur entfernte Ähnlichkeit mit einem Polymerfaden aufweist. Obwohl eine lineare Struktur zu erkennen ist, sind diese Stäbe im Vergleich zu reinen Polymethylmethacrylatfasern³⁹ deutlich dicker und ungleichmäßiger. Der Durchmesser liegt zwischen $2\ \mu\text{m}$ und mehr als $10\ \mu\text{m}$. Durch die Form lässt sich schließen, dass das Polymer nicht vollständig aufgelöst wurde, sondern aufgequollen und durch die Kräfte im elektrischen Feld auseinander gezogen worden ist.

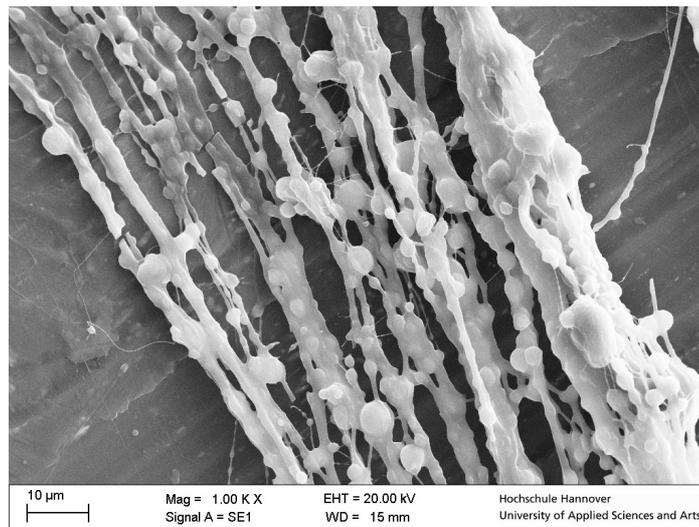


Abbildung 3.26: Mit Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und FeCl_3 funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Aceton gelöst und mit einem Elektrosinningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt fadenähnliche Strukturen mit einer linearen Ausrichtung. Die Struktur hat ist zwischen $1\ \mu\text{m}$ und mehr als $20\ \mu\text{m}$ dick.

Da eine weitere Verarbeitung basierend auf diesem Lösungsmittel nicht möglich erscheint und auch eine Verlängerung des Lösungsvorganges keine signifikante Verbesserung brachte, wurden verschiedene andere Lösungsmittel ausprobiert.

In Abbildung 3.27 und Abbildung 3.28 sind zwei Proben gezeigt, die über verschiedene Zeiträume in dem Lösungsmittel Trifluorethanol gelöst wurden.

Beide Abbildungen zeigen Fasern, die sich geringfügig hinsichtlich der Qualität leicht unterscheiden. Während die Fasern in Abbildung 3.27 durch größere Polymerreste verunreinigt sind, ist die Probe in Abbildung 3.28 deutlich sauberer, zeigt jedoch auch etwas dickerer Fasern. Dadurch ergibt sich die Vermutung, dass eine verlängerte Zeit beim Lösen der Probe zu einer Erhöhung der Konzentration und damit auch zu einer Erhöhung der Viskosität führt. Gleichzeitig verbessert sich die Qualität des Ergebnisses, da die Viskosität nachträglich durch ein Verdünnen der Lösung angepasst werden kann.

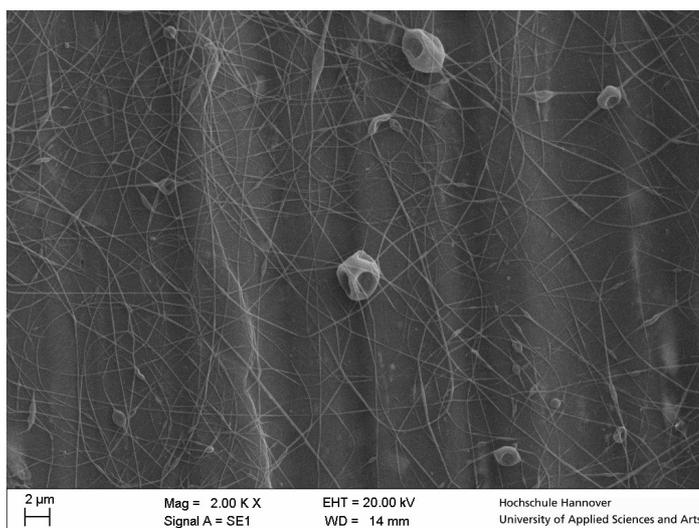


Abbildung 3.27: Mit Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und FeCl_3 funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 2 Stunden gelöst und mit einem Elektrosinningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt Nanofäden, die deutlich kleiner als $1 \mu\text{m}$ dick sind. Zusätzlich sind ungelöste Polymerreste zu sehen.

Als zusätzliche weitere Lösungsmittel wurden Dichlormethan und Chloroform ausgewählt, die allerdings nicht zu einer Verbesserung der Ergebnisse im Vergleich zum Aceton führten und im Vergleich zum Trifluorethanol sogar zu einer Verschlechterung der Ergebnisse führte.

Das Problem, die funktionalisierten Polymere zu lösen zeigt die besondere Schwierigkeit in der Weiterverarbeitung der Verbindungen. Sämtliche Proben wurden in den drei Lösungsmitteln Aceton, Dichlormethan und Trifluorethanol gelöst. Dabei zeigte sich, dass die Probe mit Brom als Substituent die beste Löslichkeit besitzt. Sämtliche anderen Proben zeigten selbst unter Erhitzen und Druck nur begrenzte Löslichkeit, woraus auch eine verminderte Verspinnbarkeit resultiert. Eine katalytisch eingesetzte Menge unfunktionalisiertes Polymethylmethacrylat kann durch eine Vergrößerung der Viskosität zu einer Verbesserung der Ergebnisse führen und sollte deshalb in Zweifelsfall in Betracht gezogen werden. In Abbildung 3.29 ist eine Probe gezeigt, die ohne Zugabe von reinem Polymethylmethacrylat versponnen wurde.

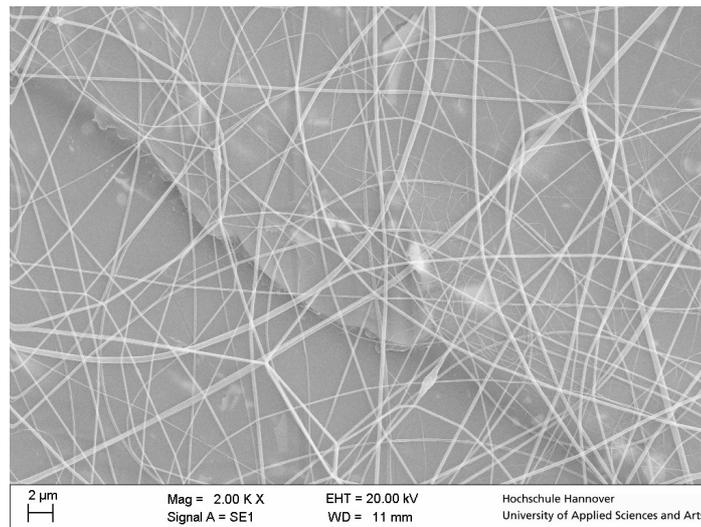


Abbildung 3.28: Mit Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und FeCl_3 funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst und mit einem Elektrospinningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt Nanofäden, wie auch in Abbildung 3.27, die deutlich kleiner als $1 \mu\text{m}$ dick sind. Die Probe hat enthält keine sichtbaren Polymerreste.

Hier zeigen sich kurze Fäden, die in den selben Objekten enden, die bereits in der Abbildung 3.27 gezeigt wurden. Bei geringer Zugabe von Polymethylmethacrylat verbessert sich die Verspinnbarkeit deutlich (siehe Abbildung 3.30). Ein ähnliches Bild zeigt sich beim Grad der Funktionalisierung. Bei einem zu hohen Grad der Funktionalisierung steigt die Kristallinität der Proben. Zwar erhöht sich die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, jedoch sind die Proben anschließend nicht mehr verspinnbar. Zusätzlich vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich eine Querverknüpfung von zwei Polymerstränge über das Diamin bildet weshalb sich die Qualität der Verspinnbarkeit verringert.

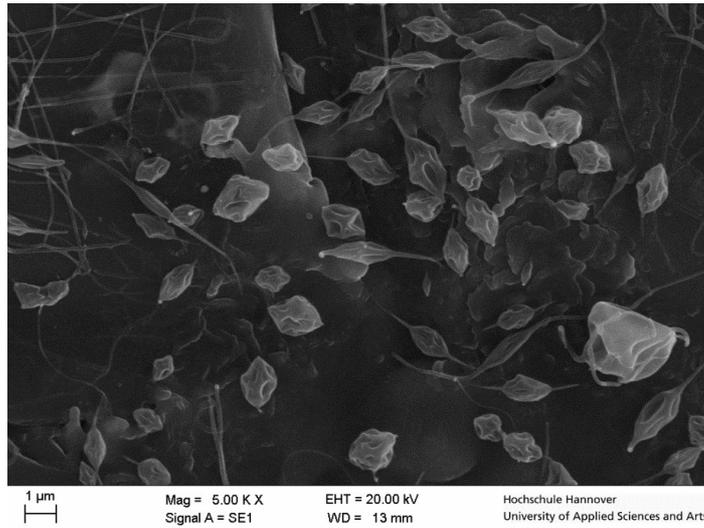


Abbildung 3.29: Mit Ethylendiamin, 2-Pyridincarbaldehyd und Eisenacetat funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst und mit einem Elektrospeiningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt einen hohen Anteil an nicht gelösten Polymerresten. Die einzelnen Fäden werden durch diese Partikel unterbrochen und haben nur eine sehr begrenzte Länge.

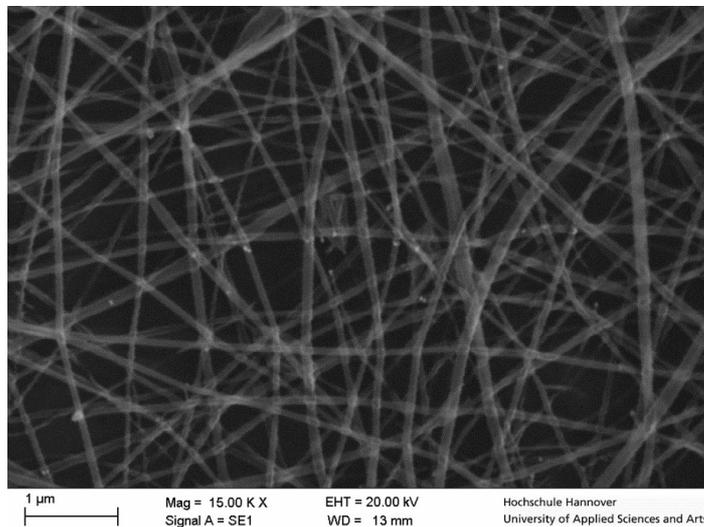


Abbildung 3.30: 2-Pyridincarbaldehyd und Eisenacetat funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst. Anschließend wurde ein Tropfen einer 0,1g/ml Lösung von unfunktionalisiertem Polymethylmethacrylat hinzugegeben und mit einem Elektrospeiningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen.

3.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

In den vorherigen Kapiteln wurden verschiedene Arten der Polymerfunktionalisierung kurz vorgestellt und die Ergebnisse der einzelnen Syntheseschritte beschrieben. Dabei zeigten sich bei allen untersuchten Proben ähnliche Probleme, aber auch Ergebnisse, die auf eine erfolgreiche Funktionalisierung hindeuten. Von jeder Probe wurden IR-Spektren, sowohl nach der ersten Aktivierung durch das Diamin, als auch nach der Anbindung der Aldehyde gemessen. Dabei sind im Spektrum neben der ursprünglichen Bande des Esters eine weitere Schwingungsbande des Amids zu erkennen. Bei der Anbindung des Aldehyds über die Iminbindung entstehen weitere Signale, die durch einen geänderten Strukturaufbau entstehen. Die Signale der Amid und der Iminschwingungen liegen im Bereich zwischen 1600 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} und sind fundamental wichtig zur Überprüfung der Funktionalisierung. Im nächsten Schritt, der Bildung der Eisenkomplexe, kommt es zu einer Änderung der Löslichkeit der Polymere. Die Komplexe kristallisieren in unterschiedlicher Masse und in unterschiedlicher Farbe aus. Die Überprüfung der Komplexbildung kann durch die Überprüfung der Zusammensetzung der Proben mittels der EDX gemessen werden. Zwar wird hierbei nur eine Oberflächenmessung durchgeführt, durch gründliches Zerkleinern und gutes Durchmischen der Proben kann jedoch einen Querschnitt der gesamten Probe wiedergegeben werden. Zusätzlich kann dadurch der prozentuale Anteil an Eisen in der Probe bestimmt werden, was eine gute Möglichkeit darstellt, die Funktionalisierung quantitativ zu untersuchen. Es ergeben sich Funktionalisierungsgrade, die zwischen 10 und 20 % liegen. Beachtet werden muss jedoch, dass eine Abgrenzung von möglichen Eisenverunreinigungen nötig ist, die in Form von dem eingesetzten Eisensalz vorliegen können. Dies gelingt am Besten mit der Mößbauerspektrometrie. Dabei werden die Eisenkerne hinsichtlich ihrer Energiezustände überprüft. Es ergeben sich durchweg Ergebnisse, die für einen einzelnen Eisenkernzustand sprechen. Die Eisenatome ergeben somit ein homogenes Bild, bei denen sich die Mößbauerspektren von denen der eingesetzten Eisensalzes unterscheiden.

Im letzten Schritt der Synthese von funktionalisierten Polymerfasern wurden die Proben wieder gelöst und in ein starkes elektrisches Feld eingebracht. Dafür muss ein geeignetes Lösungsmittel benutzt werden, dass dem

polar/unpolarem Charakter der Polymerkomplexe entspricht. Die Polymere lassen sich auf Grund dieser Änderung in der Polarität nach der Funktionalisierung nicht mehr in gleicher Konzentration lösen wie unfunktionalisierte Polymere.

Bei einigen der Proben, insbesondere solche mit Thiophen als Liganden, konnte nicht ausreichend Polymer gelöst werden um eine verspinnbare Lösung mit ausreichend hoher Viskosität zu erreichen. Als beispielhaftes Ergebnis des Verspinnens ist in Abbildung 3.31 gezeigt, bei der eine große Anzahl von aufgequollenen Polymerpartikeln und eine eine einzelne deformierte Faser zu erkennen sind.

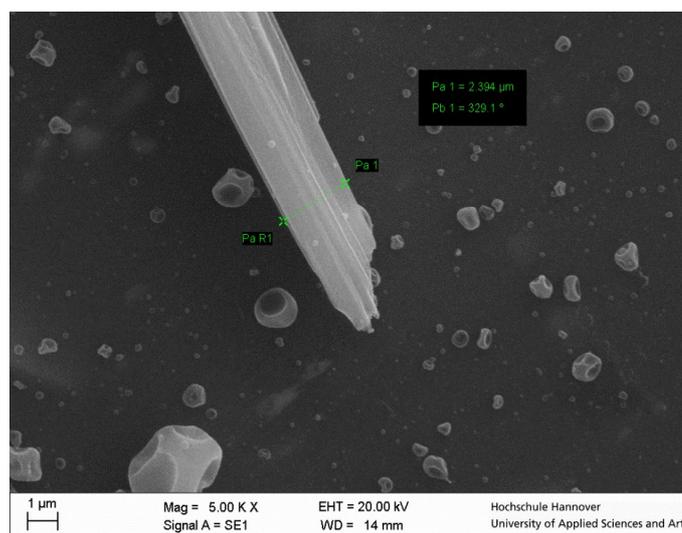


Abbildung 3.31: Mit Ethylendiamin, 2-Pyrrolcarbaldehyd und Eisenchlorid funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst und mit einem Elektrospeinningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) verspinnen. Die Probe zeigt ausschließlich nicht gelöste Polymerreste.

Sofern die Synthese einer Faser im Ansatz möglich ist, konnte sie durch eine geringe Zugabe von unpolymerisiertem Polymer verbessert werden. Die Ergebnisse der Fäden variieren durch die Zugabe trotzdem sehr stark hinsichtlich ihrer Länge, Stärke und der Qualität der Fasern. Ein möglicher Grund dafür, dass diverse Fäden deutlich verkürzt sind, ist ein Unterbrechen der Faser durch Verunreinigungen. Es ist jedoch durchaus auch möglich, dass sich Fäden bilden die sehr gleichmäßig sind und die in

der Qualität nicht funktionalisierten Fäden entsprechen. In Abbildung 3.32 ist ein Beispiel für Fasern gezeigt, die trotz der Zugabe von Polymethylmethacrylat eine geringe Qualität haben. Die Fäden enden in diesem Beispiel in größeren Partikeln, die in den meisten Proben vorhanden waren, welche nicht vollständig gelöst waren. Diese Verbindung aus Fadenansätzen und nicht vollständig gelöstem funktionalisiertem Polymer zeigt, dass sich nicht zwei voneinander getrennte Fäden bilden. Diese würde entweder nur aus unfunktionalisiertem Polymer oder aus funktionalisiertem Polymer bestehen und somit keinen Vorteil für die Verarbeitung bringen. Es zeigt sich folglich, dass das Verarbeiten der Proben durchaus möglich ist, dass Vorgehen jedoch individuell auf die Probe angepasst werden muss.

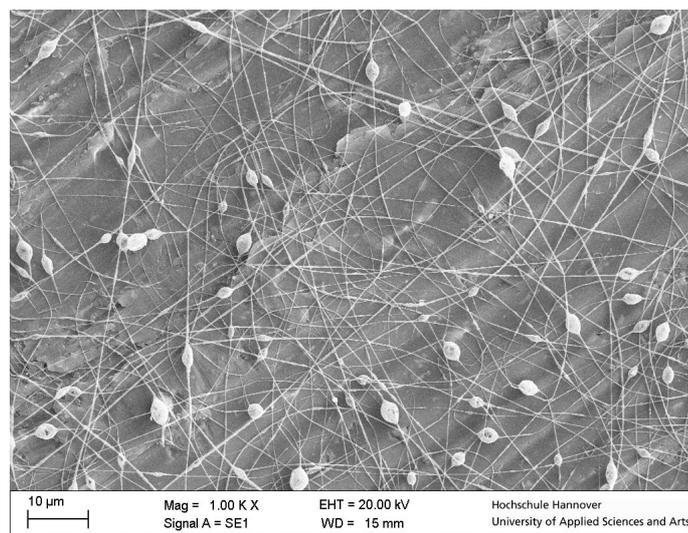


Abbildung 3.32: Mit Ethylendiamin, 2-Pyrrolcarbaldehyd und Eisenchlorid funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst und mit einem Elektrosinningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt einen hohen Anteil an nicht gelösten Polymerresten.

3.5. Interpretation

Ein Ziel der Arbeit ist es Polymere zu funktionalisieren und diese nachträglich mit Hilfe der Elektrosponning Methode zu verarbeiten. Dafür muss zunächst ein möglicher Funktionalisierungsansatz in ein Polymer integriert werden. Das Polymethylmethacrylat erfüllt als eine der wichtigsten Voraussetzungen, dass die Möglichkeit besteht einzelne Funktionalitäten gezielt einzufügen. Dafür lässt sich der Methylester in ein Amid umwandeln. Zwar sind solche Amide generell stabiler und sind damit thermodynamisch bevorzugt, trotzdem braucht es mit Butyllithium eine Reagenz mit hoher Reaktivität für die Umsetzung. Durch Steuerung der Butyllithiumkonzentration während der Reaktion kann der Grad der Funktionalisierung regulierbar werden und man gewinnt Kontrolle über den Funktionalisierungsprozess.

Die IR-Spektren (Abbildungen 3.12, 3.13) zeigen, dass die Einführung des Diamins wie erwartet funktioniert. Die Signale lassen sich gut voneinander unterscheiden, sodass bei einer Funktionalisierung von ca. 10-20 % die Signale klar erkennbar sind. Auf Grund der verhältnismäßig geringen Konzentrationen der Edukte kommt es allerdings nur zu einer geringen Änderung in den Signalen und in einigen Fällen konnte diese Signalaufspaltung gar nicht gemessen werden. Der weitere Syntheseverlauf liefert dabei allerdings den Beweis, dass auch bei solchen Proben der Austausch funktioniert hat. Die IR-Spektren können daher hauptsächlich als positiven Beweis gewertet, nicht aber als negativen Beweis genutzt werden.

Im nächsten Schritt der Synthese wurde an das endständige Amin ein Ligand angebunden. Dafür wurde Liganden verwendet, die eine Aldehydfunktion besitzen, da so mit geringer Temperatur und kurzer Reaktionszeit Bindungen geschlossen werden konnten. Auch diese Zwischenstufe wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht und kann anhand der zwei zusätzlichen Signale direkt neben der Kohlenstoff-Stickstoff-Schwingung als Amid-Gruppe charakterisiert werden. Auf Grund der Stärke der Signale und dem ausreichend großen Abstand zu den anderen Schwingungen kann die Verbindung immer durch die IR-Spektroskopie erkannt werden. In der Regel ist dies allerdings nicht nötig, da während die Imin-Bindung ausgebildet wird bereits Eisen zu der Lösung gegeben wird.

Dadurch bilden sich Eisenkoordinationsverbindungen, die zum einen durch einen Farbumschlag erkannt werden und zum anderen dafür sorgen, dass die Löslichkeit des Polymers geringer wird und somit ausfällt. Die direkte Zugabe hat den Vorteil, dass das Eisen einen Templateffekt ausübt. (Abbildung 3.33) Die Koordinierung an das Eisen sorgt dafür, dass die oben genannte Reaktion leichter ablaufen kann, da das Stickstoffatom zwangsläufig in räumlicher Nähe zum Carbonyl steht.

Um zu überprüfen, ob die Anbindung erfolgreich war, wurde neben den Analysemethoden auch auf das Ausschlusskriterium zurückgegriffen. Es konnte gezeigt werden, dass die Liganden ohne eine Anbindung an ein Amin mit den Eisensalzen keinen farblichen Niederschlag bilden. Da nach der Anbindung des Diamins die Probe vollständig gewaschen und getrocknet wurde kann ausgeschlossen werden, dass das Diamin als Reinsubstanz in signifikanter Konzentration in dem Feststoff vorhanden war.

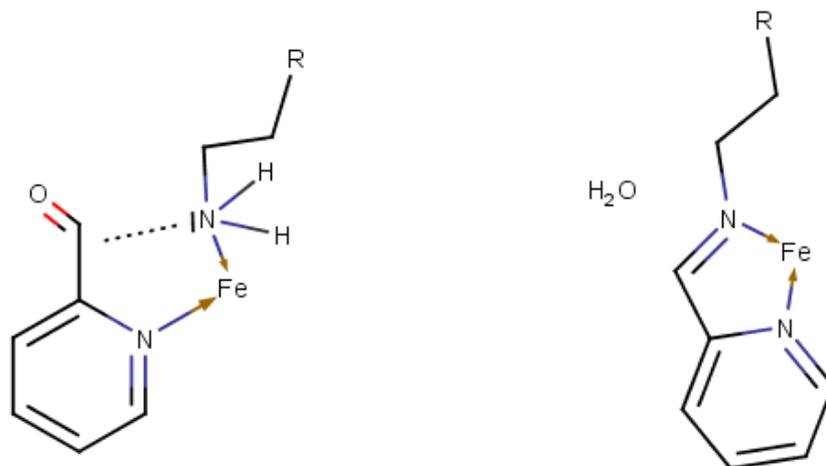


Abbildung 3.33: Durch die Zugabe von Eisensalze können Aldehyd und Amin an das Eisenion koordinieren. Dadurch ergibt sich eine Geometrie, die die Reaktion des Aldehyds mit dem Amin begünstigt.

Die resultierenden Feststoffe wurden mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Naturgemäß liegt dabei der Schwerpunkt der Aussage auf den Eisenzentren der Verbindungen. Die Spektren zeigen dabei einen sehr deutlichen Unterschied zwischen Untergrundrauschen und den Signalen, wodurch die Aussagekraft der Spektren nicht in Frage gestellt werden kann. Durch die geringen geometrischen Unterschiede in der Nähe der

Eisenzentren werden keine außergewöhnlichen Änderungen in den Ergebnissen erwarten. Bedingt durch die Anbindung an die Polymerstränge und die dadurch räumlich stark beschränkte Mobilität sind Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Zentren nicht zu erwarten, wodurch eine Möglichkeit des spin crossovers als unwahrscheinlich angesehen werden kann. Tatsächlich liegen die Verbindungen ohne Polymerverbindung und mit Polymeranbindung bis auf eine Ausnahme ausschließlich als high spin-Verbindungen vor. Die Unterschiede der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung sind zwar auf Grund der guten Signalstärke als signifikant einzustufen, sodass die Differenzierung zwischen Polymer und Einzelverbindung auch hier deutlich wird, sind aber chemisch von geringer Bedeutung. Als Ausnahme sei hier die Verbindung des Brompyridins mit Tetrafluoroborat zu nennen, welches, wie in Abbildung 3.34 zu sehen, zwei Zustände aufweist. Bei Anbindung an das Polymer kann im Mößbauerspektrum wieder nur ein Zustand gemessen werden (vgl. Abbildung 3.35). Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass in der Synthese ein Eisensalz verwendet wird, welches in der Oxidationsstufe II vorliegt. Eine Eisen(II)-Verbindung die durch eine unsymmetrische Geometrie um den Eisenkern herum eine geringe Quadrupolaufspaltung zeigte, würde diese genau in dem Bereich des Mößbauerspektrums erwartet werden. Warum in den Polymerverbindungen trotz Einsatz von Ascorbinsäure und Inertgas keine Eisen(II)-Verbindungen stabil sind, ergibt sich aus den Ergebnissen nicht. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass Synthesen mit Eisen(II)-Verbindungen direkt nach Zugabe des Salzes einen Farbumschlag von blau zu bräunlich bzw. rot zeigen. Dieser konnte jedoch nicht analysiert oder gemessen werden. Obwohl der Farbumschlag sich mit der Vermutung deckt, dass die Eisen(II)-Verbindungen nur kurz stabil sind und dann mit Teilen der Verbindung weiterreagieren, kann deshalb eine Deutung sowie Interpretation an dieser Stelle nicht durchgeführt werden.

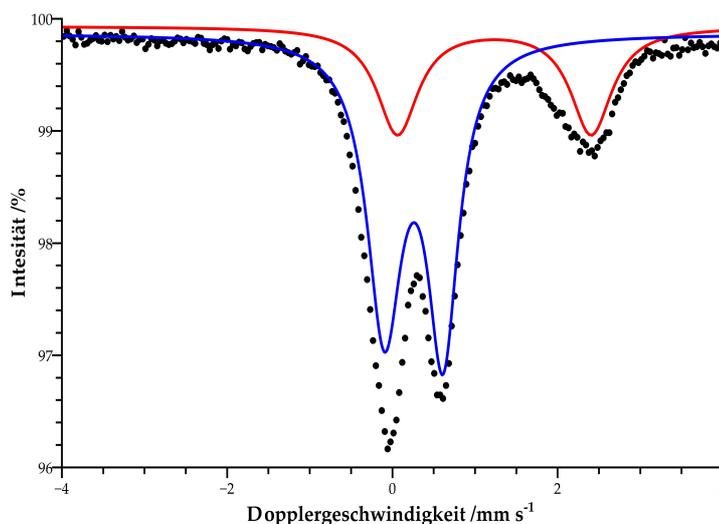


Abbildung 3.34: Mößbauerspektrum der Verbindung von Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und Eisen(II)-Tetrafluoroborat.

Isomerieverschiebung: $1,15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $2,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Isomerieverschiebung: $0,36 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $0,71 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Die anschließende Untersuchung der Probe mittels EDX wurde durchgeführt, um die oben gewonnen qualitativen Kenntnisse über die Anbindung der Eisenverbindungen zu vertiefen. Dafür wurden die Proben vor der Messung mit Stickstoff gekühlt und zerkleinert. Dies ist notwendig, da die Messung nur Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit ermöglicht. Durch die Homogenisierung kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Resultaten um Zufallsergebnisse handelt. Wie oben gezeigt wurden zusätzlich größere Bereiche abgescannt um die Verteilung der Eisenatome in der Probe zu zeigen. In den Ergebnissen zeigt sich eine sehr gleichmäßige Verteilung der Eisenatome, die bedingt durch die Synthese in der Lösung zu erwarten war. Die Eisengehalte von bis zu 20 % lassen den Schluss zu, dass es nur in wenigen Fällen zu einer Doppelanbindung an einen Polymerstrang kommt oder eine Verknüpfung von zwei Polymersträngen entsteht. Jedoch kann weder ausgeschlossen oder bewiesen werden, dass es zu solchen Phänomenen kommt und da in der Synthese mit leichtem Überschuss an Butyllithium gearbeitet wurde, muss die Möglichkeit in Betracht gezogen werden.

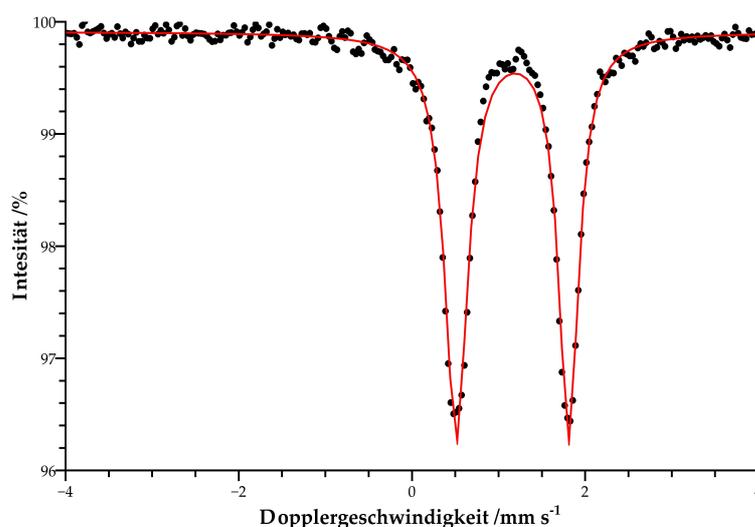


Abbildung 3.35: Mössbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und Eisen(II)-Tetrafluoroborat.

Isomerieverschiebung: $1,15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $1,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Dies ist vor allem deshalb von Interesse, da die Verspinnbarkeit von der Löslichkeit des Polymers abhängt und diese wiederum dadurch beeinflusst wird. Dies trifft ebenfalls auf den Grad der Funktionalisierung zu, der sich laut den Ergebnissen durch die Reaktionsbedingungen kontrollieren lässt. Wodurch im Zweifelsfall eine Konzentration an Eisenzentren gegen einen erhöhten Funktionalisierungsgrad abgewogen werden kann. Die Ergebnisse des Verspinnens zeigen gute Resultate, da in den Proben mit der Verbindungen 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd eine gut verspinnbare Lösung hergestellt worden ist. Die Messungen des Eisenanteils lassen auf einen Funktionalisierungsgrad von 10 % schließen, welcher in Anbetracht des Rausch-Signalverhältnis des Mössbauerspektrums ausreichend hoch ist. Nichtsdestotrotz zeigt sich in den Versuchen, dass die Dauer die benötigt wird um das Polymer ausreichend in Lösung zu bringen, bereits deutlich größer ist als bei unfunktionalisierten Polymeren. Auch die Wahl des Lösungsmittels hat besondere Bedeutung, da Versuche mit Dichlormethan, welches reines Polymethylmethacrylat gut lösen kann (60 mg/mL in 120 min)⁷⁹ zeigen, dass es nicht mehr als Lösungsmittel nutzbar ist. Bei dem Versuch Aceton zu verwenden zeigten sich zwar Strukturen, die einem Polymerfaden ähnlicher sehen als die ausgefällten Substrate, aber für eine definierte Anwendung nicht zu gebrauchen sind. Einzig bei längerem Lösen

in Trifluorethanol konnte nach mindestens 24 h genug Substanz gelöst werden um einen Faden zu erzeugen. Die dabei entstehenden Verunreinigungen lassen sich auf den nicht abgeschlossenen Lösungsvorgang zurückführen. In weiteren Proben zeigt sich, dass diese Verunreinigungen dazu führen können, dass die Fäden nach kurzer Zeit abreißen. Bei einigen Proben wurde kein adäquates Lösungsmittel gefunden, sodass sie nicht zu einem Faden verarbeitet werden konnten. Obwohl nachgewiesen wurde, dass es möglich ist, Koordinationsverbindungen kovalent an Polymere anzubinden und diese danach mittels der Elektrospinning Methode zu verarbeiten kann kein allgemeiner Ansatz gegeben werden, der für alle Verbindungen ein befriedigendes Ergebnis liefert. Grund hierfür ist eine starke Variation der spezifischen Eigenschaften der Verbindungen.

3.6. Synthese Vorschriften

3.6.1. Aktivierung des Polymethylmethacrylat

20 mL Toluol werden über flüssigem Natrium getrocknet und in einem Kolben vorgelegt welcher mit Inertgas gespült wird. Dazu werden 4 mL (0,375 Äq.) n-Butyllithium (n-BuLi) sowie 0,5 ml (0,25 Äq.) Ethylendiamin gegeben. Die Lösung wurde 3 Stunden unter Luftausschluss gerührt und anschließend mit 1 g Polymethylmethacrylat (10 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Luftausschluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit Methanol beendet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ausfallende Feststoff wurde zerkleinert und abwechselnd mit Wasser und Methanol gewaschen. Abschließend wurde das aktivierte Polymethylmethacrylat getrocknet.

3.6.2. Synthese der Polymethylmethacrylat –Komplexe

1 g aktiviertes Polymethylmethacrylat werden unter Rückfluss in mindestens 30 mL getrocknetem Toluol gelöst. Anschließend werden 0,375 Äq. des Liganden hinzugegeben und die Lösung 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es werden wurden 0,25 Äq. des Eisensalzes hinzugefügt und die Lösung wird weitere 30 Minuten erhitzt. Bei Nutzung eines Eisen(II)-Salzes ist zusätzlich eine Spatelspitze Ascorbinsäure nötig und es muss unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet werden. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Toluol gewaschen.

3.6.3. Synthese der Diaminkomplexe

0,1 mL Ethylendiamin werden in mindestens 30 mL getrocknetem Toluol gelöst. Anschließend werden 0,375 Äq. des Liganden hinzugegeben und die Lösung 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es werden wurden 0,25 Äq. des Eisensalzes hinzugefügt und die Lösung wird weitere 30 Minuten erhitzt. Bei Nutzung eines Eisen(II)-Salzes ist zusätzlich eine Spatelspitze Ascorbinsäure nötig und es muss unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet werden. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Toluol gewaschen.

4. Synthese keramischer Fasern

4.1. Theoretischer Hintergrund und Stand der Technik

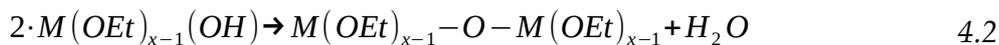
4.1.1. Präparation von Keramiken

Keramiken werden schon seit tausenden Jahren von der Menschheit benutzt. Sie wurden seit jeher wegen ihrer besonderen Härte und Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse geschätzt und sind in vielen Kulturen der Geschichte zu finden. Dabei werden sie sehr individuell eingesetzt und können entweder als Werkstück (Isolatoren, Schleifsteine, säure beständige Laborutensilien etc.), Gebrauchsgegenstände (Krüge und Töpfe) oder als Kunstwerke (chinesisches Porzellan) gefunden werden. In den letzten 200 Jahren sind dabei immer weniger natürliche Keramiken im Fokus der Verarbeitung sondern industriell hergestellte Verbindungen, deren Eigenschaften speziell auf ihre Anwendung angepasst werden.⁸⁰

Die Herstellung von keramischen Körpern wird heutzutage in zwei Kategorien eingeteilt. Zum einem existiert die klassische Methode, bei der ein metallisches und/oder keramisches Pulver mit einem organischen Additiv vermischt wird. Dieser sogenannte Binder hat die Aufgabe während der anschließenden Verarbeitung das Pulver verformbar zu machen. Anschließend wird die Pulver/Bindermasse durch verschiedene Techniken (Spritzguss, Schlickerguss, Extrusion...) in Form gebracht. Dadurch entsteht ein Grünkörper, der anschließend entbindert wird. Dabei wird das Bindemittel in Gasförmige Moleküle umgesetzt oder über Flüssigkeitsextraktion aus dem Werkstück entfernt. Durch diese Entbindung entsteht der sogenannte Braunling, der durch geringe Mengen Bindemittel zusammengehalten wird. Diese werden im anschließenden Sinterprozess entfernt bei der gleichzeitig das Werkstück zusammenschrumpft, sich ein massiven Formkörper bildet und bei Einsatz unterschiedlicher Verbindungen es zu einer Festkörperreaktion kommt. Dadurch wird die eigentliche Keramik gebildet.⁸⁰⁻⁸²

Eine zweite Methode ist der Einsatz von organisch-metallischen Precursoren, die über einen Sol-Gel-Prozess verarbeitet werden. Dafür werden Alkoholate

oder generell Moleküle mit hydrolysierbaren Gruppen ausgewählt, die zusätzlich ein Metallatom beinhalten. Die bekanntesten Beispiele dieser Gruppe sind die Siliziumether, die Stöber 1968 einsetzte, um aus einer Lösung nanopartikuläres Siliziumdioxid herzustellen. Der Vorteil gegenüber der rein mechanischen Herstellung von Keramiken liegt darin, dass die Mischbarkeit und Reaktionsdauer von Festkörpern durch die langsamen Diffusionsvorgänge sehr groß ist und mehrere Tage dauert, während die molekulare Mischbarkeit von einzelnen Precusormolekülen sehr einfach ist. Der wichtige Schritt des Sol-Gel-Prozesses ist die Bildung des Gels welches durch eine Hydrolyse der Alkolate initiiert wird. Dabei bilden sich Hydroxylgruppen, die anschließend kondensieren können (Gleichung 4.1 und 4.2).⁸³ Dadurch bildet sich ein Netzwerk aus kleinen Partikeln, das sogenannte Gel.



Das Gel kann anschließend auf verschiedene Arten verarbeitet werden. Durch trocknen entsteht ein sogenanntes Xerogel, bei dem die Struktur weitestgehend erhalten bleibt und das Lösungsmittel aus dem Netzwerk entfernt wird. Je nach Trocknung kann dabei sogar eine Schrumpfung gänzlich verhindert werden, sodass Körper mit besonders geringer Dichte entstehen. Eine Herstellung von Formkörpern ist nur begrenzt möglich, da es durch die großen Einlagerungen von Lösungsmitteln während des Sinterns zu einer unregelmäßigen Schrumpfung kommen kann, die zu Rissen im Werkstück führen. Jedoch ist es möglich durch eine Sprühtrocknung Pulver herzustellen, die dann mit Bindemitteln zu einem Grünling geformt werden können.⁸⁴⁻⁸⁶

Aus dem letzt genannten Grund schließen sich die beiden Präparationswege nicht aus, sondern können sich gut Ergänzen.

4.1.1. Möglichkeiten keramische Fäden herzustellen

Keramische Fäden herzustellen birgt immer eine besondere Schwierigkeit, die durch ihren eigenen Aufbau begründet ist. Keramiken können entweder, wie oben beschrieben, aus Pulvern gebildet werden, die mit einem Bindemittel meist durch verschiedene Techniken wie Gießtechniken, Pressen

oder Extrudieren in Form gebracht werden. Ihre abschließende Festigkeit erhalten sie durch einen Sinterprozess, indem diese Partikel zusammen haften. Diese besondere Art der Formgebung muss im Elektrospinning beachtet werden. Es ist somit immer ein Polymer nötig als Binder, welches entweder separat zu der Lösung hinzugegeben wird oder Teil eines Precursors ist.

Die zweite Methode verläuft über die Bildung eines Gels und basiert auf der Verwendung von Metallorganikverbindungen, welche als Vorstufe für die Keramik eingesetzt werden. Sie bilden entweder selber ein Polymer oder werden mit einem zusammen gelöst, anschließend versponnen und dann durch sintern in ihren Endzustand überführt. Dabei sorgt das Polymer als Binder dafür, dass ein Faden entsteht. Innerhalb dieses Fadens sind die Precursormoleküle eingeschlossen. Anschließend werden die gesponnenen Fäden pyrolisiert. Dabei verbrennt das Polymer und der organische Anteil des Precursors im Optimalfall restlos und die Keramik entsteht.

4.1.2. Keramische Hohlfasern mittels der Koaxialspinningmethode

Die Möglichkeiten zur Erzeugung von keramischen Hohlfasern beschränkte sich in der Literatur zunächst auf eine Methode. Dabei wurde der Koaxialspinning Aufbau, welcher in Kapitel 2.1.3.1 beschrieben wurde, verwendet. Durch die äußere Kanüle wurde ein Polymer geleitet, welches wahlweise Additive enthalten konnte, die die spätere Hohlfaser beeinflussen sollten. Dabei reicht das Spektrum von reinen Polymerlösungen über Polymer-Precursormischungen oder Zusätzen wie magnetischen Partikeln.⁸⁷ Durch die innere Kanüle wurde ein hochmolekulares Mineralöl gepresst. Das hohe Gewicht des Mineralöls gewährleistet, dass seine Viskosität ausreichend hoch ist und verhindert wird, dass sich die Polymermischung und das Mineralöl innerhalb des Spinningvorgangs mischen.⁸⁸ In einem abschließenden Schritt wurde das Mineralöl entfernt, indem es entweder ausgewaschen oder verbrannt werden konnte. Sollte das Polymer mit Precursoren wie Tetraethylorthosilikat vermischt sein, kann dieses durch eine thermische Reaktion zu amorphen Silikat werden und gleichzeitig das Polymer verbrannt werden. Dadurch entsteht eine keramische Hohlfaser.

4.1.3. Hohlfasersynthese bei Nutzung einer einzelnen Kanüle

Das Elektrospinning bietet eine große Anzahl an Parametern, die in der Lage sind den resultierenden Fäden zu beeinflussen. Ein besonderes Interesse bestand seit jeher an der gezielten Beeinflussung des strukturellen Aufbaus der Fäden. Es wurden bereits verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt den präparativen Aufbau des Elektrospinning so zu verändern, dass Hohlfaser- und noch deutlich komplexere Strukturen entstehen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Variation der Prozessdurchführung, die besonders seit dem Jahr 2006 in den Fokus der Forschung gerückt ist. Dabei wurde speziell versucht Hohlfaserfäden, also Nanoröhren, durch die Veränderung von Lösungsbestandteilen und nachträglicher Behandlung der Fäden mit zu beeinflussen. Dabei liegt der Fokus darauf, den Aufbau selbst möglichst einfach zu halten und nur mit einer Kanüle zu arbeiten. Die Bildung der Nanoröhren basiert auf den inneren Prozessen, die während und vor dem Verspinnen stattfinden.⁸⁸⁻⁹⁰

4.1.3.1. Phasenseparation

Eine Gruppe um Liu zeigte im Jahr 2007 eine Möglichkeit Polymernanoröhren aus einer Kanüle zu erzeugen. Dabei verfolgten sie einen Ansatz, bei dem eine Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit Ethanol versetzt wurde. Die so entstandene Lösung zeigte keinerlei Phasentrennung, sondern blieb homogen. In Folge ergab ein Verspinnen simple Nanofäden. Die Phasentrennung wurde erreicht, indem zu der Lösung zusätzlich Tetraethylorthosilikat gegeben wurde. Auf Grund der Unmischbarkeit von Polyvinylpyrrolidon und Tetraorthosilikat kommt es während des Verspinnens zur Phasentrennung. Es gelang weiterhin zu zeigen, dass eine Kontrolle der Fadenstärke durch eine gezielte Veränderung der Ethanolkonzentration möglich ist. Zum einen hat diese einen direkten Einfluss auf die Viskosität der Lösung, wodurch die Flussrate durch die Elektrospinningapparatur und der Durchmesser der Fäden erhöht wurde, zum anderen verlängert eine höhere Ethanolkonzentration die Zeit, die bis zum vollständigen Verdampfen benötigt wird. Dadurch wird die Faser während des Spinnens stärker in die Länge gezogen und der Durchmesser der erhaltenen Fasern sinkt.

Hauptgrund für die Trennung der Phasen und die Bildung der Nanoröhre ist der Konzentrationsanstieg des Tetraethylorthosilikat im Ethanol. Durch das Verdampfen verringert sich die Menge des Ethanol im äußeren Bereich der Faser. Das Tetraethylorthosilikat reichert sich zusammen mit dem verbliebenen Ethanol im Inneren der Faser an. Dadurch ergibt sich eine Diffusion des Polyvinylpyrrolidon in den äußeren Bereichen der Faser, um den größtmöglichen Abstand zum Tetraethylorthosilikat einzunehmen. Ab einer kritischen Konzentration an Tetraethylorthosilikat im Inneren der Faser entsteht letztendlich eine Nanoröhre (siehe Abbildung 4.1).³

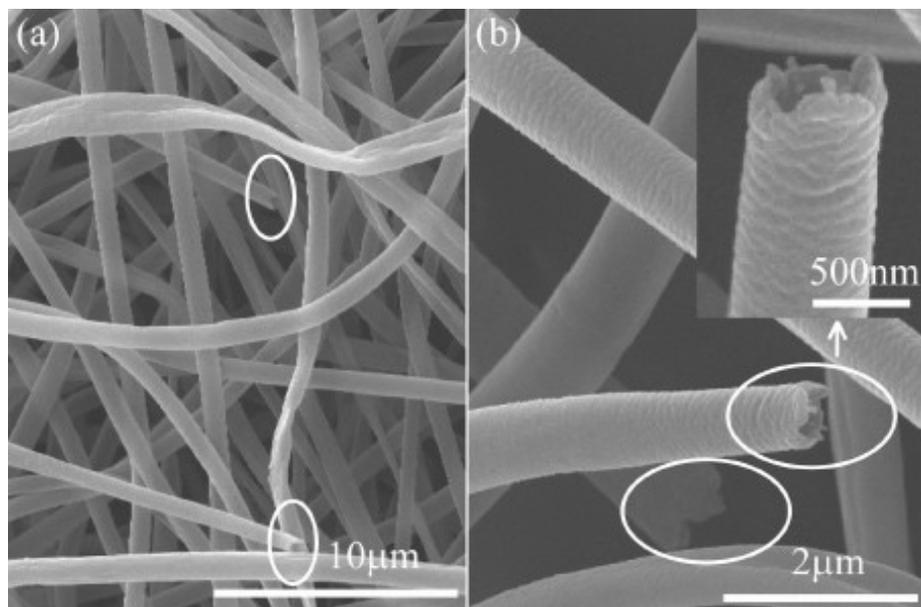


Abbildung 4.1: Elektronenmikroskopiebild von elektrogesponnenen Nanoröhren: (a) geringe Vergrößerung, (b) große Vergrößerung. Das eingefügte Bild zeigt eine Vergrößerung der mit dem Pfeil markierten Röhre.³

4.1.3.2. Emulsionsseparation

Die Herstellung von Nanoröhren mittels Emulsionsseparation basiert auf einem ähnlichen Prinzip, wie die der Phasenseparation. Die Gruppe um Zhang et al. zeigte dabei als erste die Möglichkeit, aus einer Mischung von Polyvinylpyrrolidon und Polyacrylonitril in N,N-Dimethylformamid und unter der Zugabe von Zinkacetat, Zinkoxidnanoröhren zu erzeugen⁹¹. Dabei nutzte die Gruppe den Effekt, dass durch die beiden nicht kombinierbaren Polymere eine metastabile Lösung entsteht. Nach einiger Zeit bildet sich daraus eine disperse Lösung, in der die höher viskose Lösung des

Polyacrylonitril den dispergierten Part einnimmt. Durch den Elektrospinningprozess wird die Lösung mit Polyvinylpyrrolidon im elektrischen Feld beschleunigt und reißt dabei die Lösung mit dem Polyacrylonitril mit. Dies passiert auf Grund der Wechselwirkung, die zwischen den beiden auf N,N-Dimethylformamid basierenden Lösungen besteht. Dabei verkleinert sich der Querschnitt der Lösung, sodass ein einzelner Tropfen des Polyacrylonitril im inneren Teil der Lösung in die Länge gezogen wird und die zentrale Faser bildet (siehe Abbildung 4.2).

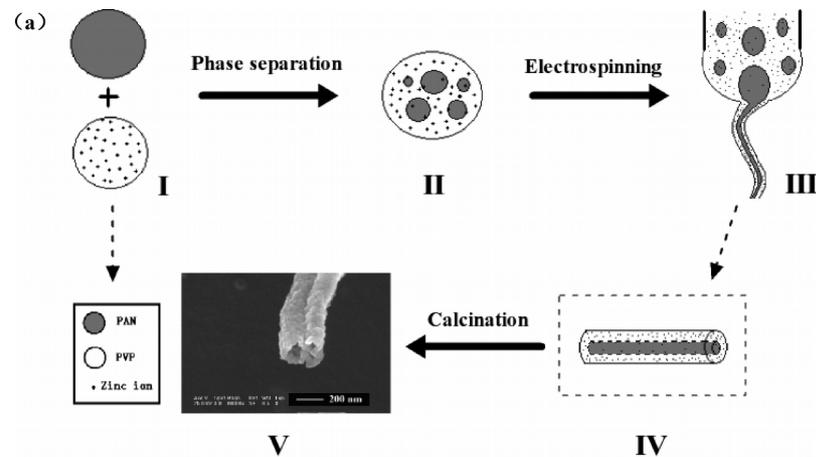


Abbildung 4.2: Bildungsmechanismus der Zinkoxid Hohlfasern.⁵

Das Resultat ist ein Polymerfaden, welcher außen aus Polyvinylpyrrolidon und im Inneren aus Polyacrylonitril besteht. Gibt man zu den Polymerlösungen Zinkacetat hinzu, löst sich dieses bevorzugt zusammen mit dem Polyacrylonitril. Dadurch befindet es sich in der Faser im äußeren Bereich. Kalziniert man solch eine Faser, werden die beiden Polymere verbrannt und der Zinkprecursor reagiert mit dem Luftsauerstoff zu Zinkoxid. Die geringe Konzentration von Zink im Inneren der Faser bewirkt die Bildung einer Zinkoxid-Nanoröhre (vgl. Abbildung 4.3).

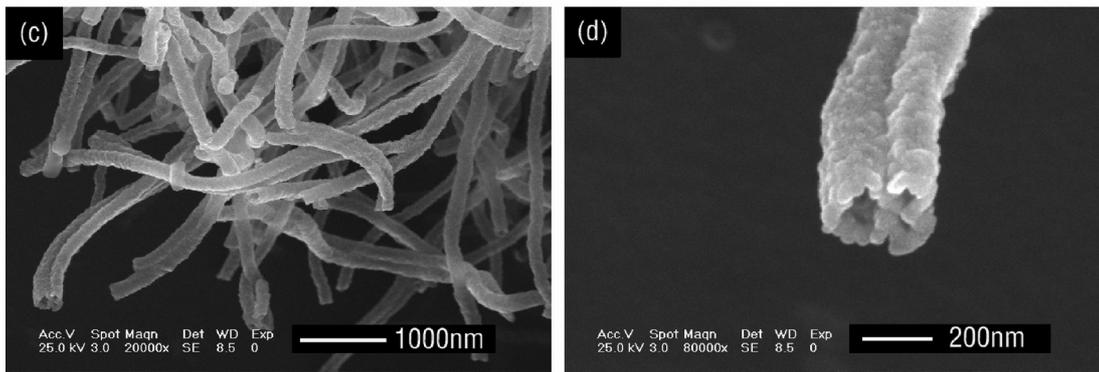


Abbildung 4.3: Elektronenmikroskopiebilder von Zinkoxid Hohlfasern in geringer Auflösung (c) und großer Auflösung (d)5.

4.1.3.3. Kalzinierung

Eine weitere Methode zur Herstellung von Nanoröhren basiert auf der Nutzung von nicht konstanter Temperatureinwirkung. Dafür nutzte die Gruppe um Guan^{92,93} eine Lösung aus Polyvinylpyrrolidon und 40 wt% Eisenacetat um einen Precursorfaden zu spinnen und diesen nachträglich durch unterschiedliche Heizraten in Größe und Struktur zu beeinflussen. Um diese Methode zu verstehen geht man zunächst von einer konstant geringen Heizrate aus. Dabei beginnt das Lösungsmittel zu verdampfen und die Konzentration des Eisenacetats steigt entsprechend an. Gleichzeitig kommt es zu einer Verringerung des Fadenvolumens bedingt durch den geringen Anteil an Lösungsmittel im Gel. Der Faden ist in der fertigen Form folglich kleiner als zu Beginn des Kalzinierens. Bei deutlich höheren Heizraten kommt es im äußeren Bereich der Faser zur Ausbildung der Keramik, während im Inneren der Faser noch das Gel vorhanden ist. Durch den fortlaufenden Verdampfungsprozess kommt es weiterhin zum Schrumpfen des Gels im Inneren der Faser. Nun müssen zwei Fälle unterschieden werden: Ist die Wechselwirkung zwischen dem Gel und der Keramik größer als die Kohäsionskraft im Gel bildet sich eine Hohlfaser. Im Falle, dass die Kohäsionskraft größer ist und eine ausreichend hohe Heizrate benutzt wird, wird ähnlich wie in Kapitel 2.1.3.1 beschrieben eine „Faden in Fadenstruktur“ erhalten. Diese ist in Abbildung 4.4 gezeigt.^{92,93}

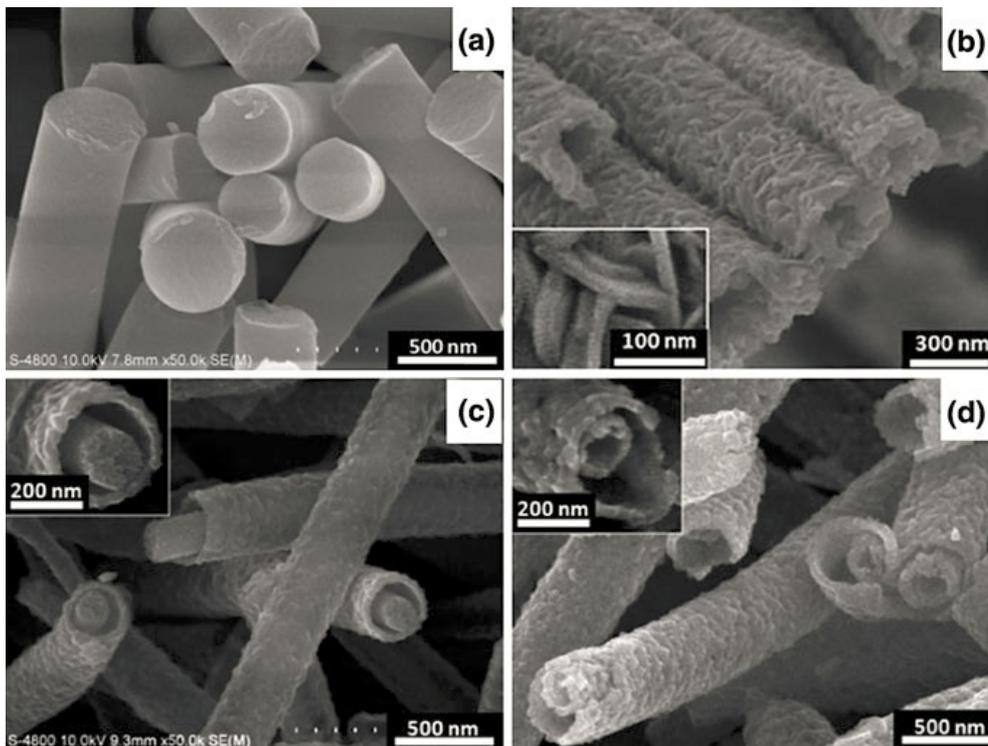


Abbildung 4.4: Elektronenmikroskopiebilder der finalen Fe_2O_3 Fasern. Kristallisierte Fasern und komplexe Strukturen einschließlich Hohlfasern (b), Faser in Faser (c) und Röhre in Röhre (d). Heizrate von (a),(b),(c) und (d) beträgt 1, 50, 100 und $250^\circ\text{C}/\text{min}$.⁹⁹

4.2. Problemstellungen

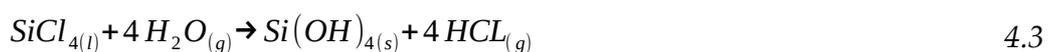
In den vorangegangenen Kapiteln 2.1.3.1 und 4.1 wurde gezeigt welche Methoden zur Erzeugung von Nanoröhren bekannt sind. Dabei ist der Trend zur Vereinfachung des Versuchsaufbaus eine treibende Kraft in der Weiterentwicklung der Methodik. So ergibt sich zwar eine vielfältige Anzahl an Möglichkeiten in der Anwendung von Nanoröhren^{5,94-97}, jedoch bedarf es für eine großindustrielle Verwendung immer Methoden deren Aufbau sich auf ein upscalebares Prinzip⁹⁸ beruft und deren Chemikalienbedarf möglichst aus günstigen und ausreichend vorhandenen Stoffen besteht. In den folgenden Kapiteln wird eine neue Methode zur Erzeugung von Hohlfasern erläutert, deren Präparation auf einfachen Chemikalien beruht. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Methoden, soll die Lösung, die zum Verspinnen benutzt wird, weder Vorbereitungszeit noch eine begrenzte Haltbarkeit unter inerten Bedingungen besitzen. Dabei soll vornehmlich die Machbarkeit der

Synthese gezeigt sowie die resultierenden Fäden gezeigt werden. Diese Arbeit fügt sich in die Forschungen der Arbeitsgruppe von Professor Renz und Professor Sindelar ein, in denen unter anderem magnetische Partikel in Polymerfäden eingelagert wurden. Diese könnten durch externe Magnetfelder stimuliert werden. Mit der hier vorgestellten Methode soll es möglich sein nicht nur magnetische Partikel in die Fäden einzuarbeiten, sondern beispielsweise Supraleiter der Lösung beizumischen und diese durch die äußere Siliziumdioxidschicht zu stabilisieren. Dadurch könnte ein Bruch des Supraleiters verhindert werden und deutlich stärkere Stimulation in den Fasern erzeugt werden.

4.3. Entwicklung der Methode

4.3.1. Grundlegendes Prinzip

Die hier vorgestellte Synthese der keramischen Hohlfasern besteht aus einem zweischrittigem Prozess. Im ersten Schritt soll eine Faser bestehend aus einer inneren und einer äußeren Phase hergestellt werden. Es soll dafür ein homogenes Gemisch von Lösungsmittel, Polymer und Precursor aus einer Kanüle versponnen werden. Nachdem diese Mischung in das elektrische Feld eingebracht worden ist, soll es zur Trennung der beiden Phasen kommen. Diese wird durch eine Reaktion induziert, die der Precursor mit der Luftfeuchtigkeit eingeht (Gleichung 4.3).



Dabei ist vorgesehen, dass bereits die feste Vorstufe der Fadenwand gebildet wird, um der Faser Stabilität zu geben. Eine schematische Darstellung der ersten Synthesestufe ist in Abbildung 7.9 gezeigt. Anschließend wird die innere Phase entweder durch Lösungsmittel herausgelöst oder durch Kalzinieren entfernt, sodass eine Hohlfaser zurückbleibt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ansätze unterscheiden sich durch die Variation der Verhältnisse von Polymerlösung und Precursorlösung, sowie der Menge an Polymer in der Polymerlösung, bzw. der Menge des Siliziumprecursor und der Verarbeitung der Probe.

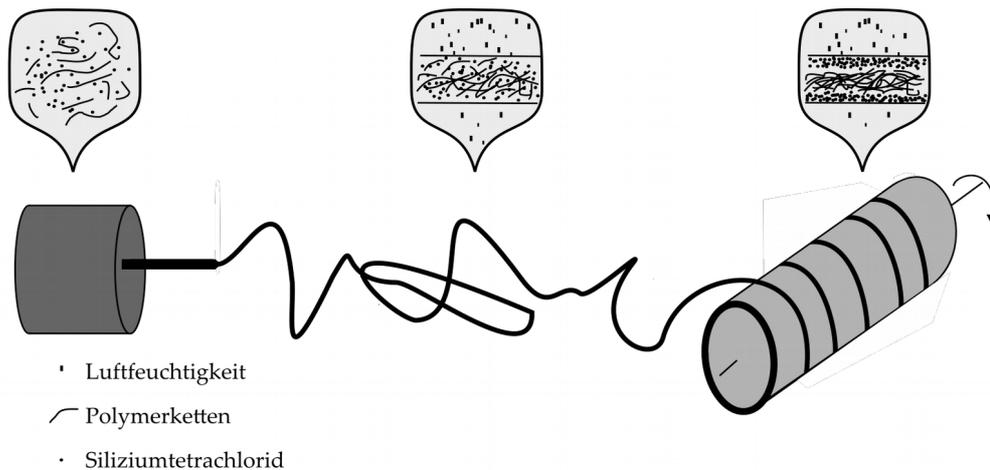


Abbildung 4.5: Prinzip der Nanoröhrensynthese. Zu Beginn befinden sich die Polymerketten und das Siliziumtetrachlorid gemischt in einer Lösung. Beim Verspinnen kommt es zur Reaktion des Siliziumtetrachlorids mit der Luftfeuchtigkeit. Dadurch reichert es sich außen an. Schlussendlich befindet sich das Polymer im Zentrum und das entstandene Siliziumdioxid außen.

In Abbildung 4.6 ist eine Vorstufe der Hohlfasern gezeigt, die zum ersten Mal zu einer erfolgreichen Synthese von Hohlfasern geführt hat.

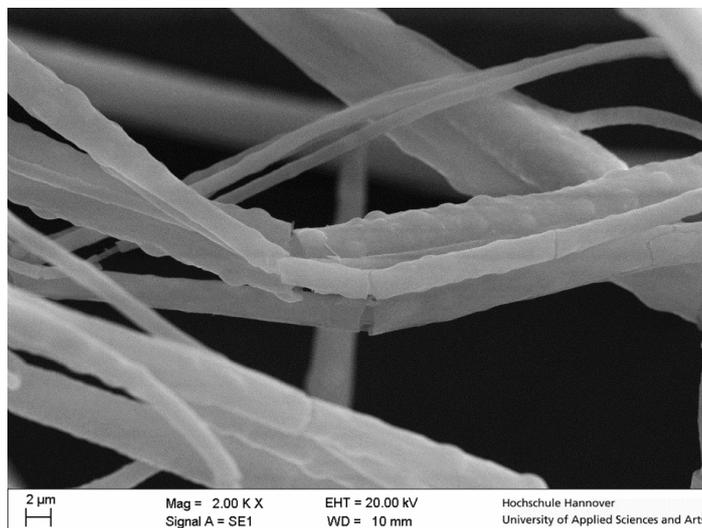


Abbildung 4.6: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 3mL einer 0,2 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor verspinnen. In der Mitte ist zu sehen, dass die Fäden aus zwei Schichten bestehen. Die Äußere ist spröde während die Innere eher elastisch ist.

Dafür wurden 5 g Polycaprolacton in 25 mL Dichlormethan gelöst und 3 mL dieser Lösung mit 3 mL Tetrachlorsilan gemischt. Die resultierende Lösung wurde sofort in einem statischen Elektrosinningaufbau versponnen. Dabei wurde der Kollektor nicht bewegt, sodass es zu keiner Orientierung der Fäden kommen konnte. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Fäden aus einer spröden äußeren Hülle bestehen. Diese bricht, wenn die Fäden nicht auf einem Kollektor oder einem anderen Support aufliegen und es so zu einer Biegung im Faden kommt. Der Grund, weshalb der Faden nicht vollständig bricht, ist ein eher elastischer Kern im Inneren des Fadens. In Abbildung 4.7 ist eine Nahaufnahme solch einer Bruchstelle gezeigt. Bei genauer Betrachtung der Bruchstelle zeigt sich, dass die äußere Schicht bei der gewählten Auflösung nur geringe Unebenheiten zeigt.

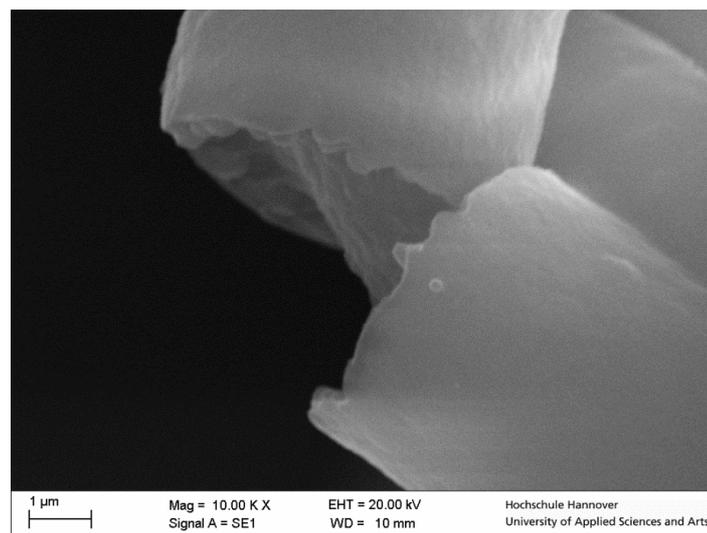


Abbildung 4.7: Nahaufnahme eines Fadens aus Abbildung 4.6. Die Aufnahme verdeutlicht, dass die äußere Schicht spröde ist, während die innere Schicht elastischer zu sein scheint. Am Rand der äußeren Schicht ist außerdem zu erkennen, dass die innere Seite der Schicht nicht glatt, sondern uneben ist.

Dies wird vor allem deutlich, wenn der Übergang zwischen elastischem Kern und spröder äußerer Schicht betrachtet wird. In Abbildung 4.7 kann man zusätzlich eine Art Tropfenbildung an dieser Grenzschicht erahnen. Diese Oberflächenbeschaffenheit ist aber nur an wenigen Stellen der Fasern zu erkennen und deutet gleichzeitig auch immer auf einen direkten Kontakt von Polymermatrix und keramischer Oberfläche hin. In Abbildung 4.8 ist ein anderes typisches Phänomen gezeigt, bei dem sich die keramische Hülle vom polymerhaltigen Kern gelöst hat. Im Zentrum lässt sich deutlich der

Unterschied der beiden Phasen erkennen. Zusätzlich interessant ist die Bruchstelle der keramischen Faser, die entlang des Fadens ausgerichtet ist. Die gezeigten Fäden wurden im Folgenden bei 1200 °C über mehrere Stunden im Ofen kalziniert. Dadurch wurde die organische Phase in Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt (Gleichung 4.4), während die nicht bereits abreagierten Siliziumverbindungen vollständig zu Siliziumdioxid reagierten (Gleichung 4.5). In Abbildung 4.9 ist das Resultat der Kalzinierung gezeigt. Der organische Kern wurde vollständig aus dem Faden heraus gebrannt, sodass nur noch ein Siliziumdioxidfaden übrig ist. Die oben bereits beschriebene Innenseite der keramischen Hülle zeigt deutliche Unebenheiten.

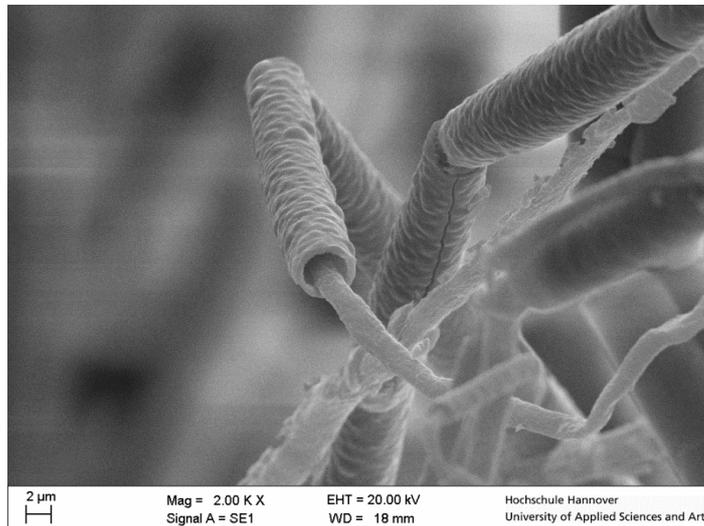
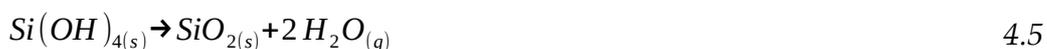
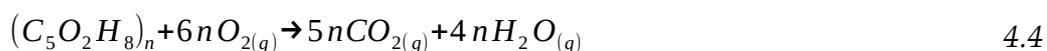


Abbildung 4.8: Aufnahme eines Fadens aus der Probe, die in Abbildung 4.6 gezeigt ist, aus einer anderen Blickrichtung. Dabei zeigt sich deutlich, dass die innere und die äußere Schicht aus getrennten Phasen bestehen. Die Sprödhheit der äußeren Schicht zeigt sich zusätzlich an den longitudinalen Rissen.

Diese lassen Rückschlüsse über den Ablauf während des Spinvorgangs zu. Als Besonderheit sind an der ehemaligen Grenzfläche zwischen organischer Phase und anorganischer Phase ein Bereich zu erkennen, welcher eine sichtbare Grenze zur eindeutig erkennbaren Siliziumdioxidphase besitzt.



4.3.2. Umspülen der Kanüle mit inerten Gasen

Ein Problem in der Nutzung von Reagenzien wie Siliziumtetrachlorid oder Titan-tetrachlorid in der Elektrospinningmethode ist die hohe Reaktivität, die bereits an der Kanüle zu Reaktionen führt. Dabei bildet sich Siliziumdioxid wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben. Dies kann zu einer Verstopfung der Kanüle führen und den Prozess unterbrechen. Um dem Problem der hohen Reaktivität des Siliziumtetrachlorids zu begegnen, wurde auf das Prinzip des Koaxialspinnings zurückgegriffen.

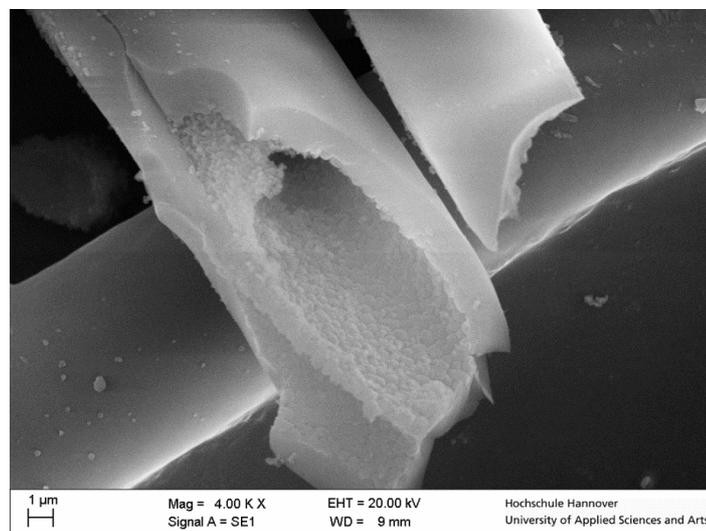


Abbildung 4.9: Hohlfaser, die durch das Kalzinieren der Probe aus Abbildung 4.6 erreicht wurden. Dafür wurde die Probe auf 1200°C mit einer Heizrate von 5K/min erhitzt.

Bei diesem Prinzip werden zwei Kanülen ineinander geschoben und jeweils durch die innere und durch die äußere Kanüle eine Lösung geleitet. Dadurch konnten unter anderem Core-Shell-Strukturen erreicht werden. Dieser bekannte Ansatz wurde in der oben beschriebenen Methode bewusst nicht gewählt, um deutlich bessere Upscaling-Möglichkeiten zu schaffen und eine Einfachheit in der Methodik zu gewährleisten. Hinsichtlich der Reaktivität und dem Umgang mit Inertgasen bietet die Methode sich allerdings an um zu vermeiden, dass die gesamte Apparatur oder einzelne Teile luftdicht verschlossen werden müssen. Ein Mangel an Luftfeuchtigkeit durch das Isolieren der Apparatur hätte zur Folge, dass die Reaktion des Siliziumtetrachlorids nicht vollständig ablaufen könnte und es auf Grund seines geringen Dampfdruckes sogar verdampfen könnte ohne zu reagieren.

Um dies zu verhindern wurden mittels eines angebrachten Gasanschlusses Inertgas durch die äußere Kanüle der Koaxialverbindung-Apparatur geleitet, während durch die innere Kanüle die Polymerlösung geleitet wurde (vgl. Abbildung 4.10). Der Gasfluss wurde so reguliert, dass die Kanüle stets leicht spürbar umspült wurde. Der Kollektor wurde in unveränderter Entfernung angebracht und die Lösung bei gleicher Spannung, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, versponnen. Dadurch ergaben sich Fäden, die in ihrer Art und Dicke denen entsprechen, die ohne zusätzliches Inertgas erstellt wurden (siehe Abbildung 4.11). Für die Prozessführung ist zwar ein

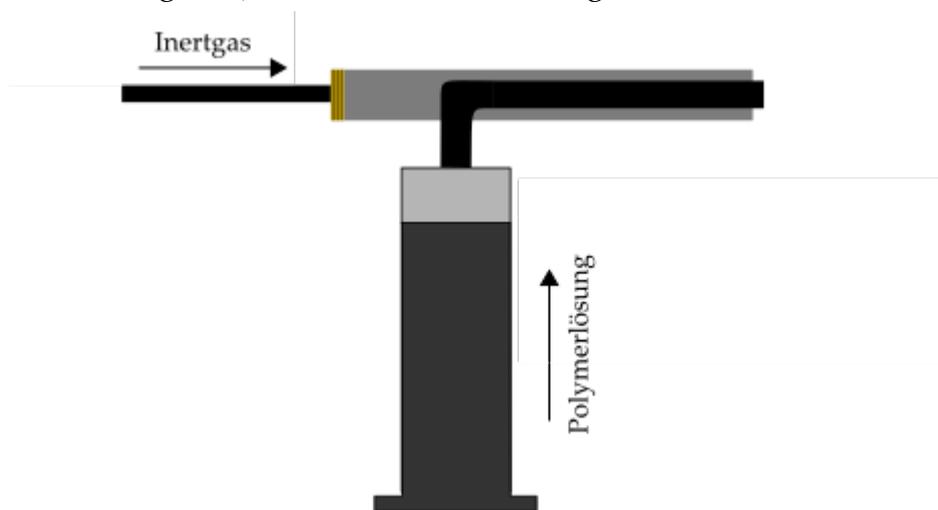


Abbildung 4.10: Schematischer Aufbau der Apparatur zum Einsatz von Inertgas. Dieses wird außen an der Kanüle entlang geleitet, ähnlich des Koaxialspinnungsaufbaus in Abbildung 2.2.

Vorteil zu erkennen, jedoch ist dieser nur sehr gering. Zwar verstopft die Kanüle nicht mehr durch die Reaktion des Siliziumtetrachlorids, jedoch verdampft durch den trockenen Gasstrom ein höherer Anteil des Lösungsmittels.

Dadurch verstopft die Kanüle beinahe genauso häufig wie vorher. Deshalb ist es eine deutlich bessere Lösung die Durchflussrate des Polymers und die Spannung des Elektrischen Feldes zu erhöhen. In diesem Fall verstopft die Kanüle deutlich seltener bei gleichzeitig steigendem Durchsatz.

4.3.3. Variation der Konzentrationen

Eine interessante Fragestellung bezüglich der Synthese von Hohlfasern und letztendlich entscheidend für eine definierte Hohlfaser, ist das Variieren der

unterschiedlichen Konzentrationen in der Ausgangslösung. Die oben beschriebene Standardmethode wurde mit einer Zusammensetzung von 3 mL Dichlormethan, 3 mL einer Polymerlösung (0,25 g/mL) und 3 mL Tetrachlorsilan hergestellt. Dadurch, dass diese Fasern mit 10 μm im Vergleich zu den theoretisch möglichen Durchmessern von wenigen hundert Pikometern bis zu 10 nm relativ groß sind,²⁴ ergibt sich zunächst die Fragestellung, was passieren würde, sollte man die Konzentration an Lösungsmittel erhöhen und damit sowohl die Konzentration an Tetrachlorsilan und Dichlormethan reduzieren. Es zeigt sich, dass hinsichtlich der grundlegenden Struktur der Fäden keine besonderen Änderungen auftreten.

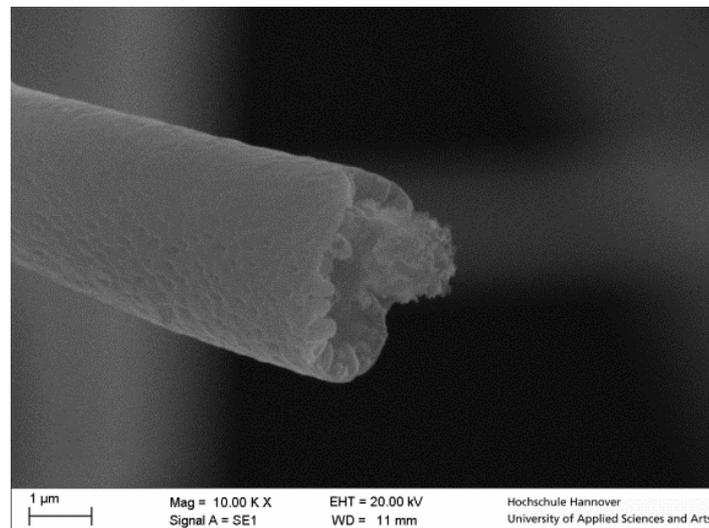


Abbildung 4.11: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 3mL einer 0,25g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 4mL Tetrachlorsilan und 3mL Dichlormethan mit einem statischen Kollektor versponnen. Die Kanüle wurde zusätzlich mit Inertgas umspült. Es bilden sich ähnliche Fasern wie in der Standardprozedur.

Es sind trotzdem spröde Hüllen und elastische Kerne erkennbar. Der Durchmesser der Fäden sinkt dabei signifikant auf unter 5 μm . Nach der Behandlung im Ofen sind diverse Fäden zu erkennen, die zwar nicht eindeutig als hohl beschrieben werden können, allerdings auf Grund der Schattierung Tendenzen in diese Richtung zeigen. Besonders zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, dass zum ersten Mal auf der Oberfläche ein porenartiges System zu erkennen ist. Auf dieses Phänomen wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch eingegangen werden. Die geringste Konzentration,

mit der noch keramische Fasern hergestellt werden konnten beträgt 3 Teile Polymerlösung, 4 Teile zusätzliches Lösungsmittel und 3 Teile Tetrachlorsilan. Sie ist als Probe 343 im Anhang gezeigt und besitzt eine Polymerkonzentration von 72 mg/mL. Es ist anzunehmen, dass bei weiterer Verdünnung die Viskosität bzw. die Konzentration an Polymer in der Lösung zu gering wird.

Eine weitere interessante Überlegung ist die Veränderung der Konzentration an Tetrachlorsilan. Diese Komponente sollte den größten Einfluss auf die Dicke der Hohlfaserwände haben. In Abbildung 4.12 ist eine Faser gezeigt, deren Wandstärke um ein vielfaches stärker ist als die bisher gezeigten.

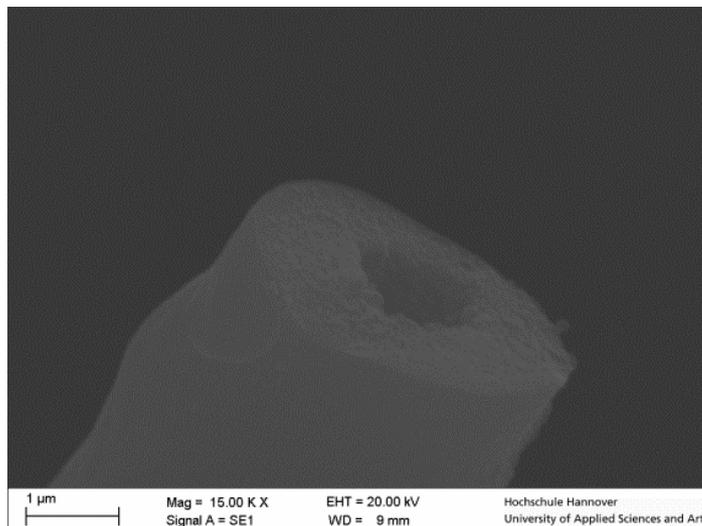


Abbildung 4.12: Hohlfaser, die durch das Kalzinieren der Probe aus Abbildung 4.11 erhalten wurden. Dafür wurde die Probe auf 1200 °C mit einer Heizrate von 1K/min erhitzt. Aufgrund der höheren Tetrachlorsilankonzentration sind die Außenwände verdickt.

Die Erhöhung der Konzentration an Tetrachlorsilan bedeutet, dass sich zwangsläufig mehr Siliziumdioxid an der Oberfläche der Faser bildet. Dieser Vorgang verläuft zum einen nicht linear zur Konzentrationssteigerung und ist zum anderen mit Komplikationen behaftet. Durch drastische Erhöhungen der Tetrachlorsilan Konzentration steigt die Wahrscheinlichkeit, dass dieses bereits bei Austritt aus der Kanüle mit der Luftfeuchtigkeit so heftig reagiert, dass es zu einer zunehmenden Verstopfung der Apparatur führt. Können trotzdem Fasern in einem kontinuierlichen Prozess gewonnen werden, besteht die weitere Möglichkeit, dass es zunehmend Verunreinigungen auf

den Fasern gibt oder es zu einem Zusammenwachsen kommen kann (vgl. Abbildung 4.13). Zusätzlich steigert sich die korrodierende Wirkung der Lösung, sowie die Menge an Chlorwasserstoff in der Luft. Dies sorgt für einen zusätzlichen Materialverschleiß. Die Verringerung der Tetrachlorsilankonzentration sollte im Vergleich zur Erhöhung eine dünnere Wandstärke bewirken. Tatsächlich zeigt sich, dass bei deutlicher Verringerung der Konzentration von Tetrachlorsilan im Vergleich zum Polymer keine Hohlfasern mehr entstehen. Dies ist nicht verwunderlich, da beim und nach dem Kalzinieren diese Faserwände die Stabilität der Faser bewirken. So ist zu erkennen, dass eine Reduzierung der Konzentration dazu führt, dass die

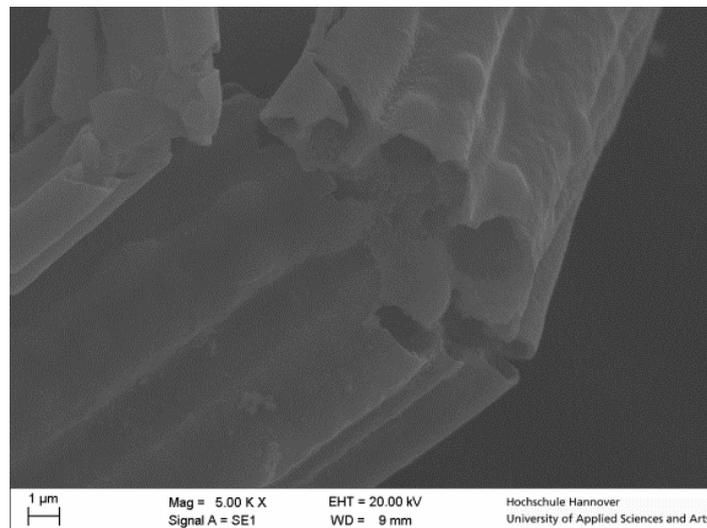


Abbildung 4.13: Hohlfasern, die durch eine erhöhte Konzentration nicht aus einzelnen Röhren bestehen, sondern aneinander haften. Für die Vorstufe wurden 3mL einer 0,25g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 4mL Tetrachlorsilan und 3mL Dichlormethan mit einem statischen Kollektor versponnen.

Fäden dünner werden und gleichzeitig nach innen zusammenfallen (vgl. Abbildung 4.14).

Die Ergebnisse zeigen, dass es einen Bereich gibt, in dem sich die Konzentrationsverhältnisse befinden dürfen. Dabei ist die Konzentration des Polymers so zu wählen, dass ein Faden gesponnen werden kann. Die minimal eingesetzte Konzentration sollten sich nicht von einer Lösung ohne weitere Zusätze (Partikel oder Precursor) unterscheiden, da in der Verarbeitung kein Unterschied zu reinen Polymerlösungen erkannt wurde. Bedingt durch die Reaktion des Tetrachlorsilans sind die Fadenstärken

natürlich in keinsten Weise zu vergleichen. So erhält man bei gleicher Konzentration einen reinen Polymerfaden mit einem Durchmesser von mehreren hundert Nanometern und eine Kompositfaser mit einem Durchmesser mehrerer Mikrometer.

Die Variation der Konzentration hat einen deutlich interessanteren Einfluss auf die Fäden. Die Stärke der Fadenwände kann durch die Tetrachlorsilankonzentration, wie oben exemplarisch gezeigt maßgeblich beeinflusst werden. Auch ergeben sich durch die Änderung der Konzentration unterschiedliche Oberflächen. Bei geringerer Konzentration scheinen sich glattere Oberflächen auszubilden während höhere Konzentrationen zu rauen Oberflächen führen.

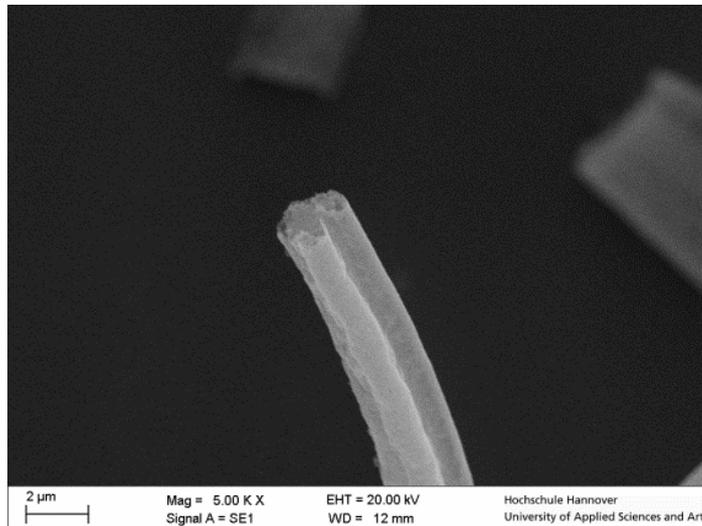


Abbildung 4.14: Hohlfasern, die durch die geringe Konzentration an Siliziumprecursor eine unzureichende Stabilität der Außenwände besitzen. Für die Vorstufe wurden 3mL einer 0,25g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 1 mL Tetrachlorsilan und 2 mL Dichlormethan mit statischen Kollektor versponnen.

4.3.4. Rotierender Kollektor

Wie bereits erklärt, ermöglicht die Rotation des Kollektors eine Orientierung der Fäden senkrecht zur Rotationsachse. Die oben beschriebene Methode der Hohlfaserherstellung wurde nach der grundlegenden Entwicklung modifiziert, sodass ein rotierender Kollektor eingesetzt wurde. Durch die ständige Rotation verringern sich Probleme, wie beispielsweise das Verstopfen der Kanülen, dadurch, dass die Chlorwasserstoffdämpfe, welche

bei der Reaktion von Siliziumtetrachlorid und der Luftfeuchtigkeit entstehen, besser verteilt werden und sich nicht zwangsläufig als entgegenströmende Phase über der Kollektorplatte befinden. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass ein breiteres Spektrum an Mischungsverhältnissen, als in Kapitel 4.3.3 beschrieben, zur Verfügung steht. Grundsätzlich sollten trotzdem die selben zuvor beschriebenen Trends und physikalischen Grenzen gelten. Nachfolgend werden verschiedene Ergebnisse für die Polymere Polymethylmethacrylat und Polycaprolacton gezeigt. Die beiden Polymere wurden jeweils in Dichlormethan gelöst und im Gemisch mit Tetrachlorsilan versponnen. In Abbildung 4.15 ist das Ergebnis von 6 g Polymethylmethacrylat gelöst in 25 mL Dichlormethan gezeigt. Die entstandene Lösung wurde im Volumenverhältnis 1:1 mit Tetrachlorsilan gemischt und direkt mit einem Vorschub von 2.5 mL/h versponnen. Dabei wurde eine Rotationsgeschwindigkeit von ca. 10 m/s gewählt. Die Spannung betrug 20 kV mit einem Arbeitsabstand von ca. 20 cm. Der Spinningvorgang wurde bei Raumtemperatur betrieben, wobei die Luftfeuchtigkeit bei über 50 % lag.

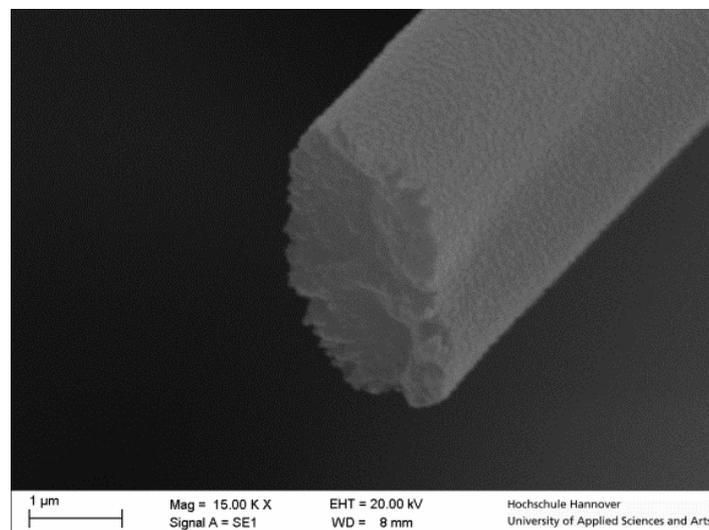


Abbildung 4.15: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 4 mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung und 4 mL Tetrachlorsilan mit 10 m/s rotierenden Kollektor versponnen. Der Fadendurchmesser ist mit 2 μm kleiner als Fäden die mit statischem Kollektor erzeugt wurden.

Die Abbildung 4.15 zeigt, dass die Fäden einen Durchmesser von ca. 2 μm besitzen. Damit haben sie einen geringeren Durchmesser im Vergleich zu

den Fäden, die mittels des nicht rotierenden Kollektors erhalten wurden. Dieser Trend lässt in allen Ergebnissen erkennen. Der rotierende Kollektor scheint damit nicht nur auf Orientierung, sondern auch auf die Fadenstärke einen signifikanten Einfluss zu haben. Dies ist vor allem deswegen interessant, weil die Konzentration des Polymers in der Lösung höher war, als die Lösungen der zuvor gezeigten Fäden. Gleichzeitig war damit auch die Viskosität der Spinninglösung größer, doch zumindest gleich groß. Allgemein würde man deswegen mit dickeren Fäden und nicht dünneren Fäden rechnen.

Die Fäden in Abbildung 4.15 unterscheiden sich äußerlich von den zuvor gezeigten Fäden. Es ist keine deutliche Grenze zwischen der inneren und der äußeren Phase erkennbar. Die Oberfläche der Fäden zeigt keine deutlichen Unebenheiten, die wie in Abbildung 4.8 auf eine keramische spröde Phase hindeuten. Betrachtet man weitere Fäden, wie in Abbildung 4.16 zu sehen, zeigt sich, dass die kein Einzelfall ist.

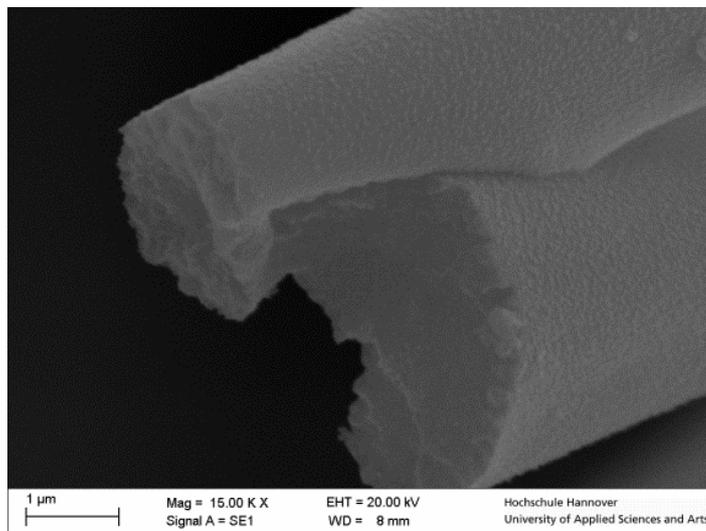


Abbildung 4.16: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 4 mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung und 4 mL Tetrachlorsilan mit 10 m/s rotierenden Kollektor versponnen. Die Trennung der zwei Phasen ist nicht so klar wie in den Abbildungen 4.6, 4.7, 4.9.

Anhand der Vorstufe ist in diesen Fällen nicht zu erkennen, ob sich eine Core-Shell-Struktur gebildet hat. Dies steht im Gegensatz zu den Proben die mittels dem Polycaprolacton hergestellt wurden. Nach der Behandlung im Ofen ergibt sich trotzdem die Hohlfaserstruktur, die allerdings bedingt

durch die nicht klare Aufteilung der Phasen weniger rund sind (vgl. Abbildung 4.17).

Zusätzlich zeigt sich, dass das Verhältnis zwischen Hohlraum und Wandstärke 1:5 beträgt und die Fäden damit vergleichsweise dünne Fadenwände besitzen.

Die auf Polycaprolacton basierenden Fäden unterscheiden sich in einigen Punkten von denen aus Polymethylmethacrylat entstanden Fäden. Sie wurden aus einer Lösung mit 6 g Polymethylmethacrylat gelöst in 25 mL Dichlormethan erstellt. Diese entstandene Lösung wurde im Volumenverhältnis 1:1 mit Tetrachlorsilan gemischt und direkt mit einem Vorschub von 2.5 mL/h versponnen. Dabei wurde eine Rotationsgeschwindigkeit von ca. 10 m/s gewählt. Die Spannung betrug 20 kV mit einem Arbeitsabstand von ca. 10 cm.

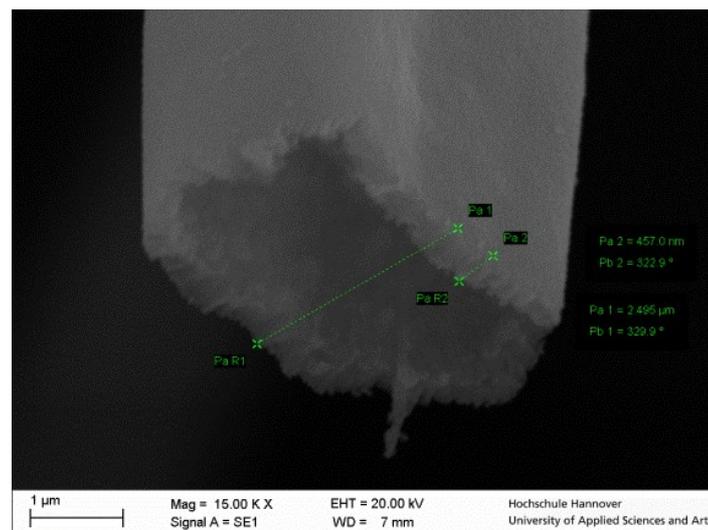


Abbildung 4.17: Hohlfaser, die durch das Kalzinieren der Probe Abbildung 4.16 erhalten wurden. Dafür wurde die Probe auf 600 °C mit einer Heizrate von 1 K/min erhitzt.

An den entstandenen Fäden kann man am deutlichsten erkennen auf welche Art und Weise sich die Core-Shell-Struktur ausbildet. Abbildung 4.18 zeigt einen Faden basierend auf Polycaprolacton vor dem Kalzinieren. Die Oberfläche besteht aus einzelnen kleineren Partikeln, die auf der Oberfläche zusammen gehalten werden. Der innere Kern besteht, wie bei den anderen Fäden zuvor, aus der Polymerphase. Um zu überprüfen, ob tatsächlich die

äußere Schicht, wie behauptet, aus dem Silikat besteht wurden von den Polymerfäden EDX-Messungen angefertigt.

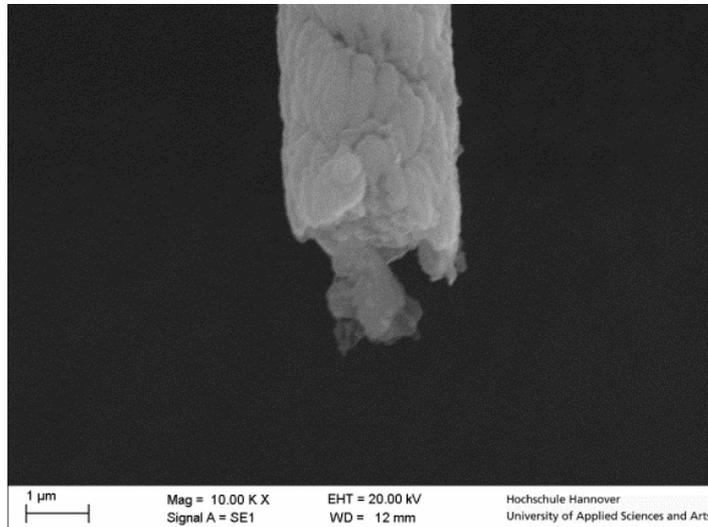


Abbildung 4.18: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 4 mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung und 4 mL Tetrachlorsilan mit 10 m/s rotierenden Kollektor versponnen. Die äußere Schicht besteht aus einzelnen Partikeln .

Während in Abbildung 4.19 wenige Stelle mit Kohlenstoff zu erkennen sind und die vorhandenen vermutlich auf Streueffekte, Verunreinigungen und vereinzelt auf das Polymer zurückzuführen sind, zeigt sich in Abbildung 4.20 eine deutliche Anreicherung von Silizium im Bereich der Fäden. Dabei kann anhand des Musters erkannt werden, dass es eine deutliche räumliche Zusammenhang zwischen den Fäden und den positiven Messergebnissen gibt, sodass diese direkt zuzuordnen sind.

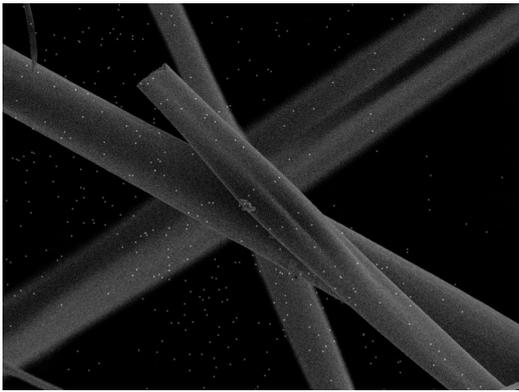


Abbildung 4.19 Oberflächenanalyse der Fäden vor dem Kalzinieren. Abbildung zeigt die Häufigkeit der Kohlenstoffatome an der Oberfläche.

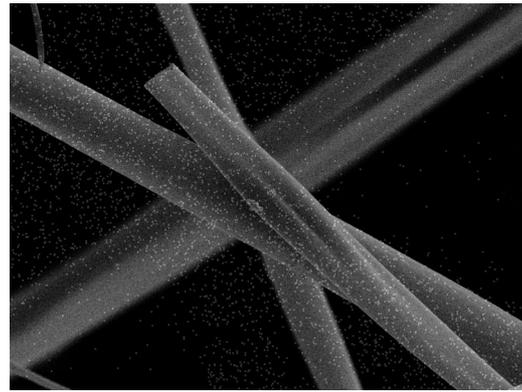


Abbildung 4.20 Oberflächenanalyse der Fäden vor dem Kalzinieren. Abbildung zeigt die Häufigkeit der Siliziumatome an der Oberfläche.

Die Proben wurden wie zuvor beschrieben kalziniert um nachzuweisen, dass sich auch hier eine intakte Hohlfaser ausbildet. In Abbildung 4.21 ist ein Beispiel gezeigt, bei dem der Querschnitt der Faser zu sehen ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Faser von innen hohl ist.

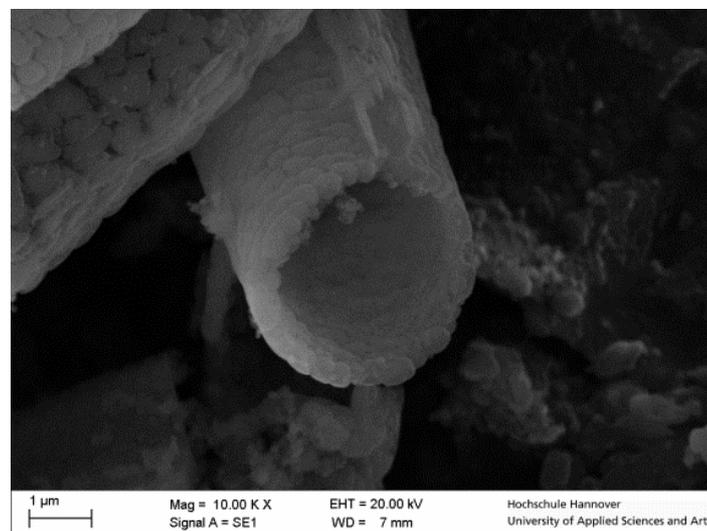


Abbildung 4.21: Hohlfaser, die durch das Kalzinieren der Probe Abbildung 4.18 erhalten wurden. Dafür wurde die Probe auf 800 °C mit einer Heizrate von 1 K/min erhitzt. Durch die Ausrichtung ist deutlich zu erkennen, dass die Faser hohl ist.

Als zusätzliche Besonderheit ist anzumerken, dass die Fasern sichtbar aus verschiedenen kleinen Partikeln bestehen, zwischen denen noch Hohlräume zu erkennen sind. Zusätzlich ist in Abbildung 4.22 sichtbar, dass einzelne

Teile aus dem Faden herausbrechen können, ohne dass die gesamte Faser zerstört wird. Im Vergleich dazu bestanden die bereits gezeigten Fasern entweder aus einer intakten Röhre, einer gebrochenen Außenhülle und einem intakten Kern oder einer insgesamt zerbrochenen Hülle.

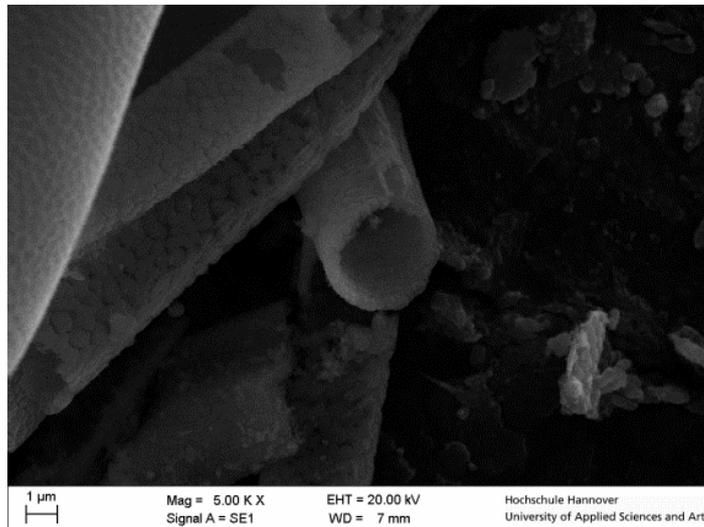


Abbildung 4.22: Geringere Vergrößerung der Abbildung 4.21. Es ist zu erkennen, dass die Fäden aus einzelnen Partikeln bestehen, die separat aus der Faser brechen können.

Eine Oberflächenanalyse mittels Adsorption-Desorptions-Isotherme zeigt, dass die Proben im Vergleich zu einer gleich großen glatten Faser eine deutlich erhöhte Oberfläche besitzen. Zu dieser Erkenntnis gelangt man, wenn man die theoretische Oberfläche einer glatten Hohlfaser berechnet. Diese Faser hätte, wie die Proben, einen Fadenradius von einem Mikrometer und einem inneren Radius von 0,5 Mikrometer. Dadurch ergibt sich bei einer Dichte von $2,65 \text{ g/cm}^3$ eine Oberfläche von etwa $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Dafür bestimmt man die Mantelfläche O des Fadens, welche aus der äußeren und inneren Oberfläche der Faser besteht und berechnet den Umfang der Faser (Fadenschemata siehe Abbildung 4.23). Diese multipliziert man mit der Länge l der Faser (Gleichung 4.6) welche anhand der Masse m , der Dichte ρ und der Oberfläche des Fadenquerschnitts A (Gleichung 4.8) berechnet wird (Gleichung 4.7).



Abbildung 4.23: Fadenschema mit Erklärung der äußeren und inneren Radius.

$$O = 2 \cdot U_{\text{Fadenquerschnitt}} \cdot l = 2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{\text{außen}} \cdot l \quad 4.6$$

$$V = \frac{m}{\rho} = A \cdot l \rightarrow l = \frac{m}{\rho \cdot A} \quad 4.7$$

$$A = \pi (r_{\text{außen}}^2 - r_{\text{innen}}^2) \quad 4.8$$

$$\frac{O}{m} = \frac{2 \cdot 2 \cdot r_{\text{außen}}}{\rho \cdot (r_{\text{außen}}^2 - r_{\text{innen}}^2)} \approx 2 \frac{m^2}{g} \quad 4.9$$

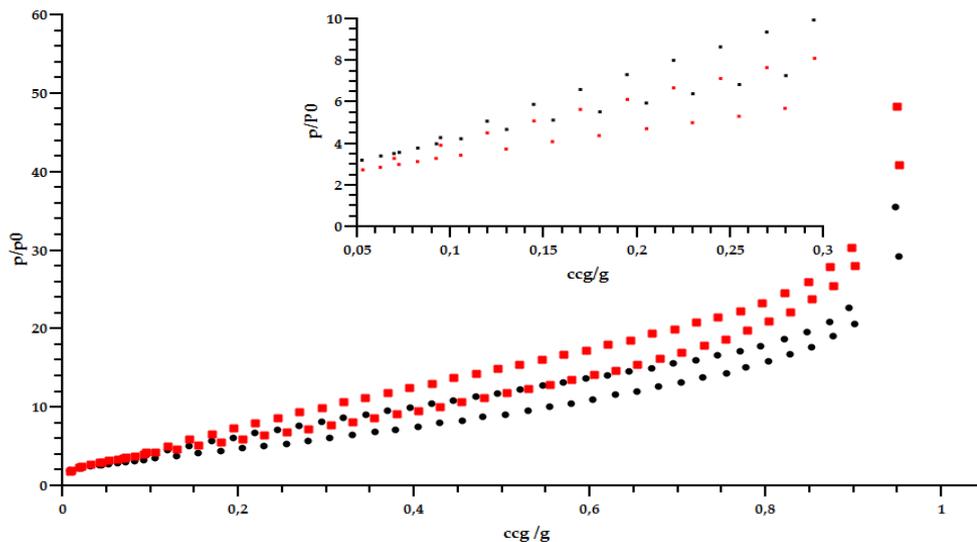


Abbildung 4.24: BET-Analyse einer Adsorption-Desorption-Isotherme der Proben aus Abbildung 4.22 (rot) und einer Probe mit gleicher Synthesevorschrift. Die Analyse zeigt ein Porenvolumen von 0,03-0,045 cm³/g, und eine Oberfläche von 29 (rote Kurve) bzw. 21 m²/g.

In Abbildung 4.24 sind die Isotherme der mit flüssigem Stickstoff vermessenen Proben aus Abbildung 4.22 (rot) und einer weiteren (schwarz) auf Polycaprolacton basierenden Faser gezeigt. Die Messungen zeigen, dass es einen geringen Porenanteil gibt, der mit einer breiten zufälligen Porenverteilung vorliegt. Das Porenvolumen liegt zwischen 0,03-0,045 cm³/g.

Basierend auf einer Dichte zwischen $2,1 \text{ g/cm}^3$ und $2,65 \text{ g/cm}^3$, die für Silikatverbindungen typisch ist, ergibt dies ein Volumenverhältnis von $0,09$ - $0,12 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ der Poren zum Volumen des Fadens, gemessen bei einem Druckverhältnis von p/p_0 $0,9$ und unter Berücksichtigung von Poren, die kleiner als 20 nm sind. Aus dem Bereich zwischen $0,05$ - $0,3 p/p_0$ (Abbildung 5.1 kleiner Kasten) kann mittels der BET-Auswertung die Oberfläche der Probe abgeleitet werden. Diese variiert bei den beiden Proben zwischen 21 und 29 m^2 . Dies lässt Rückschlüsse auf den Mechanismus, der zur Bildung der Hohlfaser führt, zu (vgl. Kapitel 4.6).

Zusätzlich wurden von den gesinterten Proben eine Röntgenanalyse durchgeführt um zu überprüfen, ob die Fäden aus kristallinen Partikeln bestehen oder eine systematische Anordnung der Poren existiert. Abbildung 4.25 zeigt das keinerlei kristalline Anordnung in den Proben existieren. Sie sind vollständig amorph und zeigen keinerlei Systematik.

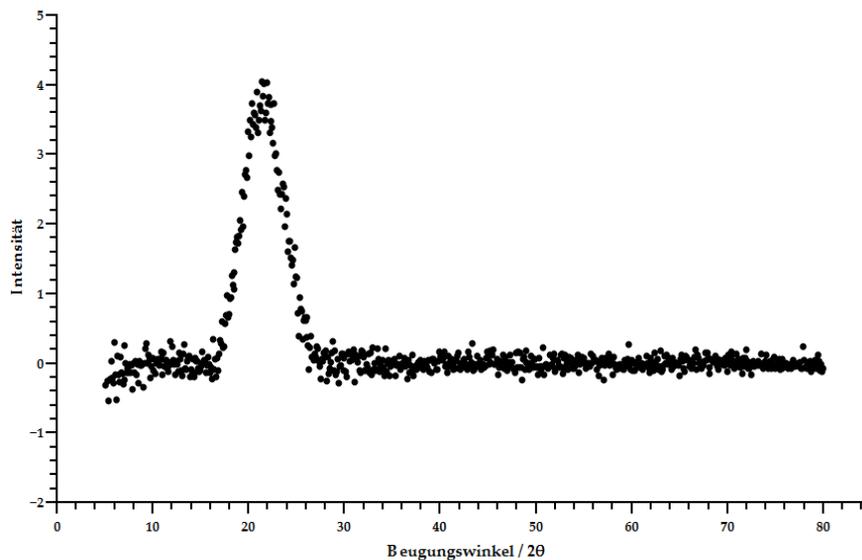


Abbildung 4.25: Röntgenanalyse der Probe aus Abbildung 4.21. Die Probe zeigt keine scharfen Reflexe im gesamten Bereich der Messung.

4.4. Einfluss der Heizraten und Temperatur

Bedingt durch den Ansatz der Hohlfasersynthese mittels eines Polymersupports ist die Kalzinierung und Verbrennung des Polymerkerns ein wichtiger Syntheseschritt. Dabei wird das Polymer ab ca. 500 K in gasförmiges Wasser und diverse Kohlenstoffoxide umgewandelt, die aus der Faser entweichen. Die Schwierigkeit besteht darin, bei ausreichender

Geschwindigkeit die Fasern zu erhitzen und gleichzeitig nicht ihre Struktur zu zerstören. In Abbildung 4.14 und Abbildung 4.26 sind zwei Beispiele gezeigt für Fäden die während der Kalzinierung ihre Hohlfaserstruktur verloren haben.

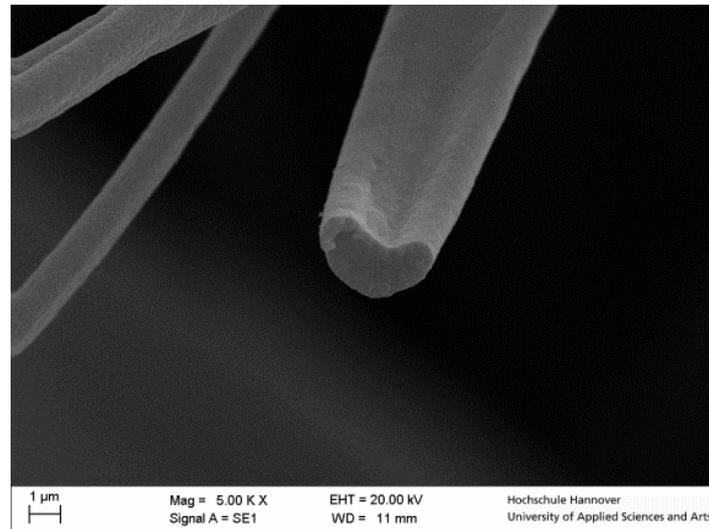


Abbildung 4.26: *Hohlfasern, die durch eine hohe Heizrate instabil geworden ist. Für die Vorstufe wurden 3 mL einer 0,25g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan und 3 mL Dichlormethan mit statischen Kollektor versponnen.*

Diese wurde bei 5 K/min erhitzt und auf 900 °C erwärmt. Dabei ist zu erkennen, dass die Problematik nicht die Schichtdicke der Wände ist. Die Form und das Helligkeitsprofil zeigen, dass die Wände ca. 500 nm dick sind und damit dem Durchschnitt der intakten Fasern entsprechen. Bei einer Heizrate von 1 K/min hingegen entstehen in fast jedem Fall Hohlfasern. Betrachtet man den Verlauf der entsprechenden TG/DSC Messung (Abbildung 4.27) kann man erkennen, dass die kritische Phase der Umwandlung im Bereich von 500 K und 700 K liegt. Die Massenänderung beträgt in diesem Bereich 45-50 % und ist annähernd die komplette Massenänderung im gesamten Heizbereich. Bei einer möglichst zeitoptimierten Synthese sollten die Bereiche unterhalb von 500 K und oberhalb von 700 K mit erhöhter Heizrate erwärmt werden, da in diesem Temperaturbereich keine Reaktionen stattfinden. Zwischen 500 K und 700 K, da dies der kritische Bereich ist, sollte die Probe mit 1 K/min aufgeheizt werden sollte.

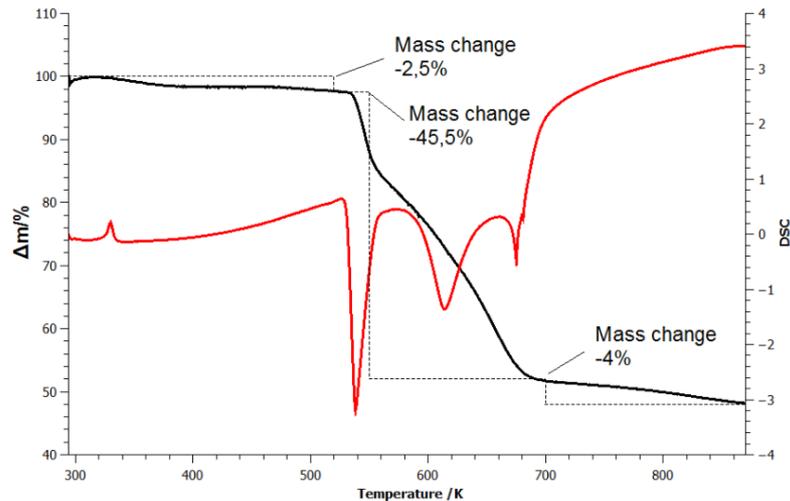


Abbildung 4.27: Repräsentatives Diagramm einer thermogravimetrischen Analyse mit einer Heizrate von 1 K/min. Der größte Massenverlust während des Kalzinierens ist zwischen 500 °C und 700 °C messbar.

Zusätzlich zur Heizrate ist die Endtemperatur von besonderer Bedeutung. Erhält man bei Temperaturen bis 1200 °C Strukturen wie in Abbildung 4.21 gezeigt, die aus einzelnen Partikeln zu bestehen scheinen, bewirkt man durch Aufheizen oberhalb von 1200 °C einen Sinter-Prozess dessen Ergebnis in Abbildung 4.28 gezeigt ist. Beide Proben sind aus der gleichen Vorstufe mit gleicher Heizrate erstellt worden. Die Durchmesser betragen 3,5 μm in der niedrig erhitzten und 4 μm in der hoch erhitzten Probe. Die hoch erhitzte Probe zeigt eine sehr glatte Oberfläche, die nicht aus kleinen Partikeln besteht. Außerdem hat sie keine Öffnung am Ende der Fadens. Anhand des Durchmessers kann davon ausgegangen werden, dass der Faden nicht komplett zusammen geschmolzen ist. Dies ergibt sich aus der Wandstärke der Fäden, die normalerweise bei maximal 1 μm liegt und Fäden deshalb etwa auf etwa 2 μm schrumpfen müsste um keinen Hohlraum zu beinhalten.

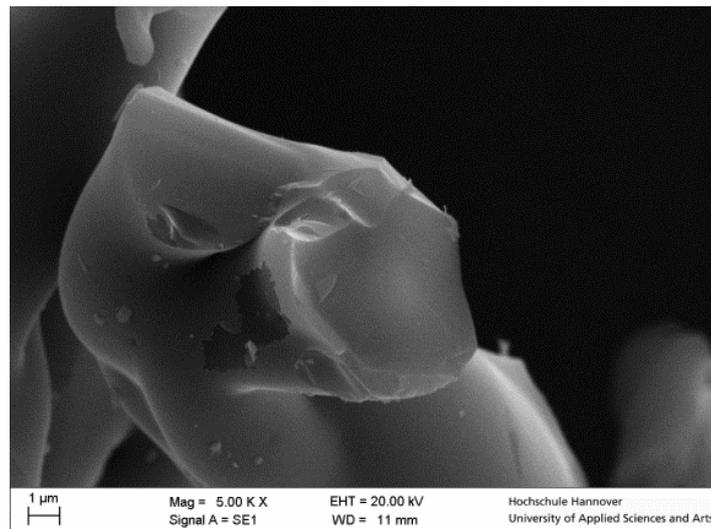


Abbildung 4.28: Hohlfasern, die durch eine hohe Endtemperatur verschmolzen sind. Die maximale Temperatur betrug 1280 °C. Für die Vorstufe wurden 3mL einer 0,25g/ml Polymethylmethacrylat/ Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan und 3 mL Dichlormethan mit statischen Kollektor versponnen.

Abbildung 4.29 zeigt die Probe aus Abbildung 4.28 mit geringerer Vergrößerung und verdeutlicht, dass jeder Faden eine glatte Oberfläche erhalten hat. Zusätzlich scheinen einige Fäden zusammen geschmolzen zu sein und auch geringere Durchmesser zu besitzen. Eine weitere Steigerung der Temperatur führt an dieser Stelle dazu, dass die Fäden komplett zusammen schmelzen und ein klassisches Bulkmaterial bilden.

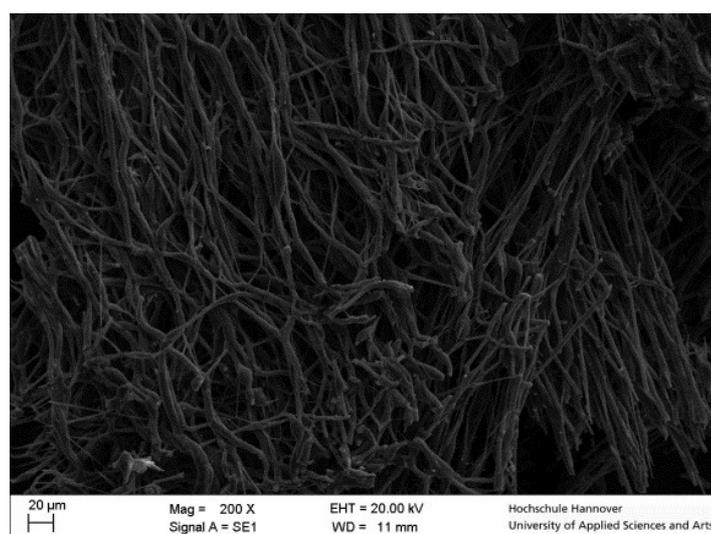


Abbildung 4.29: Verringerte Vergrößerung der Probe aus Abbildung 4.28.

4.5. Synthese supraleitender Fäden

Ziel dieser Arbeit ist es eine Methode zu entwickeln, mit der ein von Siliziumdioxid geschützter supraleitender Faden entsteht. Das Siliziumdioxid hat dabei die Aufgabe den Faden elektrisch nach außen zu isolieren und zusätzlich für seine mechanische Stabilität zu sorgen. Dies ist nötig, da keramische Supraleiter sehr spröde sind und ihre Verarbeitung dadurch erschwert wird. Grundsätzlich wurde der in den vorherigen Kapiteln beschriebene Ansatz der Fasersynthese nur dadurch variiert, dass zu der Lösung aus Precursor, Polymer und Lösungsmittel noch die gleiche Menge an Supraleiter (Yttriumbariumkupferoxid) gegeben wurde im Vergleich zur Masse des Precursors.

Der Supraleiter wurde mittels Ultraschall in der Polymerlösung dispergiert und anschließend mit dem Precursor vermischt. Die entstandenen Fäden wurden bei 1200 °C kalziniert und anschließend mittels Röntgenspektroskopie untersucht. Dabei zeigt sich ein deutlich anderes Bild als die reinen Siliziumdioxidfasern aus Kapitel 4.4. Ein Vergleich mit Literaturdiffraktogrammen zeigt keine Übereinstimmung für Silikate oder dem reinen Supraleiter.

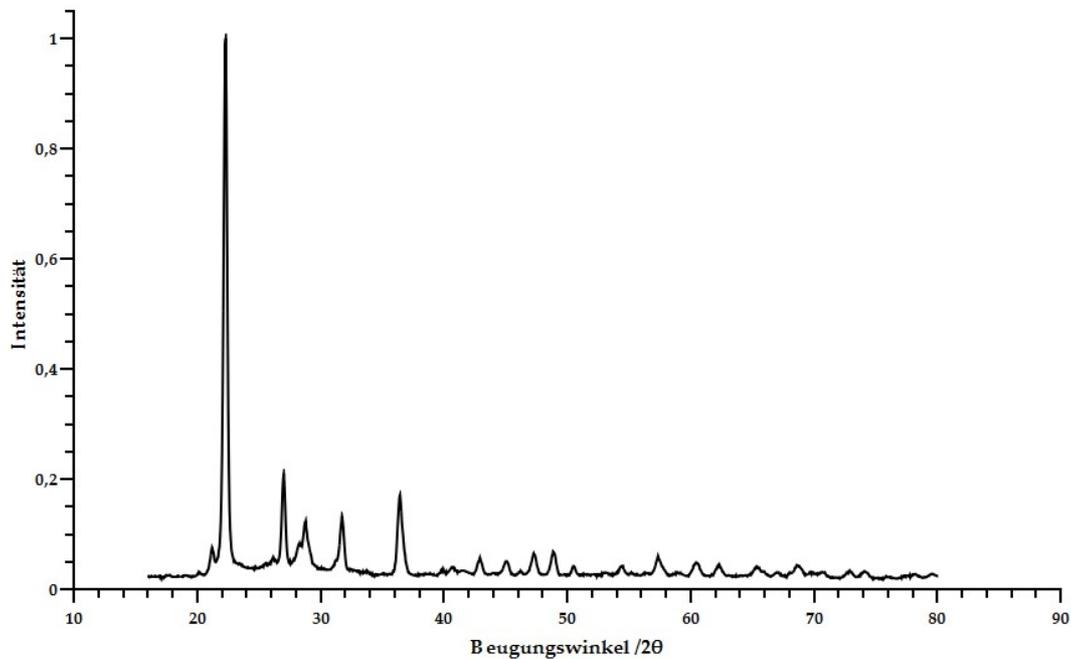


Abbildung 4.30: Diffraktogramm einer gesinterten Probe die mit YBaCuO_{7-x} angereichert wurde. Es zeigt sich, dass der Supraleiter durch die hohen Temperaturen zerfällt.

Eine Erklärung hierfür ist thermodynamische Stabilität der unterschiedlichen Yttrium-Barium-Kupferoxid-Phasen. Die Synthese der supraleitenden Phase findet beim langsamen Abkühlen von 900°C auf 380°C. Durch die hohe Temperatur, die für das Abschmelzen der Fasern nötig ist kommt es zu einer Phasenumwandlung.

4.6. Zusammenfassung der Methodik und Ergebnisse

In den vorherigen Kapiteln wurde sowohl der neue Ansatz für die Synthese von Hohlfasern mit Hilfe des Elektrospinnings vorgestellt als auch die Einflüsse verschiedener Parameter wie die Konzentrationen des Precursors, unterschiedliche Arten des Kollektors und verschiedene Heizraten in der Nachbehandlung. Die vorgestellte Methode der Hohlfasersynthese basiert auf dem Einsatz von flüssigen Substanzen, die bei Kontakt mit dem Wasser der Luft ein festes Gel bilden. Dadurch bildet sich während des Verspinnens außen auf der Faser eine Schicht, die aus dem Reaktionsprodukt des Precursors besteht. Im Verlauf dieser Arbeit wurde dabei auf Tetrachlorsilan zurückgegriffen, welches der Polymerlösung beigemischt wurde, sodass sich eine homogene Lösung bildete. Die Lösung konnte unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit beliebig gelagert und bei Bedarf direkt versponnen werden. Um die endgültige Hohlfaser zu erzeugen, wurde das Polymer anschließend aus der Faser heraus gebrannt.

Bereits die ersten Versuche zeigen Fasern, die innen und außen unterschiedliche Phasen haben. Außen ist eher eine sprödere Schicht zu erkennen, die sich teilweise von dem Inneren der Faser löst. Zusätzlich sind in einigen Proben Risse zu erkennen, die allerdings auf den äußeren Bereich beschränkt scheinen. Es wurde anschließend untersucht, welchen Einfluss die Konzentrationen des Polymers und des Precursors auf die Synthese haben. Insbesondere die Konzentrationsveränderung des Precursors zeigte dabei interessante und entscheidende Unterschiede. Die Stabilisierung der Hohlfaser konnte nur in einem begrenzten Bereich gelingen. Eine zu hohe Konzentration führte dazu, dass die Wandstärke solange zunahm, bis keine Hohlfaser mehr entstand, während eine Verringerung der Konzentration dazu führte, dass die Faser während des Kalzinierens kollabierte.

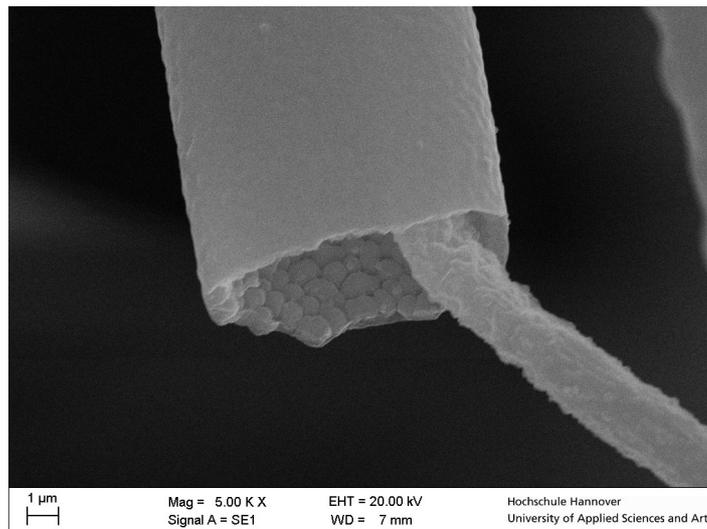


Abbildung 4.31: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 3mL einer 0,083 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung und 3 mL Tetrachlorsilan mit 10 m/s rotierenden Kollektor versponnen.

Des Weiteren wurde versucht den Prozess hinsichtlich einer dauerhaften Nutzung zu optimieren. Um die Reaktion des Precursors verspätet einsetzen zu lassen, wurde die Kanüle mit trockenem, unreaktiven Gas umflutet. Dadurch sollte eine vorzeitige Reaktion im Bereich der Kanüle vermieden werden. Diese führte jedoch zu einem Verstopfen der selbigen und unterbricht nach kurzer Zeit den Prozess. Es zeigte sich, dass dies zwar ein möglicher Ansatz sein könnte, jedoch der Einsatz eines rotierenden Kollektors deutlich einfacher und effizienter ist. Abschließend wurden von den Fäden BET-Messungen, REM-Messungen, EDX-Messungen und XRD-Messungen durchgeführt, um die Methodik in ihrem Mechanismus zu bestätigen.

In Tabelle 1 ist eine kurze Zusammenfassung der Einflussgrößen in der Hohlfasersynthese gezeigt.

Erste Versuche den Supraleiter in die Hohlfaser einzuarbeiten verlaufen nur teilweise erfolgreich. Positiv zu bewerten ist, dass laut der Röntgenanalyse der Supraleiter während des Verspinnens in den Faden eingebettet bleibt. Die Unterschiede zwischen den reinen Siliziumdioxidfäden und den Fäden mit Supraleiter zeigt dies ganz deutlich. Jedoch kommt es durch die hohen Temperaturen zu einer Phasenumwandlung und der Supraleiter wird zerstört.

Tabelle 1: Übersicht der Parameter in der Hohlfasersynthese

Einflussgröße	Variation	Effekt
Polymer	PMMA	tendenziell dünnere Fasern
	Polycaprolacton	dickere Fasern
Konzentration SiCl ₄	hohe	dicke Außenwände
	niedrige	instabile Fasern
Konzentration Polymer	hoch	geringer Einfluss
	niedrige	Sprayentwicklung
Einsatz von Inertgas	ja	Prozess läuft stabiler
Kollektor	statisch	dickere Faser, unsortiert
	rotierend	dünnere Fasern, geordnete Fasern, stabilerer Prozess

4.7. Interpretation

Aus den Ergebnissen des Kapitels 4.3 kann man einen Mechanismus erarbeiten, der die Auftrennung der Phasen und letztendlich daraus die Entstehung der Hohlfaser erklärt. Für diesen Erklärungsansatz ist die Betrachtung der Ergebnisse aus Abbildung 4.21 von besonderer Bedeutung. Diese Fasern bestehen aus einzelnen Partikeln, die relativ locker aneinander haften. Bei geringer mechanischer Beanspruchung brechen sie aus der Faser heraus ohne diese zu zerstören. Dies lässt darauf schließen, dass das Tetrachlorsilan an der Oberfläche zunächst kondensiert und mit einer Schicht das Polymer umhüllt. Im Folgenden wird durch Diffusionsphänomene weiteres Tetrachlorsilan an die Oberfläche gelangen und dort Kondensieren. Dabei ist davon auszugehen, dass es bestimmte Stellen am Faden gibt, die durch den chaotischen Ablauf des Spinningprozesses bessere bzw. schlechtere Möglichkeiten der Diffusion bieten. An Stellen mit guter Diffusionsmöglichkeit bildet sich eine größere Menge Siliziumdioxid, da mehr Siliziumprecursor an diesen Stellen an die Oberfläche diffundieren kann. An Stellen mit geringerer Diffusion lagert sich entsprechend dementsprechend weniger Siliziumdioxid ab. Die Bildung des Core-Shell-Systems würde folglich auf Grund einer reaktionsgesteuerten Selbstorganisation ablaufen, die gleichzeitig durch Diffusionshinderung eine

gleichmäßige Verteilung des Silizium bewirkt.

Ist die Viskosität im Faden gering, scheint dies einen geringeren Einfluss zu haben und eine glatte Oberfläche zu erzeugen (vgl. Fäden mittels Polymethylmethacrylat). Trotzdem besteht weiterhin das Konzept der reaktionsgesteuerten Selbstorganisation, weshalb Core-Shell-Systeme entstehen. Bei Mischungen mit höherer Viskosität zeigt sich in den unterschiedlichen Ansätzen unabhängig von äußeren Einflüssen oder Dauer der Lagerung, immer wieder die gleiche Oberflächenstruktur. Ein weiterer Hinweis für diese Theorie zeigt sich, wenn man die Fäden nach dem Kalzinieren betrachtet. Basierend auf der oben aufgezeigten Theorie müsste man erwarten, dass sie Fäden bilden, welche von einer dünnen Schicht aus Siliziumdioxid zusammengehalten werden. Demnach müsste es so aussehen, als ob die äußere Schicht aus kleinen Partikeln besteht, die nicht zusammen gewachsen sind. Zusätzlich müsste nach dieser Theorie ein Porensystem entstehen, welche keine Periodizität hat und die Fäden müssten insgesamt amorph sein. Dieses kann mittels Röntgendiffraktometrie und BET-Messungen gezeigt werden. Dabei zeigt sich in allen Proben ein ähnliches Beugungsschema, bei dem keine Reflexe zu erkennen sind. Auch Proben, die bei über 1200 °C erhitzt wurden, zeigen keine Bildung eines Kristallgitters.

Die BET-Messungen zeigen eine vergrößerte Oberfläche. Diese Oberfläche ist mit 21-30 m²/g im Vergleich zu Stoffen, die extra mit großer Oberfläche von mehr als 1000 m²/g synthetisiert werden, sehr gering. Jedoch zeigt ein Rechenbeispiel, dass die Faser im Vergleich zu einer perfekt glatten Hohlfasern eine 20fach vergrößerte Oberfläche besitzt. Diese vergrößerte Oberfläche unterstützt die These des Diffusionsmechanismus durch die Faser.

Zusätzlich wurde in der Arbeit untersucht, unter welchen grundlegenden Voraussetzungen die Hohlfasersynthese am besten gelingt. Dabei zeigte sich, dass ein rotierender Kollektor nicht nur dünnere Fäden bei gleichen Konzentrationen liefert, sondern auch zu einer geringeren Störanfälligkeit des Spinningvorgangs durch das Verstopfen der Kanüle führt. Außerdem führen geringe Aufheizraten zu stabileren Fasern, die während der Nachbehandlung weniger oft kollabieren. Bei hohen Temperaturen zeigt sich schließlich, dass die Fäden durch Hitzeeinfluss geschrumpft werden können, sodass etwaige Zusätze, die der Polymerlösung vor dem Verspinnen

beigesetzt werden ummantelt würden. Die ersten Versuche einen Supraleiter mittels dieser Methode zu ummanteln scheiterten jedoch an der zu hohen Temperatur. Aus diesem Grund sollte im folgenden versucht werden, die Sinterprozesse bei tieferen Temperaturen durchzuführen oder alternativ die Temperatur nach dem Sinterprozess entsprechend der ursprünglichen Supraleiter Synthese zu verringern, um so eine erneute Bildung der Supraleiterphase zu bewirken

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertationsschrift wurde die Funktionalisierung und Modifizierung von nano- und mikrometer großen Fasern vorgestellt. Dafür wurde vornehmlich auf die Technik des Elektrospinning zurückgegriffen. Mit dieser Methode lassen sich aus verschiedenen Polymerlösungen nanometerdicke Fasern herstellen, deren Länge theoretisch unbegrenzt ist und die sich mittels eines rotierenden Kollektors entlang einer Achse orientieren lassen.

In dieser Abhandlung wurden dabei zwei unterschiedliche Ansätze gewählt um die Fasern zu verändern. Zunächst wurde das Polymer Polymethylmethacrylat mit Eisenkomplexen funktionalisiert, um es anschließend in einem elektrischen Feld zu verspinnen. Grundgedanke für diesen Ansatz sind Experimente, bei denen zu einer Polymerlösung Additive hinzugegeben wurden, welche im Laufe der Zeit wieder an die Umgebung abgegeben werden. Dieser Vorgang kann unter Umständen gewünscht und durch spezielle Impulse gesteuert werden und so zum Beispiel eine gezielte Wirkstofffreigabe in Implantatsystemen ermöglichen. Jedoch kann es auch unerwünschter Weise zu einem Materialversagen des Werkstoffes führen. Sei es, dass die funktionalisierte Faser teil eines Sensors oder einer anderen Anwendung ist.

In dieser Arbeit wird dabei auf eine unpolare Matrix zurückgegriffen, einem Polymer, das mit polaren Koordinationsverbindungen funktionalisiert wird. Bei einer simplen Zugabe sollte es möglich sein die Komplexe mit Wasser aus dem Polymer zu lösen. Die kovalente Anbindung verhindert dies jedoch. Dafür musste das Polymethylmethacrylat mittels einer Umesterung für weitere Reaktionen aktiviert werden. Als Liganden wurden verschiedene Aromaten verwendet, die mittels einer Carbonylgruppe an das aktivierte Polymer angebracht wurden. Die hergestellten Verbindungen wurden mit Infrarotspektroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Mößbauerspektroskopie hinsichtlich ihres Funktionalisationsgrades untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine 10-20%ige Funktionalisierung erreicht werden konnte und somit folglich 10-20% aller Estergruppen des Polymers ersetzt werden. Die nachfolgende Weiterverarbeitung gelang bei

einigen Proben, sodass in diesen Fällen ein Polymerfaden gesponnen werden konnte. Dabei zeigt sich, dass durch die Funktionalisierung die Löslichkeit entscheidend verringert wird und dadurch die benötigte Konzentration des Polymers nur bedingt erreicht wird. Trotzdem konnte vor allem mit dem Liganden 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd Fäden erzeugt werden, welche in Abbildung 4.9 gezeigt sind.

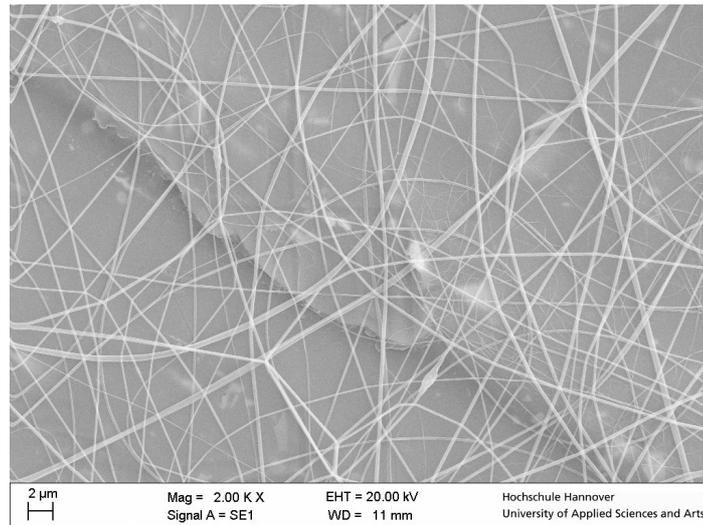


Abbildung 5.1: Mit Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und $FeCl_3$ funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst und mit einem Elektrosponningaufbau mit statischem Kollektor versponnen.

Bei Hinzugabe von geringen Mengen unfunktionalisiertem Polymer konnte die Verspinnbarkeit bei einigen Proben verbessert werden. Dabei lässt sich deutlich erkennen, dass größere Partikel zum Abriss der Fäden führen. Diese Partikel sind auf die geringe Löslichkeit zurückzuführen und sind durch physikalischen Einfluss, wie Ultraschallbehandlung, Erwärmen und langfristiges Rühren nicht zu verhindern. Der Forschungsschwerpunkt folgender Arbeiten sollte sich auf die chemische Veränderung der Lösungsmitelegenschaften konzentrieren. Zum einen sollten Mischungen aus verschiedenen Lösungsmittel probiert werden, um dadurch einen amphiphilen Charakter zu erreichen. Eine weitere Möglichkeit ist chemische Zusätze zu der Lösung zugeben, die die Löslichkeit beeinflussen können. An erster Stelle würden dabei Tenside stehen, deren Eigenschaften und Anwendungsgebiete bereits umfassend erforscht sind.

Im zweiten Teil dieser Abhandlung wurde die Elektrospinning Methode genutzt um Hohlfasern aus Siliziumdioxid herzustellen. In der Literatur sind verschiedene Methoden beschrieben, die vornehmlich auf einer Modifikation der Elektrospinningmethode, dem Coaxial-Spinning, basieren.

Diese nutzen zwei Kanülen, durch welche unterschiedliche Lösungen geleitet werden. Wird in der inneren Kanüle ein schweres Mineralöl verwendet, kann sich die Polymerlösung in der kurzen Zeit des Verspinnens nicht mit dem Öl mischen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich eine Polymerschicht um das Öl herum, welches im Anschluss aus dem Faden entfernt wird. Es entsteht eine Hohlfaser.

Ein Ziel der Arbeit ist es den komplexen und damit auch anfälligeren Aufbau des Koaxial-Spinnings durch eine Methode zu ersetzen, bei der nur eine Kanüle genutzt wird.

Die erfolgreichen Ansätze bei der Nutzung von nur einer Kanüle lassen sich in der Literatur in zwei Kategorien einteilen: Phasentrennung und Hitzebehandlung. Bei der Synthese von Hohlfasern durch Hitzebehandlung nutzt man die Schrumpfung des Gels aus Keramikprecursor und Polymer aus. Durch das Verdampfen von Lösungsmitteln kommt es zu einer Schrumpfung. Steigt die Temperatur stark an, wird aus dem Precursor eine Keramik gebildet, die in ihrem Volumen nicht mehr so stark schrumpfen kann. Verringert sich die Temperatur wieder, bildet sich keine Keramik mehr und der Schrumpfungsprozess des Gels beginnt erneut. Dadurch reißt das innere des Fadens von der keramischen Hülle ab und ein Hohlraum entsteht. Durch diese Technik können mehrere innere Schichten erzeugt werden.

Bei den Methoden der Phasentrennung werden zwei nicht vollständig mischbare Lösungen in einer Emulsion stabilisiert. Durch die extremen Bedingungen während des Verspinnens kommt es im Bereich der Kanüle zu einem Effekt, der dem Koaxialspinning ähnelt. Es kommt erneut zu einer Phasentrennung, bei der eine Lösung den inneren Teil der Faser und eine zweite Lösung die Hülle der Faser bildet. Bei geeigneter Wahl der Stoffe kann im Inneren ein Hohlraum erzeugt werden.

Der in dieser Arbeit vorgestellte Ansatz basiert auf einer homogenen Mischung einer Polymerlösung und einer feuchtigkeitsreaktiven Substanz, einem Keramikprecursor. Als grundlegende Idee wird postuliert, dass diese Substanz an der Grenzfläche von Polymerfaden und Atmosphäre reagiert

und dabei zu einer Umhüllung des Fadens führt. Es kommt dabei zu einer Änderung des Aggregatzustandes von flüssig zu fest und einer Trennung von Polymer und Keramik durch diese Reaktion.

Voraussetzung dafür ist, dass das Edukt ausreichend stark während des Spinningprozesses diffundiert und keine Reaktion mit dem Inneren des Kerns eingeht. Besteht der Faden aus einem organischen Polymer und das Reaktionsprodukt aus einem anorganischen Material oder organischem Material mit deutlich geringer Wärmebeständigkeit, müsste die innere Phase anschließend ausgebrannt werden können. Als Ergebnis erhält man eine Hohlfasern.

Zunächst wurde ein passendes Paar aus Precursor und Polymer für die Synthese ausgesucht. Als reaktive Komponente wurde Tetrachlorsilan gewählt, da es unter Normalbedingungen flüssig ist, allerdings einen so niedrigen Dampfdruck besitzt, dass es leicht verdampft. Auf Grund der guten Verspinnbarkeit und den Erfahrungswerten aus dem ersten Teil der Arbeit, wurde zum einen Polymethylmethacrylat ausgewählt. Zusätzlich wurde mit Polycaprolacton gearbeitet, da es eine deutlich höhere Viskosität hat und durch die Verdünnung mit Tetrachlorsilan leichter zu verspinnen sein müsste. Beide Polymere zeigen zusätzlich keine Reaktion mit dem Siliziumprecursor und ergeben damit optimale Partner für die Synthese.

Die Ergebnisse sind positiv einzuordnen. Die erste Synthese mit Polycaprolacton als Polymer und einem stationären Kollektor bestätigen bereits, dass es exakt zu dem vermuteten Mechanismus kommt. Insbesondere Abbildung 5.2 zeigt, besonders wegen der großen Fadenstärke, die deutliche Teilung der Komponente während des Spinningvorgangs.

Anders kann nicht erklärt werden, wie aus einer homogenen Mischung zweier Komponenten ein klar strukturierter Aufbau des Fadens mit spröder Hülle und elastischem Kern entsteht. Im Folgenden wird auf die Möglichkeit einer Beeinflussung der Fäden eingegangen. Zunächst wurde versucht die Erzeugung der Fäden weniger anfällig für Verstopfungen der Kanüle zu machen. Dadurch, dass eine Reaktion der Siliziumtetrachlorids an der Oberfläche mit Feuchtigkeit zu einer Bildung von Siliziumdioxid führt, kann bei es bereits im Bereich der Kanüle zur Reaktion kommen. Eine Möglichkeit dies zu verhindern besteht darin, die Kanüle mit Inertgas zu umspülen.

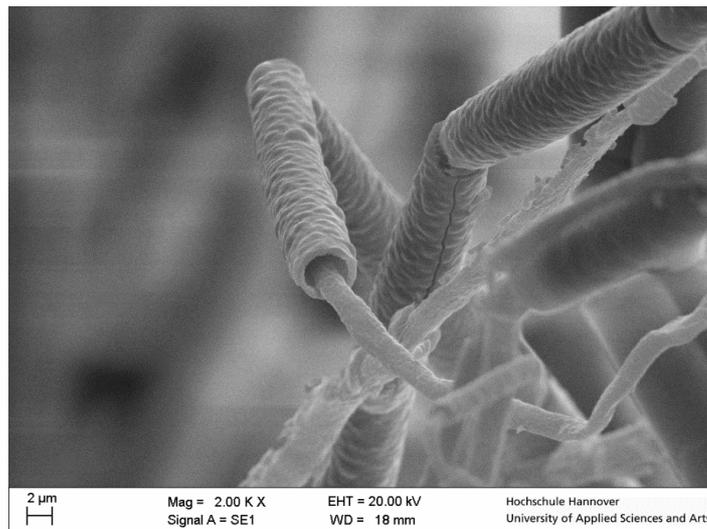


Abbildung 5.2: Aufnahme eines Fadens aus der Probe, die in Abbildung 4.6 gezeigt wurde, aus einer anderen Blickrichtung. Dabei zeigt sich deutlich, dass die innere und die äußere Schicht aus getrennten Phasen bestehen. Die Sprödhheit der äußeren Schicht zeigt sich zusätzlich an den longitudinalen Rissen.

Dadurch kommt es zwar tatsächlich zu einer Stabilisierung des Prozesses, allerdings auf Kosten der Qualität der Fasern. Abbildung 4.11 zeigt, dass es nicht mehr zu einer klaren Aufteilung kommt. Die Gründe hierfür konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Für noch reaktivere Precursoren, wie beispielsweise Titanatetrachlorid, muss erneut getestet werden, ob die Methode von Vorteil ist. Für die Erstellung von Siliziumdioxidfasern zeigt sich jedoch, dass die Nutzung eines rotierenden Kollektor genügt (vgl. Kapitel 4.3.4), um die Fadenstärke deutlich zu reduzieren bei gleichzeitiger Verbesserung des Prozessablaufs.

In Kapitel 4.3.3 wurde der Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen der Polymere bzw. des Siliziumprecursors überprüft und die minimale bzw. maximale Konzentration gefunden, bis zu dem eine Synthese der Hohlfasern möglich ist. Es zeigt sich vor allem der Einfluss der Tetrachlorsilankonzentration auf die Wandstärke. Wird die Konzentration erhöht wird verändert sich das Verhältnis von innerem hohlen Kern der Faser und der äußeren Hülle. Die gesamte Fadenstärke variiert dabei nur marginal, da sich die Viskosität nicht ausreichend stark verändert. Eine Verringerung der Konzentration von Tetrachlorsilan führt schnell zu einer unzureichenden Trennung und Stabilität der Phasen in der Faser. Dadurch

ergeben sich instabile Fäden, die beim Kalzinieren zusammenfallen oder nicht die Hohlfaserstruktur bilden.

Eine Oberflächenanalyse zeigt, dass bei der Bildung der Hohlfaser Porensysteme entstehen. Die Oberfläche ist bis zu 15 mal größer als bei einer perfekt glatten Hohlfaser zu erwarten ist. Die Porvolumenanalyse bestätigt, dass etwa 10 % der Faser aus Poren bestehen, deren Verteilung breit gestreut ist. Diese Vergrößerung der Oberfläche, sei es durch Poren oder durch eine extreme Rauheit der Oberfläche, kann mit dem entwickelten Mechanismus erklärt werden. Die Rauheit entsteht dabei vermutlich durch die Diffusion des Tetrachlorsilans an die Oberfläche und das Porensystem aus einer Kombination dieser Diffusion sowie dem Verdampfen des Lösungsmittels, dass dabei durch das kondensierende Tetrachlorsilan aus der Faser entweichen muss.

Im letzten Schritt der Synthese wurden die Fasern in Sauerstoffatmosphäre auf bis zu 1280 °C erhitzt. Dieser Schritt hat erneut einen großen Einfluss auf die Struktur der entstehenden Faser. Es wurde überprüft, bei welcher Aufheizrate und welcher Endtemperatur die Fasern behandelt werden können. Dabei zeigt sich, dass die Heizrate im besten Fall nicht größer als 1 K/min sein darf. Wird eine größere Heizrate gewählt, besteht die Möglichkeit, dass die Fasern instabil werden und kollabieren, so wie in Abbildung 4.26 dargestellt. In Abbildung 4.27 ist eine thermogravimetrische Messung des Kalzinierungsvorgangs dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die Temperatur mindestens 400 °C betragen muss um eine vollständige Verbrennung des Polymers zu gewährleisten (Polycaprolacton). Ein weiteres Aufheizen bis ca. 1200 °C bewirkt nur eine geringfügige Veränderung der Faserstruktur. Wird die Probe auf etwa 1280 °C erhitzt kommt es zum Sintern der Faser und aus den Hohlfasern werden schlussendlich massive Fasern, die bei weiterem Erhitzen vollständig verschmelzen (Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29).

Aus dieser Eigenschaft ergeben sich große Potentiale für Anwendungen. So sollte es möglich sein, der Polymer/Precursorlösung weitere Keramiken beizumischen. Dadurch kommt es im Laufe des Spinningprozesses zu einer Umhüllung der Faser, wie in dieser Arbeit beschrieben. Durch das anschließende Kalzinieren kann das Polymer entfernt werden und es kommt zur Schrumpfung des Siliziumdioxids. Bildlich ließe sich dieses Phänomen

wie ein mikroskopischer Schrumpfschlauch vorstellen, wodurch auch die innere Keramik während eines Sinterprozesses in Form gehalten werden kann. Untersuchungen in diesem Themengebiet könnten dabei leicht Aufschluss über die Realisierbarkeit liefern und die im Ansatz vorgestellte Synthese des Supraleiterfadens vorangetrieben werden.

6. Quellenverzeichnis

- [1] S. A. Theron, E. Zussman und A. L. Yarin, *Polymer (Guildf.)*, **2004**, 45, 6, 2017–2030.
- [2] A. Greiner und J. H. Wendorff, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2007**, 46, 30, 5670–5703.
- [3] X. H. Li, C. L. Shao und Y. C. Liu, *Langmuir*, **2007**, 23, 22, 10920–10923.
- [4] J. H. Kong, S. Y. Wong, Y. Zhang, H. R. Tan, X. Li und X. H. Lu, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 40, 15928–15934.
- [5] Z. Zhang, X. Li, C. Wang, L. Wei, Y. Liu und C. Shao, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 45, 19397–19403.
- [6] M. Nascimento, E. S. Araújo, E. R. Cordeiro, A. H. P. de Oliveira und H. P. de Oliveira, *Recent Pat. Nanotechnol.*, **2015**, 9, 2, 1–10.
- [7] v N. Fuchs, *Zeitschrift für Phys. A Hadron. Nucl.*, **1934**, 89, 11, 736–743.
- [8] O. D. Chwolson, in *Die Lehre von den gasförmigen, flüssigen und festen Körpern*, Springer, **1918**, 171–192.
- [9] V. R. C. Mayrhofer und H. P. K. Hamann, **1971**, 20, 153–163.
- [10] Lord Rayleigh, *Philos. Mag. Ser. 5*, **1882**, 14, 87, 184–186.
- [11] J. F. Cooley, Patent **1902**.
- [12] W. J. Morton, Patent **1902**.
- [13] J. F. Cooley, Patent **1903**, 745.
- [14] F. Anton, Patent, **1934**.
- [15] C. Wang, C.-H. Hsu, J.-H. Lin und others, *Macromolecules*, **2006**, 39, 22, 7662–7672.
- [16] S. a Theron, E. Zussman und a L. Yarin, *Polymer (Guildf.)*, **2004**, 45, 2004, 2017–2030.
- [17] J. Zeng, H. Hou, J. H. Wendorff und A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26, 19, 1557–1562.

- [18] B. Ding, H.-Y. Kim, S.-C. Lee, D.-R. Lee und K.-J. Choi, *Fibers Polym.*, **2002**, 3, 2, 73–79.
- [19] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase und J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **2004**, 37, 2, 573–578.
- [20] S. Y. Gu, J. Ren und G. J. Vancso, *Eur. Polym. J.*, **2005**, 41, 11, 2559–2568.
- [21] T. Wang und S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102, 2, 1023–1029.
- [22] H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. H. Wendorff und A. Greiner, *Macromolecules*, **2002**, 35, 7, 2429–2431.
- [23] C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul und P. Supaphol, *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 17, 2327–2338.
- [24] J. P. Jeun, Y. M. Lim, Y. C. Nho und others, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2005**, 11, 4, 573–578.
- [25] H. Fong, I. Chun und D. H. Reneker, *Polymer (Guildf.)*, **1999**, 40, 16, 4585–4592.
- [26] H. Lee, H. Yoon und G. Kim, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **2009**, 97, 3, 559–565.
- [27] W. E. Teo und S. Ramakrishna, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 14, R89–R106.
- [28] Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff und A. Greiner, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 22, 1929–1932.
- [29] J. H. Yu, S. V. Fridrikh und G. C. Rutledge, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 17, 1562–1566.
- [30] A. V. Bazilevsky, A. L. Yarin und C. M. Megaridis, *Langmuir*, **2007**, 23, 5, 2311–2314.
- [31] D. Li und Y. Xia, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 5, 933–938.
- [32] R. Ostermann, D. Li, Y. Yin, J. T. McCann und Y. Xia, *Nano Lett.*, **2006**, 6, 6, 1297–1302.
- [33] H. Chen, N. Wang, J. Di, Y. Zhao, Y. Song und L. Jiang, *Langmuir*, **2010**, 26, 13, 11291–11296.
- [34] Y. Zhao, X. Cao und L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 4, 764–765.

- [35] L. Lang, D. Wu und Z. Xu, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 34, 10661–10668.
- [36] D. Sun, C. Chang, S. Li und L. Lin, *Nano Lett.*, **2006**, 6, 4, 839–842.
- [37] J. M. Deitzel, J. D. Kleinmeyer, J. K. Hirvonen und N. C. B. Tan, *Polymer (Guildf.)*, **2001**, 42, 19, 8163–8170.
- [38] R. L. Mössbauer, *Zeitschrift für Phys.*, **1958**, 151, 2, 124–143.
- [39] Q. P. Pham, U. Sharma und A. G. Mikos, *Tissue Eng.*, **2006**, 12, 5, 1197–1211.
- [40] H. Günzler und H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. John Wiley & Sons, **2012**.
- [41] H.-H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, 21. Springer-Verlag, **2013**.
- [42] P. Gütllich, *Chemie unserer Zeit*, **1971**, 5, 5, 131–141.
- [43] P. Gütllich, *Chemie unserer Zeit*, **1970**, 4, 5, 133–144.
- [44] P. Gütllich und J. Ensling, *Spektrosk. Amorph. und Krist. Festkörper*, **2013**, 239.
- [45] I. N. Levine, D. H. Busch und H. Shull, *Quantum chemistry*, 6. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, **2009**.
- [46] P. Zervos, *Ein Verfahren zur Längenmessung bewegten Messgutes nach dem Doppler Effekt*. Physikalisch Technische Bundesanstalt, **1984**.
- [47] H. Eicher, *Zeitschrift für Phys. A Hadron. Nucl.*, **1963**, 171, 3, 582–589.
- [48] E. Fluck, W. Kerler und W. Neuwirth, *Angew. Chemie*, **1963**, 75, 11, 461–472.
- [49] H. Todokoro und M. Ezumi, Google Patents, 1999.
- [50] D.-I. P. Bühler, in *MediaFarbe – analog und digital*, Springer, **2004**, 1–13.
- [51] L. De Broglie und F. L. de Broglie (Paris), *Recherches sur la théorie des quanta*. Masson Paris, **1963**.
- [52] C. C. Chang, *Surf. Sci.*, **1971**, 25, 1, 53–79.

- [53] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen und A. Van Tooren, *Surf. Sci.*, **1975**, 48, 2, 463–472.
- [54] H. Seiler, *J. Appl. Phys.*, **1983**, 54, 11, R1--R18.
- [55] S. Borkar, *Ieee Micro*, **2005**, 25, 6, 10–16.
- [56] C. Wright, D. Kleiman und S. S. RS, in *International Conference on Information Systems Security*, **2008**, 243–257.
- [57] P. Welzbacher, *Eisen und Stahl. Gewinnung, Produktion und Nachbehandlung*. GRIN Verlag, **2015**.
- [58] M. D. Manrique-Juárez, S. Rat, L. Salmon, G. Molnár, C. M. Quintero, L. Nicu, H. J. Shepherd und A. Bousseksou, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 308, 395–408.
- [59] S. Hayami, S. M. Holmes und M. A. Halcrow, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 30, 7775–7778.
- [60] S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, N. Suaud, O. Svoboda, R. Bastardis, N. Guihéry und J. J. Palacios, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 2, 763–769.
- [61] G. Poneti, L. Poggini, M. Mannini, B. Cortigiani, L. Sorace, E. Otero, P. Sainctavit, A. Magnani, R. Sessoli und A. Dei, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 4, 2268–2274.
- [62] L. Cambi und L. Szegö, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)*, **1931**, 64, 10, 2591–2598.
- [63] H. Liu, A. Fujishima und O. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 12, 2295–2297.
- [64] O. Kahn und C. J. Martinez, *Science (80-.)*, **1998**, 279, 5347, 44–48.
- [65] A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, G. V Bukin, G. Levchenko und J. A. Real, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 24, 2949–2953.
- [66] K. S. Murray und C. J. Kepert, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer, **2004**, 195–228.
- [67] J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár und A. Bousseksou, *Angew. Chemie*, **2008**, 120, 43, 8360–8364.

- [68] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner und G. Rayner-Canham, *Allgemeine und anorganische Chemie*, 2. Spektrum Akademischer Verlag München, **2004**.
- [69] N. Wiberg, *Walther de Gruyter, Berlin*, **2007**.
- [70] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **1933**, 43, 4, 279.
- [71] Universität Leibzig, *Studieninhalt:Physikmodul_Chemie:5*. [Online].
- [72] R. Janoschek, *Chemie unserer Zeit*, **1991**, 25, 1, 59–66.
- [73] R. J. Gillespie, *Angew. Chemie*, **1967**, 79, 20, 885–896.
- [74] P. Gütlich und H. A. Goodwin, *Spin crossover in transition metal compounds I*. Springer Science & Business Media, **2004**.
- [75] F. Renz, in *Journal of Physics: Conference Series*, **2010**, 217, 1, 12022.
- [76] T.-I. W. Bernard, in *Appretur der Textilien*, Springer, **1967**, 257–379.
- [77] L. E. Scriven, in *MRS proceedings*, **1988**, 121, 717.
- [78] T. H. Van Steenkiste, J. R. Smith, R. E. Teets, J. J. Moleski und D. W. Gorkiewicz, Google Patents, 2000.
- [79] I. Y. Evchuk, R. I. Musii, R. G. Makitra und R. E. Pristanskii, **2005**, 78, 10, 1576–1580.
- [80] H.-P. Baldus und M. Jansen, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 338–354.
- [81] C. Borchard-Tuch, *Chemie unserer Zeit*, **2004**, 38, 4, 282–283.
- [82] A. . Fallis, *Chemie der WERKSTOFFE*, 53, 9. **2013**.
- [83] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 1, 62–69.
- [84] A. S. Dorcheh und M. H. Abbasi, *J. Mater. Process. Technol.*, **2008**, 199, 1, 10–26.
- [85] C. J. Brinker und G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, **2013**.
- [86] O. Sneh, M. L. Wise, A. W. Ott, L. A. Okada und S. M. George, *Surf. Sci.*, **1995**, 334, 1–3, 135–152.

- [87] D. Li, J. T. McCann und Y. Xia, *Small*, **2005**, 1, 1, 83–86.
- [88] N. A. Hashim, Y. Liu und K. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 3035–3040.
- [89] G. Dong, X. Xiao, M. Peng, Z. Ma, S. Ye, D. Chen, H. Qin, G. Deng, Q. Liang und J. Qiu, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 7, 2773–2782.
- [90] J. T. McCann, M. Marquez und Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5, 1436–1437.
- [91] Y. Liao, L. Zhang, Y. Gao, Z.-T. Zhu und H. Fong, *Polymer (Guildf.)*, **2008**, 49, 24, 5294–5299.
- [92] F. zhi Mou, J. guo Guan, Z. gang Sun, X. an Fan und G. xiu Tong, *J. Solid State Chem.*, **2010**, 183, 3, 736–743.
- [93] F. Mou, J. Guan, W. Shi, Z. Sun und S. Wang, *Langmuir*, **2010**, 26, 19, 15580–15585.
- [94] Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell und G. Le Caer, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 13, 2430–2432.
- [95] A. Peigney, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 1, 15–16.
- [96] H. He, L. A. Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo und C. Pham-Huy, *Biomed Res. Int.*, **2013**, 2013.
- [97] E. Katz und I. Willner, *ChemPhysChem*, **2004**, 5, 8, 1084–1104.
- [98] L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen und D. Pisignano, *Macromol. Mater. Eng.*, **2013**, 298, 5, 504–520.
- [99] S. Briefs und I. N. Materials, *Zhenyu Li · Ce Wang* .

7. Anhang

7.1. Funktionalisiertes Polymethylmethacrylat

Tabelle 2: Synthetisierte Komplexe mit Ligand Linker Ausbeute und Bezeichnung (Linker Typ I entspricht Ethyldiamin/ Linker Typ II entspricht Diaminopropan)

Polymer	Ligand	Eisensalz	Ausbeute /mg
PMMA	6-Bromopyridin-2-cabaldehyd	FeCl ₃	300
		Fe(BF ₄) ₂	680
		Fe(NO ₃) ₃	260
		Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	200
PMMA	Pyridin-6-cabaldehyd	FeCl ₃	260
		Fe(BF ₄) ₂	380
		Fe(NO ₃) ₃	460
		Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	190
PMMA	Thiophen-2-cabaldehyd	FeCl ₃	190
		Fe(BF ₄) ₂	540
		Fe(NO ₃) ₃	370
		Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	360
-	6-Bromopyridin-2-cabaldehyd	FeCl ₃	615
		Fe(BF ₄) ₂	670
	Pyridin-6-cabaldehyd	Fe(NO ₃) ₃	1500
	Thiophen-2-cabaldehyd	Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	180

Polymer	Ligand	Eisensalz	Isomerie- verschiebung / mm s^{-1}	Quadrupol- aufspaltung $/\text{mm s}^{-1}$
PMMA	6-Bromopyridin- 2-cabaldehyd	FeCl_3	0,33	0,66
		$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	1,15	1,3
PMMA	Pyridin-6- cabaldehyd	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0,37	0,74
PMMA	Thiophen-2- cabaldehyd	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0,44	0,88
-	6-Bromopyridin- 2-cabaldehyd	FeCl_3	0,35	0,69
		$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	1,15 0,36	2,35 0,71
	Pyridin-6- cabaldehyd	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0,35	0,7
	Thiophen-2- cabaldehyd	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0,42	0,83

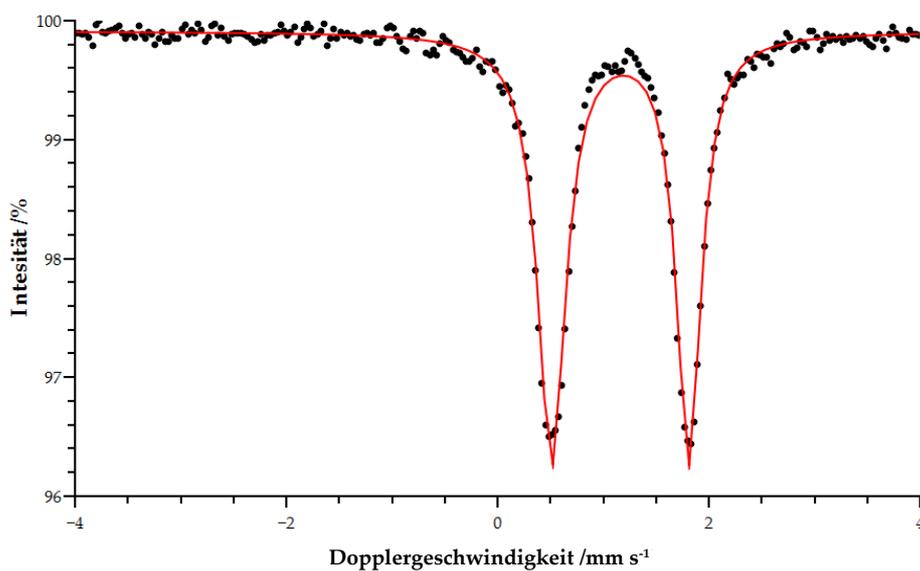


Abbildung 7.1: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Eisen(II)-Tetrafluorborat.

Isomerieverschiebung: $1,15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $1,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

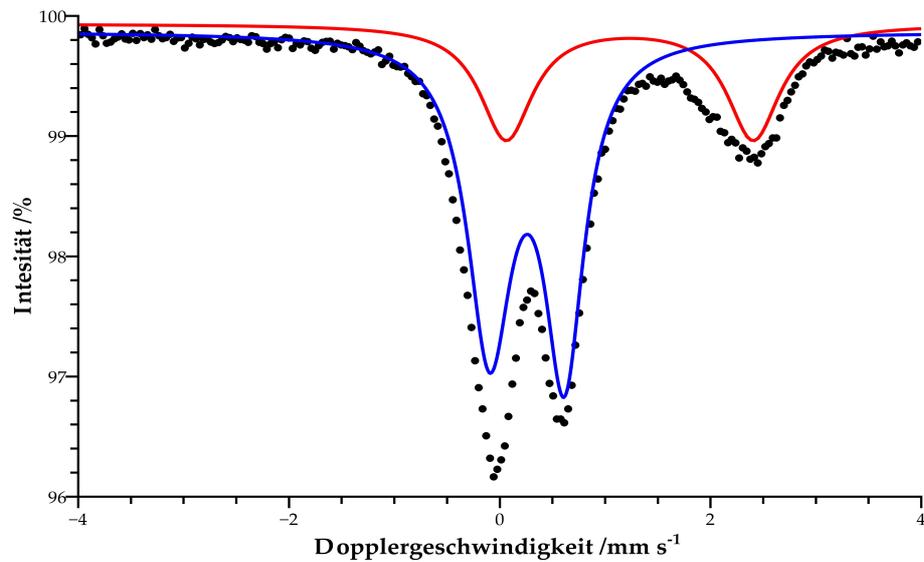


Abbildung 7.2: Mößbauerspektrum der Verbindung von Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Eisen(II)-Tetrafluoroborat.

Isomerieverschiebung: $1,15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $2,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Isomerieverschiebung: $0,36 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $0,71 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

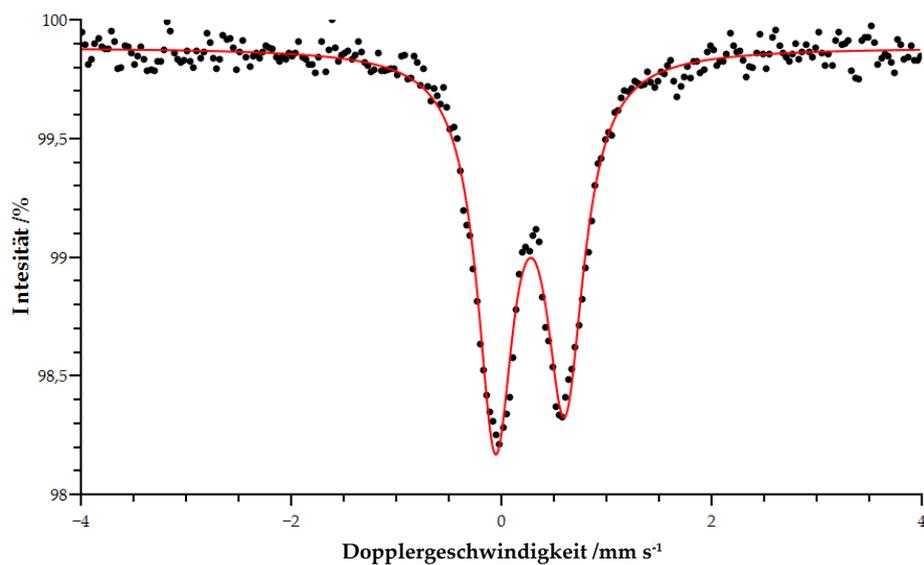


Abbildung 7.3: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Eisen(III)-Chlorid.

Isomerieverschiebung: $0,33 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $0,66 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

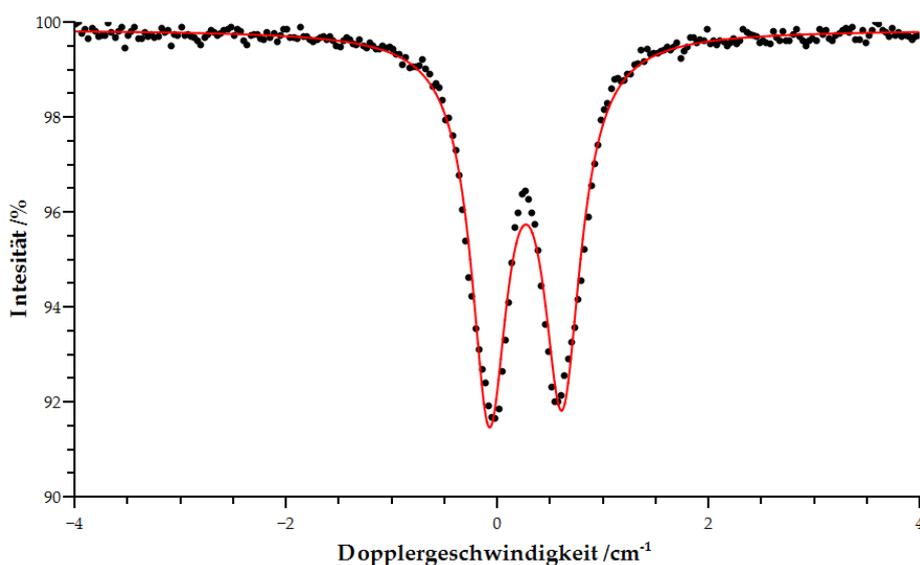


Abbildung 7.4: Mößbauerspektrum der Verbindung von Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Eisen(III)-Chlorid.

Isomerieverschiebung: $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $0,69 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

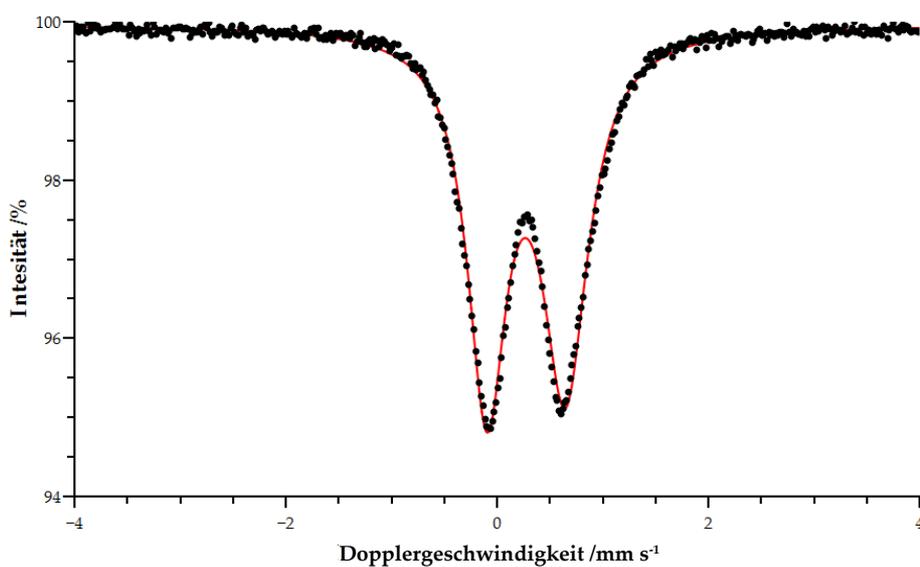


Abbildung 7.5: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, Pyridin-6-cabaldehyd und Eisen(III)-Nitrat.

Isomerieverschiebung: $0,37 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $0,74 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

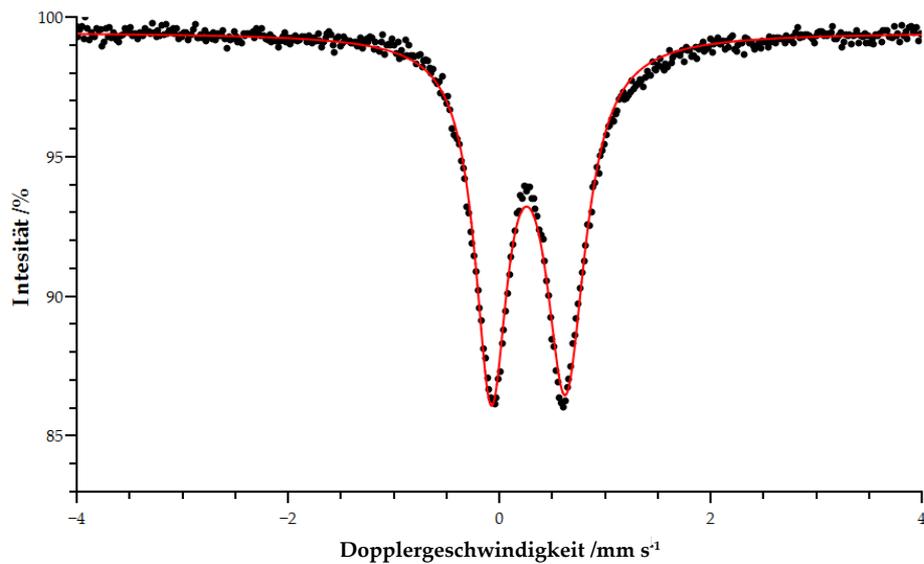


Abbildung 7.6: Mößbauerspektrum der Verbindung von Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Eisen(III)-Nitrat.

Isomerieverschiebung: $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $0,7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

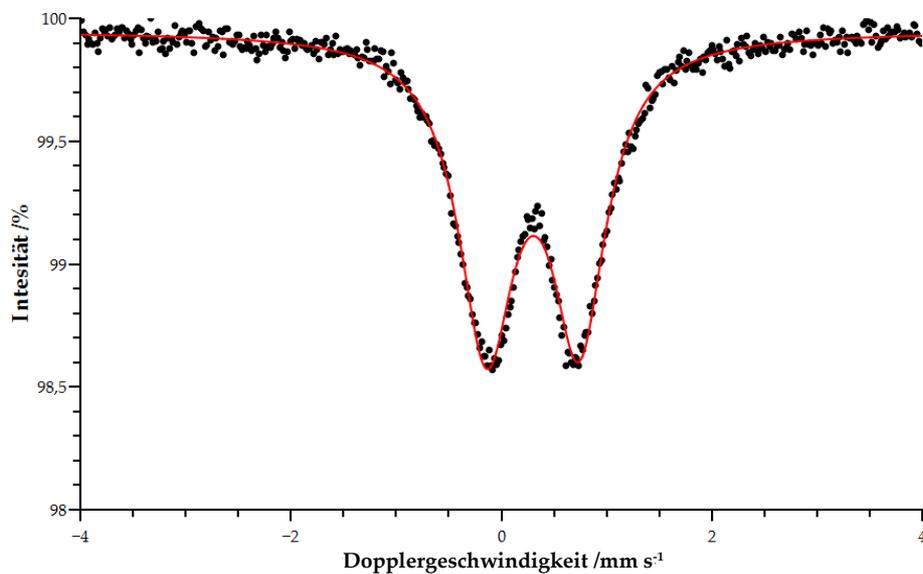


Abbildung 7.7: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, 6-Thiophen-2-cabaldehyd und Eisen(III)-Acetat.

Isomerieverschiebung: $0,44 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $0,88 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

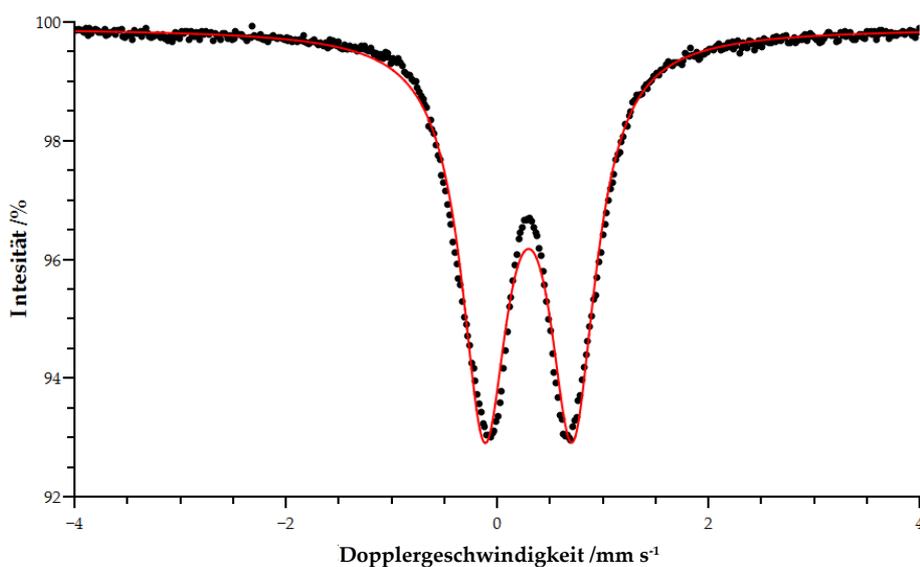


Abbildung 7.8: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, 6-Thiophen-2-cabaldehyd und Eisen(III)-Acetat.

Isomerieverschiebung: $0,42 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Quadrupolaufspaltung: $0,83 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

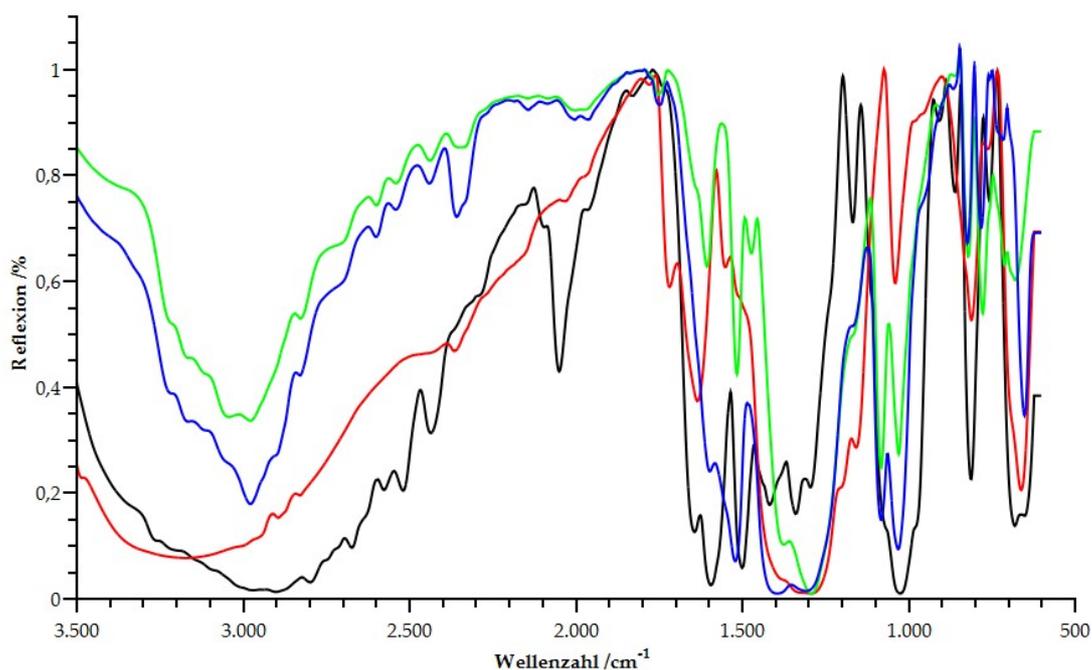


Abbildung 7.9: IR-Spektrum Ethylen-Komplexe ohne Polymer im Vergleich.

Rot: 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd

schwarz: Pyridin-2-cabaldehyd

blau: Thiophen-2-cabaldehyd

grün: Pyrrol-2-cabaldehyd

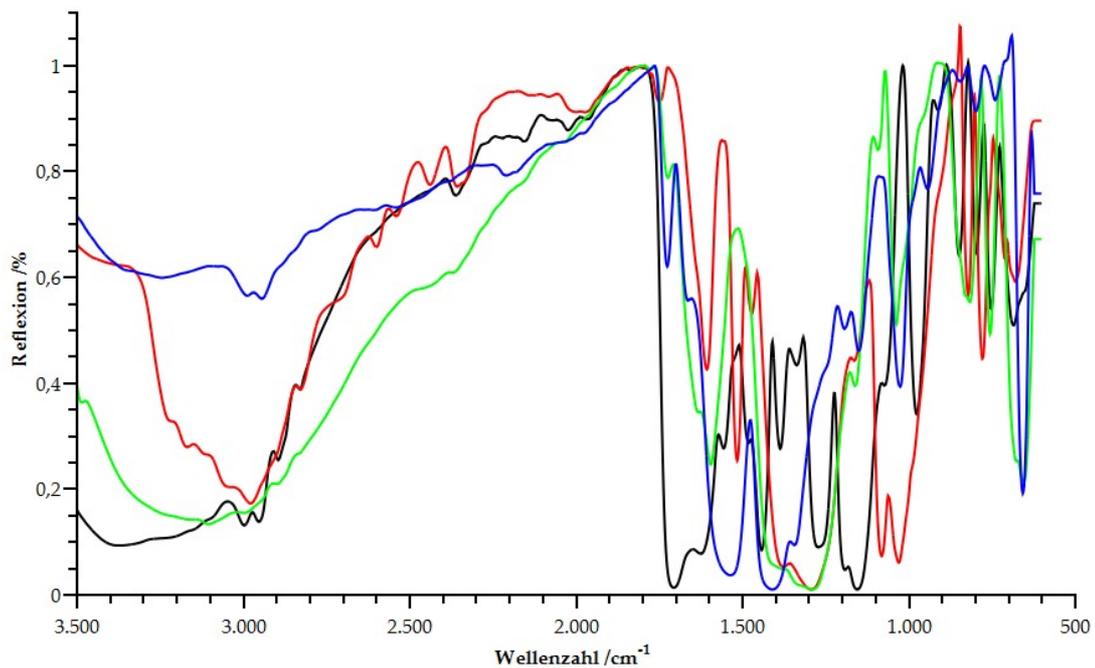


Abbildung 7.10: IR-Spektrum Ethylen-6-Bromopyridin-2-carbaldehyd Komplexe mit Polymer im Vergleich.

Rot: Tetrafluoroborat

schwarz: Eisenchlorid

blau: Eisenacetat

grün: Eisennitrat

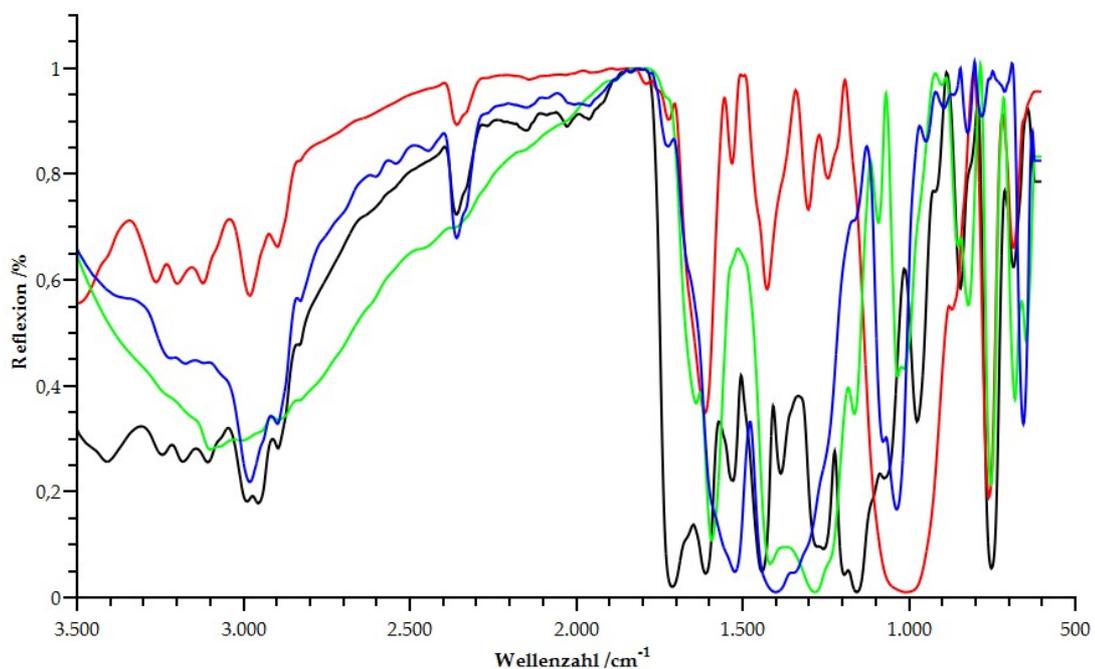


Abbildung 7.11: IR-Spektrum Ethylen-Pyridin-2-carbaldehyd Komplexe mit Polymer im Vergleich.

Rot: Tetrafluoroborat

schwarz: Eisenchlorid

blau: Eisenacetat

grün: Eisennitrat

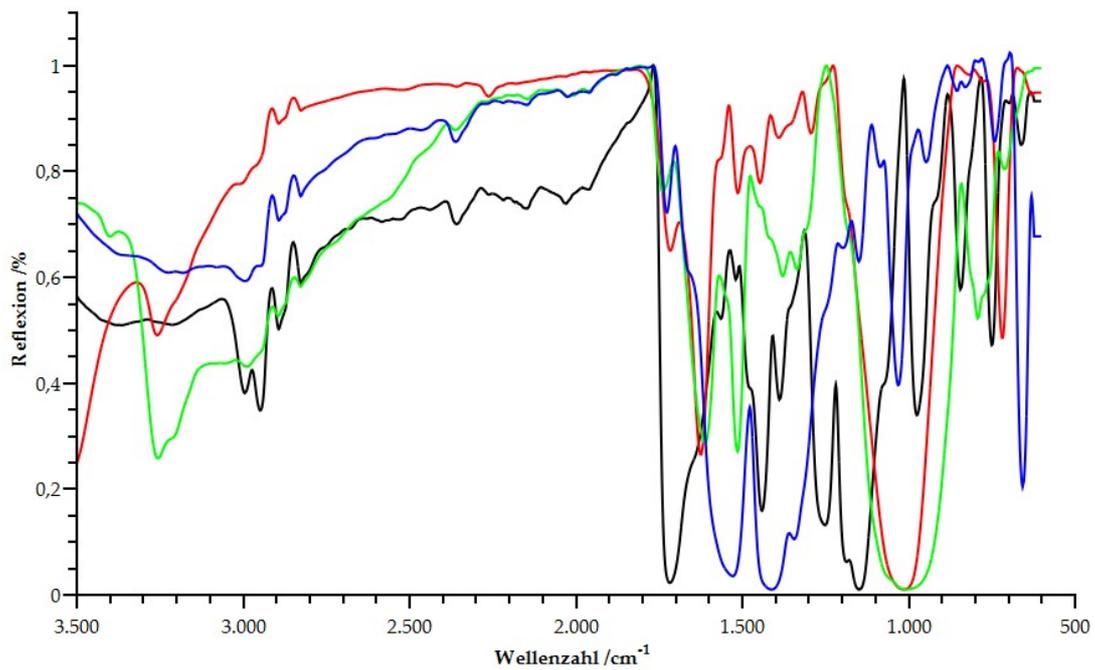


Abbildung 7.12: IR-Spektrum Ethylen-Thiophen-2-cabaldehyd Komplexe mit Polymer im Vergleich.

Rot: Tetrafluorborat

schwarz: Eisenchlorid

blau: Eisenacetat

grün: Eisennitrat

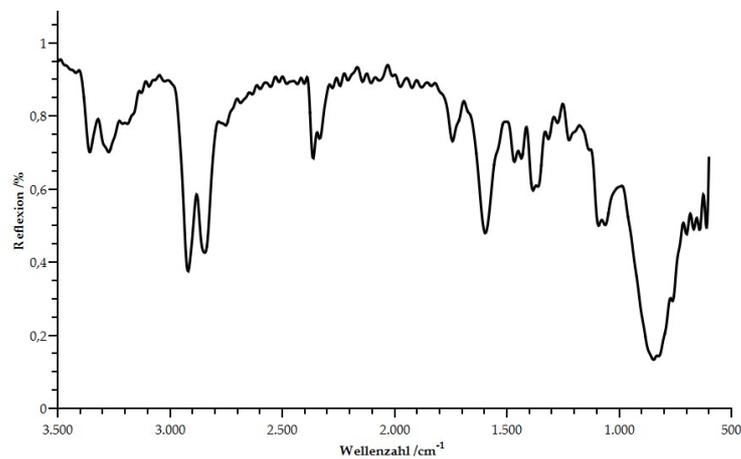


Abbildung 7.13: IR-Spektrum einer mit Ethylendiamin funktionalisierten PMMA Probe.

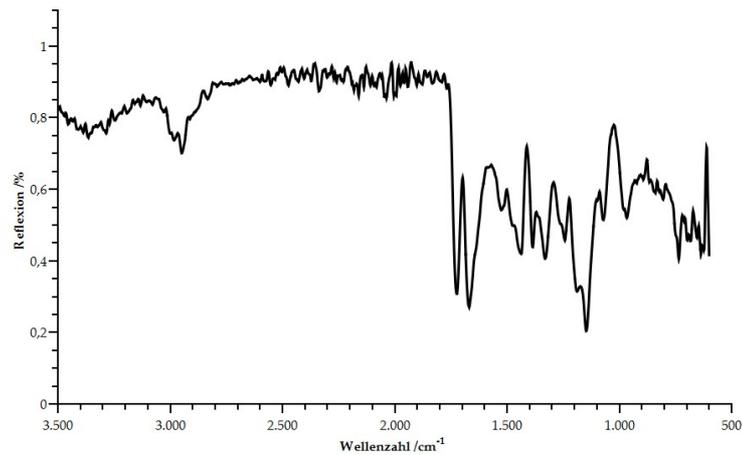


Abbildung 7.14: IR-Spektrum einer mit Diaminopropan funktionalisierten PMMA Probe.

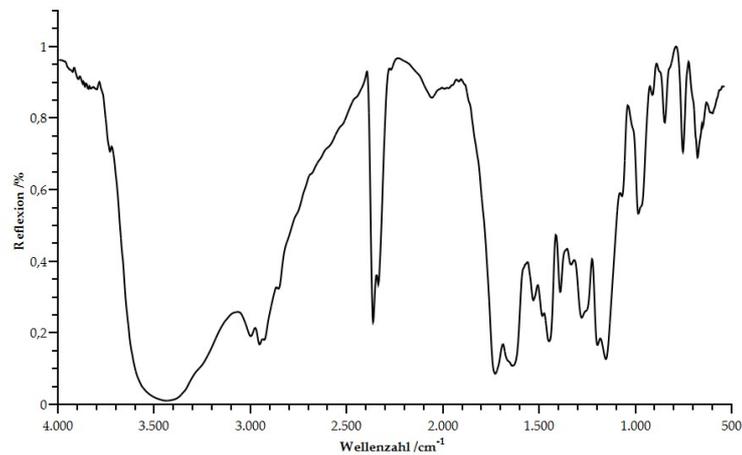


Abbildung 7.15: :Mit Ethylen-diamin funktionalisiertes PMMA.
Ligand: Pyridin-6-carbaldehyd, Eisensalz: FeCl₃.

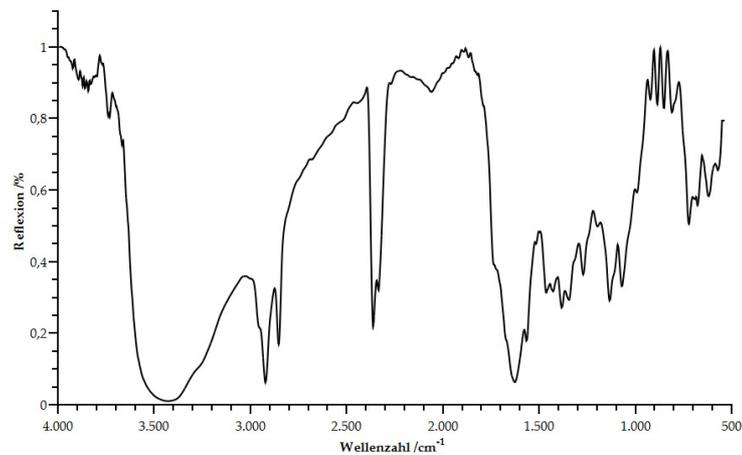


Abbildung 7.16: :Mit Diaminopropan funktionalisiertes PMMA.
Ligand: Pyridin-6-carbaldehyd, Eisensalz: FeCl₃.

7.2. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Hohlfasern

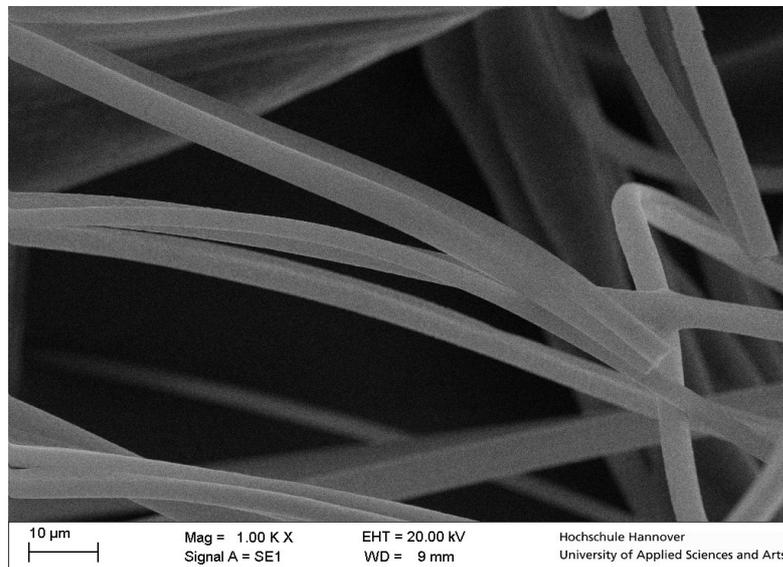


Abbildung 7.17: Vorstufe einer Hohlfaser in der Totale. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen.

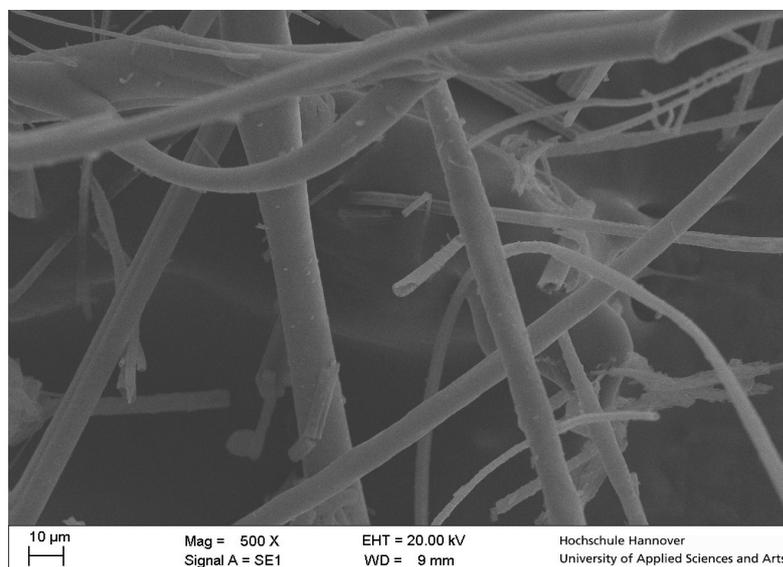


Abbildung 7.18: Fertige Hohlfaser in der Totale. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen.

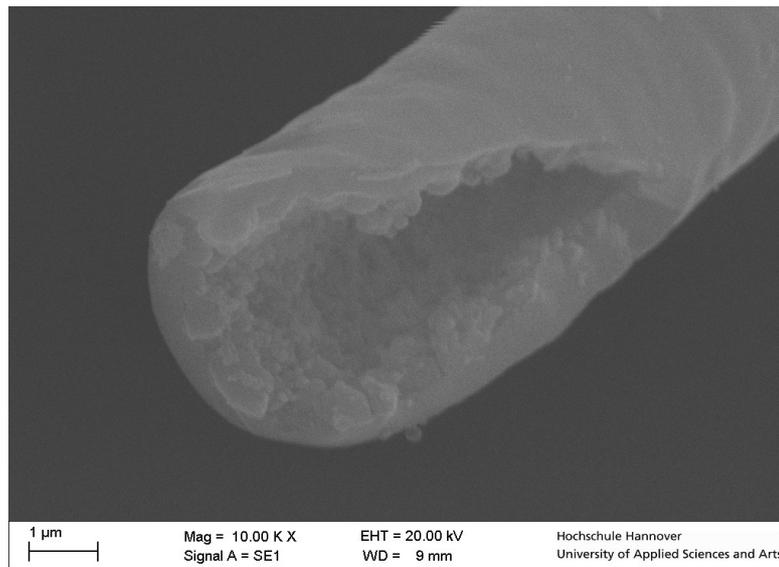


Abbildung 7.19: Fertige Hohlfaser in Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Probe wurde mit 1K/min auf 1200°C erhitzt. Die ungleichmäßige Innenseite ist gut erkennbar.

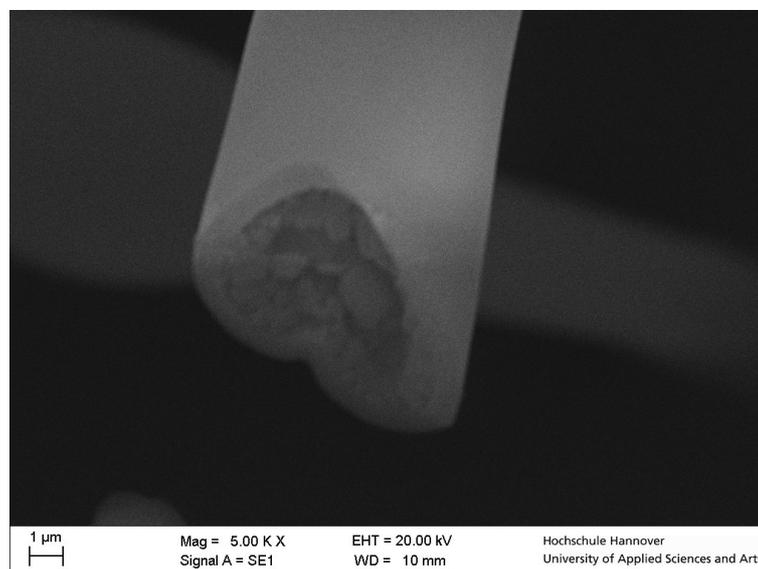


Abbildung 7.20: Fertige Hohlfaser in der Totale. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen.

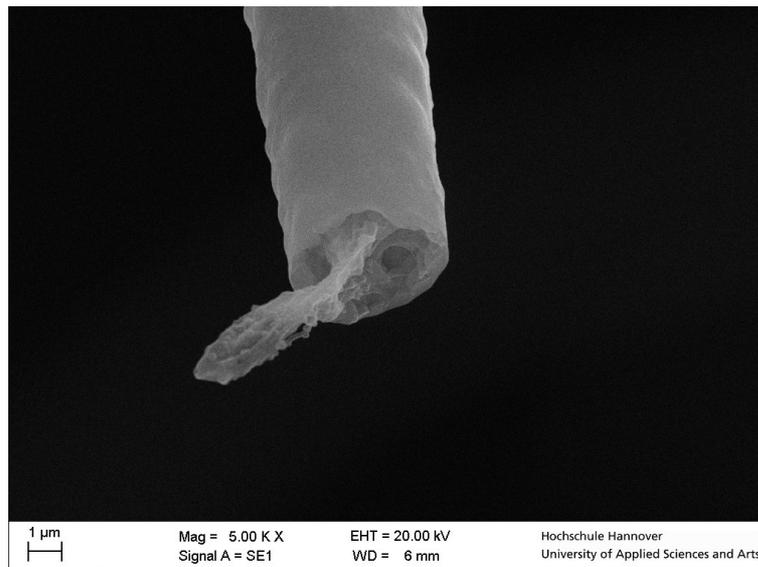


Abbildung 7.21: Vorstufe einer Hohlfaser in der Totale. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/ Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Der Phasenunterschied wird sehr deutlich. Außen spröde Keramik innen elastisches Polymer.

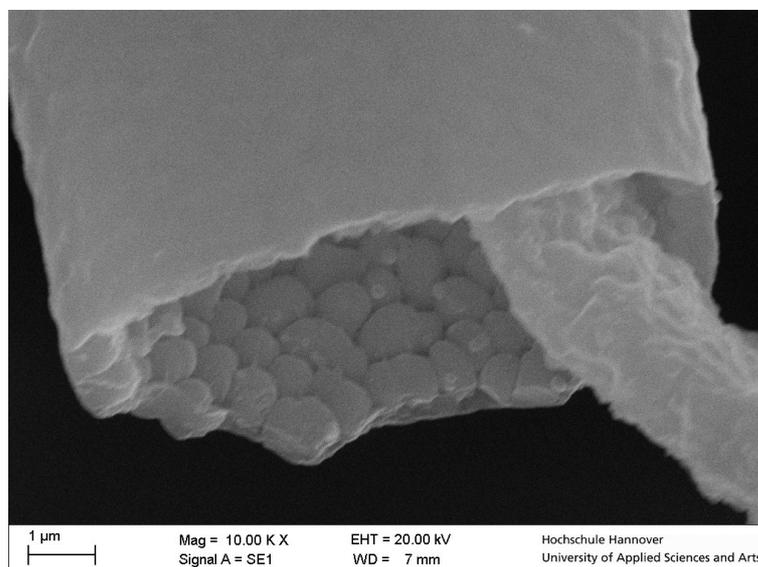


Abbildung 7.22: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 3mL einer 0,083 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung und 3 mL Tetrachlorsilan mit 10 m/s rotierenden Kollektor versponnen.

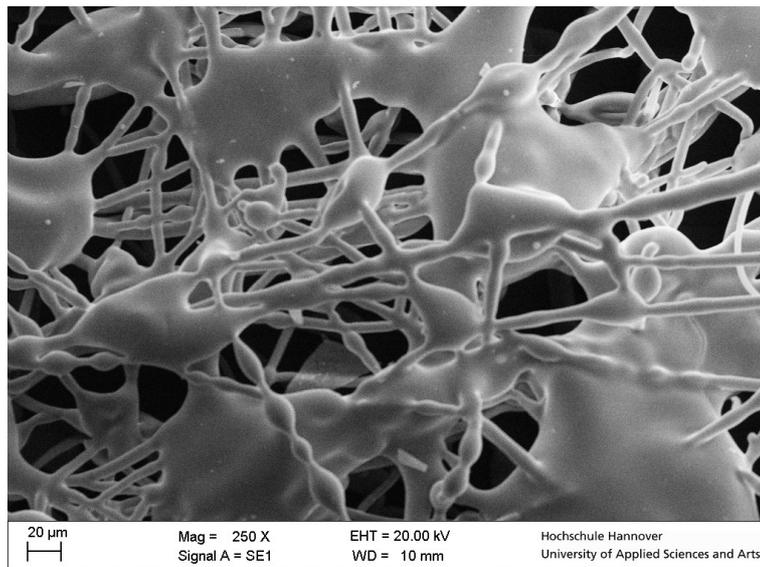


Abbildung 7.23: Geschmolzene Fasern in der Totale. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Die Probe wurde 1280°C über längeren Zeitraum erhitzt.

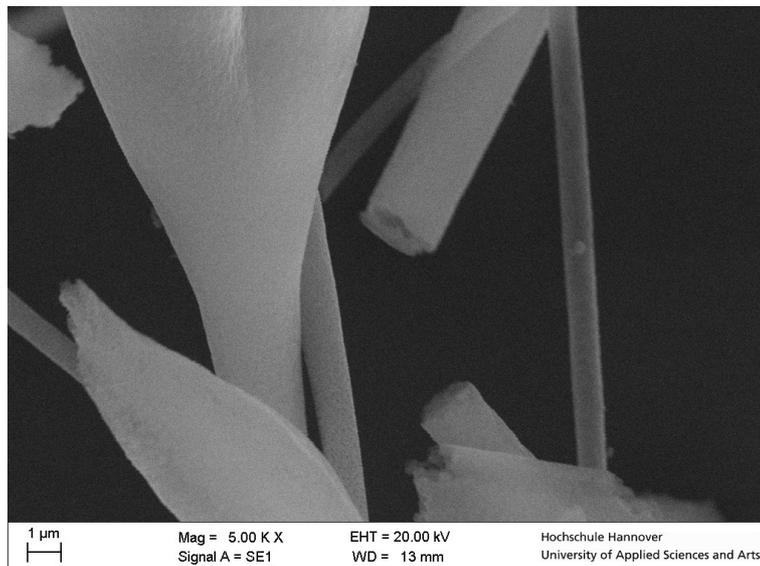


Abbildung 7.24: Geschmolzene Fasern in Vergrößerung. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Die Probe wurde 1280°C über längeren Zeitraum erhitzt.

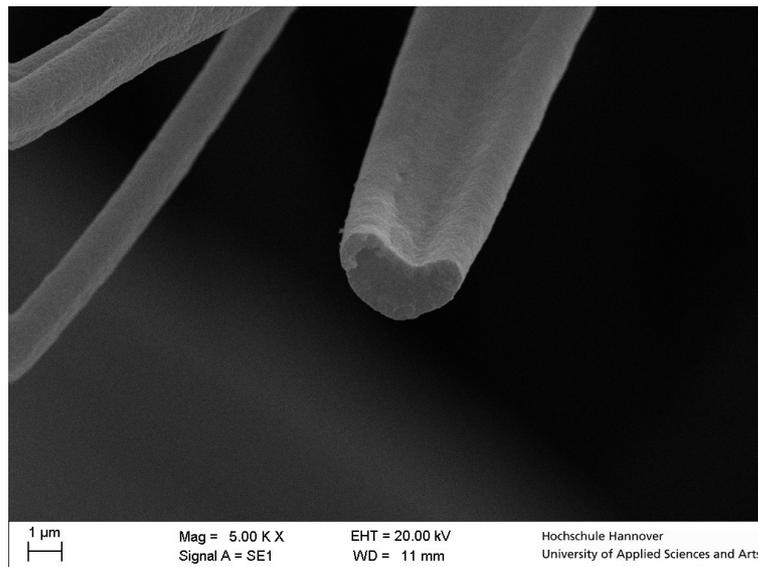


Abbildung 7.25: Fertige Hohl-faser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Probe wurde mit 5 K/min auf 1200 °C erhitzt und in Folge kollabiert.

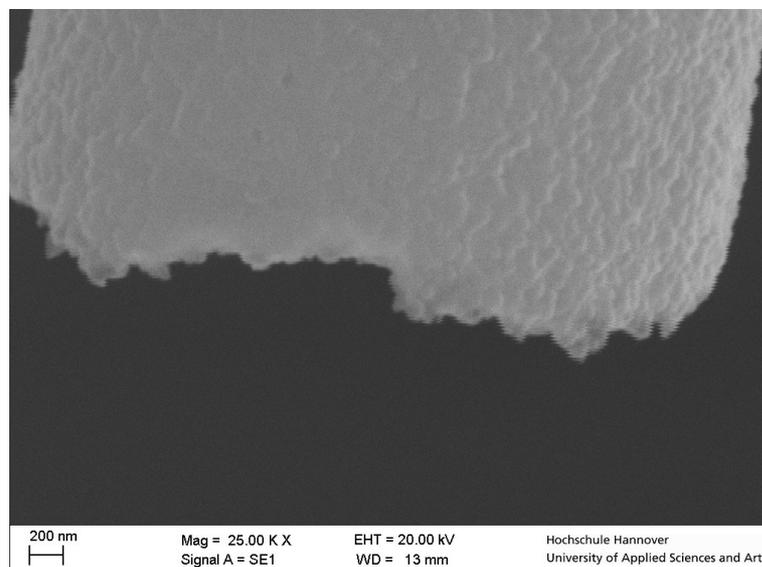


Abbildung 7.26: Fertige Hohl-faser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Die unebene Oberfläche ist gut erkennbar.

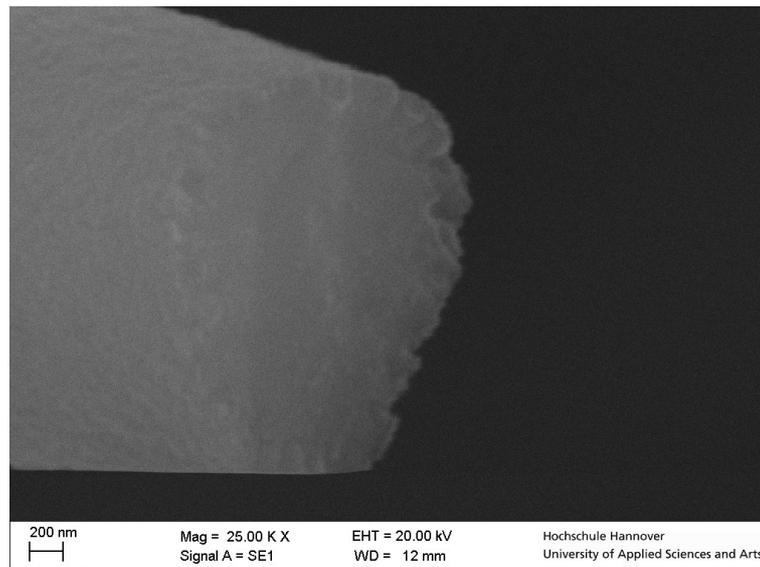


Abbildung 7.27: Vorstufe einer Hohlfaser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Der unterschied zwischen den Phasen ist kaum erkennbar. Oberfläche zeigt Unebenheiten.

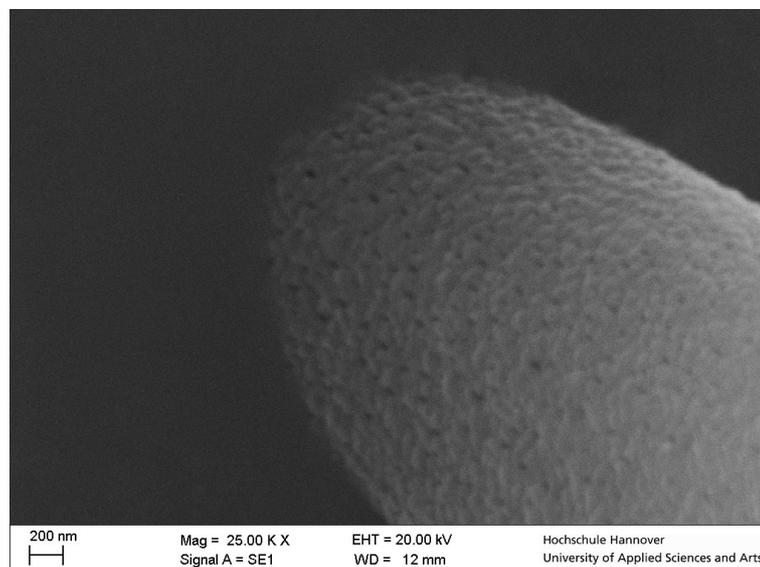


Abbildung 7.28: Fertige Hohlfaser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Die Oberfläche besteht aus kleinen Partikeln zwischen denen kleine Lücken zu erkennen sind.

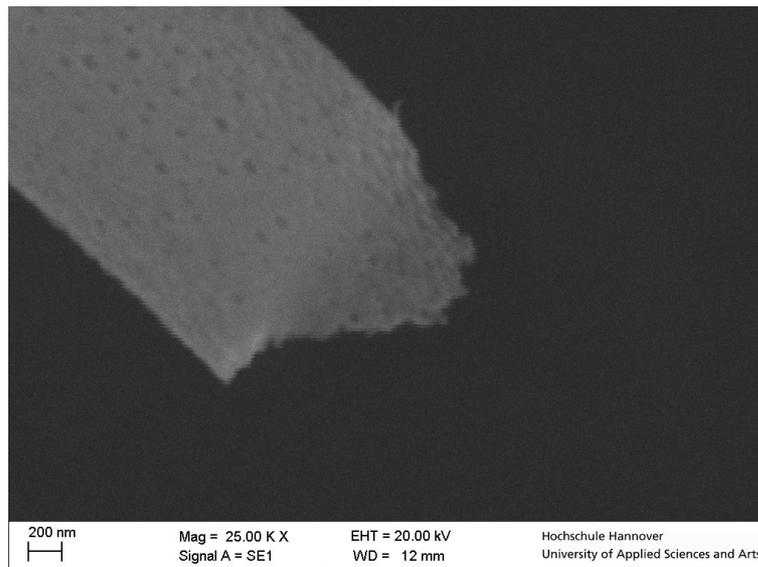


Abbildung 7.29: Fertige Hohlfaser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Auf der Oberfläche zeichnet sich ein Porensystem ab.

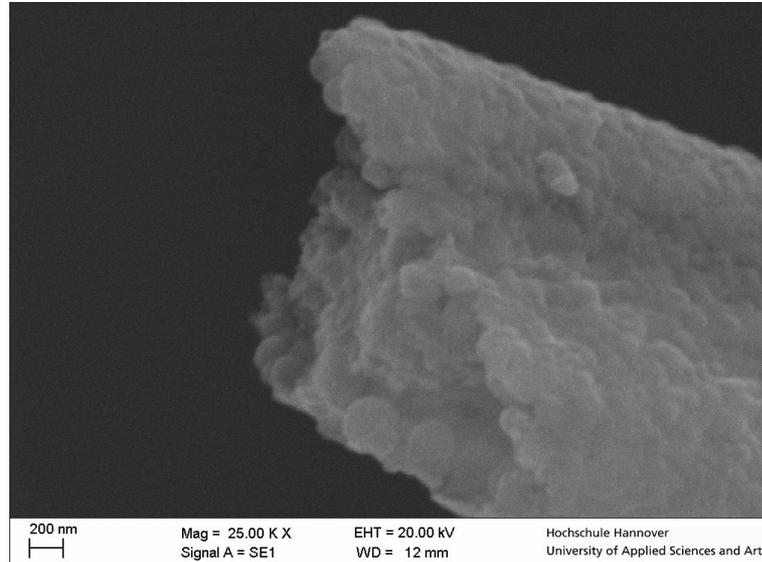


Abbildung 7.30: Fertige Hohlfaser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Faser aus vielen kleinen Partikeln besteht.

8. Verzeichnisse

8.1. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Elektrospinningprozesses mit statischem Kollektor. Die Polymerlösung wird durch eine Kanüle geleitet, an welche eine Spannung angelegt wird. Der Kollektor wird als Gegenelektrode genutzt.....18
- Abbildung 2.2: Links: schematischer Aufbau einer kombinierten Elektrode, die im Koaxialspinning verwendet wird. Dabei wird eine Kanüle in die andere Kanüle eingeführt. Rechts: Abbildung einer Koaxialspinningkanüle.....21
- Abbildung 2.3: Einfluss des Abstandes der Kanüle vom Kollektor auf die Streuung der resultierenden Fäden. Geringe Abstände ermöglichen eine präzisere Deposition der Fäden. Bei sehr geringen Abständen (Near-field Elektrospinning) können Fäden entlang eines Pfades platziert werden.....24
- Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Kernniveaus. Die vorhandene Energie durch Impulsübertragung ist nicht groß genug um den ersten angeregten Zustand zu erreichen. Dadurch kann es nicht zu einer Impulsübertragung kommen.....26
- Abbildung 2.5: Abhängigkeit des Mößbauersignals von der relativen Geschwindigkeit. Bei der benötigten Energie EB-EA, die durch die relative Geschwindigkeit übertragen wird, kommt es zu einer Resonanz und ein Peak ist im Spektrum sichtbar.....28
- Abbildung 2.6: Einfluss der Monopolwechselwirkung und Quadrupolwechselwirkung auf die resultierenden Mößbauersignale. Die Monopolwechselwirkung bewirkt die Isomerieverschiebung, während die Quadrupolwechselwirkung für die Aufspaltung des Signals verantwortlich ist.....30
- Abbildung 2.7: Anregungsbirne eines Rasterelektronenmikroskops. Durch die auftreffenden Elektronen werden der Eindringtiefe nach sortiert Auger-Elektronen, Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen und Röntgenstrahlen emittiert.....33
- Abbildung 3.1: d-Orbitale im entarteten Zustand.....36
- Abbildung 3.2: Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld. 36

Abbildung 3.3: Grafische Darstellung der quadratischen Wellenfunktion der d-Orbitale	71	37
Abbildung 3.4: Besetzung der d-Orbitale in der low spin Konfiguration.		38
Abbildung 3.5: Besetzung der d-Orbitale in der high spin Konfiguration.		38
Abbildung 3.6: Einfluss des Drucks auf die Stabilität des high und low spin Zustandes. Durch den externen Druck wird der high spin Zustand relativ zum low spin Zustand energetisch ungünstiger. Dies liegt vor allem an der größeren Bindungslänge der koordinierenden Atome.	40	
Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der kovalenten Anbindung von Liganden. Zunächst wird das Polymethylmethacrylat mit einem Diamin aktiviert und anschließend mit einem Aldehyd funktionalisiert.		42
Abbildung 3.8: Reaktionsschema zur Funktionalisierung von Polymethylmethacrylat.		43
Abbildung 3.9: Übersicht über die in der Arbeit vorgestellten aktivierenden Diamine und koordinierenden Liganden. I. Diaminopropan II. Ethylendiamin III. Pyridin-2-carbaldehyd IV. Pyrrol-2-carbaldehyd V. Thiophen VI. 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd.		44
Abbildung 3.10: 2-Pyridincarbaldehyd und seine physikalische Eigenschaften.		45
Abbildung 3.11: Infrarotspektroskopiemessung von unfunktionalisiertem Polymethylmethacrylat (rot) im Vergleich zu Polymethylmethacrylat (schwarz) mit angebindenem Diamin. Es ist deutlich ein zusätzliches Signal durch die Anbindung bei 1700 cm ⁻¹ zu erkennen.		46
Abbildung 3.12: Infrarotspektroskopiemessung von unfunktionalisiertem Polymethylmethacrylat (rot) im Vergleich zu Polymethylmethacrylat mit angebindenem Diamin (schwarz) und vollständig funktionalisiertem Polymethylmethacrylat (blau). Zusätzlich zu der Bande bei 1700 cm ⁻¹ ist durch die Imin-Bindung (vgl. Abbildung 3.8) ein zusätzliches Signal bei etwa 1600 cm ⁻¹ .		47
Abbildung 3.13: Mößbauerspektrum von Polymethylmethacrylat mit Ethylendiamin und 2-Pyridincarbaldehyd. Eisensalz: FeCl ₃ . Isomerieverschiebung: 0,24 mm·s ⁻¹ Quadrupolaufspaltung: 0,89 mm·s ⁻¹ .		48

- Abbildung 3.14: Mößbauerspektrum von Polymethylmethacrylat mit Diaminopropan und 2-Pyridincarbaldehyd. Eisensalz: FeCl_3
Isomerieverschiebung: $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ Quadrupolaufspaltung: $0,89 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$48
- Abbildung 3.15: Mößbauerspektrum von Polymethylmethacrylat mit Ethylendiamin und 2-Pyridincarbaldehyd. Eisensalz: FeNO_3
Isomerieverschiebung: $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ Quadrupolaufspaltung: $0,74 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$49
- Abbildung 3.16: EDX-Messung einer mit 2-Pyridincarbaldehyd und Ethylendiamin funktionalisierten Probe. Links ist die Verteilung der Eisenatome in der Probe gezeigt. Rechts ist zum Vergleich die Oberfläche aus der Messung des Rasterelektronenmikroskops. Basierend auf der Menge an Eisen und Sauerstoff in der Probe ergibt sich ein Funktionalisierungsgrad von ca. 19%.....50
- Abbildung 3.17: 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und seine physikalischen Eigenschaften.....50
- Abbildung 3.18: Mößbauerspektrum von Polymethylmethacrylat mit Ethylendiamin und 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd. Eisensalz: FeCl_3
Isomerieverschiebung: $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ Quadrupolaufspaltung: $0,74 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$51
- Abbildung 3.19: EDX-Messung einer mit 2-Pyridincarbaldehyd und Diaminopropan funktionalisierten Probe. Links ist die Verteilung der Eisenatome in der Probe gezeigt. Rechts ist zum Vergleich die Oberfläche aus der Messung des Rasterelektronenmikroskops. Basierend auf der Menge an Eisen und Sauerstoff in der Probe ergibt sich ein Funktionalisierungsgrad von ca. 11%.....51
- Abbildung 3.20: Pyrrol-2-carbaldehyd und seine physikalische Eigenschaften52
- Abbildung 3.21: EDX-Messung einer mit 2-Pyrrolcarbaldehyd und Ethylendiamin funktionalisierten Probe. Links ist die Verteilung der Eisenatome in der Probe gezeigt. Rechts ist zum Vergleich die Oberfläche aus der Messung des Rasterelektronenmikroskops. Basierend auf der Menge an Eisen und Sauerstoff in der Probe ergibt sich ein Funktionalisierungsgrad von ca. 16%.....52

- Abbildung 3.22: Thiophen-2-carbaldehyd und seine physikalischen Eigenschaften.....53
- Abbildung 3.23 EDX Messung einer mit Thiophen-2-cabaldehyd und Ethylendiamin funktionalisierten Probe. Links ist die Verteilung der Eisenatome in der Probe gezeigt. Rechts ist zum Vergleich die Oberfläche aus der Messung des Rasterelektronenmikroskops. Basierend auf der Menge an Eisen und Sauerstoff in der Probe ergibt sich ein Funktionalisierungsgrad von ca. 10%.....53
- Abbildung 3.24: Mößbauerspektrum von Polymethylmethacrylat mit Ethylendiamin und Thiophen-2-carbaldehyd. Eisensalz: FeCl₃. Isomerieverschiebung: 0,27 mm·s⁻¹ Quadrupolaufspaltung: 0,65 mm·s⁻¹.....54
- Abbildung 3.25: Schematischer Aufbau des Elektrosinningprozesses mit statischem Kollektor. Die Polymerlösung wird durch eine Kanüle geleitet, an welche eine Spannung angelegt wird. Der Kollektor wird als Gegenelektrode genutzt.....55
- Abbildung 3.26: Mit Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und FeCl₃ funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Aceton gelöst und mit einem Elektrosinningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt fadenähnliche Strukturen mit einer linearen Ausrichtung. Die Struktur hat ist zwischen 1 µm und mehr als 20 µm dick.....56
- Abbildung 3.27: Mit Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und FeCl₃ funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 2 Stunden gelöst und mit einem Elektrosinningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt Nanofäden, die deutlich kleiner als 1 µm dick sind. Zusätzlich sind ungelöste Polymerreste zu sehen.....57
- Abbildung 3.28: Mit Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und FeCl₃ funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst und mit einem Elektrosinningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt Nanofäden, wie auch in Abbildung 3.27, die deutlich kleiner als 1 µm dick sind. Die Probe hat enthält keine sichtbaren Polymerreste.....58

- Abbildung 3.29: Mit Ethylendiamin, 2-Pyridincarbaldehyd und Eisenacetat funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst und mit einem Elektrosponningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt einen hohen Anteil an nicht gelösten Polymerresten. Die einzelnen Fäden werden durch diese Partikel unterbrochen und haben nur eine sehr begrenzte Länge.....59
- Abbildung 3.30: 2-Pyridincarbaldehyd und Eisenacetat funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst. Anschließend wurde ein Tropfen einer 0,1g/ml Lösung von unfunktionalisiertem Polymethylmethacrylat hinzugegeben und mit einem Elektrosponningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen.....59
- Abbildung 3.31: Mit Ethylendiamin, 2-Pyrrolcarbaldehyd und Eisenchlorid funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst und mit einem Elektrosponningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt ausschließlich nicht gelöste Polymerreste.....61
- Abbildung 3.32: Mit Ethylendiamin, 2-Pyrrolcarbaldehyd und Eisenchlorid funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst und mit einem Elektrosponningaufbau mit statischem Kollektor (vgl. Abbildung 2.1) versponnen. Die Probe zeigt einen hohen Anteil an nicht gelösten Polymerresten.....62
- Abbildung 3.33: Durch die Zugabe von Eisensalze können Aldehyd und Amin an das Eisenion koordinieren. Dadurch ergibt sich eine Geometrie, die die Reaktion des Aldehyds mit dem Amin begünstigt.64
- Abbildung 3.34: Mößbauerspektrum der Verbindung von Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Tetrafluoroborat. Isomerieverschiebung: 1,15 mm·s⁻¹; Quadrupolaufspaltung: 2,35 mm·s⁻¹ Isomerieverschiebung: 0,36 mm·s⁻¹; Quadrupolaufspaltung: 0,71 mm·s⁻¹.....66

- Abbildung 3.35: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Tetrafluoroborat. Isomerieverschiebung: 1,15 mm·s⁻¹; Quadrupolaufspaltung: 1,3 mm·s⁻¹.....67
- Abbildung 4.1: Elektronenmikroskopiebild von elektrogenesponnenen Nanoröhren: (a) geringe Vergrößerung, (b) große Vergrößerung. Das eingefügte Bild zeigt eine Vergrößerung der mit dem Pfeil markierten Röhre. 3.....74
- Abbildung 4.2: Bildungsmechanismus der Zinkoxid Hohlfasern.5.....75
- Abbildung 4.3: Elektronenmikroskopiebilder von Zinkoxid Hohlfasern in geringer Auflösung (c) und großer Auflösung (d)5.....76
- Abbildung 4.4: Elektronenmikroskopiebilder der finalen Fe₂O₃ Fasern. Kristallisierte Fasern und komplexe Strukturen einschließlich Hohlfasern (b), Faser in Faser (c) und Röhre in Röhre (d). Heizrate von (a),(b),(c) und (d) beträgt 1, 50, 100 und 250°C/min.99.....77
- Abbildung 4.5: Prinzip der Nanoröhrensynthese. Zu Beginn befinden sich die Polymerketten und das Siliziumtetrachlorid gemischt in einer Lösung. Beim Verspinnen kommt es zur Reaktion des Siliziumtetrachlorids mit der Luftfeuchtigkeit. Dadurch reichert es sich außen an. Schlussendlich befindet sich das Polymer im Zentrum und das entstandene Siliziumdioxid außen.....79
- Abbildung 4.6: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 3mL einer 0,2 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. In der Mitte ist zu sehen, dass die Fäden aus zwei Schichten bestehen. Die Äußere ist spröde während die Innere eher elastisch ist.....79
- Abbildung 4.7: Nahaufnahme eines Fadens aus Abbildung 4.6. Die Aufnahme verdeutlicht, dass die äußere Schicht spröde ist, während die innere Schicht elastischer zu sein scheint. Am Rand der äußeren Schicht ist außerdem zu erkennen, dass die innere Seite der Schicht nicht glatt, sondern uneben ist.....80
- Abbildung 4.8: Aufnahme eines Fadens aus der Probe, die in Abbildung 4.6 gezeigt ist, aus einer anderen Blickrichtung. Dabei zeigt sich deutlich, dass die innere und die äußere Schicht aus getrennten Phasen

- bestehen. Die Sprödheit der äußeren Schicht zeigt sich zusätzlich an den longitudinalen Rissen.....81
- Abbildung 4.9: Hohlfaser, die durch das Kalzinieren der Probe aus Abbildung 4.6 erreicht wurden. Dafür wurde die Probe auf 1200°C mit einer Heizrate von 5K/min erhitzt.....82
- Abbildung 4.10: Schematischer Aufbau der Apparatur zum Einsatz von Inertgas. Dieses wird außen an der Kanüle entlang geleitet, ähnlich des Koaxialspinningaufbaus in Abbildung 2.2.....83
- Abbildung 4.11: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 3mL einer 0,25g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 4mL Tetrachlorsilan und 3mL Dichlormethan mit einem statischen Kollektor versponnen. Die Kanüle wurde zusätzlich mit Inertgas umspült. Es bilden sich ähnliche Fasern wie in der Standardprozedur.....84
- Abbildung 4.12: Hohlfaser, die durch das Kalzinieren der Probe aus Abbildung 4.11 erhalten wurden. Dafür wurde die Probe auf 1200 °C mit einer Heizrate von 1K/min erhitzt. Aufgrund der höheren Tetrachlorsilankonzentration sind die Außenwände verdickt.....85
- Abbildung 4.13: Hohlfasern, die durch eine erhöhte Konzentration nicht aus einzelnen Röhren bestehen, sondern aneinander haften. Für die Vorstufe wurden 3mL einer 0,25g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 4mL Tetrachlorsilan und 3mL Dichlormethan mit einem statischen Kollektor versponnen.86
- Abbildung 4.14: Hohlfasern, die durch die geringe Konzentration an Siliziumprecursor eine unzureichende Stabilität der Außenwände besitzen. Für die Vorstufe wurden 3mL einer 0,25g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 1 mL Tetrachlorsilan und 2 mL Dichlormethan mit statischen Kollektor versponnen.....87
- Abbildung 4.15: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 4 mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung und 4 mL Tetrachlorsilan mit 10 m/s rotierenden Kollektor versponnen. Der Fadendurchmesser ist mit 2 µm kleiner als Fäden die mit statischem Kollektor erzeugt wurden.....88

- Abbildung 4.16: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 4 mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung und 4 mL Tetrachlorsilan mit 10 m/s rotierenden Kollektor versponnen. Die Trennung der zwei Phasen ist nicht so klar wie in den Abbildungen 4.6, 4.7, 4.9.....89
- Abbildung 4.17: Hohlfaser, die durch das Kalzinieren der Probe Abbildung 4.16 erhalten wurden. Dafür wurde die Probe auf 600 °C mit einer Heizrate von 1 K/min erhitzt.....90
- Abbildung 4.18: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 4 mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung und 4 mL Tetrachlorsilan mit 10 m/s rotierenden Kollektor versponnen. Die äußere Schicht besteht aus einzelnen Partikeln91
- Abbildung 4.19 Oberflächenanalyse der Fäden vor dem Kalzinieren. Abbildung zeigt die Häufigkeit der Kohlenstoffatome an der Oberfläche.....92
- Abbildung 4.20 Oberflächenanalyse der Fäden vor dem Kalzinieren. Abbildung zeigt die Häufigkeit der Siliziumatome an der Oberfläche.92
- Abbildung 4.21: Hohlfaser, die durch das Kalzinieren der Probe Abbildung 4.18 erhalten wurden. Dafür wurde die Probe auf 800 °C mit einer Heizrate von 1 K/min erhitzt. Durch die Ausrichtung ist deutlich zu erkennen, dass die Faser hohl ist.....92
- Abbildung 4.22: Geringere Vergrößerung der Abbildung 4.21. Es ist zu erkennen, dass die Fäden aus einzelnen Partikeln bestehen, die separat aus der Faser brechen können.....93
- Abbildung 4.23: Fadenschema mit Erklärung der äußeren und inneren Radius.....94
- Abbildung 4.24: BET-Analyse einer Adsorption-Desorption-Isotherme der Proben aus Abbildung 4.22 (rot) und einer Probe mit gleicher Synthesvorschrift. Die Analyse zeigt ein Porenvolumen von 0,03-0,045 cm³/g, und eine Oberfläche von 29 (rote Kurve) bzw. 21 m²/g.94
- Abbildung 4.25: Röntgenanalyse der Probe aus Abbildung 4.21. Die Probe zeigt keine scharfen Reflexe im gesamten Bereich der Messung.....95

- Abbildung 4.26: Hohlfasern, die durch eine hohe Heizrate instabil geworden ist. Für die Vorstufe wurden 3mL einer 0,25g /ml Polymethylmethacrylat/ Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan und 3 mL Dichlormethan mit statischen Kollektor versponnen.....96
- Abbildung 4.27: Repräsentatives Diagramm einer thermogravimetrischen Analyse mit einer Heizrate von 1 K/min. Der größte Massenverlust während des Kalzinierens ist zwischen 500 °C und 700 °C messbar. 97
- Abbildung 4.28: Hohlfasern, die durch eine hohe Endtemperatur verschmolzen sind. Die maximale Temperatur betrug 1280 °C. Für die Vorstufe wurden 3mL einer 0,25g /ml Polymethylmethacrylat/ Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan und 3 mL Dichlormethan mit statischen Kollektor versponnen.....98
- Abbildung 4.29: Verringerte Vergrößerung der Probe aus Abbildung 4.28....98
- Abbildung 4.30: Diffraktogramm einer gesinterten Probe die mit YBaCuO_{7-X} angereichert wurde. Es zeigt sich, dass der Supraleiter durch die hohen Temperaturen zerfällt.....99
- Abbildung 4.31: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 3mL einer 0,083 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung und 3 mL Tetrachlorsilan mit 10 m/s rotierenden Kollektor versponnen.101
- Abbildung 5.1: Mit Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-carbaldehyd und FeCl₃ funktionalisiertes Polymethylmethacrylat. Die Probe wurde in Trifluorethanol über 24 Stunden gelöst und mit einem Elektrosponningaufbau mit statischem Kollektor versponnen.....106
- Abbildung 5.2: Aufnahme eines Fadens aus der Probe, die in Abbildung 4.6 gezeigt wurde, aus einer anderen Blickrichtung. Dabei zeigt sich deutlich, dass die innere und die äußere Schicht aus getrennten Phasen bestehen. Die Sprödheit der äußeren Schicht zeigt sich zusätzlich an den longitudinalen Rissen.....109
- Abbildung 7.1: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Tetrafluoroborat. Isomeriewerschiebung: 1,15 mm·s⁻¹; Quadrupolaufspaltung:1,3 mm·s⁻¹.....122

- Abbildung 7.2: Mößbauerspektrum der Verbindung von Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Tetrafluoroborat. Isomerieverschiebung: 1,15 mm·s-1; Quadrupolaufspaltung: 2,35 mm·s-1 Isomerieverschiebung: 0,36 mm·s-1; Quadrupolaufspaltung: 0,71 mm·s-1.....123
- Abbildung 7.3: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Eisen(III)-Chlorid. Isomerieverschiebung: 0,33 mm·s-1; Quadrupolaufspaltung: 0,66 mm·s-1.....123
- Abbildung 7.4: Mößbauerspektrum der Verbindung von Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Eisen(III)-Chlorid. Isomerieverschiebung: 0,35 mm·s-1; Quadrupolaufspaltung: 0,69 mm·s-1.....124
- Abbildung 7.5: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, Pyridin-6-cabaldehyd und Eisen(III)-Nitrat. Isomerieverschiebung: 0,37 mm·s-1; Quadrupolaufspaltung: 0,74 mm·s-1.....124
- Abbildung 7.6: Mößbauerspektrum der Verbindung von Ethylendiamin, 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd und Eisen(III)-Nitrat. Isomerieverschiebung: 0,35 mm·s-1; Quadrupolaufspaltung: 0,7 mm·s-1.....125
- Abbildung 7.7: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, 6-Thiophen-2-cabaldehyd und Eisen(III)-Acetat. Isomerieverschiebung: 0,44 mm·s-1; Quadrupolaufspaltung: 0,88 mm·s-1.....125
- Abbildung 7.8: Mößbauerspektrum der Verbindung von PMMA, Ethylendiamin, 6-Thiophen-2-cabaldehyd und Eisen(III)-Acetat. Isomerieverschiebung: 0,42 mm·s-1; Quadrupolaufspaltung: 0,83 mm·s-1.....126
- Abbildung 7.9: IR-Spektrum Ethylen-Komplexe ohne Polymer im Vergleich. Rot: 6-Bromopyridin-2-cabaldehyd schwarz: Pyridin-2-cabaldehyd blau: Thiophen-2-cabaldehyd grün: Pyrrol-2-cabaldehyd.....126
- Abbildung 7.10: IR-Spektrum Ethylen-6-Bromopyridin-2-cabaldehyd Komplexe mit Polymer im Vergleich. Rot: Tetrafluoroborat schwarz: Eisenchlorid blau: Eisenacetat grün: Eisennitrat.....127

- Abbildung 7.11: IR-Spektrum Ethylen-Pyridin-2-carbaldehyd Komplexe mit Polymer im Vergleich. Rot: Tetrafluoroborat schwarz: Eisenchlorid blau: Eisenacetat grün: Eisennitrat.....127
- Abbildung 7.12: IR-Spektrum Ethylen-Thiophen-2-carbaldehyd Komplexe mit Polymer im Vergleich. Rot: Tetrafluoroborat schwarz: Eisenchlorid blau: Eisenacetat grün: Eisennitrat.....128
- Abbildung 7.13: IR-Spektrum einer mit Ethylendiamin funktionalisierten PMMA Probe.....128
- Abbildung 7.14: IR-Spektrum einer mit Diaminopropan funktionalisierten PMMA Probe.....129
- Abbildung 7.15: :Mit Ethylendiamin funktionalisiertes PMMA. Ligand: Pyridin-6-carbaldehyd, Eisensalz: FeCl₃129
- Abbildung 7.16: :Mit Diaminopropan funktionalisiertes PMMA. Ligand: Pyridin-6-carbaldehyd, Eisensalz: FeCl₃129
- Abbildung 7.17: Vorstufe einer Hohlfaser in der Totale. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen.....130
- Abbildung 7.18: Fertige Hohlfaser in der Totale. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen.....130
- Abbildung 7.19: Fertige Hohlfaser in Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Probe wurde mit 1K/min auf 1200°C erhitzt. Die ungleichmäßige Innenseite ist gut erkennbar.....131
- Abbildung 7.20: Fertige Hohlfaser in der Totale. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen.....131
- Abbildung 7.21: Vorstufe einer Hohlfaser in der Totale. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/ Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Der Phasenunterschied wird sehr deutlich. Außen spröde Keramik innen elastisches Polymer.....132
- Abbildung 7.22: Vorstufe einer Hohlfaser in Nahaufnahme. Dafür wurden 3mL einer 0,083 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung und

- 3 mL Tetrachlorsilan mit 10 m/s rotierenden Kollektor versponnen.
132
- Abbildung 7.23: Geschmolzene Fasern in der Totale. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Die Probe wurde 1280°C über längeren Zeitraum erhitzt.....133
- Abbildung 7.24: Geschmolzene Fasern in Vergrößerung. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polycaprolacton/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Die Probe wurde 1280°C über längeren Zeitraum erhitzt.....133
- Abbildung 7.25: Fertige Hohlfaser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Probe wurde mit 5 K/min auf 1200 °C erhitzt und in Folge kollabiert.....134
- Abbildung 7.26: Fertige Hohlfaser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Die unebene Oberfläche ist gut erkennbar.....134
- Abbildung 7.27: Vorstufe einer Hohlfaser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Der unterschied zwischen den Phasen ist kaum erkennbar. Oberfläche zeigt Unebenheiten.....135
- Abbildung 7.28: Fertige Hohlfaser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Die Oberfläche besteht aus kleinen Partikeln zwischen denen kleine Lücken zu erkennen sind.....135
- Abbildung 7.29: Fertige Hohlfaser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Auf der Oberfläche zeichnet sich ein Porensystem ab.....136
- Abbildung 7.30: Fertige Hohlfaser in der Nahaufnahme. Es wurden 3mL einer 0,25 g/ml Polymethylmethacrylat/Dichlormethan-Lösung, 3 mL Tetrachlorsilan mit einem statischen Kollektor versponnen. Es ist

deutlich zu erkennen, dass die Faser aus vielen kleinen Partikeln besteht.....	136
---	-----

8.2. Veröffentlichungen

Artikel

“Effect of pseudohalides in pentadentate-iron(III) complexes studied by DFT and Mössbauer spectroscopy” M. Wolff, C. Krüger, P. Homenya, L. Heyer, R. Saadat, B. Dreyer, D. Unruh, **T. Meyer**, G. Klingelhöfer, L. Rissing, R. Sindelar, Y. Ichiyanagi, F. Renz, *Hyperfine Interactions* 226 (2014) 237-241. (doi:10.1007/s10751-013-0941-3).

“Electrospun complexes - functionalised nanofibres” **T. Meyer**, M. Wolf, B. Dreyer, D. Unruh, C. Krüger, M. Menze, R. Sindelar, G. Klingelhöfer, F. Renz*, *Hyperfine Interaction*, 237(89) (2016) 01-11. (DOI: 10.1007/s10751-016-1256-y; HYPE-D-15-00087.2)

Posterbeiträge und Vorträge

“Iron-Complexes in Polymer Fibres-Functionalization of Surfaces at Nanoscale” **T. Meyer**, F. Dencker, R. Sindelar, F. Renz, *International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Barcelona, Spain*, 9.3.-13.3. (2015).

“Molecular Switches for missions to space” Franz Renz, Göstar Klingelhöfer, D. Unruh, P. Homenya, L. Heyer, C. Krüger, **T. Meyer**, B. Dreyer, M. Jahns, S. Klimke, *PDSTM 2014, Tokio*, 19.11.-22.11. (2014).

“Optical Switching and Addressing of Molecular Switches in Nanoscopic Fibers”, D. Unruh, M. Kumar, L. Heyer, **T. Meyer**, B. Dreyer, R. Sindelar, **F. Renz**, *Pacificchem Honolulu, USA*, 16.12.(2015).

“Electrospun Complexes - Functionalised Nanofibres” **T. Meyer**, M. Wolf, B. Dreyer, M. Menze, R. Sindelar, G. Klingelhöfer, F. Renz, *ICAME, Hamburg, Deutschland*, 13.9.-18.9. (2015).

“Optical switching and addressing of molecular switches in nanoscopic fiber” D. Unruh, M. Kumar, L. Heyer, **T. Meyer**, B. Dreyer, F. Renz, R.

Sindelar, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA 15.-20.12 (2015)

“Switching and Addressing of Molecular Switches in Magnetic Nanoparticles in Nanoscopic Fibers” D. Unruh, M. Kumar, L. Heyer, **T. Meyer**, B. Dreyer, A. Preiss, M. Menze, M. Jahns, S. Klimke F. Renz, R. Sindelar, 5th International Conference Applied Natural Sciences 2015, 30th September – 2nd October 2015, Jasná, Low Tatras, Slovak Republic

“Electrospun Nanofibers for Surface”, **T. Meyer**, M. Wolf, B. Dreyer, R. Sindelar, F. Renz, Nanoday 2015, 1st October 2015, LNQE, Leibniz Universität Hannover, Germany

“Modifications of the Spin Crossover System [Fe(dpp)2(NCS)2]·Py for Chemical Bonding on Polymer Fibers”, D. Unruh, V.N. Dang, B. Dreyer, **T. Meyer**, A. Preiss, R. Sindelar, Franz Renz, Nanoday 2015, 1st October 2015, LNQE, Leibniz Universität Hannover, Germany

“Modified Iron(II) Complexes Based on the Spin Crossover System [Fe(dpp)2(NCS)2]·Py”, D. Unruh, **T. Meyer**, B. Dreyer, M. Jahns, S. Klimke, A. Preiss, R. Sindelar, F. Renz, ICMM, Sendai, 2016, 4.9.-8.9.(2016).

8.3. Lebenslauf

Nachname, Vorname	Meyer, Torben
Geburtsdatum	21.04.1988
Geburtsort	Soltau, Deutschland
Staatsbürgerschaft	deutsch

Schulbildung

1994 – 1998	Wilhelm-Busch-Schule (Grundschule)
1998 – 2000	Hermann-Billing-Schule (Orientierungsstufe)
2000 – 2007	Gymnasium Soltau
30.07.2007	Abitur

Hochschulstudium

2008 – 2011	Chemiestudium, Leibniz Universität Hannover
22.09.2011	Bachelor of Science Bachelorarbeit: Multinukleare schaltbare Dendrimer-Komplexe
2011 – 2013	Studium der Material- und Nanochemie, Leibniz Universität Hannover
28.08.2013	Master of Science Masterarbeit: Schaltbare Azol-Eisen(II)- Nanopartikel
Seit 01.09.2013	Promotionsstudent, Leibniz Universität Hannover