

Untersuchung  
von physikalisch-chemischen Einflüssen auf  
die Morphologie elektrogessponnener  
Nanofasern und deren Anwendung

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Ulrike Wangenheim  
geboren am 08.11.1981 in Leipzig

2011

**Referent:** Prof. Dr. Robert H. Schuster

**Korreferent:** Prof. Dr. Jürgen Caro

**Tag der Promotion:** 26.08.2011

## Vorwort

Diese Dissertation entstand während meiner Arbeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. in Hannover.

Mein herzlichster Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Robert H. Schuster, für die vielen wissenschaftlichen Anregungen und die großzügige Förderung und Betreuung dieser Arbeit. Ganz speziell möchte ich mich bei ihm für die Ermöglichung eines Forschungsaufenthaltes am Israel Institute of Technology, Technion, in Haifa bedanken, der für mich eine wissenschaftliche Bereicherung war.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese und Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich für das freundliche Interesse, das sie als Korreferent und Prüfungsvorsitzender meiner Arbeit entgegengebracht haben.

Ein großer Dank gilt auch allen Kolleginnen und Kollegen am Institut für wertvolle Diskussionen, gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Arbeitsklima. Besonders danken möchte ich Ludwig Hücker für die Ratschläge und tatkräftige Unterstützung bei der Konstruktion und der Installation der ersten Elektrosinninganlage. Spezieller Dank gilt Juliane Fritzsche, Rainer Klauke, Mircea Doniga-Crivat, Timo Steinke, Cristian Oprisoni und Stefan Robin, die mir in fachlichen und menschlichen Dingen immer zur Seite standen. Bei den ehemaligen Studentinnen Stephanie Kautz, Marion Schellenberger, Alexandra Brandt und Nina Eggers, die nun auch wissenschaftliche Mitarbeiterinnen sind, möchte ich mich an dieser Stelle ebenfalls für die gute Zusammenarbeit herzlich bedanken.

Des Weiteren danke ich der DFG Forschergruppe, "Polysialic acid: Towards the evaluation of a new bio-identical scaffold material" (FOR 548) für die interessante und produktive Zusammenarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft e.V. und der NBank danke ich für die Förderung meiner Arbeit.

Meinen Eltern, Susanne und Winfried Assmann, danke ich für die Unterstützung in allen Lebenslagen. Ein besonderer Dank gilt meinem Mann Christoph, der mir die letzten Jahre mit so viel Geduld, Verständnis und guten Ratschlägen zur Seite stand.

## Kurzfassung

Der Elektrosponningprozess bietet gegenüber konventionellen Herstellungsmethoden die Möglichkeit, Fasern mit geringen Durchmessern von wenigen Mikrometern bis zu einigen Nanometern zu erzeugen. Die elektrogewonnenen Fasern besitzen dadurch ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, das für vielfältige Anwendungen wie Faserverbundwerkstoffe sowie Gerüstwerkstoffe für künstliche Gewebe interessant ist.

Im Gegensatz zu konventionellen Faserherstellungsmethoden werden die geringen Durchmesser der elektrogewonnenen Fasern durch den Einfluss einer elektrostatischen Kraft erreicht, durch die der Polymerstrahl stärker gestreckt wird, wobei vielfältige Parameter den Elektrosponningprozess beeinflussen. Durch die Vielzahl der Einflussgrößen sind genaue Studien der Elektrosponningparameter notwendig, die als erster Schritt in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Durch die Kombination von Viskositätsmessungen und Elektrosponningversuchen konnte für verschiedene Polymer-Lösungsmittel-Systeme gezeigt werden, dass erst oberhalb der zweifachen Verhakungskonzentration in Polymerlösungen glatte Fasern mit Hilfe des Elektrosponningprozesses hergestellt werden können, was einer Anzahl von drei bis vier Verhakungen pro Polymerkette entspricht. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse ist es möglich, sowohl Vorhersagen über die Stabilität des Elektrosponningprozesses als auch Abschätzungen über die Morphologie der hergestellten Fasern zu treffen.

Aus den daraus gewonnenen Erkenntnissen wurden in einem zweiten Schritt neue Fasermaterialien hergestellt. Dabei ließen sich durch die Variation der zuvor untersuchten Parameter erstmalig kurze Faserfragmente während des Elektrosponningprozesses erzeugen. Durch die Funktionalisierung und Einarbeitung von Nanopartikeln in elektrogewonnene Fasern wurden magnetische Eigenschaften sowie bioaktive Substanzen eingearbeitet und mit Hilfe der Polyelektrolytbeschichtung ein bioaktives Polysaccharid auf die Fasern aufgebracht, um Materialien für Anwendungen im Bereich der peripheren Nervenregeneration herzustellen. Des Weiteren wurde die Herstellung von Kohlefasern, als temperaturstabile und leitfähige Füllstoffe zur Verstärkung von polymeren Werkstoffen, mit Durchmessern im Nanometerbereich durch Karbonisierung elektrogewonnener Fasern ermöglicht.

Abschließend wurden in der vorliegenden Arbeit die erzeugten Fasern für Anwendungen im Bereich Verbundwerkstoffe und Fasergerüstwerkstoffe eingesetzt und untersucht. Im Bereich der Verbundwerkstoffe konnten mit geringen Volumenanteilen an Fasern richtungsabhängige Festigkeits- und Steifigkeitszunahmen im Material erzielt werden. Im Bereich der künstlichen Fasergerüstwerkstoffe konnte eine gute Zelladhäsion sowie ein gerichtetes Wachstum der Zellen entlang der Fasern demonstriert werden, welches zwei wichtige Voraussetzungen für die periphere Nervenregeneration darstellen.

**Schlagerworte:** Elektrosponning, Fasergerüstwerkstoff, Faserverbundwerkstoff

## Abstract

The electrospinning process provides an opportunity to produce nanofibers from various polymers within the range from sub-micrometer to nanometer in diameter. Due to the reduction of fiber diameter in one to two orders of magnitude in comparison to conventional produced fibers, the electrospun fibers feature a high surface to volume ratio, which is an important pre-condition for fiber composites and artificial scaffolds.

In comparison to conventional fiber production the minor diameter of electrospun fiber is reached by an electrostatic force, which stretches the polymer jet. This electrospinning process is influenced by versatile parameters. Due to the multiplicity of influencing variables specific studies of the electrospinning parameters are essential, which are carried out in the first part of this work. By combining viscosity measurements with electrospinning tests it was shown for different polymer-solvent systems, that smooth fibers can be produced above the double entanglement concentration  $c_e$ , which correspond to a number of three to four entanglements per polymer chain in the solution. On the basis of these results it is possible to predict the stability of the electrospinning process and to estimate the morphology of the produced fibers.

In the second part of the work new fiber materials were produced on the basis of the aforementioned investigations. Thereby short fiber fragments were produced by variation of processing variables during the electrospinning process for the first time. By functionalizing and incorporation of nanoparticles in electrospun fibers magnetic properties and a bioactive substance were introduced. Furthermore a bioactive polysaccharide was superimposed by polyelectrolyte coating on fibers to obtain a scaffold material for peripheral nerve regeneration. Also the production of carbon fibers within the range of nanometers in diameter as reinforcing agent for composites could be achieved by carbonization of electrospun fibers.

In this thesis the produced fibers were finally tested within the application of composites and artificial tissues. Within the field of composites the incorporation of fibers in the rubber matrix could be achieved by different methods. It could be shown, that only minor volume fractions of fibers are sufficient to reach directional reinforcing effects in the material. Within the field of artificial fiber scaffolds for peripheral nerve regeneration a good cell adhesion as well as a directional cell growth along the fibers could be shown, which represent two important pre-conditions for peripheral nerve regeneration.

**Keywords:** electrospinning, fiber scaffold, fiber composite

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>STAND DES WISSENS .....</b>	<b>5</b>
3.1	Konventionelle Faserherstellung .....	5
3.2	Elektrospinning .....	6
3.2.1	Bildung des Taylor Konus und Austritt des Polymerstrahls.....	7
3.2.2	Instabilitäten.....	8
3.2.3	Einflussparameter.....	10
3.3	Elektrogespinnene Fasern .....	14
3.4	Anwendungen von Nanofasern.....	15
3.5	Polymerlösungen .....	17
3.5.1	Löslichkeitsparameter .....	18
3.5.2	Ausgeschlossene Volumen .....	19
3.5.3	Verdünnte Polymerlösungen.....	21
3.5.4	Halb-verdünnte Polymerlösungen.....	23
3.6	Viskoelastizität von Polymerschmelzen und Polymerlösungen .....	26
<b>4</b>	<b>UNTERSUCHUNG DER ELEKTROSPINNINGPARAMETER .....</b>	<b>29</b>
4.1	Austritt des Polymerstrahls – kritische Spannung $U_k$ .....	29
4.2	Stoffeigenschaften .....	32
4.2.1	Kettenlänge und Konzentration des Polymers .....	32
4.2.2	Polarität des Polymers.....	41
4.2.3	Polyelektrolyte .....	43
4.2.4	Lösungsmittel.....	45
4.3	Prozessparameter .....	51
4.3.1	Elektrische Feldstärke .....	51
4.3.2	Luftfeuchtigkeit.....	54
4.3.3	Temperatur .....	56
4.4	Faserorientierung .....	57
4.5	Zusammenfassung .....	59
<b>5</b>	<b>NEUE FASERMATERIALIEN.....</b>	<b>61</b>
5.1	Kurzfasern.....	61
5.2	Hybridfasern .....	66
5.2.1	Polyacrylnitrilfasern mit MCM-41 .....	67
5.2.2	Polymethylmethacrylat-Fasern mit Magnetit-Nanopartikeln .....	69

5.3	Polyelektrolytbeschichtung von Fasern.....	71
5.3.1	Polysialinsäure und Poly-L-lysin Beschichtung auf funktionalisierten Polyacrylnitrilfasern .....	71
5.3.2	Polysialinsäure Beschichtung auf Chitosanfasern.....	74
5.4	Kohlenstofffasern aus elektrogenesponnenen Polyacrylnitril.....	76
5.5	Zusammenfassung .....	82
<b>6</b>	<b>ANWENDUNGEN DER FASERMATERIALIEN .....</b>	<b>83</b>
6.1	Kautschuk-Faser-Verbundwerkstoffe .....	83
6.1.1	Verbundwerkstoffe aus elektrogenesponnenen Fasern in Latex.....	84
6.1.2	Verbundwerkstoffe aus elektrogenesponnenen Fasern in Kautschuk.....	86
6.1.3	Verbundwerkstoffe aus Styrolbutadienkautschuk und Kohlenstofffasern ....	88
6.1.4	Elastomere Sandwichmaterialien aus gerichteten und ungerichteten Faservliesen .....	92
6.1.5	Zusammenfassung .....	94
6.2	Künstliche Gerüstwerkstoffe auf Basis von Polysialinsäure für die periphere Nervenregeneration .....	95
6.2.1	Untersuchung zur Herstellung von Fasern auf Basis von Polysialinsäure ....	96
6.2.2	Photovernetzter Fasergerüstwerkstoff aus Polyethylenoxid.....	97
6.2.3	Fasergerüstwerkstoff aus Celluloseacetat.....	99
6.2.4	Zusammenfassung .....	101
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>102</b>
<b>8</b>	<b>EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND MESSTECHNIK .....</b>	<b>106</b>
8.1	Charakterisierung des Polymers und der Polymerlösungen.....	106
8.1.1	Größenausschlusschromatograph .....	106
8.1.2	Kapillarviskosimeter.....	106
8.1.3	Rheometer.....	107
8.1.4	Tensiometer .....	108
8.2	Elektrospinninganlagen .....	108
8.3	Charakterisierung der elektrogenesponnenen Fasern.....	110
8.3.1	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Mikroanalyse .....	110
8.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie .....	112
8.3.3	Rasterkraftmikroskopie .....	113
8.3.4	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie .....	113
8.3.5	Röntgendiffraktometrie .....	114
8.3.6	Dielektrischer Breitband Analysator .....	115
8.3.7	Dynamische Differenz-Kalorimetrie .....	115
8.3.8	Thermogravimetrie .....	116
8.3.9	Zugversuch .....	116

8.4	Herstellung der Kautschuk-Faser-Verbundwerkstoffe .....	117
8.4.1	Faserverbundwerkstoffe aus Latex .....	117
8.4.2	Faserverbundwerkstoffe aus Kautschuk .....	118
8.4.3	Faserverbundwerkstoffe mit elektrogewebenen Kohlenstofffasern.....	118
8.4.4	Schichtverbundwerkstoffe aus gerichteten und ungerichteten Faservliesen.	118
8.5	Herstellung und Charakterisierung der künstlichen Gerüstwerkstoffe für die periphere Nervenregeneration.....	119
8.5.1	Photochemische Vernetzung von künstlichen Gerüstwerkstoffen.....	119
8.5.2	Nachweis von PolySia mittels Antikörpertest .....	119
8.5.3	RP 18 Aufarbeitung .....	119
8.5.4	Trübungsmessungen.....	119
8.5.5	MTT Test .....	120
<b>9</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>121</b>
9.1	Polymere .....	121
9.1.1	Auflistung der verwendeten Polymere.....	121
9.1.2	Ermittelte Molmassen der Polymere mittels GPC .....	121
9.1.3	Verhakungsmolmasse $M_e$ der Polymere .....	122
9.1.4	Löslichkeitsparameter nach Hansen der Polymere .....	122
9.2	Lösungsmittel.....	122
9.2.1	Auflistung der verwendeten Lösungsmittel und ihre Eigenschaften .....	122
9.2.2	Löslichkeitsparameter nach Hansen der verwendeten Lösungsmittel .....	123
9.3	Verwendeter Latex und Kautschuk.....	123
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>124</b>

## Abkürzungen und Formelzeichen

### Abkürzungen

CBS	Vulkacit CZ (N-Cyclohexyl-2-benzthiazylsulfenamid)
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Ethylacetat
iBMK	iso-Butylmethylketon
NBR	Nitrilbutadienkautschuk
PAN	Polyacrylnitril
PEO	Polyethylenoxid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
SBR	Styrolbutadienkautschuk
THF	Tetrahydrofuran

### Formelzeichen

a	[m]	Röhrendurchmesser
b	[m]	Länge eines Kuhn-Segments
c*	[kg m <sup>-3</sup> ]	Überlappkonzentration
c <sub>e</sub>	[kg m <sup>-3</sup> ]	Verhakungskonzentration
d	[m]	Durchmesser
e	[A s]	Elementarladung
f	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Volumenstrom
g <sub>N</sub>		Anzahl an Segmenten in einem Korrelationsvolumen $\xi^3$
h	[m]	Arbeitsabstand
k		dimensionslose Leitfähigkeit
l	[m]	Abstand zwischen zwei Punkten

$p_s$	[Pa]	Dampfdruck des Lösungsmittels
$r$	[m]	Radius des Polymerstrahls
$u$	[m s <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeit
$v_0$	[m <sup>3</sup> ]	ausgeschlossenes Volumen
$\nu$		Flory Exponent
$\hat{y}$	[m]	Amplitude
$A$	[m <sup>3</sup> ]	Fläche
$E$	[V m <sup>-1</sup> ]	Elektrische Feldstärke
$E_K$	[J mol <sup>-1</sup> ]	Kohäsionsenergie
$F$	[kg m s <sup>-2</sup> ]	Kraft
$\Delta H_m$	[J mol <sup>-1</sup> ]	Mischungsenthalpie
$\Delta H_{\text{Verdampf}}$	[J mol <sup>-1</sup> ]	Verdampfungsenthalpie
$I$	[A]	Stromstärke
$K_H$		Huggins Koeffizient
$K_M$	[m <sup>3</sup> mol kg <sup>-2</sup> ]	Kuhn-Mark-Houwink-Konstante
$L$	[m]	Länge der Kapillare
$M$	[kg mol <sup>-1</sup> ]	Molmasse
$M_e$	[kg mol <sup>-1</sup> ]	Verhakungsmolmasse
$N$		Anzahl an Monomeren in einer Kette
$N_e$		Anzahl an Monomeren in einem verhakten Kettensegment
$N_M$		Anzahl an Monomeren in einer Polymerkette
$Q$	[A s m <sup>-3</sup> ]	Oberflächenladungsdichte
$R$	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Gaskonstante (8,31 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$R_K$	[m]	Radius einer Kapillare
$R_F$	[m]	Flory Radius (Kettenendenabstand)
$\Delta S_m$	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Mischungsentropie
$T$	[K]	Temperatur
$U(r)$	[kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> ]	Wechselwirkungspotential zwischen zwei Monomeren

$U_k$	[V]	kritische Spannung (Austritt des Polymerstrahls)
$\Delta U_{\text{Verdampf}}$	[J]	Verdampfungsenergie
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$V_M$	[m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	Molvolumen
$\alpha$		Kuhn-Mark-Houwink-Exponent
$\beta$	[°]	Halbwinkel des Taylorkonus
$\gamma$	[N m <sup>-1</sup> ]	Oberflächenspannung
$\delta_d$	[MPa] <sup>1/2</sup>	Löslichkeitsparameter (dispersiver Anteil)
$\delta_h$	[MPa] <sup>1/2</sup>	Löslichkeitsparameter (Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen)
$\delta_p$	[MPa] <sup>1/2</sup>	Löslichkeitsparameter (polarer Anteil)
$\delta_t$	[MPa] <sup>1/2</sup>	Löslichkeitsparameter (Summe aus allen Anteilen)
$\epsilon_0$	[A s V <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]	elektrische Feldkonstante
$\epsilon_r$		relative Permittivität
$\zeta$	[kg s <sup>-1</sup> ]	Reibkoeffizient
$\eta$	[kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	dynamische Viskosität
$\eta_{\text{sp}}$		spezifische Viskosität
$\eta_{\text{red}}$	[m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	reduzierte Viskosität
[ $\eta$ ]	[m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	Grenzviskosität
$\kappa$	[S m <sup>-1</sup> ]	elektrische Leitfähigkeit
$\lambda$	[m]	Wellenlänge
$\xi$	[m]	Korrelationsabstand
$\rho$	[kg m <sup>-3</sup> ]	Dichte
$\rho_K$	[J mol m <sup>-3</sup> ]	Kohäsionsenergiedichte
$\sigma$	[MPa]	viskoelastische Spannung
$\chi$		Polymer-Lösungsmittel Wechselwirkungsparameter
$\Phi$		Volumenanteil



# 1 Einleitung

Der beispiellose Anstieg des wissenschaftlichen Interesses an Nanomaterialien im Allgemeinen und an Nanokompositen im Speziellen beruht auf ihrer besonderen Funktionalität, die in den geringen Dimensionen der Komponenten, ihrer physikalisch chemischen Beschaffenheit, den hohen spezifischen Oberflächen und daraus folgenden eigenschaftsbestimmenden Grenzflächeneffekten begründet ist.

Ein wichtiger Bereich der Nanomaterialien umfasst Nanoröhren (z.B. Carbon Nanotubes) und elektrogesponnene Nanofasern mit einem sehr hohen Aspektverhältnis. Während den Nanoröhren heute das höchste Entwicklungspotential zugesprochen wird und zahlreiche innovative Anwendungen in Aussicht gestellt werden, ist bei elektrogesponnenen Fasern der Durchbruch in einigen Bereichen erfolgt. Obwohl der Prozess des Elektrosinnings bereits seit einem Jahrhundert in seinen Ansätzen bekannt ist, können die Grundlagen zur Steuerung der Fasermorphologie durch die verschiedensten Einflussgrößen erst seit den letzten Jahren durch die Entwicklung von hochauflösenden Bildgebungsverfahren erarbeitet werden, wobei diese Grundlagenforschung heute noch längst nicht ihren Abschluss gefunden hat.

Elektrogesponnene Fasern mit Durchmessern, die bis zu drei Größenordnungen unter denen von konventionell gesponnenen Langfasern liegen, haben hohes Anwendungspotential für die Herstellung von Verbundwerkstoffen, künstlichen Geweben, Schutzkleidung, Sensoren und Filtern. Besonders die Ultrafiltration und die Nanofiltration sind durch Anwendungen dieser neuen Techniken vorangebracht worden. Weiterhin ermöglicht die Zugabe von verschiedensten Additiven (z.B. Wirkstoffe oder Nanopartikel) und die anschließende Funktionalisierung der Oberfläche die Einstellung von verschiedensten adaptiven Eigenschaften für das jeweilige Anwendungsgebiet [1, 2].

Der Elektrosinningsprozess beruht auf der Einwirkung einer elektrostatischen Kraft auf einen Tropfen einer Polymerlösung in einem Hochspannungsfeld, die über einen elektrohydrodynamischen Transport gleiche Ladungsträger in der Spitze des Tropfens konzentriert, wobei sich diese kegelförmig verformt. Sobald eine kritische Spannung überschritten ist und die Coulombschen Abstoßungskräfte die Oberflächenspannung übersteigen, tritt aus der Spitze des Kegels ein feiner Strahl der Polymerlösung aus und wird unter gleichzeitiger Verdampfung des Lösungsmittels zur Gegenelektrode beschleunigt und dort als trockene Polymerfaser abgelegt [3, 4].

Die Stabilität des Elektrosinningsprozesses sowie die Eigenschaften der hergestellten Fasermaterialien werden durch zahlreiche Einflussgrößen wie die Prozessparameter (Spannung, Geometrie der Kanüle, Elektrodenabstand u.a.), die Eigenschaften der Lösung (Viskosität, Oberflächenspannung, Permittivität u.a.), die weiterhin von Stoffparametern wie der Kettenlänge und der Konstitution des Polymers abhängen, und deren Wechselwirkung bestimmt. Zur Herstellung der Fasern müssen die genannten Einflussgrößen in einem

gewissen Bereich und Verhältnis für das jeweilige Polymer-Lösungsmittel-System vorliegen, damit der Strahl stabil ist und nicht in feinste Tropfen zerfällt. Um die gewünschte Fasermorphologie oder die Orientierung und Maschenweite in abgelegten Faservliesen einzustellen, müssen stoffliche Parameter auf die elektrohydrodynamische Prozesse abgestimmt und Verfahrensparameter wiederum optimiert werden.

Die verschiedenen Eigenschaftsbeziehungen werden trotz der Vielzahl an Untersuchungen in der Literatur kontrovers diskutiert, wodurch Motivation und Herausforderung erwächst, um einen Beitrag zum tieferen Verständnis aber auch zur Sicherheit des Verfahrens zu leisten.

## 2 Zielsetzung

Der Elektrosponningprozess weist durch die vielfachen Einflussgrößen eine hohe Komplexität auf, die zu Schwierigkeiten in der Steuerung des Prozesses und vor allem zu widersprüchlichen Ergebnissen bezüglich der Morphologie und des Durchmessers der Fasern führt. Des Weiteren weisen Untersuchungen in der Literatur hinsichtlich der Stabilität des Elektrosponningprozesses unterschiedliche Ansätze auf, da zur Abgrenzung des Konzentrationsbereiches, in dem Fasern entstehen, verschiedene Referenzkonzentrationen (Überlappkonzentration  $c^*$  und Verhakungskonzentration  $c_e$ ) herangezogen werden können, die in der Literatur nicht deutlich voneinander abgegrenzt sind. Ferner wurden in den Untersuchungen häufig der Einfluss der Konstitution des Polymers und des Lösungsmittels nicht berücksichtigt, so dass kein einheitliches Bild für den Einfluss der Kettenlänge und der Verhakungen in Polymerlösungen, der Viskosität und anderen Lösungseigenschaften für die Stabilitätskriterien des Elektrosponningprozesses vorzufinden ist.

In dieser Arbeit sollen stoffliche Einflussparameter wie Kettenlänge, Konstitution, Konzentration und Löslichkeit des Polymers, durch die die Lösungseigenschaften bestimmt werden, sowie die wichtigsten Prozessparameter hinsichtlich der Stabilität des Elektrosponningprozesses und des Faserdurchmessers untersucht werden. Für diese Untersuchungen sollen Polymere mit gut charakterisierter Molmasse und unterschiedlicher Polarität aus verschiedenen Lösungsmitteln und deren Gemischen unter definierten Prozessparametern verarbeitet werden, wobei die Überlappkonzentration  $c^*$  und die Verhakungskonzentration  $c_e$  eindeutig über Viskositätsmessungen bestimmt werden. Daraus soll ein einheitliches Bild für die Stabilitätskriterien des Elektrosponningprozesses sowie für die molekularen und stofflichen Einflüsse auf die Stadien der Faserausbildung und den Durchmesser der Fasern abgeleitet werden.

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen sollen neue Fasermaterialien sowohl durch Variation der Polymerbasis als auch über Variation der Verfahrensparameter, durch Zugabe von Additiven und durch chemische Funktionalisierung hergestellt werden. Ziel ist damit Strategien aufzuzeigen, die im Bereich neuer nanostrukturierter Verbundwerkstoffe und künstlicher Gewebe zukünftig zur Anwendung kommen könnten.

Durch die Variation der zuvor untersuchten Verfahrensparameter soll die Möglichkeit der Herstellung von bisher nicht zugänglichen kurzen Faserfragmenten über den Elektrosponningprozess sowie durch Einarbeitung von Nanopartikel neuartige Hybridfasern hergestellt werden, die adaptive Eigenschaften für zukünftige Anwendungen als Wirkstoffträger und Gerüstwerkstoff für künstliche Gewebe aufweisen. Des Weiteren sollen durch die Funktionalisierung der Faseroberfläche mittels Polyelektrolytbeschichtung bioaktive Substanzen zur Regeneration des peripheren Nervensystems angebunden als auch

temperaturstabile und leitfähige Füllstoffe für nanostrukturierte Verbundwerkstoffe durch Thermolyse erzeugt werden.

Abschließend wird das Potential der hergestellten Fasern zur Verstärkung polymerer Werkstoffe und zur Regeneration des peripheren Nervensystems über Fasergerüstwerkstoffe validiert.

Die Anwendung der elektrogesponnenen Fasern als verstärkende Komponente in polymeren Werkstoffen bietet die Möglichkeit, anisotrope mechanische Eigenschaften in Bauteile einzubringen. Durch das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Fasern sollen mit geringen Mengen an Fasermaterial deutliche Verstärkungseffekte erzielt werden. Für diese neuartigen Faserverbundwerkstoffe sollen zunächst Untersuchungen hinsichtlich der Einarbeitung der Fasern in die Matrix durchgeführt werden, indem die Fasern zum einen als Füllstoff eingearbeitet und zum anderen als Faservlies zwischen Kautschukschichten eingebettet werden. Die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften der Fasern sollen analysiert und anschließend die physikalischen Eigenschaften einfacher Verbundwerkstoffe, abhängig von der Dimension und dem Gehalt der Fasern wie auch von der Art der räumlichen Anordnung der Fasern, untersucht werden.

Fasergerüstwerkstoffe aus elektrogesponnenen Fasern auf Basis des Polysaccharids, Polysialinsäure, sollen im Rahmen der DFG Forschergruppe (FOR 548) für die Regeneration des peripheren Nervensystems hergestellt werden, indem die Bioaktivität der Polysialinsäure mit der nanoskaligen Topographie der elektrogesponnenen Nanofasern kombiniert wird, um dadurch einen stabilen, bioaktiven Gerüstwerkstoff für die periphere Nervenregeneration zu erzielen.

## 3 Stand des Wissens

### 3.1 Konventionelle Faserherstellung

In der Textilindustrie, Filtertechnik und in Verbundwerkstoffen finden natürliche und künstliche Fasern, z.B. als Vliese, Gewebe, Garne oder Gelege, Verwendung. Die verwendeten Fasern bestehen aus natürlichen und synthetischen Polymeren, die zum einen durch Wachstum (Tierhaare, Pflanzenfasern) und zum anderen durch Extrusion (Spinnen, Seidenraupen oder Spinntechniken) hergestellt werden. Die künstlichen Spinnverfahren werden in Nass-, Trocken- und Schmelzspinnen unterteilt, die alle drei Prozessschritte, das Spinnen, die Verstreckung und die Nachbehandlung der Fasern, beinhalten. Im ersten Schritt wird in allen Spinnverfahren das Polymer als Schmelze oder Polymerlösung durch dünne Kapillaren als Spinndüsen extrudiert.

Im Nassspinnverfahren wird der aus der Düse austretende Strahl aus Polymerlösung in ein Fällbad gesponnen, indem durch Verdünnung des Lösungsmittels mit einem Nichtlöser die Fasern ausfallen. Als Beispiel ist Polyacrylnitril (PAN) zu nennen, das in Dimethylformamid gelöst, in ein Wasserbad zur Faserherstellung gesponnen wird. Neben der Fällung der Faser durch Nichtlösungsmittel erfolgt im Fällbad in anderen Prozessen eine chemische Reaktion wie bei der Viskoseherstellung, in der Cellulosexanthogenat sauer hydrolysiert wird.

Im Gegensatz zum Nassspinnen wird bei dem Trockenspinnen der Strahl aus Polymerlösung durch einen warmen Luftstrom getrocknet, um die Verdampfung des Lösungsmittels zu beschleunigen. Diese Methode wird für Celluloseacetat (CA), Polyacrylnitril (PAN) und Polyurethan verwendet.

Beim Schmelzspinnen wird das Polymer zuvor auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes aufgeheizt und anschließend die Schmelze über eine Pumpe durch die Spinndüsen gepresst. Das Filament erstarrt im Anschluss durch Luftkühlung. Diese Methode kann nur für thermisch stabile Polymere zur Faserherstellung angewandt werden. Zu den Polymeren gehören Nylon 6, Nylon 6,6, Polypropylen und Polyethylenterephthalat.

Auf alle drei Spinnmethoden folgt anschließend eine weitere Verstreckung der Fasern, um eine höhere Orientierung der Polymerketten entlang der Fasern und dadurch eine höhere Kristallinität zu erreichen, die zu einer höheren Festigkeit der Faser führt. Als letzter Schritt erfolgt eine Nachbehandlung der verstreckten Fasern durch Tempern und Beschichtung der Oberflächen mit Ölen, um die weitere Verarbeitbarkeit der Fasern zu erleichtern [5].

### 3.2 Elektrospinning

Im Gegensatz zu konventionellen Methoden wirkt bei der Faserherstellung durch den Elektrospinningprozess eine elektrostatische Kraft auf den austretenden Polymerstrahl, durch die der Strahl stärker als in konventionellen Methoden gestreckt wird, so dass Faserdurchmesser im Nanometerbereich erzielt werden. Konventionell gesponnene Fasern erreichen im Vergleich dazu Durchmesser von 1 bis 100  $\mu\text{m}$  [5].

Der Elektrospinningprozess als Möglichkeit zur Herstellung von Fasermaterialien ist seit mehr als 100 Jahren bekannt. Das Prinzip wurde schon Anfang des 20. Jahrhunderts von Morton [6] und Cooley [7] patentiert und erste Untersuchungen an Apparaturen mit einer Düse wurden von Zeleny [8] durchgeführt. Als heutiger Erfinder des Elektrospinningprozesses gilt Formhals [9], der 1934 Elektrospinning-Apparaturen zur Herstellung von künstlichen Fäden für die Textilindustrie patentierte. Trotz der frühen Entwicklung des Prozesses hielt sich bis zum Ende des 20. Jahrhunderts das Interesse durch fehlende Charakterisierungsmethoden im Nanometerbereich in Grenzen. Erst durch das Aufkommen der Nanotechnologie wuchs das Interesse und es erschlossen sich vielfältige Anwendungsgebiete.

Eine Elektrospinninganlage besteht aus einer Pumpe, die eine viskose Polymerlösung durch eine Elektrode, meist eine Kanüle, transportiert. Die Kanüle ist an eine Hochspannungsquelle angeschlossen, die sowohl eine Gleichspannungs- als auch eine Wechselspannungsquelle darstellen kann. An der Spitze der Kanüle bildet sich ein Polymerlösungstropfen, der durch eine elektrostatische Kraft gedehnt wird, bis ein feiner Strahl an Polymerlösung aus dem Tropfen austritt, der in Richtung Gegenelektrode beschleunigt und dabei gestreckt wird. Durch die Streckung wird die Oberfläche des Polymerstrahls vergrößert, so dass das Lösungsmittel schneller verdampft und die trockenen Fasern auf einem Substrat oberhalb der geerdeten (vgl. Abbildung 3-1) oder entgegengesetzt geladenen Gegenelektrode aufgefangen werden können.

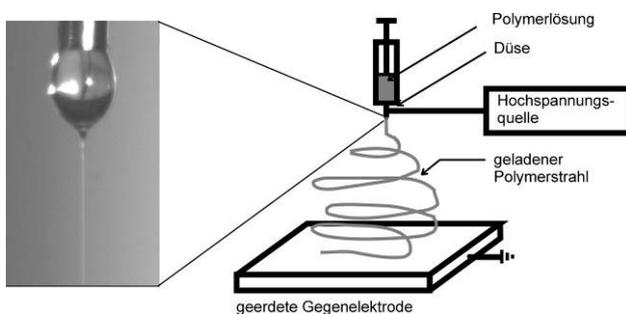


Abbildung 3-1 Schematische Darstellung der Elektrospinninganlage.

Während des Elektrospinningprozesses wirken hauptsächlich vier Kräfte auf die Polymerlösung: die elektrische Feldstärke, die Coulombschen Abstoßungskräfte zwischen den Ladungen auf der Oberfläche der Lösung, die Kapillarkraft und der viskoelastische

Widerstand der Lösung. Überwiegt die elektrostatische Kraft die Kapillarkraft des Tropfens, tritt ein feiner Strahl aus dem Tropfen aus, der in Richtung Gegenelektrode durch das äußere elektrische Feld beschleunigt wird. Durch Coulombsche Abstoßungskräfte auf der Oberfläche des Strahls fängt dieser an zu schwingen und gerät in die sogenannte „Bending“- Instabilität [10]. Der Polymerstrahl erfährt während der Bending-Instabilität eine zusätzliche Streckung, die zu einer Erhöhung des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses führt und demzufolge der Verdampfungsprozess des Lösungsmittels beschleunigt wird, so dass bei optimierten Bedingungen trockene Fasern auf einem Kollektor, meist die geerdete Gegenelektrode, aufgefangen werden können. Dieser Kollektor kann je nach gewünschter Orientierung und Maschenweite der Fasern verschiedenste Geometrien besitzen [11].

### 3.2.1 Bildung des Taylor Konus und Austritt des Polymerstrahls

Die Verformung eines Tropfens durch den Einfluss der elektrischen Kraft wurde schon Anfang des 20. Jahrhunderts in Experimenten mit Wasser beobachtet [12]. Für den gedehnten Tropfen wurde von Taylor [13, 14] und Melcher [15] als Geometrie ein Kegel angenommen, wie in Abbildung 3-2 dargestellt ist.

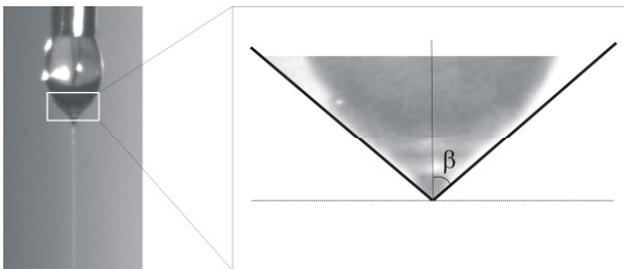


Abbildung 3-2 Taylor Konus mit einem Halbwinkel  $\beta$  von  $49,3^\circ$ , im Hintergrund die Spitze eines Polymerlösungstropfens.

Nach Taylor tritt aus dem Tropfen mit einer bestimmten Oberflächenspannung  $\gamma$ , der sich am Ende einer Kapillare mit der Länge  $L$  und dem Radius  $R$  befindet, ab einer kritischen Spannung  $U_k$  ein Strahl aus [13], der sich in Richtung Gegenelektrode bewegt. Die Gegenelektrode befindet sich in einem Abstand  $h$  zum Tropfen.

$$U_k^2 = (2h/L)^2 (\ln(2L/R) - 1,5) (0,117\pi R\gamma) \quad 3-1$$

Taylor bestimmte für verschiedene elektrisch leitende Flüssigkeiten, dass das Gleichgewicht zwischen Kapillarkraft und elektrostatischer Kraft erreicht ist, wenn sich ein Halbwinkel des Kegels  $\beta$  von  $49,3^\circ$  an der Spitze des Tropfens ausgebildet hat (Abbildung 3-2). Im Experiment und in späteren theoretischen Berechnungen zeigt sich jedoch, dass dieser Halbwinkel von der Oberflächenspannung  $\gamma$ , von elastischen Kräften der jeweiligen Lösung und der Permittivität der Polymerlösung  $\epsilon$  abhängig ist [16].

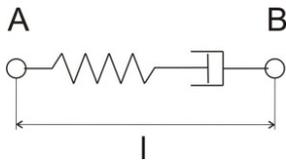


Abbildung 3-3 Maxwell-Element, bestehend aus einer Feder und einem Dämpfer mit der Länge  $l$ , verbindet die zwei Punkte A und B.

Der aus dem Tropfen austretende Polymerstrahl transportiert überschüssige Ladung von dem Tropfen in Richtung Gegenelektrode, dabei wird dieser durch das äußere elektrische Feld und durch Coulombsche Abstoßungskräfte auf der Oberfläche des Strahls gestreckt. Diese Streckung beschrieb Yarin [17] über ein viskoelastisches Modell in einem geradlinigen elektrischen Strahl anhand zweier Punkte (A, B), die beide eine Ladung  $e$  tragen und über ein Maxwellelement, das aus einem in Reihe geschaltetem Feder-Dämpfer System besteht, miteinander verbunden sind (Abbildung 3-3).

$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{e^2}{l^2} - \frac{eU_0}{h} + \pi r^2 \sigma \quad 3-2$$

Das Kräftegleichgewicht, das auf den Punkt B wirkt, setzt sich aus der Coulombschen Kraft ( $e^2/l^2$ ) und dem externen elektrischen Feld ( $U_0/h$ ) zusammen. Gegen diese Streckung wirkt die viskoelastische Kraft ( $\pi r^2 \sigma$ ), die über das Maxwell-Element zwischen den Punkten A und B wirkt.

Experimentell wurden beim Austritt des Strahls Dehnraten von  $100 - 1000 \text{ s}^{-1}$  für wässrige Polyethylenoxid-Lösungen bestimmt [18]. Durch diese hohen Dehnraten nimmt der Durchmesser des Strahls stark ab, so dass das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis des Strahls wächst.

### 3.2.2 Instabilitäten

Durch die Erhöhung des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis beim Austreten des Polymerstrahls weist dieser eine hohe Oberflächenspannung und damit eine hohe freie Energie auf, die durch die Reduzierung der Oberfläche und damit den Zerfall in feinste Tropfen abnimmt. Dieser Zerfall des Strahls mit einem Radius  $r$  wurde schon von Rayleigh [19] als System aus stehenden Wellen mit einer exponentiell wachsenden Amplitude  $\hat{y}$  beschrieben (Abbildung 3-4),

$$r = r_0 + \hat{y} \cdot \exp qz v_z^{-1} \cdot \cos \kappa z \quad 3-3$$

wobei  $r_0$  der Radius bei  $z = 0$  und  $v_z$  die Geschwindigkeit des Polymerstrahls ist. Der Wachstumskoeffizient der Instabilität  $q$  bestimmt hier die Geschwindigkeit des Zerfalls des Polymerstrahls.

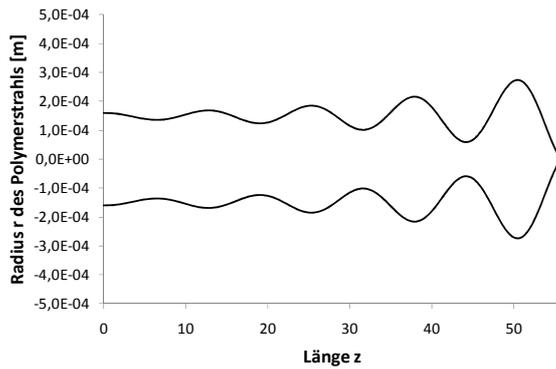


Abbildung 3-4 Radius des Polymerstrahl mit wachsender Rayleigh-Instabilität in Richtung z.

Für den Wachstumskoeffizienten  $q$  wurde von Tomotika [20] auf den Grundlagen von Rayleigh die Gleichung 2-4 hergeleitet, die für einen viskosen Strahl in einem ebenfalls viskosen Medium gilt.

$$q = (\gamma / 2\eta_U r_0) \cdot H(\lambda, \frac{\eta_S}{\eta_U}) \quad 3-4$$

Der Wachstumskoeffizient  $q$  ist dabei abhängig von der Oberflächenspannung  $\gamma$  und der Viskosität der Umgebung  $\eta_U$  sowie des Strahls  $\eta_S$ . Die Wellenlänge  $\lambda$  mit der maximalen Verformung, mit der der Zerfall des Polymerstrahls auftritt, liegt im Maximum der Funktion  $H$ , die ein Spektrum von verschiedenen Wellenlängen beschreibt und abhängig von dem Verhältnis der Viskositäten  $\eta_S/\eta_U$  ist [21]. Im Gegensatz zu den Experimenten von Tomotika ist während des Elektrosinningprozesses die Matrix jedoch Luft, so dass ein großer Dichteunterschied zwischen Polymerstrahl und Umgebung vorliegt und dadurch ein größerer Gravitationseinfluss als auch das Phänomen der Grenzflächendiffusion zum Tragen kommt. Durch diese zusätzlichen Effekte sind im Gegensatz zu den beschriebenen Experimenten von Tomotika die Oberflächeneigenschaften des Polymerstrahls während des Elektrosinnings zeitabhängig [22] und dadurch nicht vollständig mit der Gleichung 3-4 beschrieben.

Ein weiteres Phänomen ist die Bending-Instabilität, die nach einem anfänglich geraden Bereich des Polymerstrahls von Krümmungen und wellenförmigen Bewegungen in Richtung Gegenelektrode gekennzeichnet ist. Diese Krümmung des Strahls führt zu einer zusätzlichen Streckung und damit zur Vergrößerung der Oberfläche, so dass die Oberflächenladungsdichte auf dem Strahl reduziert wird. Ein mathematisches Modell von Reneker et al. [10] beschreibt den kreisenden Polymerstrahl als Folge der Abstoßungskräfte von geladenen Punkten (A, B, C) entlang des Strahls (Abbildung 3-5). Jeder Punkt besitzt die Ladung  $e$ . Auf Punkt B wirkt von beiden gegenüberliegenden Seiten eine Kraft  $F$ . Die Summe beider Kräfte  $F_1$  bewegt Punkt B senkrecht aus der Achse des Polymerstrahls heraus. Gegen die Coulombschen Abstoßungskräfte  $F$  wirkt der viskoelastische Widerstand der Lösung  $f_v$ , die die Bending-Instabilität dämpft.

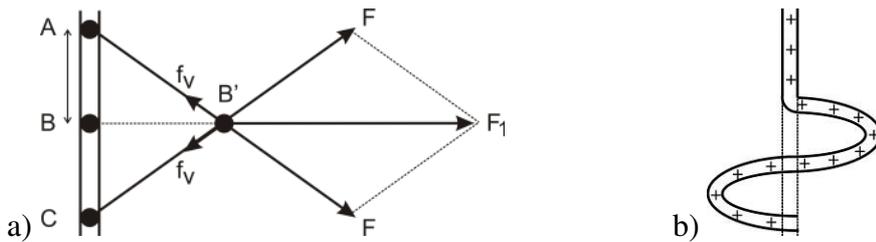


Abbildung 3-5 Erklärung der Bending-Instabilität eines elektrisch geladenen Polymerstrahls anhand des Modells von Reneker.

Mit Hilfe von Hochgeschwindigkeitskameras wurde dieses Phänomen der Bending-Instabilität während des Elektrospinningprozesses von Reneker et al. [23, 10] untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass durch die einsetzende Bending-Instabilität der Durchmesser des Polymerstrahls stark abnimmt und die kreisenden Bewegungen wiederum instabil werden, so dass der Polymerstrahl einen Fraktal ähnlichen Aufbau annimmt und die Dehnraten weiter während der Bending Instabilität zunehmen. Durch diese Instabilität ist es möglich mit Hilfe des Elektrospinningprozesses Faserdurchmesser im Nanometerbereich zu erzielen.

### 3.2.3 Einflussparameter

Um die gewünschte Fasermorphologie für die jeweilige Anwendung zu erhalten, müssen die Einflüsse der einzelnen Verfahrensparameter bekannt sein. Dabei spielen die Prozessparameter wie angelegte Spannung, Arbeitsabstand zwischen Tropfen und Kollektor, Geometrie der Elektroden [11], Volumenstrom und Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit eine Rolle, die in vielen Veröffentlichungen [24, 25] hinsichtlich ihres Einflusses auf die Fasermorphologie beschrieben wurden.

Tab. 3-1 Übersicht über die Einflussgrößen auf den Elektrospinningprozess

Einflussgrößen	
Stoffparameter	Prozessparameter
Polymerkonzentration $c$ Molekulargewicht $M$ Konstitution des Polymers und des Lösungsmittels	Elektrische Spannung $U$ Arbeitsabstand $h$ Volumenstrom $f$
<b>Lösungseigenschaften</b> Viskosität $\eta$ Oberflächenspannung $\gamma$ Permittivität $\epsilon$ Leitfähigkeit $\kappa$ Dampfdruck des Lösungsmittels $p_s$	Durchmesser der Kanüle $d$ Geometrie des Kollektors Material des Kollektors Luftfeuchtigkeit Umgebungstemperatur $T$

Des Weiteren beeinflussen die Eigenschaften der Polymerlösung wie z.B. Viskosität, Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Permittivität und Dampfdruck des Lösungsmittels den

Elektrospinningprozess und damit die Fasermorphologie, wie über Parameterstudien [26, 27] gezeigt werden konnte. Diese Eigenschaften der Polymerlösungen werden von den Stoffparametern wie Kettenlänge, Konstitution, Konzentration und Löslichkeit des Polymers bestimmt. Im Folgenden soll ein Überblick auf die vorhandenen Ergebnisse aus der Literatur über den Einfluss der einzelnen Parameter auf die Stabilität des Elektrospinningprozesses sowie auf den Faserdurchmesser und deren Abhängigkeiten aufgezeigt werden.

### **Lösungseigenschaften**

Eine der wichtigsten Lösungseigenschaften ist die Viskosität  $\eta$ , die hauptsächlich von der Kettenlänge und der Konzentration des Polymers bestimmt wird. Nimmt die Wechselwirkung der Polymerketten mit steigender Polymerkonzentration in der Lösung zu und bilden sich Verhakungen zwischen den Ketten aus, steigt die Viskosität der Polymerlösung stark an. Dadurch wird die Rayleigh-Instabilität gedämpft und Fasern können sich bilden [27, 28]. Mit steigender Viskosität der Polymerlösung nimmt der Durchmesser der elektrogewonnenen Fasern zu, da ein größerer Widerstand der Streckung des Strahls entgegenwirkt [29, 30]. Durch die Größe der Kanüle, aus der die Polymerlösung austritt, wird die Viskosität begrenzt, da bei zu hoher Viskosität die Lösung durch die Kanüle nicht mehr fließen kann oder ggf. der Tropfen an der Kanüle eintrocknet.

Die Oberflächenspannung  $\gamma$  der Polymerlösung ist für die Bildung des Strahls eine der Schlüsselparameter, da die elektrische Spannung die Oberflächenspannung des Polymerlösungstropfens überwiegen muss, damit ein Strahl aus dem Tropfen austreten kann. Bei höheren Oberflächenspannungen muss eine höhere elektrische Spannung an die Polymerlösung angelegt werden, die mehr Ladungen induziert, so dass größere Coulombsche Abstoßungskräfte auf der Oberfläche des Tropfens auftreten und ein stärkeres äußeres elektrisches Feld erzeugt wird. Durch die größere Ladungsdichte auf der Oberfläche des Tropfens und des Strahls sowie durch das äußere elektrische Feld wird die Polymerlösung in Richtung Gegenelektrode stärker beschleunigt, so dass der Strahl stärker gedehnt wird und dadurch dünnere Fasern entstehen können [31].

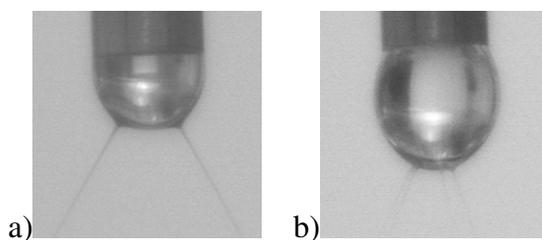


Abbildung 3-6 Phänomen des Multijets, a) zwei Strahlen, b) vier Strahlen.

Des Weiteren kann es bei hohen Ladungsdichten auf der Oberfläche des Tropfens zum Phänomen des Multijets kommen. Dabei treten mehrere Strahlen aus dem Tropfen aus, was ebenfalls zur Reduzierung des Faserdurchmessers führt. Ist jedoch die

Oberflächenladungsdichte und damit die Oberflächenspannung zu hoch, kommt es zum Zerfall des austretenden Strahls in feinste Tropfen. Durch die Variation des Lösungsmittels [30] oder durch die Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen wie Tensiden [3] kann die Oberflächenspannung reduziert werden, so dass der Elektrospinningprozess stabilisiert wird und glatte Fasern entstehen.

Die Permittivität  $\epsilon$  ist ein wichtiger Parameter, da sie je nach Stärke durch Ausrichtung der Ladungen in der Lösung dem äußeren elektrischen Feld entgegenwirkt und einen Einfluss auf die Ladungsdichte des Polymerlösungstropfens hat. Mit höherer Permittivität der Lösung ist die maximale Ladungsdichte größer, so dass eine stärkere Streckung des Strahls und dadurch ein geringerer Faserdurchmesser ermöglicht werden kann [32]. Die Permittivität der Lösung steht im direkten Zusammenhang mit der Polarität des Lösungsmittels und des Polymers.

Mit zunehmender Leitfähigkeit der Polymerlösung nimmt die Flächenladungsdichte auf dem Tropfen zu, die wiederum zu einer Reduzierung des Faserdurchmessers oder einen Zerfall des Strahls bewirken kann. Durch Salze kann die Leitfähigkeit erhöht werden. Die Salze können jedoch je nach Polymer-Lösungsmittel-System auch einen Einfluss auf die Viskosität der Lösung haben, die dem Effekt der höheren Leitfähigkeit entgegenwirkt und es dadurch auch zur Zunahme des Faserdurchmessers kommen kann [33].

Der Dampfdruck des Lösungsmittels  $p_s$  spielt ebenfalls bei der Herstellung von elektrogewebenen Fasern eine wichtige Rolle. Idealerweise soll während der Streckung des Strahls zwischen Tropfen und Kollektor das gesamte Lösungsmittel verdampfen. Wenn jedoch der Dampfdruck des Lösungsmittels zu hoch ist, bildet sich eine Polymerhaut auf dem Tropfen aus und das Austreten des Strahls wird verhindert. Ebenfalls kann nach dem Austreten des Strahls durch die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels und der damit zusammenhängenden Erhöhung der Viskosität die Streckung des Strahls reduziert werden, so dass bei höherem Dampfdruck der Faserdurchmesser der elektrogewebenen Fasern zu nimmt [34]. Gleichzeitig wird aber auch durch die Erhöhung der Viskosität der Strahl stabilisiert und die Rayleigh-Instabilität gedämpft [35].

### ***Prozessparameter***

Neben den Lösungseigenschaften sind die Prozessparameter zu nennen, von denen die elektrische Spannung  $U$  der wichtigste ist, da diese die nötige Ladung zur Bildung des Strahls induziert und das äußere elektrische Feld bildet. Durch eine höhere angelegte Spannung wird der Strahl stärker beschleunigt und gestreckt. Zugleich wird mehr Polymerlösung durch den Strahl vom Tropfen abgezogen, so dass ein höherer Volumenstrom an Polymerlösung aus der Kanüle nötig ist, um die Größe des Tropfens konstant zu halten. Der Einfluss der angelegten Spannung auf die Fasermorphologie ist in der Literatur widersprüchlich. Einerseits wird beschrieben, dass mit zunehmender Spannung der Faserdurchmesser abnimmt [36, 29] und andererseits aber auch zunimmt [37, 38]. Außerdem wird zum einen berichtet, dass durch

Erhöhung der Spannung die Perlen entlang der Fasern reduziert werden [30], zum anderen aber ist bei mehreren Autoren von einer Verstärkung der Perlenanzahl und –größe bei Spannungserhöhung die Rede [24, 37, 31]. Diese widersprüchlichen Beobachtungen können durch die unterschiedlich starke Beeinflussung der einzelnen Parameter, die durch die Erhöhung der Spannung verändert werden, je nach Polymer-Lösungsmittel-System zustande kommen.

Der Arbeitsabstand  $h$  zwischen Tropfen und Kollektor beeinflusst zum einen die elektrische Feldstärke und zum anderen die Zeit, die der Strahl gestreckt wird und das Lösungsmittel verdampfen kann. Dadurch wird mit größerem Arbeitsabstand und konstanter Spannung der Strahl durch die geringere elektrische Feldstärke weniger beschleunigt und zugleich hat der Strahl mehr Zeit, auf dem Weg zur Gegenelektrode zu trocknen. Die Beobachtungen zum Einfluss auf den Faserdurchmesser sind wie bei der angelegten Spannung widersprüchlich. Einerseits wird eine Abnahme des Faserdurchmessers mit größerem Arbeitsabstand beobachtet [39] und andererseits eine Zunahme [36].

Der Volumenstrom  $f$  sollte dem Volumen der abtransportierten Lösung über den austretenden Strahl entsprechen, so dass die Größe des Lösungstropfens konstant gehalten wird. Allgemein gilt, dass mit höherem Volumenstrom der Faserdurchmesser zunimmt und es auch mit einer höheren Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Perlen entlang der Faser kommt [40].

Umgebungsbedingungen wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur beeinflussen ebenfalls den Elektrosponningprozess, jedoch sind diese Parameter bis jetzt wenig untersucht worden. Bei zu hoher Luftfeuchtigkeit kommt es zur Kondensation von Wasser auf dem Strahl, so dass sich durch Phasenseparation in der Polymerlösung Poren auf der Oberfläche der Fasern bilden können [35, 41]. Die Aufladung der abgelegten Fasern und des Kollektors kann aber auch durch eine höhere Luftfeuchtigkeit reduziert werden [1].

Der Kollektor ist in den meisten Elektrosponninganlagen aus einem leitfähigen Material, das geerdet ist und dadurch eine stabile Potentialdifferenz zwischen Kanüle und Kollektor gewährleistet. Besteht der Kollektor aus einem nicht-leitenden Material, sammeln sich Ladungen auf der Oberfläche, so dass sich weniger gleichgeladene Fasern ablegen und dadurch das aufgefangene Faservlies eine geringere Packungsdichte besitzt [1]. Für Vorversuche wird meist eine plane Ebene genutzt, auf die die Fasern sich ohne Orientierung ablegen. Für die Herstellung von größeren Faservliesen finden Trommeln Verwendung, die die Fasern aufwickeln und je nach Umdrehungsgeschwindigkeiten die Fasern unterschiedlich stark orientieren. Um hoch orientierte Faserstränge zu erhalten, finden rotierende Scheiben Verwendung, die durch höhere Umdrehungsgeschwindigkeiten eine optimale Faserorientierung ermöglichen [11].

### 3.3 Elektrogenespinnene Fasern

In den letzten 20 Jahren wurde eine Vielzahl von Polymeren, synthetische als auch natürliche Polymere, über den Elektrosponningprozess zu Fasern versponnen. Das Spektrum der synthetischen Polymere reicht von dem unpolarem Butylkautschuk [42, 43], über Polyester (Polyethylenterephthalat [44], Poly- $\epsilon$ -Caprolacton [32]) und Polyamide (Nylon 4,6 [45], Polyurethan [37, 40]) bis hin zu Polyelektrolyten (Polyacrylsäure [46]) und aromatischen Polyimiden (Polybenzimidazol [47]). Ebenso vielfältig sind die natürlichen Polymere vertreten, die zu elektrogenespinnene Fasern für verschiedenste Anwendungen verarbeitet wurden. Dazu zählen Polysaccharide wie Celluloseacetat [48], Chitosan [49, 50] und Hyaluronsäure [51, 52] sowie Proteine wie Collagen [53] und Elastin [54] als auch Desoxyribonukleinsäure (DNA) [55].

Neben den organischen Fasern aus Polymeren wurden auch anorganische Fasern versponnen, die über Sol-Gel Systeme [56] oder über Metallsalze [57] in polymeren Fasern und anschließender Kalzinierung hergestellt werden konnten.

Eine weitere Nachbehandlung der elektrogenespinnene Fasern ist die Vernetzung durch Erhitzen oder UV-Licht, durch die die Stabilität der Fasern gegenüber Lösungsmitteln als auch die Festigkeit und Steifigkeit der Faservliese erhöht werden kann. Die Vernetzung verläuft meist über radikalische Reaktionen, die über Peroxide oder Azoverbindung initiiert werden [3].

Neben chemischer Funktionalisierung der Fasern an der Oberfläche und Anbindung von weiteren Substanzen zeigt sich ein großes Interesse an der Herstellung von Kohlenstofffasern durch die anschließende Karbonisierung von elektrogenespinnene Fasern. Für die Herstellung der Kohlenstofffasern fanden Prekursor wie Polyacrylnitril [58, 59] und Polybenzimidazol [47] Verwendung.

Um adaptive Eigenschaften in die Fasern einzubringen oder deren mechanischen Eigenschaften zu verbessern, können die elektrogenespinnene Fasern mit einem weiteren Material in Form von Nanotubes [60, 59, 61], Nanopartikeln [62, 63, 64, 65] und Schichtsilikaten [66] zu Hybridfasern versponnen werden. Zur Herstellung von Hybridfasern kann einerseits die zweite Komponente in die Polymerlösung vor dem Spinnen eingemischt oder anschließend über Beschichtung oder chemische Reaktionen, z.B. durch Reduktion von Metallverbindungen an der Oberfläche oder im Inneren der Fasern, eingebracht werden. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Hybridfasern mit einer Kern-Schale-Struktur ist das koaxiale Elektrosponning, wobei zwei Polymerlösungen über konzentrisch angeordnete Düsen versponnen werden. Dadurch bildet sich an der Düse ein zweilagiger Tropfen, aus dem ein Polymerstrahl mit einem Kern und einer Schale austritt und in Richtung Gegenelektrode beschleunigt wird [3]. Die gebildeten Kern-Schale-Fasern sind nicht nur für die Kombination von zwei Komponenten entlang eines Faserstranges interessant, sondern bietet auch die

Möglichkeit, Hohlfasern herzustellen, indem durch Verbrennung [67] oder Extraktion [68] der Kern der Faser entfernt wird und die Schale zurückbleibt.

Die beschriebenen Techniken zur Herstellung und Nachbehandlung von elektrogewebenen Fasern bietet die Möglichkeit, die Fasern für vielfältige Anwendungen zu nutzen und deren Eigenschaften auf die geforderten Voraussetzungen einzustellen.

### **3.4 Anwendungen von Nanofasern**

Nanofasern sind in einem breiten Spektrum von Anwendungen durch ihr hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis von Interesse.

Die erste industrielle Anwendung von elektrogewebenen Fasern findet sich in der Filterindustrie, da die Filtereffizienz von Luftfiltern ohne Erhöhung des Filterdrucks über elektrogewebene Faservliese verbessert werden konnte. Die ersten Luftfilter wurden 1981 mit elektrogewebenen Fasern von der Firma Donalson Co., Inc., auf den Markt gebracht [4].

Diese hohe Filterwirkung von elektrogewebenen Vliesen ist auch in militärischen Bereichen wie dem ABC Schutz für Atemmasken und Schutzkleidung von Interesse, deren Aufgabe es ist, Kampfstoffe zu absorbieren. Durch die hohe Porosität trotz kleiner Porendurchmesser von elektrogewebenen Faservliesen, ist es möglich Kampfstoffe wirksam mittels Additive zu absorbieren und zugleich die Atmungsaktivität und den Feuchtigkeitstransport der Schutzkleidung zu bewahren [1]. Beispielsweise wurden Filter aus elektrogewebenen Fasern mit Magnesiumoxid-Nanopartikeln zur Absorption von chemischen Kampfstoffen getestet [64].

Ein weiteres Anwendungsgebiet für Nanofasern liegt im Bereich der Sensortechnik, in der die Empfindlichkeit und die Geschwindigkeit der Sensoren durch das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der elektrogewebenen Fasern immens erhöht werden kann, wie erste Untersuchungen von optischen, gravimetrischen und konduktometrische Sensoren demonstrieren [69, 70].

Eines der zurzeit am intensivsten untersuchten Anwendungsbereiche ist die Biomedizintechnik, in der unter anderem dreidimensionale Fasergerüstwerkstoffe für Tissue Engineering und der kontrollierte Wirkstofftransport mittels elektrogewebenen Fasern erforscht werden. Beispielsweise besteht Interesse an Wundverbänden oder künstlicher Haut, die Wirkstoffe durch Diffusion aus der Polymermatrix, durch den Abbau des Fasermaterials oder durch hydrolytische Spaltung langsam abgeben und dadurch eine effektivere Wirkung des Medikaments und damit eine bessere Wundheilung erzielt wird.

Des Weiteren sind Fasergerüstwerkstoffe im Bereich der künstlichen Gewebe von Interesse, die ebenfalls durch das Einbringen von Wachstumsfaktoren oder bioaktiven Substanzen für

das jeweilige nachwachsende Gewebe optimiert werden können. Diese Fasergerüstwerkstoffe werden als Basis für Knorpel- und Knochenersatz, als künstliche Blutgefäße und Harnwege sowie zur Regeneration des peripheren Nervensystems untersucht [71, 72]. Als ein in der Medizintechnik zugelassenes Produkt aus elektrogesponnenen Fasern wird eine Arterienprothese für Dialysepatienten von der Firma NICAST produziert.

Für die Anwendung als Gerüstwerkstoff im Bereich künstlicher Gewebe müssen elektrogesponnenen Fasermaterialien wichtige Voraussetzungen wie Biokompatibilität und Bioabbaubarkeit sowie je nach Anwendungsbereich spezielle mechanische Anforderungen erfüllen. Um diese Anforderungen zu erzielen, wurden verschiedenste Biopolymere als auch synthetische Polymere getestet [3] und die Einflüsse des Materials, des Faserdurchmessers, der Porosität und der Porengrößenverteilung der Faservliese auf das Zellwachstum intensiv untersucht [73, 74].

Des Weiteren sind Verbundwerkstoffe von Bedeutung, die in der Herstellung von Flugzeugen, Automobilen, Sportgeräten und elektrischen Produkten auf Grund ihres hohen Elastizitätsmoduls und ihrer Festigkeit im Verhältnis zum Gewicht zum Einsatz kommen. Um eine effektive Verstärkung des Verbundwerkstoffs zu erreichen, ist eine optimale Grenzfläche zwischen Matrix und verstärkende Komponente nötig, um Spannungen, die auf den Werkstoff einwirken, auf die verstärkende Komponente zu übertragen. Durch das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der elektrogesponnenen Fasern werden die Spannungsübertragung und dadurch die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs verbessert. In der Literatur wurden Polybenzimidazol- [75] sowie Nylon-Fasern [45] in Epoxidharze als Faservliese sowie als kurze Faserfragmente in Styrolbutadienkautschuk (SBR) auf der Walze eingearbeitet, dabei wurde die Festigkeit und Steifigkeit der Verbundwerkstoffe erhöht.

### 3.5 Polymerlösungen

Die Bildung der elektrogenesponnenen Fasern wird von den Eigenschaften der Polymerlösungen bestimmt, die von der Kettenlänge und der Konzentration des Polymers sowie von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen Polymer-Polymer und Polymer-Lösungsmittel abhängen, so dass im folgenden Abschnitt die Eigenschaften der Polymere in Lösung näher beschrieben werden.

Polymerlösungen werden in drei Konzentrationsbereiche eingeteilt, verdünnt, halb-verdünnt und konzentriert. In verdünnten Lösungen liegen die Polymerketten als Knäuel getrennt voneinander vor. Diese Knäuele fangen an, ab einer Überlappkonzentration  $c^*$  im halb-verdünnten Konzentrationsbereich sich zu durchdringen. Dieser halb-verdünnte Konzentrationsbereich ist wiederum durch die Verhakungskonzentration  $c_e$  [76, 77] unterteilt, ab der die Polymerketten anfangen Verhakungen mit Nachbarketten zu bilden, wie in Abbildung 3-7 schematisch dargestellt ist.

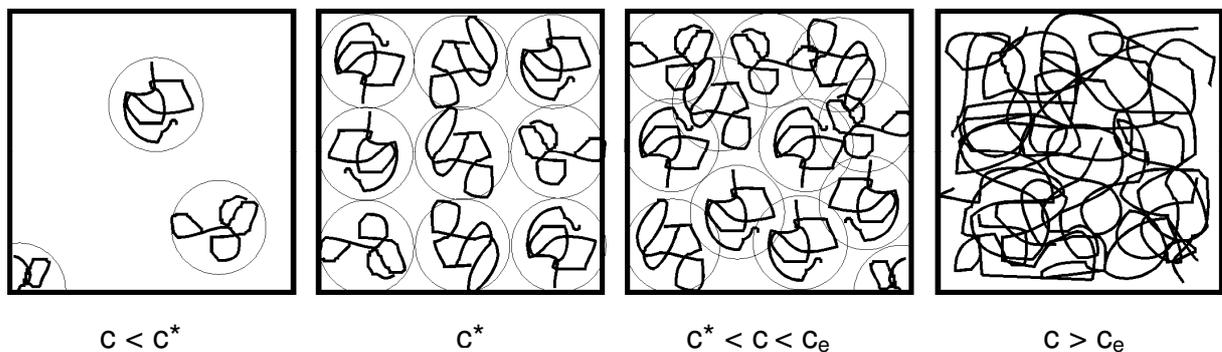


Abbildung 3-7 Schematische Darstellung der Konzentrationsbereiche von Polymerlösungen;  $c < c^*$  verdünnt,  $c^*$  Überlappkonzentration,  $c^* < c < c_e$  halb-verdünnt und nicht verhakte Polymerketten,  $c > c_e$  halbverdünnt und verhakte Polymerketten.

Bei sehr hohen Polymerkonzentrationen liegt der konzentrierte Bereich, in dem jedes Segment der Polymerketten keinen ausreichenden Platz mehr zur Verfügung hat. Die Polymerketten liegen im konzentrierten Bereich wie in einer Polymerschmelze als sogenannte ideale Ketten vor.

Für ideale Polymerketten wird angenommen, dass Wechselwirkungen zwischen entfernten Kettensegmenten innerhalb der Kette ignoriert werden können. Der Kettenendenabstand  $R_F$  lässt sich für ideale Ketten über die Anzahl  $N$  und Größe  $b$  der Segmente der Kette mit der Flory-Konstanten,  $\nu = 1/2$ , berechnen.

$$R_F = bN^\nu$$

3-5

In verdünnten Lösungen liegen reale Polymerketten vor, für die Wechselwirkungen zwischen Segmenten innerhalb der Kette angenommen werden und eine Flory-Konstante  $\nu$  von  $3/5$  gilt

[78]. Somit ist die Polymerkette in verdünnter Lösung stärker expandiert als in konzentrierten Lösungen.

Die Expansion des Polymerknäuels wird von der Lösungsmittelgüte bestimmt, die zum einen über tabellierte und experimentell ermittelte Löslichkeitsparameter abgeschätzt oder theoretisch über das Ausgeschlossene Volumen definiert werden kann.

### 3.5.1 Löslichkeitsparameter

Durch Löslichkeitsparameter können über eine einfache Methode die kohäsiven und adhäsiven Eigenschaften von Lösungen über die Eigenschaften der einzelnen Komponenten vorhergesagt werden. Über den Vergleich der Löslichkeitsparameter ist es möglich, die Löslichkeit eines Polymers in einem Lösungsmittel abzuschätzen.

Beim Lösevorgang eines Polymers in einem Lösungsmittel müssen die Kohäsionskräfte zwischen den Polymeren und den Lösungsmittelmolekülen überwunden werden, indem Adhäsionsenergie durch Wechselwirkung von Polymeren mit Lösungsmittel freigesetzt wird. Für Lösungsmittel entspricht die Kohäsionsenergie  $E_K$  der molaren Verdampfungsenergie  $\Delta U_{\text{Verdampf}}$ ,

$$E_K = \Delta U_{\text{Verdampf}} = \Delta H_{\text{Verdampf}} - p\Delta V \quad 3-6$$

wobei  $\Delta H_{\text{Verdampf}}$  die Verdampfungsenthalpie ist.

Die Kohäsionsenergiedichte  $\rho_K$  ist die Kohäsionsenergie  $E_K$  pro Molvolumen  $V_M$  der Komponente, die mit dem Löslichkeitsparameter  $\delta$  verknüpft ist.

$$\rho_K = \frac{E_K}{V_M} \text{ und } \delta = \sqrt{\rho_K} \quad 3-7$$

Damit sich das Polymer im Lösungsmittel vollständig löst, muss die Freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_M$  negativ sein. Es gilt:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad 3-8$$

Da die Mischungsentropie  $\Delta S_M$  immer positiv ist, muss die Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  einen bestimmten kritischen Wert unterschreiten. Nach der Hildebrandt-Gleichung berechnet sich die Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  wie folgt:

$$\Delta H_M = V\Phi_1\Phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad 3-9$$

wobei  $V$  das Volumen der Lösung ist,  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  die Volumenbrüche des Polymers und des Lösungsmittels sowie  $\delta_1$  und  $\delta_2$  die Löslichkeitsparameter beider Komponenten. Aus der

Hildebrandt-Gleichung geht hervor, dass die Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  umso kleiner ist, desto geringer die Differenz zwischen den beiden Löslichkeitsparametern ist [79].

Die Löslichkeitsparameter  $\delta$  sind mit dem Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter  $\chi$  über folgende Gleichung verknüpft,

$$\chi = \frac{V_m}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad 3-10$$

wobei  $V_M$  das Molvolumen des Lösungsmittel,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur ist. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  ist ein Maß für die Energie, die freigesetzt wird, wenn zwei Komponenten van der Waals'sche bzw. elektrostatische Bindung eingehen. Wenn der Wechselwirkungsparameter  $\chi < 0,5$  ist, gilt, dass sich das Polymer vollständig im Lösungsmittel löst [79].

Als Erweiterung für polare Verbindungen unterteilte Hansen [80] den Löslichkeitsparameter  $\delta_t$  für die jeweiligen Komponenten in einen Dispersionsparameter  $\delta_D$  (London Kräfte), polaren Parameter  $\delta_P$  (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) und einen Parameter für Wasserstoffbrückenbindungen  $\delta_H$ , wodurch bessere Ergebnisse für polare Verbindungen erzielt werden konnten.

$$\delta_t^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad 3-11$$

Jeder der drei Parameter muss jedoch zuvor experimentell bestimmt werden [81]. Die Löslichkeitsparameter von Polymeren und Lösungsmittel sind in der Literatur tabelliert.

### 3.5.2 Ausgeschlossene Volumen

Das Ausgeschlossene Volumen  $v_0$  ist ein Maß für die Expansion eines Polymerknäuels in Lösung und damit ebenfalls ein Maß für die Lösungsmittelgüte. Die Expansion ist abhängig von der Wechselwirkung der Segmente innerhalb der Polymerkette, die von dem Potentialverlauf  $U(r)$  in Abhängigkeit des Abstandes der Segmente beschrieben werden.

Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Kettensegmente mit einem Abstand  $r$  bei einer Temperatur  $T$  getrennt in der Lösung vorliegen ist proportional zum Boltzmannfaktor  $\exp[-U(r)/kT]$ . Dabei ist auf kurzen Distanzen die Wahrscheinlichkeit gleich Null, da eine Überlappung der Kettensegmente nicht möglich ist. Dagegen ist in einem Abstand, in dem attraktive Kräfte zwischen den Kettensegmenten wirken, die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass die beiden Segmente sich in diesem Bereich befinden. Da auf großen Distanzen keine Wechselwirkungen zwischen den zwei Kettensegmenten auftreten, wird der Boltzmannfaktor gleich 1.

Die Mayer- $f$ -Funktion beschreibt die Differenz zwischen dem Boltzmannfaktor für zwei Kettensegmente mit dem Abstand  $r$  und dem Fall, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den Segmenten gibt. Die Mayer- $f$ -Funktion ist positiv im Bereich der attraktiven und negativ im Bereich der repulsiven Wechselwirkungen.

$$f(r) = \exp[-U(r)/(kT)] - 1$$

3-12

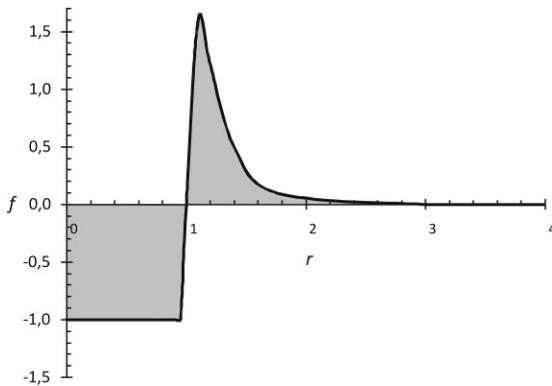


Abbildung 3-8 Die Mayer- $f$ -Funktion und deren integrierte Fläche (grau markiert), um das ausgeschlossene Volumen  $v_0$  zu bestimmen.

Das ausgeschlossene Volumen  $v_0$  ist definiert über das negative Integral der Mayer- $f$ -Funktion über den gesamten Raum, so dass Abstoßungskräfte einen positiven Beitrag zum ausgeschlossenen Volumen leisten und Anziehungskräfte einen negativen Beitrag. Sind die Beiträge ausgeglichen, ist das ausgeschlossene Volumen  $v_0$  gleich 0.

Über das ausgeschlossene Volumen  $v_0$  wird das Verhältnis zwischen Polymer-Polymer- und Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung und damit die Güte des Lösungsmittels definiert. Die Einteilung erfolgt in gute, schlechte und Theta-Lösungsmitteln. Als Grenzfälle sind athermische Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel zu nennen. In athermischen Lösungsmitteln ist die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten sowie zwischen Polymer und Lösungsmittel identisch. Dieses Verhalten wird bei Lösungen erreicht, indem Polymere in ihrem eigenen Monomer gelöst sind (z.B. Polystyrol in Ethylbenzol).

In einem guten Lösungsmittel hingegen ist die Polymer-Polymer-Wechselwirkung leicht höher als die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, jedoch ist das ausgeschlossene Volumen  $v_0 > 0$ .

Bei bestimmten Temperaturen,  $\theta$ -Temperaturen genannt, ist der Beitrag der attraktiven und der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten gleich, so dass  $v_0 = 0$  ist. In diesem Zustand liegen ideale Polymerketten vor, da angenommen wird, dass keine Wechselwirkungen zwischen entfernten Segmenten innerhalb einer Kette stattfinden. Ein Beispiel für  $\theta$ -Bedingungen ist Polystyrol in Cyclohexan bei 34,5°C.

In schlechten Lösungsmitteln dominieren die attraktiven Kräfte zwischen den Kettensegmenten des Polymers, so dass  $v_0 < 0$  ist (z.B. Polystyrol in Ethanol).

Im Grenzfall des Nicht-Lösungsmittels wird das gesamte Lösungsmittel aus dem Polymerknäuel ausgeschlossen [82].

### 3.5.3 Verdünnte Polymerlösungen

Der Konzentrationsbereich der verdünnten Polymerlösungen erstreckt sich bis zu der kritischen Überlappungskonzentration  $c^*$ , ab der die Polymerketten, die als Knäuel in dem Lösungsmittel vorliegen, das gesamte Volumen der Lösung ausfüllen. Die Größe des Polymerknäuels in einer verdünnten Lösung ist abhängig von der Kettenlänge sowie der im vorangegangenen Kapitel 3.5.2 beschriebenen Stärke der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel.

#### *Grenzviskosität $[\eta]$*

Als Maß für die Volumenausdehnung eines einzelnen Polymerknäuels in einer verdünnten Lösung - und damit ein wichtiges Charakteristikum für jedes Polymer-Lösungsmittel-System - ist die Grenzviskosität  $[\eta]$ . Der Zusammenhang zwischen Grenzviskosität  $[\eta]$  und Volumenausdehnung des Polymerknäuels wird in der Fox-Flory-Beziehung [83] beschrieben.

$$[\eta] \propto \frac{R_F^3}{M} \quad 3-13$$

Zur Bestimmung der Grenzviskosität  $[\eta]$  lässt sich die reduzierte Viskosität  $\eta_{red}$  als Funktion der Konzentration über die Huggins-Gleichung auftragen.

$$\eta_{red} = [\eta] + K_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad 3-14$$

Durch Extrapolation der reduzierten Viskosität  $\eta_{red}$  gegen  $c \rightarrow 0$ , kann die Grenzviskosität  $[\eta]$  ermittelt werden.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad 3-15$$

Die Grenzviskosität  $[\eta]$  wird neben der Molmasse, Konstitution, der Verzweigung des Polymers und dem Lösungsmittel, desweiteren von der Scherrate und der Temperatur während der Viskositätsmessung beeinflusst.

Bei höherer Molmasse steigen die Grenzviskosität  $[\eta]$  und damit das Volumen des Polymerknäuels im Lösungsmittel an. Dieser Zusammenhang wird über die Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung (KMH-Gleichung) beschrieben.

$$[\eta] = K_M \cdot M^\alpha \quad 3-16$$

$K_M$  und  $\alpha$  sind Konstanten, die für eine bestimmte Temperatur und ein Lösungsmittel gegeben sind. Der Exponent  $\alpha$  ist ein Maß für die Expansion der Polymerkette durch Solvataion. In thermodynamisch günstigen Lösungsmitteln expandiert ein Polymerknäuel sehr stark, so dass der Exponent  $\alpha > 0,5$  ist. Bei  $\theta$ -Bedingungen hingegen werden die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten durch die Solvatisierungsenergie des Lösungsmittels kompensiert. Der KMH-Exponent  $\alpha$  ist bei  $\theta$ -Bedingungen gleich 0,5 [84].

### Überlappkonzentration $c^*$

Die Überlappkonzentration  $c^*$ , die als Grenze zwischen verdünntem und halbverdünntem Konzentrationsbereich definiert wird, lässt sich aus dem Kehrwert der Grenzviskosität  $[\eta]$  berechnen, da uns diese die Information über die Dimension eines einzelnen Polymerknäuels gibt. Die Herleitung dieses Zusammenhangs ist wie folgt:

Die Beziehung zwischen spezifischer Viskosität  $\eta_{sp}$  und Volumenbruch des Polymers  $\Phi$  in Lösung kann als Taylorreihe geschrieben werden.

$$\eta_{sp} = B_1 \cdot \Phi + B_2 \cdot \Phi^2 + B_3 \cdot \Phi^3 + \dots \quad 3-17$$

Vernachlässigen wir alle Virialkoeffizienten größer  $B_2$  und führen die reduzierte Viskosität  $\eta_{red}$  ein, ergibt sich der folgende Zusammenhang mit der Polymerkonzentration  $c$ .

$$\eta_{red} = \frac{\eta}{\eta_0 \cdot c} - \frac{1}{c} = \frac{B_1}{c} \Phi + \frac{B_2}{c} \Phi^2 \quad 3-18$$

Der Volumenbruch  $\Phi$  des Polymers in Lösung kann, wie folgt, umformuliert werden.

$$\Phi = \frac{V_{Polymer}}{V_{Lösung}} = \frac{V_{Kette} \cdot N}{V_{Lösung}} = \frac{V_{Kette} \cdot c \cdot N_A}{M} \quad 3-19$$

Das Volumen des Polymers  $V_{Polymer}$  ergibt sich aus dem Volumen der einzelnen Kette  $V_{Kette}$  über die Anzahl der Ketten  $N$  in Lösung. Durch die Avogadro-Konstante  $N_A$  und das Molekulargewicht  $M$  des Polymers wird die Polymerkonzentration  $c$  eingeführt. Setzen wir die Gleichung 3-19 in 3-18 ein, ergibt sich folgende Gleichung.

$$\eta_{red} = B_1 \left( \frac{V_{Kette} \cdot N_A}{M} \right) + B_2 \left( \frac{V_{Kette} \cdot N_A}{M} \right)^2 \cdot c \quad 3-20$$

Wird die reduzierte Viskosität  $\eta_{red}$  für  $c \rightarrow 0$  extrapoliert, erhält man die Grenzviskosität  $[\eta]$ .

$$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = [\eta] = B_1 \left( \frac{V_{Kette} \cdot N_A}{M} \right) \quad 3-21$$

Nach Einstein [85, 86] ist der erste Virialkoeffizient  $B_1$  gleich  $5/2$ . Für die Berechnung nahm er an, dass ein Polymerknäuel eine unelastische, harte Kugel in Lösung ist, so dass sich folgende Gleichung für die Grenzviskosität  $[\eta]$  ergibt.

$$[\eta] = \frac{5 \cdot V_{Kette} \cdot N_A}{2 \cdot M} = \frac{10 \cdot \pi \cdot R_{Kugel}^3 \cdot N_A}{3 \cdot M} \quad 3-22$$

Für das Volumen einer Polymerkette  $V_{Kette}$  wird eine Kugel angenommen mit dem Einstein-Radius  $R_{Kugel}$ .

Die kritische Überlappkonzentration  $c^*$  ist dann erreicht, wenn das Volumen des Polymers  $V_{Polymer}$  das Volumen der Lösung  $V_{Lösung}$  ausfüllt, dabei wird angenommen, dass das Polymerknäuel eine Kugel ist und der Gyrationradius  $R_g$  den Überlappungszeitpunkt bestimmt.

$$c^* = \frac{m_{Polymer}}{V_{Polymer}} = \frac{3 \cdot M}{4 \cdot \pi \cdot R_g^3 \cdot N_A} \quad 3-23$$

Zwischen dem Gyrationradius  $R_g$ , dem hydrodynamischen Radius  $R_h$  und dem Einsteinradius  $R_{Kugel}$  gelten nach der Theorie der selbstvermeidenden Zufallswegstatistik folgende Verhältnisse:  $R_g/R_h = 1,56$  und  $R_{Kugel}/R_h = 1,14$ , damit ist  $R_g = 1,36 \cdot R_{Kugel}$  und es ergibt sich aus Gleichung 3-23 [87].

$$c^* = \frac{3 \cdot M}{4 \cdot \pi \cdot N_A \cdot (1,36 \cdot R_{sph})^3} \approx \frac{1}{[\eta]} \quad 3-24$$

Mit der Annahme, dass der Gyrationradius  $R_g$  ausschlaggebend für die Überlappung der Polymerketten ist und der selbstvermeidenden Zufallswegstatistik folgt, berechnet sich  $c^*$  aus dem Kehrwert von der Grenzviskosität  $[\eta]$ .

### 3.5.4 Halb-verdünnte Polymerlösungen

Im halb-verdünnten Konzentrationsbereich oberhalb der Überlappkonzentration  $c^*$  nimmt die Überlappung der Polymerketten mit der Konzentration zu, so dass die Kettenbewegung mit zunehmender Polymerkonzentration stärker von den nächsten Nachbarn beeinflusst wird. Um den Zustand der Ketten im halb-verdünnten Konzentrationsbereich zu beschreiben, werden die freien Abschnitte einer Kette zwischen zwei Punkten, an denen die Kette mit einer Nachbarkette wechselwirkt, in ein Korrelationsvolumen  $\xi^3$  (Blase) eingeschlossen, in dem sich keine Segmente anderer Polymerketten befinden [78].

Um die Größe der Blasen in einer halb-verdünnten Lösung bei einer Segmentdichte  $\rho$  abzuschätzen, wird angenommen, dass in jeder Blase der Kettenabschnitt die Konformation

einer isolierten Kette hat und damit sich die Größe  $\xi$  des Kettenabschnitts aus der Größe des Segmentes  $b$  und der Anzahl der Segmente in der Blase  $g_N$  berechnen lässt.

$$bg_N^v \cong \xi \quad 3-25$$

Weiterhin wird angenommen, dass die Blasen das gesamte Volumen der Polymerlösung ausfüllen und dadurch die Dichte an Segmenten in den Blasen der Segmentdichte in der gesamten Lösung entspricht.

$$\rho \cong g_N / \xi^3 \quad 3-26$$

Aus Gleichungen 3-25 und 3-26 ergibt sich:

$$\xi \cong b^{-1/(3v-1)} \rho^{-v/(3v-1)} \quad 3-27$$

Aus dem negativen Exponenten der Gleichung 3-27 folgt, dass die Größe der Blasen mit zunehmender Segmentdichte kleiner wird.

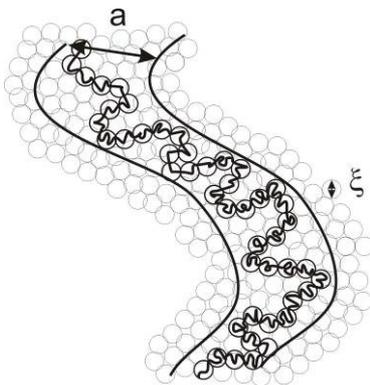


Abbildung 3-9 Definierte Röhre mit einem Durchmesser  $a$  in einer halbverdünnten Lösung, durch die sich ein Polymerkette bewegt, die dicken Kreise sind die Korrelationsvolumen  $\xi^3$  der Polymerkette, die dünnen Kreise stellen Korrelationsvolumen  $\xi^3$  von Nachbarketten dar [82].

Um die Bewegung einer einzelnen Kette in der halbkonzentrierten Lösung oder in der Polymerschmelze zu beschreiben, wurde das Röhrenmodell von Edwards [88] eingeführt, in dem sich jede Polymerkette durch eine Röhre mit einem Durchmesser  $a$  bewegt (Abbildung 3-9). Dieser Durchmesser der Röhre  $a$  ist von der Kettenbeweglichkeit und der Wechselwirkung zu Nachbarketten abhängig und nimmt mit steigender Polymerkonzentration durch die zunehmende Wechselwirkung mit Nachbarketten ab [82].

### Verhakungskonzentration $c_e$

Nach Colby et al. [76, 77] können halbverdünnte Polymerlösungen über die Verhakungskonzentration  $c_e$  in zwei Konzentrationsbereiche, unverhakt und verhakt, unterteilt werden. Es treten Verhakungen zwischen den Polymerketten auf, wenn der Durchmesser der Röhre  $a$  (Abbildung 3-9), durch die die Polymerkette sich bewegt, gleich

dem Kettenendenabstand  $R_F$  ist. Der Durchmesser der Röhre  $a$  nimmt mit steigendem Volumenanteil des Polymers  $\Phi$  mit einem Exponenten von  $2/3$  in  $\theta$ -Lösungen ab bis zu einem Röhrendurchmesser von  $a_1$ , der in der Polymerschmelze vorliegt.

$$a \approx a_1 \Phi^{-2/3} \quad 3-28$$

Wird Gleichung 3-5 mit Gleichung 3-28 gleichgesetzt, berechnet sich der Verhakungsvolumenbruch  $\Phi_e$  in  $\theta$ -Lösungen nach folgender Gleichung.

$$\Phi_e \approx (a_1/b)^{3/2} N^{-3/4} \quad 3-29$$

In der Schmelze kann sich die Polymerkette in einem Abstand von  $a_1$  ungehindert bewegen. In diesem Abstand können sich  $N_e(1)$  Kettensegmente befinden, so dass folgender Zusammenhang zwischen dem Röhrendurchmesser  $a_1$  und der Anzahl an Segmenten zwischen zwei Verhakungen  $N_e(1)$  für eine ideale Kette in der Polymerschmelze angenommen wird.

$$a_1 \approx b \sqrt{N_e(1)} \quad 3-30$$

Durch Einsetzen der Gleichung 3-30 in 3-29 erhält man folgende Beziehung zwischen dem Verhakungsvolumenbruch  $\Phi_e$  und dem Verhältnis aus der Kettenlänge zwischen zwei Verhakungen in der Schmelze und der gesamten Kettenlänge.

$$\Phi_e \approx \left[ \frac{N_e(1)}{N} \right]^{3/4} \quad 3-31$$

In der Theorie und im Experiment konnte kein signifikanter Einfluss der Lösungsmittelgüte auf den Verhakungsvolumenbruch  $\Phi_e$  nachgewiesen werden, so dass die Gleichung 3-31 auch für gute Lösungsmittel angewendet werden kann [82].

Die Verhakungskonzentration  $c_e$  wird aus  $\Phi_e$  über die Polymerdichte  $\rho$  berechnet, so dass folgende Gleichung gilt,

$$c_e = \left( \frac{\rho M_e}{M_w} \right)^{3/4} \quad 3-32$$

wobei das Verhältnis aus der Anzahl an verhakten Segmenten in der Schmelze  $N_e(1)$  zur Anzahl an Segmenten entlang der Polymerkette  $N$  mit dem Verhältnis von der Verhakungsmolmasse  $M_e$  zu der Molmasse des Polymers  $M_w$  gleichgesetzt wurde.

Oberhalb der Verhakungskonzentration  $c_e$  nimmt die Anzahl an verhakten Kettenabschnitten pro Polymerkette zu. Nach dem Skalierungskonzept von de Gennes [78] gilt folgende Beziehung zwischen der Anzahl an Verhakungen pro Kette  $N/N_e$  und der relativen Konzentration  $c/c_e$ .

$$\frac{N}{N_e} = \left( \frac{c}{c_e} \right)^{-1/(1-3\nu)} \quad 3-33$$

Damit wächst die Anzahl an Verhakungen für ideale Ketten mit einem Exponenten von 2 ( $\nu = 1/2$ ) und für reale Ketten mit 1,25 ( $\nu = 3/5$ ), was auch durch Neutronenstreuexperimente nachgewiesen werden konnte [89].

### 3.6 Viskoelastizität von Polymerschmelzen und Polymerlösungen

Materialien, die bei einer Deformation die eingebrachte Energie nicht vollständig in Wärme freisetzen, sondern partiell diese speichern, so dass sie nach der Deformation wieder teilweise in ihre ursprüngliche Form zurückkehren können, werden als viskoelastisch bezeichnet. Das Phänomen der Viskoelastizität dominiert in polymeren Systemen, wohingegen in vielen Materialien wie Glas oder Metall die Viskoelastizität vernachlässigt werden kann.

Da eine Polymerkette ein großes Volumen im Material einnimmt, was deutlich oberhalb der atomaren Dimensionen liegt, kann eine flexible Polymerkette verschiedenste Konfigurationen im Raum annehmen und besitzt damit eine hohe Entropie. Wird ein Polymer durch eine Deformation gestreckt und dadurch in der Anzahl an einzunehmenden Konfigurationen beschränkt, versucht die Polymerkette in den ursprünglich energieärmeren Zustand zurückzukehren. Dieses Elastizitätsverhalten von Polymeren wird als Entropieelastizität bezeichnet.

Die Viskosität von polymeren Materialien wird hingegen von dem Fließverhalten der Polymerketten beeinflusst. Können Polymerketten aneinander abgleiten, weicht die Kette der Deformation aus. Durch Verhakungen mit Nachbarketten wird das Fließen von Polymerketten verlangsamt und damit die Viskosität des Materials erhöht. Dieses Fließen wird durch Vernetzung der Polymerketten im Material Gummi unterbunden.

In dynamisch-mechanischen Experimenten beispielsweise antworten viskoelastische Probenkörper mit einem phasenverschoben Spannungssignal bei einer periodischen Beanspruchung durch Deformation (Abbildung 3-10). Diese Phasenverschiebung  $\delta$  zwischen Deformation und Spannungssignal bringt zum Ausdruck, dass die Reaktion auf eine Deformation des Probekörpers zeitverzögert erfolgt. Als Grenzfall ist einerseits der ideale Festkörper zu nennen, der in dynamisch-mechanischen Messungen eine Phasenverschiebung  $\delta$  gleich null aufweist, da die gesamte Energie elastisch gespeichert wird. Andererseits ist das Spannungssignal für ideale Flüssigkeiten exakt um  $90^\circ$  verschoben, da die gesamte eingebrachte Energie irreversibel in Wärme umgewandelt wird.

Somit liegt für viskoelastische Medien die Phasendifferenz  $\delta$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ , da ein Teil der eingebrachten Energie gespeichert und der andere Teil dissipiert wird. Damit ist der

Modul eine komplexe Größe und setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, zum einen dem Speichermodul  $G'$  und zum anderen dem Verlustmodul  $G''$  [90].

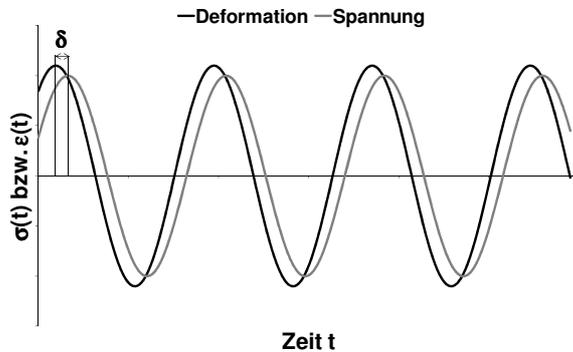


Abbildung 3-10 Sinusförmige Anregung mit phasenverschobenen Spannungssignalen für einen viskoelastischen Probenkörper.

In mechanisch-dynamischen Messungen von Polymerschmelzen sind die Effekte der Verhakungen von Polymerketten zu beobachten. In Abbildung 3-11 ist die Frequenzabhängigkeit des komplexen Moduls dargestellt, in dem der Speichermodul  $G'$  mit der Frequenz zunimmt, in ein Plateau übergeht und bei hohen Frequenzen wieder ansteigt. Dieser Verlauf des Speichermoduls kann anhand von Verhakungen von Polymerketten erklärt werden, die dem äußeren mechanischen Feld einen Widerstand entgegensetzen, da die Verhakungen nicht instantan gelöst werden können und dadurch bei hohen Frequenzen wie elastische Federn wirken. Der Plateauwert des Speichermoduls  $G_N$  kann mit der Federkonstanten der Verhakungen korreliert werden und ist ein Maß für die Verhakungsdichte der Polymerketten. Bei sehr kleinen Frequenzen und somit langsamer Deformation des Materials können sich die Verhakungen der Ketten lösen, so dass das dynamische Verhalten nur vom Abgleiten der Polymerketten bestimmt wird und der Viskosität der Polymerschmelze entspricht.

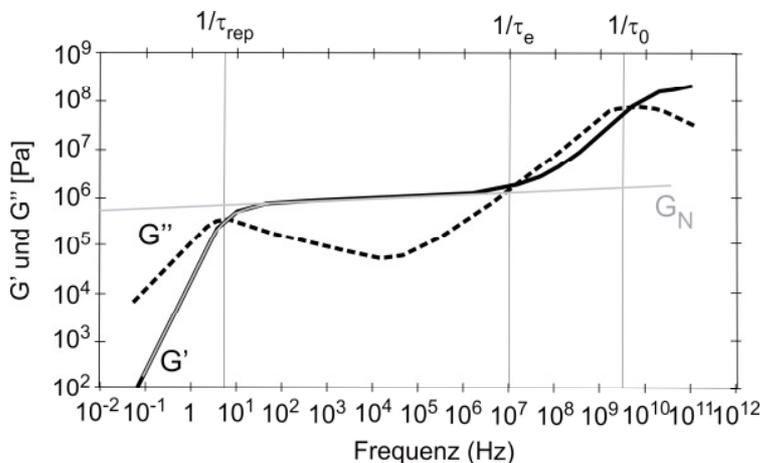


Abbildung 3-11 Masterkurve einer Polymerschmelze des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$ .

Aufgrund dieser Erklärung der dynamisch-mechanischen Messungen lassen sich drei Zeiten für Polymerketten ablesen. Zum einen die Relaxationszeit  $\tau_{rep}$ , die eine Polymerkette benötigt, um aus ihrer Röhre nach dem Modell von Edwards zu kriechen, sowie die Relaxationszeit eines verhakten Kettenabschnitts  $\tau_e$  und schließlich die Relaxationszeit eines einzelnen Segmentes  $\tau_0$  entlang der Kette (Abbildung 3-11).

Die Molmasse einer Kette zwischen zwei Verhakungen  $M_e$  in der Polymerschmelze kann aus dem experimentell bestimmten Plateaumodul  $G_N$  mit der Dichte der Schmelze  $\rho$  und der Temperatur  $T$  berechnet werden.

$$G_N \approx \frac{\rho RT}{M_e} \quad 3-34$$

Die Verhakungsmolmasse  $M_e$  der Polymerschmelze ist durch die Molmasse des Kettensegmentes gleich der Anzahl an verhakten Segmenten  $N_e(1)$  beschrieben [91].

In Polymerlösungen nimmt die Verhakungsmolmasse  $M_e$  mit abnehmender Polymerkonzentration zu, so dass die Anzahl an Verhakungen pro Kette abnimmt und dadurch die Relaxationszeit einer Polymerketten  $\tau_{rep}$  kürzer wird.

$$\tau_{rep} \approx \tau_0 \frac{N^3}{N_e(1)} \Phi^{3(1-\nu)/(3\nu-1)} \quad 3-35$$

Nach Gleichung 3-35 nimmt die Relaxationszeit einer Polymerschmelze  $\tau_{rep} = \tau_0(N^3/N_e(1))$  mit dem Volumenbruch des Polymers  $\Phi$  mit einem Exponenten von 1,6 für athermische Lösungen ( $\nu = 0,588$ ) und für  $\theta$ -Lösungen mit einem Exponenten von 2,3 ab [82].

## 4 Untersuchung der Elektrosponningparameter

In dieser Arbeit wurde im ersten Schritt eine Parameterstudie für die verwendeten Polymere durchgeführt, da die genaue Kenntnis der Einflüsse der einzelnen Verfahrensparameter auf den Elektrosponningprozess die Grundvoraussetzung für die Herstellung von kontinuierlichen Fasern ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden in vier Bereiche unterteilt. Im ersten Abschnitt werden die Einflussfaktoren auf die Bildung des Polymerstrahls aus dem Tropfen beschrieben. Danach folgen die Einflüsse der Stoffeigenschaften und der Prozessparameter hinsichtlich der Stabilität des Elektrosponningprozesses sowie der sich bildende Morphologie und des Durchmessers der Fasern. Abschließend wird der Einfluss der Faserorientierung auf die mechanischen Eigenschaften der Faservliese dargestellt.

Für die Untersuchung zum Einfluss der Molmasse, Konzentration und Konstitution des Polymeren wurden das unpolare Polystyrol (PS) als auch die polaren Polymere wie Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyacrylnitril (PAN) sowie die Polyelektrolyte, Hyaluronsäure, Polysialinsäure und Chitosan, versponnen. Weiterhin wurde der Einfluss des Lösungsmittels anhand von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln (iBMK, EA, THF und DMF) sowie anhand des Polymer Celluloseacetat (CA) untersucht, welches aus einem Gemisch aus DMSO und Aceton mit unterschiedlichen Verhältnissen verarbeitet wurde.

### 4.1 Austritt des Polymerstrahls – kritische Spannung $U_k$

Nach Taylor ist die kritische Spannung  $U_k$  (Gleichung 3.1), bei der ein Polymerstrahl aus dem Tropfen austritt, abhängig von der Oberflächenspannung  $\gamma$  der Polymerlösung. Diesen Zusammenhang leitete Taylor für elektrisch leitende Flüssigkeiten her. Jedoch sind viele Polymerlösungen, die zu Fasern mit Hilfe des Elektrosponningprozesses verarbeitet werden, nicht ( $< 10^{-8}$  S/cm) oder schlecht leitend. Die Permittivität  $\epsilon$  der Polymerlösung stellt eine wichtige Größe für nicht-leitende Lösungen dar, da diese die Flächenladungsdichte  $Q$  und damit die elektrische Feldstärke  $E$  beeinflusst.

Bei der Untersuchung der kritischen Spannung  $U_k$  von nicht oder schlecht leitenden Polymerlösungen wurde Polystyrol (PS 4, siehe Kapitel 9.1.2) in verschiedenen Lösungsmitteln, Dimethylformamid (DMF), Tetrahydrofuran (THF), Ethylacetat (EA), iso-Butylmethylketon (iBMK), Toluol und Dioxan, bei einer Polymerkonzentration von 0,25 g/mL und einem Arbeitsabstand von 30 cm versponnen (Abbildung 4-2). Die Verformung und schließlich der Austritt des Polymerstrahls wurden mit Hilfe einer Kamera während der schrittweisen Erhöhung der angelegten Spannung  $U$  beobachtet und die kritische Spannung  $U_k$  optisch ermittelt. Die Ergebnisse für die kritische Spannung  $U_k$  der einzelnen Polymerlösungen wurden anschließend in Zusammenhang mit der Oberflächenspannung  $\gamma$  sowie der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  der Polymerlösung gebracht.

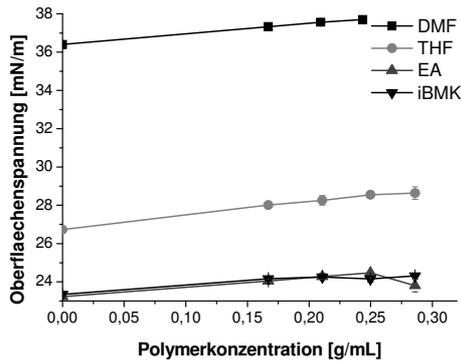


Abbildung 4-1 Oberflächenspannung der PS 4 Lösungen in Abhängigkeit der Polymerkonzentration.

Zuvor wurde jedoch der Einfluss der Polymerkonzentration auf die Oberflächenspannungen  $\gamma$  anhand von Tensiometer-Messungen nach der Wilhelmy-Methode untersucht. Dabei nahm im untersuchten Konzentrationsbereich die Oberflächenspannung  $\gamma$  um maximal 1 mN/m zu, wie anhand von Beispielen in Abbildung 4-1 dargestellt ist, so dass der Einfluss der Polymerkonzentration auf die Oberflächenspannung vernachlässigt werden konnte.

Für die relative Permittivität  $\epsilon_r$  wurde angenommen, dass die relative Permittivität  $\epsilon_r$  des Lösungsmittels proportional zu der  $\epsilon_r$  der Polymerlösung ist und dieselbe Abhängigkeit von der Polymerkonzentration für alle verwendeten Lösungsmittel gilt. Aufgrund dieser Annahme wurden die Literaturdaten der  $\epsilon_r$  für die Darstellung der Ergebnisse verwendet.

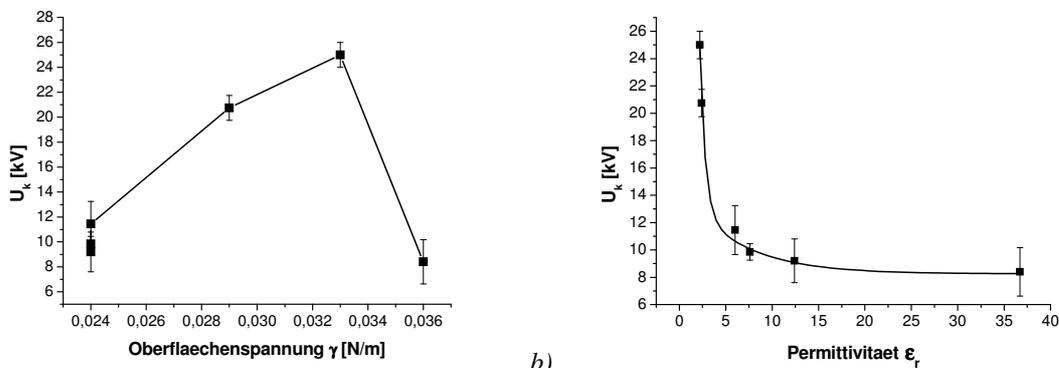


Abbildung 4-2 Kritische Spannung  $U_k$  in Abhängigkeit der Oberflächenspannung  $\gamma$  und der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  der verwendeten Lösungsmittel.

In Abbildung 4-2 a wird deutlich, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung  $\gamma$  und der kritischen Spannung  $U_k$  für die PS-Lösungen gefunden werden konnte. Die Lösungen mit iBMK, EA und THF weisen alle eine ähnliche  $\gamma$  von 0,024 N/m auf, jedoch unterscheiden sich die kritische Spannung  $U_k$  untereinander. Des Weiteren zeigt DMF mit der höchsten Oberflächenspannung  $\gamma$  von 0,036 N/m die geringste kritische Spannung  $U_k$  und fügt sich somit nicht in die Reihung von Toluol (0,029 N/m) und Dioxan (0,033 N/m) ein.

Dagegen nimmt die kritische Spannung  $U_k$  potentiell mit der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  ab, wie in Abbildung 4-2 b zu sehen ist. Die Ergebnisse machen deutlich, dass mit steigender relativer Permittivität  $\epsilon_r$  und somit höherer Flächenladungsdichte auf dem Tropfen durch größere Coulombsche Abstoßungskräfte ein Strahl aus dem Tropfen bei geringeren Spannungen  $U_k$  austritt. Mit dem Lösungsmittel Dioxan, welches die geringste relative Permittivität  $\epsilon_r$  von 2,2 und damit die höchste kritische Spannung  $U_k$  besitzt, konnte kein stabiler Elektrosinningprozess erreicht werden, da der Polymerstrahl aus dem Taylor Konus immer wieder abbrach und nur Tropfen oberhalb der Gegenelektrode aufgefangen werden konnten.

Zwischen der elektrischer Feldstärke  $E$ , an der ein Polymerstrahl aus dem Tropfen austritt, und der Oberflächenspannung  $\gamma$ , der Permittivität  $\epsilon$  sowie dem Radius des Tropfens  $r$  wurde folgende Gleichung in der Literatur [92] beschrieben:

$$E = \sqrt{\frac{4\gamma}{\epsilon r}} \quad 4-1$$

Unter der Annahme, dass sich die elektrische Feldstärke  $E$  aus dem Verhältnis der Spannung  $U$  zum Arbeitsabstand  $h$  berechnen lässt, ergibt sich aus der Gleichung 4-1 folgende Beziehung für die kritische Spannung  $U_k$ :

$$U_k \propto h \sqrt{\frac{\gamma}{\epsilon r}} \quad 4-2$$

Diese Proportionalität wurde in Abbildung 4-3 mit den vorliegenden Ergebnissen der PS-Lösungen dargestellt. Für die Berechnung wurde ein konstanter Tropfenradius  $r$  von  $0,5 \cdot 10^{-3}$  m angenommen und ein Arbeitsabstand  $h$  von 0,3 m. Für den gesamten Bereich der ermittelten kritischen Spannung  $U_k$  kann kein linearer Zusammenhang gefunden werden. Die Lösung aus DMF, die sich im unteren Spannungsbereich befindet, weicht von der linearen Beziehung ab.

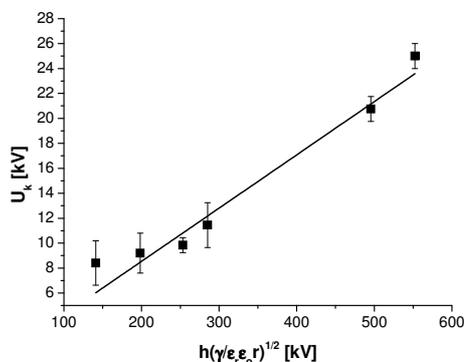


Abbildung 4-3 Kritische Spannung  $U_k$  in Abhängigkeit von der Wurzel aus dem Verhältnis der Oberflächenspannung  $\gamma$  zu der Permittivität  $\epsilon$  ( $\epsilon_r \epsilon_0$ ) und dem Radius des Tropfen  $r$ , multipliziert mit dem Arbeitsabstand  $h$ .

Diese Abweichung kann zum einen auf unterschiedliche Tropfenradien  $r$  während des Spinnprozesses zurückgeführt werden, die als konstant angenommen wurden. Zum anderen können aufgrund von Permittivitätsunterschieden zwischen der Polymerlösung und dem reinem Lösungsmittel ebenfalls Fehler auftreten, die hier nicht berücksichtigt wurden. Jedoch zeigen die Ergebnisse deutlich das Wechselspiel zwischen der Kapillarkraft  $\gamma/r$  des Tropfens und der elektrischen Kraft ( $\epsilon U^2/h^2$ ), durch den der Tropfen gedehnt wird und schließlich ein feiner Polymerstrahl austritt.

## 4.2 Stoffeigenschaften

Die Stoffeigenschaften beeinflussen je nach Stärke der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung die Lösungseigenschaften, wie Viskosität, Elastizität, Oberflächenspannung, Permittivität und Dampfdruck des Lösungsmittels. Im Folgenden sollen die Stoffeigenschaften, Kettenlänge, Konzentration und Konstitution des Polymers sowie verschiedene Lösungsmittel in ihrem Einfluss auf die Lösungseigenschaften und schließlich auf den Elektrosinningprozess untersucht werden.

### 4.2.1 Kettenlänge und Konzentration des Polymers

Die Kettenlänge und die Konzentration des Polymers sind eine der wichtigen Parameter, die die Eigenschaften der Polymerlösung und damit den Elektrosinningprozess beeinflussen. Durch die Erhöhung der Polymerkonzentration zeigte sich bei allen untersuchten Polymer-Lösungsmittel-Systemen ein Übergang von Tropfen hin zu glatten Fasern, wie in Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5 anhand von PS 1 und PS 2 beispielhaft dargestellt ist. Im Übergang von Tropfen hin zu glatten Fasern bildet sich bei allen eine sogenannte Perlenkettenmorphologie aus, so dass wir im Folgenden den Elektrosinningprozess in drei Bereiche unterteilen, in denen Tropfen, Perlenketten und Fasern entstehen. Die Übergänge von einem zu dem anderen Bereich sind fließend, wie am Beispiel von Abbildung 4-4 zu erkennen ist. Im Bereich der Tropfen bilden sich bei Erhöhung der Polymerkonzentration von zunächst sphärischen Tropfen (a) elliptische Tropfen mit kurzen Faserenden aus (b, c), die schließlich ab einer Polymerkonzentration von 0,19 g/mL kontinuierliche Perlenketten bilden (d, e). Dabei nimmt der Faserdurchmesser zwischen den Perlen als auch das Längen-zu-Breiten-Verhältnis der Perlen zu, bis die Perlenbreite dem Faserdurchmesser entspricht und glatte Fasern entstehen (f).

Die Versuche mit Polystyrol zeigen, dass mit steigender Kettenlänge der Übergang zu Perlenketten als auch zu glatten Fasern bei geringeren Polymerkonzentrationen stattfindet. Mit PS 2 konnten bei einer Polymerkonzentration von 0,3 g/mL glatte Fasern gesponnen werden, wohingegen sich mit PS 1 keine Fasern sondern nur Tropfen bildeten.

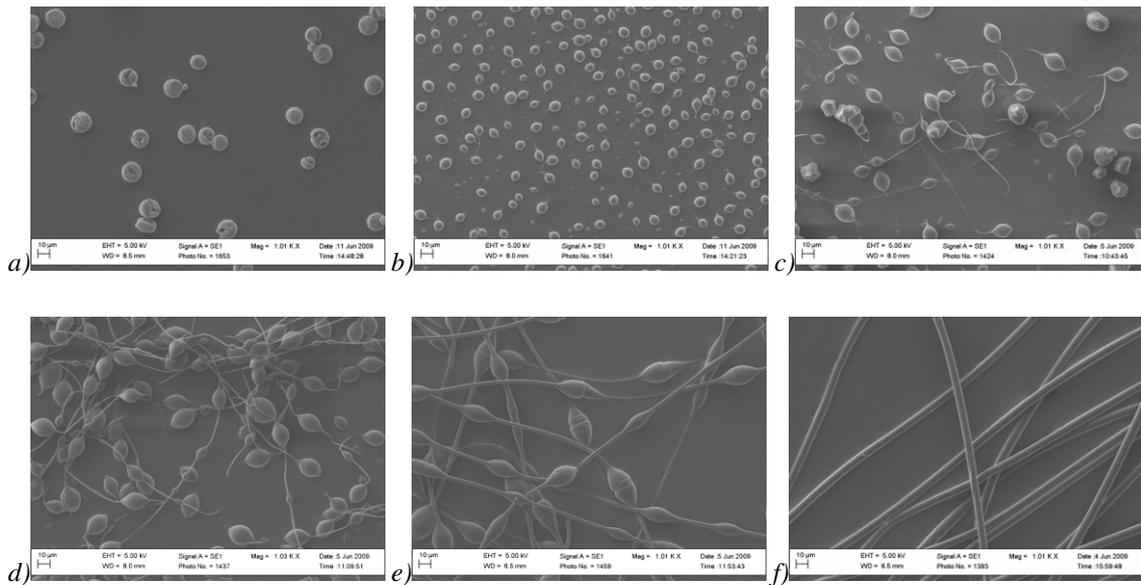


Abbildung 4-4 Polystyrolfasern mit steigender Polymerkonzentration; a) 0,06 g/mL, b) 0,12 g/mL, c) 0,18 g/mL, d) 0,19 g/mL, e) 0,26 g/mL, f) 0,3 g/mL mit PS 2 ( $M_w$  164000 g/mol).

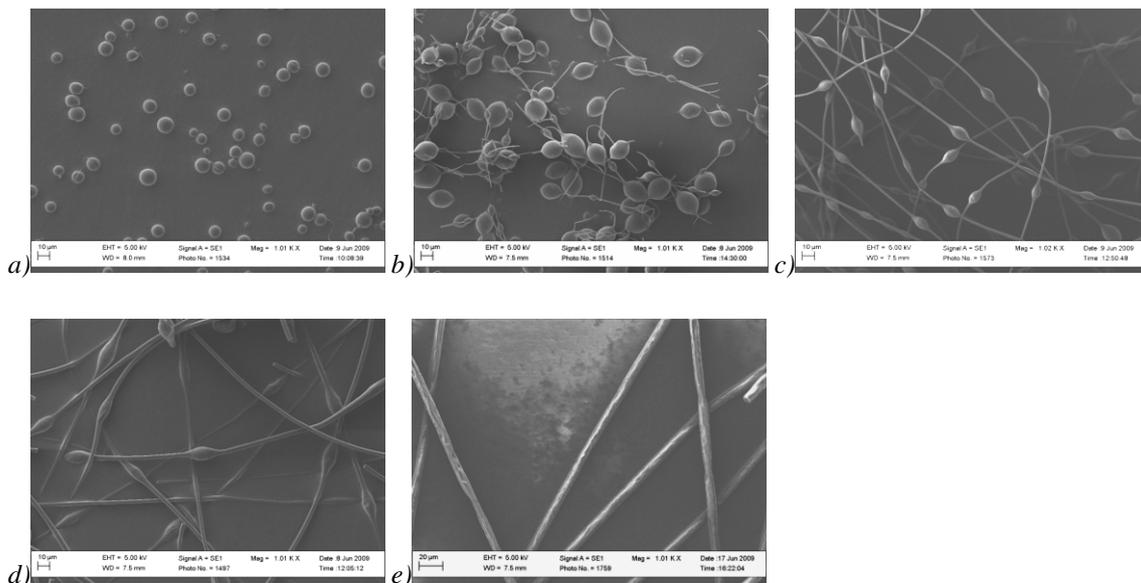


Abbildung 4-5 Polystyrolfasern mit steigender Polymerkonzentration; a) 0,34 g/mL, b) 0,40 g/mL, c) 0,44 g/mL, d) 0,48 g/mL, e) 0,55 g/mL mit PS 1 ( $M_w$  20600 g/mol).

Aufgrund dieser Beobachtungen wurden Viskositätsmessungen durchgeführt, die zeigten, dass die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  für alle Polymere in den untersuchten Konzentrationsbereichen über mehrere Dekaden ansteigt, wie in Abbildung 4-6 am Beispiel PS 2 dargestellt ist. Durch die doppeltlogarithmische Darstellung lassen sich durch den unterschiedlichen Viskositätsanstieg drei Konzentrationsbereiche abgrenzen, verdünnt, halbverdünnt - unverhakt und halbverdünnt - verhakt. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Überlappung und der Verhaktung der Polymerketten ist deutlich durch die Änderung des Viskositätsanstiegs zu erkennen. Durch die Berechnung der Schnittpunkte der

Ausgleichsgeraden an die Viskositätswerte können die Überlappkonzentration  $c^*$  und die Verhakungskonzentrationen  $c_e$  für alle Polymere ermittelt werden.

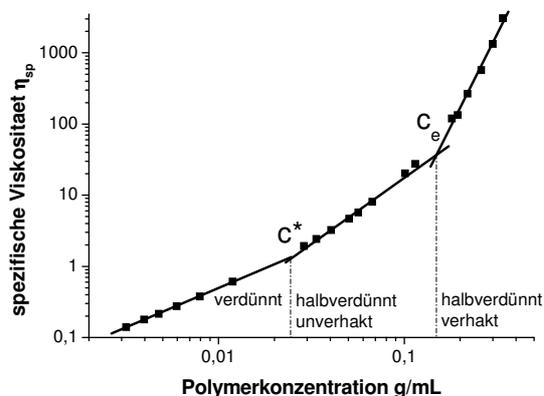


Abbildung 4-6 Graphische Bestimmung der Überlappkonzentration  $c^*$  und der Verhakungskonzentration  $c_e$ , die die verschiedenen Konzentrationsbereiche voneinander abgrenzen (verdünnt, halbverdünnt - unverhakt und halbverdünnt - verhakt).

Beide Übergangskonzentrationen sowohl  $c^*$  als auch  $c_e$  werden in der Literatur als Referenzkonzentration genutzt [27, 28, 29, 41], um die Übergänge von Tropfen zu Perlenketten und von Perlenketten zu glatten Fasern zu beschreiben. Dazu wurden in der Literatur die Konzentrationen über die Grenzviskosität  $[\eta]$  und die Verhakungsmolmasse  $M_e$  berechnet oder über Viskositätsmessungen mit Hilfe eines Rheometers bestimmt, über das es nicht möglich ist, den unteren Viskositätsbereich soweit aufzulösen, dass zwischen  $c^*$  und  $c_e$  unterschieden werden kann.

Tab. 4-1 Vergleich zwischen der aus der Grenzviskosität  $[\eta]$  berechneten Überlappkonzentration  $c^*$  und der über Viskositätsmessungen bestimmten Überlappkonzentration  $c^*$ .

Polymer	$M_w$ [g/mol]	$[\eta]$ bei 25°C [mL/g]	$c^*$ [g/mL] $c^* = 1/[\eta]$	$c^*$ [g/mL] Viskosität
PS 1	20600	$11,7 \pm 0,1$	$0,086 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$0,057 \pm 0,006$
PS 2	164000	$41,9 \pm 0,3$	$0,024 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0,025 \pm 0,003$
PS 3	249000	$49,7 \pm 0,8$	$0,020 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$0,019 \pm 0,001$
PS 4	226000	$48,2 \pm 0,4$	$0,021 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0,013 \pm 0,001$
PMMA 3	288000	$63,8 \pm 1,8$	$0,016 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$0,012 \pm 0,001$
PAN	150000 <sup>1</sup>	$186,7 \pm 5,3$	$0,005 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$0,012 \pm 0,001$

<sup>1</sup>Angabe vom Hersteller

Die über Kapillarviskosimetrie bestimmten Überlappkonzentrationen  $c^*$  als auch die Grenzviskosität  $[\eta]$ , aus der die Überlappkonzentration  $c^*$  berechnet wurde, sind für die untersuchten Polymere in Tab. 4-1 aufgeführt. Des Weiteren wurden die über Größenausschlusschromatographie bestimmten Gewichtsmittel von PS 1 bis 4 sowie PMMA 3 (siehe Anhang 9.1.2) im Vergleich zur Grenzviskosität  $[\eta]$  aufgelistet. Eine Ausnahme bildet PAN, dessen Molmassenverteilung mit Hilfe der verwendeten Eluenten nicht bestimmt werden konnte, so dass die Herstellerangaben als Vergleichswert dienen.

Aus den Ergebnissen zeigt sich, dass die Überlappungskonzentration  $c^*$  mit steigender Molmasse abnimmt und zugleich abhängig von der Wechselwirkung des Polymers mit dem Lösungsmittel ist, wie anhand des Beispiels von PAN zu sehen ist. Mit steigender Grenzviskosität  $[\eta]$  nimmt das Volumen eines Polymerknäuels nach der Fox-Flory-Beziehung (Gleichung 3-13) zu, so dass die Polymerknäuele bei geringeren Konzentrationen das gesamte Volumen der Polymerlösung ausfüllen und sich anfangen zu überlappen. Der Vergleich zwischen den Überlappungskonzentrationen  $c^*$ , die über die Grenzviskosität  $[\eta]$  berechnet und die über Ausgleichsgeraden ermittelte wurden, zeigt teilweise signifikante Unterschiede. Davon ausgenommen sind die Ergebnisse für PS 2 und PS 3, die eine gute Übereinstimmung aufweisen.

Weiterhin wurden die Ergebnisse für die Verhakungskonzentration  $c_e$  in Tab. 4-2 aufgelistet und die Verhakungsmolmassen  $M_e$ , die für die Berechnung von der Verhakungskonzentration  $c_e$  (Gleichung 3-32) nötig sind, der Literatur entnommen. Im Vergleich der über Viskositätsmessungen bestimmten Verhakungskonzentration  $c_e$  mit den berechneten Werten zeigt sich, dass alle Werte im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den berechneten Werten übereinstimmen. Eine Ausnahme bildet PS 1, dessen mittlere Molmasse knapp oberhalb der Verhakungsmolmasse  $M_e$  liegt und somit nach der Theorie erst bei viel höheren Polymerkonzentrationen Verhakungen ausbildet als bei dem über Viskositätsmessungen ermittelten Wert. Dieser Unterschied in den Ergebnissen basiert auf der breiten Molmassenverteilung der verwendeten Polymere, deren langkettiger Anteil einen stärkeren Einfluss auf den Viskositätsverlauf als der kurzkettige besitzt. Wohingegen für die theoretische Berechnung von monodispersen Systemen ausgegangen wird.

Tab. 4-2 Vergleich zwischen berechneten Verhakungskonzentration  $c_e$  und über Viskositätsmessungen bestimmten Verhakungskonzentration  $c_e$ .

Polymer	$M_w$ [g/mol]	$M_e$ [g/mol]	$c_e$ [g/mL] $c_e = ((\rho^* M_e) / M_w)^{0,75}$	$c_e$ [g/mL] Viskosität
PS 1	20600	16600 <sup>1</sup>	0,83	0,25 ± 0,03
PS 2	164000	16600	0,18	0,15 ± 0,02
PS 3	249000	16600	0,13	0,13 ± 0,02
PS 4	226000	16600	0,14	0,13 ± 0,02
PMMA 3	288000	12500 <sup>1</sup>	0,10	0,06 ± 0,01
PAN	150000	3120 <sup>2</sup>	0,06	0,06 ± 0,01

<sup>1</sup>[93]; <sup>2</sup>[94]

Um die Überlappkonzentration  $c^*$  und die Verhakungskonzentration  $c_e$  in eine Beziehung mit der Bildung von Perlenketten und Fasern während des Elektrosponningprozesses zu bringen, werden mit Hilfe der Elektrosponningversuche die Polymerkonzentrationen ermittelt, an denen ein Übergang zur Perlenkettenmorphologie ( $c_b$ ) und zu glatten Fasern ( $c_f$ ) stattgefunden hat (Tab. 4-3, Tab. 4-4). Die Übergangskonzentrationen entsprechen den kleinsten ermittelten Polymerkonzentrationen, bei denen kontinuierliche Perlenketten ( $c_b$ ) sowie glatte Fasern ( $c_f$ )

hergestellt werden konnten. Für den Vergleich der Ergebnisse wurden die Übergangskonzentrationen zu den graphisch ermittelten Überlappkonzentrationen  $c^*$  und Verhakungskonzentrationen  $c_e$  ins Verhältnis gesetzt.

In der Literatur wird das Verhältnis aus der Polymerkonzentration  $c$  zu der Überlappkonzentration  $c^*$  als Berry-Zahl [4] oder als Simha-Frisch-Parameter [3] bezeichnet, was dem Produkt aus der Grenzviskosität  $[\eta]$  und der Polymerkonzentration  $c$  entspricht. In den vorliegenden Ergebnissen schwankt am Übergang zu Perlenketten die Berry-Zahl zwischen 5 und 9 (Tab. 4-3) und am Übergang zu glatten Fasern zwischen 9 und 20 (Tab. 4-4). Dabei zeigen sich große Unterschiede zwischen den PS-Typen mit unterschiedlicher Molmasse, so dass kein einheitliches Ergebnisse mit der Überlappkonzentration  $c^*$  als Referenz für PS in DMF erzielt werden konnte. Die Ergebnisse für PMMA in DMF stimmen jedoch mit Ergebnissen aus der Literatur von Gupta et al. [27] überein, der mit PMMA mit einer Polydispersität von 1,6 bis 2,1 glatte Fasern bei einer Berry Zahl von 9,7 herstellen konnte. Darüber hinaus zeigte sich in der Arbeit von Gupta et al. eine Abhängigkeit des Übergangs zu glatten Fasern hinsichtlich der Molmassenverteilung, da mit einer Polydispersität von 1 bis 1,3 glatten Fasern schon bei einer Berry Zahl von 6 entstanden. Diese Abhängigkeit kann der Grund für die unterschiedlichen Berry Zahlen für die PS 1 bis PS 4 sein, da die Polydispersität von PS 1 zu PS 4 zunimmt (siehe Anhang 9.1.2).

Tab. 4-3 Polymerkonzentration am Übergang von Tropfen zu Perlenketten  $c_b$  im Verhältnis zur Überlappkonzentration  $c^*$  und Verhakungskonzentration  $c_e$ .

Polymer	$M_w$ [g/mol]	$c_b$ [g/mL] Perlenketten	Verhältnis von $c_b$ zu $c^*$ ( $c_b/c^*$ )	Verhältnis von $c_b$ zu $c_e$ ( $c_b/c_e$ )
PS 1	20600	$0,26 \pm 0,10$	$5 \pm 2$	$1,1 \pm 0,6$
PS 2	164000	$0,12 \pm 0,03$	$5 \pm 2$	$0,8 \pm 0,3$
PS 3	249000	$0,12 \pm 0,03$	$6 \pm 2$	$0,9 \pm 0,3$
PS 4	226000	$0,12 \pm 0,03$	$9 \pm 3$	$0,9 \pm 0,4$
PMMA 3	288000	$0,06 \pm 0,01$	$5 \pm 1$	$1,0 \pm 0,3$
PAN	150000	$0,06 \pm 0,01$	$5 \pm 1$	$1,1 \pm 0,4$

Tab. 4-4 Polymerkonzentration am Übergang von Perlenketten zu glatten Fasern  $c_f$  im Verhältnis zur Überlappkonzentration  $c^*$  und Verhakungskonzentration  $c_e$ .

Polymer	$M_w$ [g/mol]	$c_f$ [g/mL] glatte Fasern	Verhältnis von $c_f$ zu $c^*$ ( $c_f/c^*$ )	Verhältnis von $c_f$ und $c_e$ ( $c_f/c_e$ )
PS 1	20600	$0,55 \pm 0,02$	$9 \pm 1$	$2,1 \pm 0,4$
PS 2	164000	$0,30 \pm 0,04$	$12 \pm 3$	$2,0 \pm 0,6$
PS 3	249000	$0,26 \pm 0,02$	$14 \pm 2$	$2,0 \pm 0,4$
PS 4	226000	$0,25 \pm 0,02$	$20 \pm 4$	$1,9 \pm 0,5$
PMMA 3	288000	$0,11 \pm 0,01$	$9 \pm 2$	$1,8 \pm 0,5$
PAN	150000	$0,10 \pm 0,01$	$9 \pm 1$	$1,8 \pm 0,2$

Die Berechnung des Verhältnisses der Übergangskonzentrationen  $c_b$  (Perlenketten) und  $c_f$  (glatte Fasern) zu der Verhakungskonzentration  $c_e$  zeigt hingegen ein einheitliches Ergebnis für alle Polymere. Erst ab der Verhakungskonzentration  $c_e$  bilden sich Fasern mit einer Perlenkettenmorphologie (Tab. 4-3) und bei einer zweifachen Polymerkonzentration von  $c_e$  wird die Rayleigh-Instabilität vollständig unterdrückt und glatte Fasern entstehen (Tab. 4-4). Über die Beziehung von de Gennes (Gleichung 3-33) für ideale Polymerketten liegen bei einer relativen Konzentration  $c/c_e$  von 2 vier Verhakungen pro Polymerkette vor, die zur Stabilisierung des Elektrosponningprozesses beitragen. Auf der Grundlage der Ergebnisse muss somit eine Mindestanzahl an Verhakungen pro Polymerkette vorhanden sein, um Fasern mit Hilfe des Elektrosponningprozesses zu erzielen.

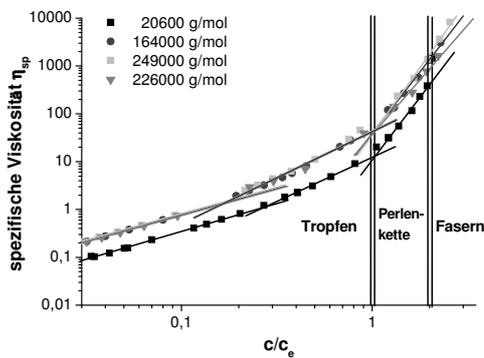


Abbildung 4-7 Viskositätsverlauf in Abhängigkeit der relativen Konzentration  $c/c_e$  von PS (1-4) in DMF mit unterschiedlicher Molmasse.

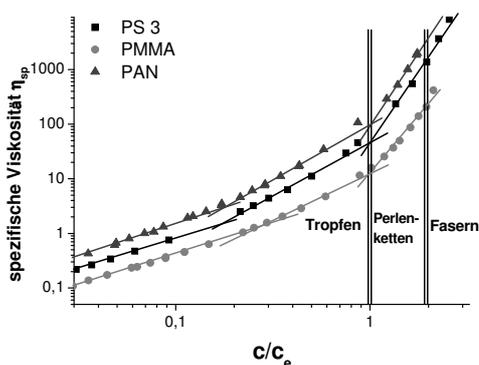


Abbildung 4-8 Viskositätsverlauf in Abhängigkeit der relativen Konzentration  $c/c_e$  von PS 3, PMMA 3 und PAN in DMF.

Für die genauere Betrachtung der Viskositätsverläufe der Polymere in DMF am Übergang zu Perlenketten und zu glatten Fasern wurden die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  gegen die relative Konzentration  $c/c_e$  zu dem jeweiligen bestimmten Verhakungskonzentration  $c_e$  in Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8 aufgetragen. Die Ergebnisse in Abbildung 4-7 zeigen, dass der Viskositätsanstieg für alle PS in allen drei Konzentrationsbereichen unabhängig von der Molmasse übereinstimmen und sich die Viskositätsverläufe für PS 2, 3 und 4 überlagern. Der

Verlauf von PS 1 hingegen ist in Richtung der  $y$ -Achse zu kleineren Viskositäten verschoben, was auf das geringe Molekulargewicht zurückgeführt werden kann, was sich kurz oberhalb der Verhakungsmolmasse  $M_e$  befindet.

Der Vergleich der Polymere, PS, PMMA und PAN in Abbildung 4-8 zeigt unterschiedliche Viskositätsverläufe, die auf verschiedene Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen und Beweglichkeit der Polymerketten zurückzuführen sind. PAN weist die höchste spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  im dargestellten relativen Konzentrationsbereich auf, was auf die starke Solvatisierung des Polymers zurückzuführen ist (siehe Tab. 4-1). Im Vergleich zu PMMA 3 weist PS 3 durch die schlechtere Kettenbeweglichkeit und durch die geringere mittlere Kettenlänge eine höhere Verhakungskonzentration  $c_e$  auf (siehe Tab. 4-2). Somit liegt eine höhere Polymerkonzentration bei gleicher relativer Konzentration  $c/c_e$  mit PS 3 im Vergleich zu PMMA 3 vor, so dass höhere spezifische Viskositäten  $\eta_{sp}$  erreicht werden.

Weiterhin sind in Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8 die Elektrosinningbereiche, Tropfen, Perlenketten und Fasern, für alle Polymerlösungen gekennzeichnet. Aus den Abbildungen wird deutlich, dass für alle Polymere im gleichen relativen Konzentrationsbereich  $c/c_e$  ein Übergang von Tropfen zu Perlenketten und von Perlenketten zu Fasern stattfindet, so dass die Überlappung der Polymerketten oberhalb von der Überlappkonzentration  $c^*$  nicht ausreichen, um den Polymerstrahl zu stabilisieren. Erst wenn sich Verhakungen zwischen benachbarten Polymerketten bilden, können Fasern mit Hilfe des Elektrosinningprozesses hergestellt werden.

### ***Viskoelastizität der Polymerlösung***

Mit der Verhakung der Polymerketten steigt neben der Viskosität auch die Elastizität der Polymerlösungen an. Um den elastischen mit dem viskosen Anteil der Polymerlösung zu vergleichen, wurde der erste Normalspannungskoeffizienten  $N_1$  gegen die Schubspannung  $\sigma$  der Polymerlösungen bei unterschiedlichen Scherraten in Abbildung 4-9 aufgetragen. Die Polymerlösung mit der geringsten Konzentration (0,06 g/mL) liegt unterhalb von der Verhakungskonzentration  $c_e$ , so dass keine Verhakungen der Polymerketten vorhanden sind und sich Tropfen bilden. Mit den beiden Polymerkonzentrationen oberhalb der Verhakungskonzentration  $c_e$  können zum einen Perlenketten (0,21 g/mL) und zum anderen glatte Fasern (0,28 g/mL) gesponnen werden. In Abbildung 4-9 zeigt sich, dass erst durch die Verhakung der Polymerketten eine deutliche Zunahme an Viskosität sowie Elastizität mit dem Rheometer detektiert werden kann.

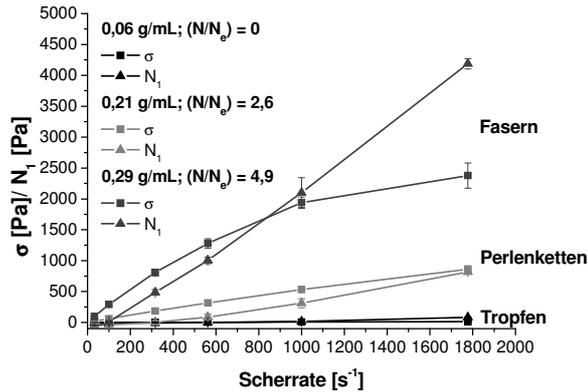


Abbildung 4-9 Der Normalspannungskoeffizient  $N_1$  und die Scherspannung  $\sigma$  von drei PS 4 Lösungen in DMF mit unterschiedlichen PS Konzentrationen und Anzahl an Verhakung pro Polymerkette  $N/N_e$  aufgetragen gegen die Scherrate.

Vergleicht man die Werte von des Normalspannungskoeffizienten  $N_1$  und der Scherspannung  $\sigma$  bei einer Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$ , die in etwa Dehnraten entspricht, die beim Austreten des Strahls aus dem Tropfen [18] sowie bei der Bending-Instabilität [10] auftreten, verändert sich bei der Lösung, aus der glatte Fasern entstehen, das Verhältnis von Viskosität zu Elastizität, da die Verhakungen zwischen den Polymerkette oberhalb der Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$  sich nicht mehr lösen können und somit als elastische Federn wirken.

Aus den Messungen wird deutlich, dass die Verhakung der Polymerketten einen deutlichen Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften der Lösung hat und diese zur Stabilisierung des Elektrospinningprozesses beitragen.

### Faserdurchmesser

Der Faserdurchmesser als zentrales Charakteristikum der elektrogesponnenen Fasern wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht, indem der Faserdurchmesser der Perlenketten zwischen den Perlen und der glatten Fasern bestimmt wurde. Wird der Faserdurchmesser für alle Polymere in Abhängigkeit von der relativen Polymerkonzentration  $c/c_e$  aufgetragen, zeigt sich eine Zunahme des Faserdurchmessers von Perlenketten hin zu glatten Fasern. Im Bereich der glatten Fasern nimmt das Wachstum des Durchmessers ab und scheint sich einem Grenzwert (Abbildung 4-10 a) zu nähern.

Einen Einfluss der Molmasse auf den Faserdurchmesser konnte nur für PS 1 mit der geringsten Molmasse ( $20600 \text{ g/mol}$ ) festgestellt werden. Im Vergleich dazu wiesen PS 2, PS 3 sowie PS 4 im Rahmen der Messgenauigkeit eine Übereinstimmung im Anstieg des Faserdurchmessers in Abhängigkeit der relativen Polymerkonzentration  $c/c_e$  auf. Der Unterschied im Faserdurchmesser zwischen PS 1 zu den anderen Polymeren ist auf den unterschiedlichen Viskositätsanstieg der Polymerlösungen zurückzuführen, die in Abbildung

4-10 dargestellt ist. Aus den Viskositätswerten in Abhängigkeit der relativen Polymerkonzentration  $c/c_e$  geht hervor, dass PS 2, 3 und 4 gut übereinstimmen und PS 1 geringere Viskositäten bei gleicher relativer Polymerkonzentration  $c/c_e$  aufweist und somit der Polymerstrahl von PS 1 stärker gestreckt werden kann und demzufolge geringere Faserdurchmesser erreicht werden.

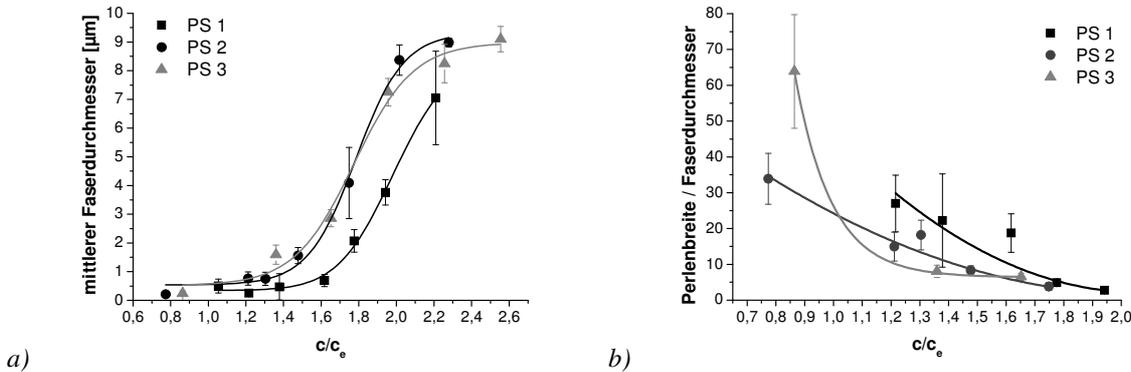


Abbildung 4-10 a) Der mittlere Faserdurchmesser und b) das Verhältnis Perlenbreite zu Faserdurchmesser für PS 1-3 in Abhängigkeit der relativen Polymerkonzentration  $c/c_e$  im Übergang von Perlenketten zu glatten Fasern

Die Zunahme des Faserdurchmessers im Übergang hin zu glatten Fasern ist auf die steigende Viskosität mit zunehmender Polymerkonzentration zurückzuführen, durch die die Bildung der Perlen entlang der Faser gedämpft wird. Die Perlenbildung wird über die sogenannte Rayleigh-Instabilität beschrieben, bei der die Oberflächenspannung des Polymerstrahls  $\gamma$  reduziert wird. Für die Ausbildung der Perlen muss jedoch Polymerlösung in die Perlen fließen. Dieses Fließen der Polymerlösung wird durch die steigende Viskosität der Lösung mit zunehmender Polymerkonzentration verlangsamt, so dass mehr Polymerlösung zwischen den Perlen beim Auffangen der Fasern erhalten bleibt und somit der Faserdurchmesser zwischen den Perlen wächst, so dass das Verhältnis von Perlenbreite zu Faserdurchmesser abnimmt, wie in Abbildung 4-10 b zu sehen und mit den REM-Aufnahmen in Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5 in guter Übereinstimmung ist.

Oberhalb des Übergangs zu glatten Fasern wird der Anstieg des Faserdurchmessers mit steigender Polymerkonzentration geringer, da die Rayleigh-Instabilität vollständig unterdrückt ist und nur die Zunahme der Viskosität und der damit zusammenhängende Widerstand während der Streckung des Polymerstrahls zum Tragen kommt.

## 4.2.2 Polarität des Polymers

In einem elektrischen Feld  $E$  hängt die sogenannte elektrische Polarisierbarkeit von der Permittivität  $\epsilon$  des Mediums ab, so dass die relative Permittivität  $\epsilon_r$  aus der Literatur [95] als Maß für die Polarität der verwendeten Polymere in den folgenden Ergebnissen Verwendung findet. Dabei nimmt die relative Permittivität  $\epsilon_r$  der Polymere von PAN über PMMA zu PS ab, da die funktionellen Seitengruppen der Polymere entlang der Kohlenstoffketten unterschiedliche Dipolmomente aufweisen.

Werden die Faserdurchmesser der elektrogesponnenen Fasern aus PAN, PMMA und PS bei konstanten Prozessbedingungen und gleicher relativer Polymerkonzentration ( $c/c_e$ ) miteinander verglichen, ist eine exponentielle Zunahme des Faserdurchmessers mit abnehmender Polarität des Polymers zu beobachten, wie in Abbildung 4-11 zu sehen ist.

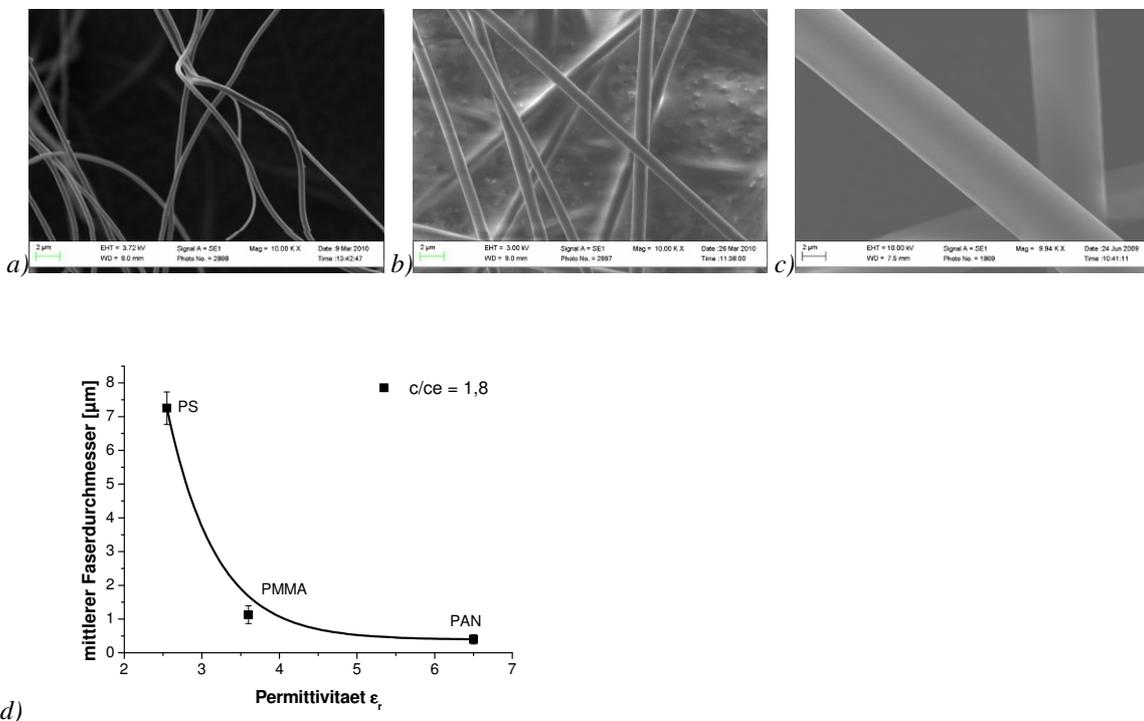


Abbildung 4-11 REM-Aufnahmen (10kx Vergrößerung) von a) PAN (300-400 nm), b) PMMA 3 (1-1,5 µm), c) PS 4 (5-7 µm) bei einer relativen Konzentration  $c/c_e$  von 1,8-2 sowie d) der mittlere Faserdurchmesser bei  $c/c_e$  von 1,8 in Abhängigkeit der Permittivität  $\epsilon_r$  des Polymers bei 50 Hz

Dieser Zusammenhang wird auch durch den Vergleich des Faserdurchmessers mit steigender relativer Polymerkonzentration  $c/c_e$  in der Abbildung 4-12 a deutlich, in der der Faserdurchmesser im Übergang von Perlenketten hin zu glatten Fasern mit abnehmender Polarität des Polymers stärker ansteigt. Mit Hilfe der exponentiellen Ausgleichsfunktion wurde die Steigung des Faserdurchmessers im Übergang zu glatten Fasern durch das Anlegen einer Ausgleichsgeraden bestimmt. Dieser lineare Anstieg des Faserdurchmessers im Wendepunkt der Ausgleichsfunktion ist in Abbildung 4-12 b dargestellt. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die Steigung des Faserdurchmessers unabhängig von der Molmasse des

Polymers verläuft, wie anhand der Ergebnisse mit PS 1, 2 und 3 zu sehen ist. Werden die Polymere untereinander verglichen, zeigt sich zum einen eine geringere Steigung des Faserdurchmessers, wie in Abhängigkeit der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  der Polymere in Abbildung 4-12 c gezeigt ist, und zum anderen verschiebt sich der Bereich des Anstiegs des Faserdurchmessers im Übergang zu glatten Fasern zu niedrigeren relativen Polymerkonzentrationen  $c/c_e$  mit steigender Polarität des Polymers.

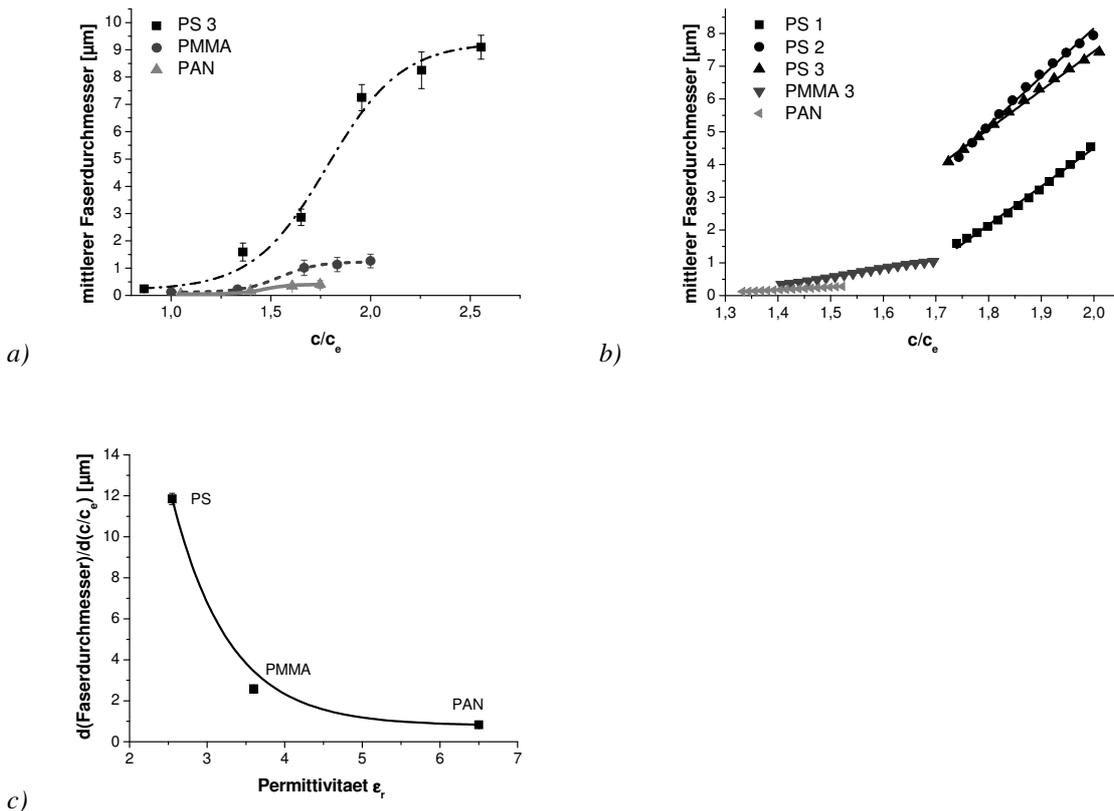


Abbildung 4-12 Mittlerer Faserdurchmesser in Abhängigkeit der relativen Polymerkonzentration  $c/c_e$  sowie b) der Vergleich der Zunahme des Faserdurchmessers hin zu glatten Fasern, die über die exponentielle Ausgleichsfunktion berechnet wurden, und c) die Steigung des Faserdurchmessers im Wendepunkt der Ausgleichsfunktion in Abhängigkeit der Permittivität  $\epsilon_r$  des Polymers bei 50 Hz.

Mit der Erhöhung der Polarität des Polymers geht eine Erhöhung der Permittivität  $\epsilon$  der Polymerlösung einher. Mit der steigenden Permittivität des Polymers nimmt die Oberflächenladungsdichte  $Q$  der Polymerlösung zu, die zu einer stärkeren Beschleunigung des Strahls beim Austritt aus dem Tropfen als auch zu einer größeren Bending Instabilität führt, so dass der Strahl stärker gestreckt wird und dadurch dünnere Faserdurchmesser entstehen.

Weiterhin ist der Bereich der Zunahme des Durchmessers mit steigender Polarität des Polymers zu geringeren relativen Polymerkonzentrationen  $c/c_e$  verschoben, was auf die stärkere Streckung des Polymerstrahls mit steigender Polarität des Polymers zurückzuführen

ist. Durch die stärkere Streckung besitzt der austretende Strahl nach kürzerer Zeit einen geringeren Durchmesser und damit eine größere Oberfläche, über die das Lösungsmittel schneller verdampfen kann und sich dadurch das Polymer-Lösungsmittel-Verhältnis verändert, so dass die Viskosität ansteigt und die Rayleigh Instabilität gedämpft wird.

### 4.2.3 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte sind Polysäuren und Polybasen, die dissoziierbare Gruppen tragen. Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Polymerlösungen aus unpolaren (PS) sowie polaren Polymeren (PMMA, PAN, CA) weisen wässrige Polyelektrolytlösungen eine hohe Leitfähigkeit auf.

Die in der Arbeit untersuchten Polyelektrolyte sind Polysaccharide wie Hyaluronsäure, Polysialinsäure und Chitosan, deren Carbonsäure- oder Amin-Funktionen durch Protolyse in Lösungen geladen sind. Hyaluronsäure und Polysialinsäure sind Polyanionen, wohingegen Chitosan aufgrund der Amin-Funktion ein Polykation ist.

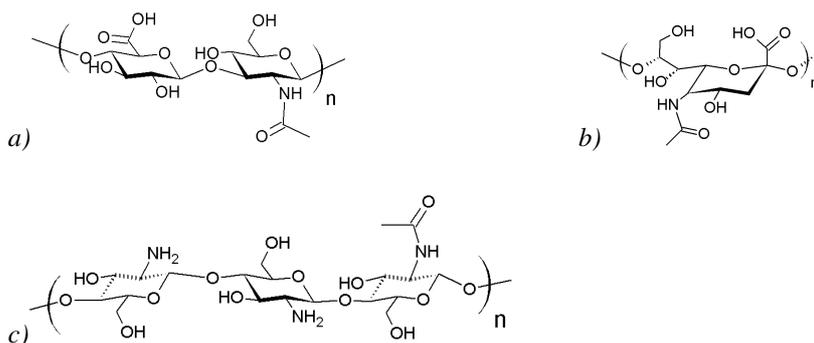


Abbildung 4-13 Strukturformeln von Polysacchariden: a) Hyaluronsäure, b) Polysialinsäure, c) Chitosan.

Um die Polyelektrolyten zu verspinnen, wurde Hyaluronsäure als auch Polysialinsäure in einem Ethanol:Wasser-Gemisch und Chitosan in einer 90%igen Essigsäure gelöst. Dabei zeigte sich schon bei geringen Konzentrationen an Hyaluronsäure (< 1 Gew.-%) ein deutliche Zunahme der Viskosität der Lösungen, wohingegen anhand der Polysialinsäure-Lösung keine Viskositätszunahme bis zu 50 Gew.-% beobachtet werden konnte, was auf die deutlich unterschiedlichen Kettenlängen der Polysaccharide zurückzuführen ist. Nach Hersteller- und Literaturangaben weist Polysialinsäure eine Molmasse von 30.000 g/mol, Chitosan von etwa 100.000 g/mol [50] und Hyaluronsäure von über  $1 \cdot 10^6$  g/mol [96] auf.

Beim Verspinnen der Polyelektrolyt-Lösungen konnten nur mit Hyaluronsäure feine Fasern hergestellt werden, was auf die deutlich höhere Kettenlänge zurückzuführen ist, durch die sich schon bei sehr geringen Konzentrationen Verhakungen zwischen den Polymerketten ausbilden. Mit den anderen beiden Polyelektrolyten, Polysialinsäure und Chitosan, wurde

unabhängig von der Konzentration, dem Ethanol:Wasser-Verhältnis sowie von der Essigsäurekonzentration ausschließlich Elektrospay beobachtet.

Die erzeugten Hyaluronsäure-Fasern besaßen einen Faserdurchmesser von 50 bis 100 nm und wiesen eine Perlenkettenmorphologie sowie größere Tropfen auf der Probenoberfläche auf, die eine Folge der hohen Oberflächenladungsdichte auf dem austretenden Polymerstrahl sind, wodurch starke Coulombsche Abstoßungskräfte auf der Oberfläche der Polymerlösung auftreten, die zu einer immensen Beschleunigung und Streckung als auch zum Abbruch des Polymerstrahls führen können. Durch die weitere Steigerung des Hyaluronsäure-Gehaltes sowie des Ethanol-Anteils zur Erhöhung der Anzahl an Verhakungen pro Polymerkette und zur Reduzierung der Oberflächenspannung der Lösung konnte keine Verminderung der Tropfenbildung erreicht werden.

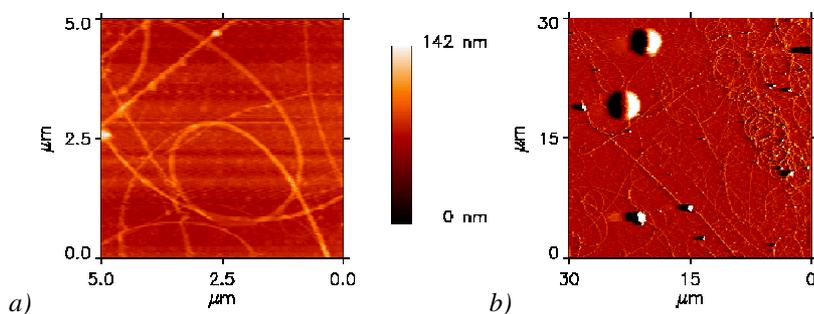


Abbildung 4-14 AFM-Aufnahmen von Hyaluronsäure-Fasern, die aus einer Lösung aus einem Wasser:Ethanol-Gemisch (1:1, V:V) mit einer Hyaluronsäure-Konzentration von 10 mg/mL gesponnen wurde.

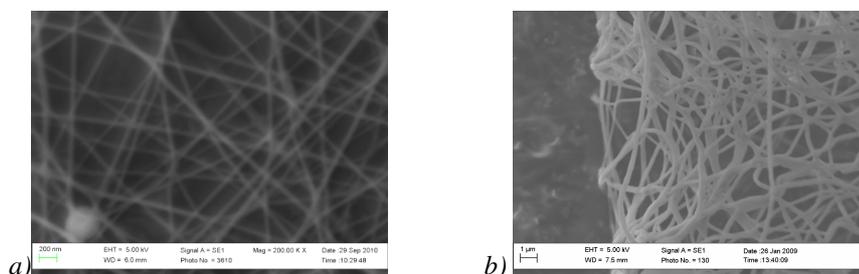


Abbildung 4-15 REM-Aufnahmen von elektrosponnenen a) Chitosan-PEO-Fasern (22 mg/mL Chitosan, 5 mg/mL PEO in 90%iger Essigsäure) sowie b) Polysialinsäure-PEO-Fasern (10 mg/mL Polysialinsäure, 13 mg/mL PEO in Wasser:Ethanol-Gemisch (1:1, V:V)).

Chitosan und Polysialinsäure konnten im Gegensatz zur Hyaluronsäure nur in Gegenwart eines weiteren Polymers, Polyethylenoxid ( $M_V$ : 600.000 g/mol), versponnen werden. Durch die Zugabe von Polyethylenoxid zu der Chitosan- sowie Polysialinsäure-Lösung wurde die Viskosität erhöht und die Leitfähigkeit sowie die Oberflächenspannung der Lösung gesenkt, so dass aus 90%iger Essigsäure mit einer Chitosan-Konzentration von 22 mg/mL und 5 mg/mL Polyethylenoxid Chitosan versponnen werden konnte (siehe Kapitel 5.3.2). Dabei lag die Konzentration von Polyethylenoxid unterhalb der über die Gleichung 3-31 berechneten Verhakungskonzentration  $c_e$  von 15 mg/mL. Ebenfalls gelang es,

Polysialinsäure-Fasern mit Hilfe von Polyethylenoxid zu verspinnen. Dabei konnte ab einer Polyethylenoxid-Konzentration von 11 mg/mL Fasern aus Polysialinsäure hergestellt werden.

Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass sich Verhakungen zwischen beiden Polymeren ab einer bestimmten Gesamtpolymerkonzentration ausbilden, so dass ein stabiler Elektrospinningprozess unterhalb der berechneten Verhakungskonzentration  $c_e$  der einzelnen Komponenten erzielt werden kann.

Der mittlere Faserdurchmesser der mit Polyethylenoxid hergestellten Chitosan- und Polysialinsäure- als auch der Hyaluronsäure-Fasern lagen deutlich unterhalb der zuvor untersuchten Polymere wie PS, PMMA und PAN, was den Einfluss der Polarität und der damit zusammenhängenden Flächenladungsdichte wiederum aufzeigt.

#### 4.2.4 Lösungsmittel

Neben den Polymereigenschaften ist die Wahl des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung, da, je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel, die Eigenschaften der Lösung und damit die Verarbeitbarkeit beeinflusst wird.

Für die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses wurde das Polymer PS 4 in den Lösungsmitteln Dimethylformamid (DMF), Tetrahydrofuran (THF), Ethylacetat (EA) und iso-Butylmethylketon (iBMK) sowie Celluloseacetat (CA) in einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Dimethylsulfoxid (DMSO) genutzt. Die physikalischen Eigenschaften der reinen Lösungsmittel wie Oberflächenspannung  $\gamma$ , Permittivität  $\epsilon_r$  und Dampfdruck  $p_s$  sind in der Tab. 4-5 zusammengestellt.

Tab. 4-5 Physikalische Eigenschaften des reinen Lösungsmittels

Lösungsmittel	Oberflächenspannung $\gamma$ [mN/m]	Permittivität $\epsilon_r$	Dampfdruck $p_s$ bei 20°C [kPa]
DMF	36,4 ± 0,04	36,7	0,360
THF	26,7 ± 0,04	7,6	19,065
EA	23,2 ± 0,05	6,0	9,733
iBMK	23,3 ± 0,06	12,4	2,000
DMSO	44,3 ± 0,03	46,7	0,056
Aceton	23,6 ± 0,01	21,0	24,531

Zur Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels wurde zunächst für alle Polystyrol-Lösungsmittel-Systeme Viskositätsmessungen durchgeführt, um die Grenzviskosität  $[\eta]$ , die Überlappkonzentration  $c^*$  und die Verhakungskonzentration  $c_e$  zu bestimmen. Diese Ergebnisse und der aus Literaturwerten berechnete Wechselwirkungsparameter  $\chi$  (Gleichung 3.10) [81] sind in der Tab. 4-6 und Tab. 4-7 zusammengestellt.

Tab. 4-6 Die Grenzviskosität  $[\eta]$  und der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  von PS 4 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$[\eta]$ bei 25°C [mL/g]	$\chi$
iBMK	29,4 ± 1,3	1,52
EA	44,4 ± 2,2	0,72
DMF	48,2 ± 0,4	0,17
THF	78,8 ± 4,7	0,31

Die über Viskositätsmessungen ermittelten Grenzviskositäten  $[\eta]$  für PS 4 in den vier Lösungsmitteln zeigen deutliche Unterschiede. Für THF wird die höchste Grenzviskosität von 78,5 mL/g bestimmt, was auf eine gute Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel schließen lässt. Die geringste Grenzviskosität  $[\eta]$  wird hingegen für iBMK ermittelt.

Die aus Literaturdaten berechneten Wechselwirkungsparameter  $\chi$  repräsentieren, wie die Grenzviskosität  $[\eta]$ , die unterschiedliche Lösungsmittelgüte. Nach den aufgelisteten Wechselwirkungsparametern  $\chi$  löst sich PS am besten in DMF und THF. Im Vergleich dazu weist das Lösungsmittel iBMK die geringste Grenzviskosität  $[\eta]$  und damit die schlechteste Wechselwirkung mit PS auf.

Aus den Viskositätsmessungen wurde, wie in dem vorangegangenen Kapitel 4.2.1, ebenfalls die zwei Referenzkonzentration  $c^*$  und  $c_e$  bestimmt. Die Überlappkonzentrationen  $c^*$  von PS 4 in den vier Lösungsmitteln weisen unterschiedliche Werte auf, da die Lösungsmittelgüte und damit die Expansion des Polymerknäuels die Überlappkonzentration  $c^*$  beeinflusst. In den aus der Grenzviskosität  $[\eta]$  berechneten sowie in den über die Ausgleichsgeraden bestimmten Ergebnissen ist die Überlappkonzentration  $c^*$  für PS in iBMK am höchsten, da die schlechteste Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel vorliegt. Für das Lösungsmittel THF hingegen, welches mit PS am stärksten wechselwirkt, weist für die berechneten Überlappkonzentrationen  $c^*$  die kleinste Konzentration im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln auf. Dagegen wurde in den über die Ausgleichsgeraden ermittelten Ergebnissen für PS in DMF die geringste Überlappkonzentration  $c^*$  bestimmt.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Überlappkonzentrationen  $c^*$  weisen die über Viskositätsmessungen bestimmten Verhakungskonzentrationen  $c_e$  keine signifikanten Unterschiede untereinander auf, so dass der Einfluss des Lösungsmittels auf die Verhakungskonzentration  $c_e$  vernachlässigt werden kann und somit mit dem theoretischen Ergebnis übereinstimmt. Die ermittelten Werte für die Verhakungskonzentrationen  $c_e$  liegen alle geringfügig unterhalb des berechneten Wertes von 0,14 g/mL.

Tab. 4-7 Berechnete sowie über Viskositätsmessungen bestimmte Überlappkonzentrationen  $c^*$  und Verhakungskonzentrationen  $c_e$  von PS 4 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$c^*$ [g/mL] Viskosität	$c^*$ [g/mL] $c^* = 1/[\eta]$	$c_e$ [g/mL] Viskosität	$c_e$ [g/mL] $c_e = ((\rho^* M_e) / M_w)^{0,75}$
iBMK	$0,025 \pm 0,002$	$0,034 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0,11 \pm 0,01$	0,14
EA	$0,021 \pm 0,003$	$0,023 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$0,11 \pm 0,02$	
DMF	$0,013 \pm 0,001$	$0,021 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \pm 0,03$	
THF	$0,016 \pm 0,001$	$0,013 \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$0,09 \pm 0,02$	

In Tab. 4-8 und Tab. 4-9 werden die aus Elektrospinningversuchen ermittelten Übergangskonzentrationen zu Perlenketten  $c_b$  und zu glatten Fasern  $c_f$  wie im vorangegangenen Kapitel mit der Überlappkonzentration  $c^*$  und der Verhakungskonzentration  $c_e$  ins Verhältnis gesetzt. Die Berry-Zahl  $c/c^*$  schwankt für die unterschiedlichen Lösungsmittel im Übergang zu Perlenketten zwischen 6 und 10 und weist im Übergang zu glatten Fasern Berry-Zahlen zwischen 10 bis 20 auf. Aus der Arbeit von Casper et al. [41] kann für das Polymer-Lösungsmittel-System PS in THF eine Berry-Zahl von 13 am Übergang zu glatten Fasern entnommen werden, so dass die Berry-Zahl aus Tab. 4-9 gut mit den Literaturergebnis übereinstimmt. Jedoch zeigt die Überlappkonzentration  $c^*$  keine einheitliche Ergebnisse für die unterschiedlichen Polymer-Lösungsmittel-Systeme, so dass die Berry-Zahl  $c/c^*$  als Kriterium für die Stabilität des Elektrospinningprozesses nicht verwendet werden kann.

Tab. 4-8 Polymerkonzentration am Übergang zu Perlenketten  $c_b$  im Verhältnis zur Überlappkonzentration  $c^*$  und Verhakungskonzentration  $c_e$  von PS 4 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$c_b$ [g/mL] Perlenketten	$c_b/c^*$	$c_b/c_e$
iBMK	$0,17 \pm 0,03$	$7 \pm 2$	$1,5 \pm 0,4$
EA	$0,12 \pm 0,03$	$6 \pm 2$	$1,1 \pm 0,4$
DMF	$0,12 \pm 0,03$	$9 \pm 3$	$0,9 \pm 0,4$
THF	$0,17 \pm 0,03$	$10 \pm 3$	$1,8 \pm 0,8$

Tab. 4-9 Polymerkonzentration am Übergang zu glatten Fasern  $c_f$  im Verhältnis zur Überlappkonzentration  $c^*$  und Verhakungskonzentration  $c_e$  von PS 4 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$c_f$ [g/mL] Fasern	$c_f/c^*$	$c_f/c_e$
iBMK	$0,25 \pm 0,02$	$10 \pm 2$	$2,2 \pm 0,4$
EA	$0,21 \pm 0,02$	$10 \pm 3$	$2,0 \pm 0,5$
DMF	$0,25 \pm 0,02$	$20 \pm 4$	$1,9 \pm 0,6$
THF	$0,21 \pm 0,02$	$13 \pm 2$	$2,2 \pm 0,7$

Die Verhältnisse  $c_b/c_e$  und  $c_f/c_e$  hingegen stimmen mit den Ergebnissen aus Tab. 4-3 und Tab. 4-4 gut überein. Sie weisen aufgrund ihrer relativen Fehler keine signifikanten Unterschiede

auf. Der Übergang von Tropfen zu Perlenketten findet bei allen Polymer-Lösungsmittel-Systemen erst ab oder oberhalb von der Verhakungskonzentration  $c_e$  statt. Des Weiteren können glatte Fasern oberhalb der zweifachen Konzentration hergestellt werden, so dass wie in den vorangegangenen Ergebnissen die Verhakungskonzentration  $c_e$  als wichtiges Kriterium zur Vorhersage für den Konzentrationsbereich, in dem ein stabiler Elektrosinningprozess zu erwarten ist, herangezogen werden kann.

### **Faserdurchmesser**

Die vorangegangenen Ergebnisse zeigen, dass durch die Variation des Lösungsmittels der Übergang zu Perlenketten und zu glatten Fasern nicht signifikant beeinflusst wird. Jedoch treten große Unterschiede im Faserdurchmesser und in der Fasermorphologie bei der Variation des Lösungsmittels auf, indem sich flache (Bänder) anstatt runde Fasern bilden (b), die aus Polymerlösungen mit THF, EA und iBMK entstehen (Abbildung 4-16).

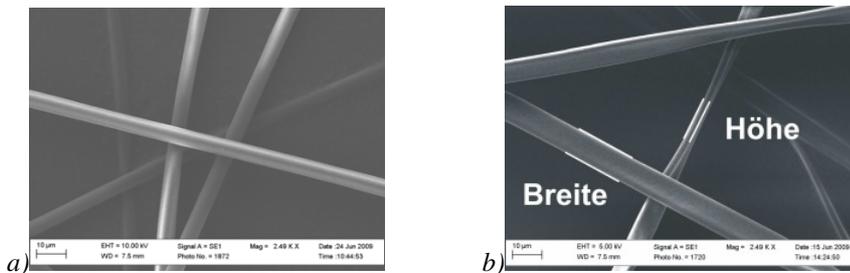


Abbildung 4-16 PS-Fasern aus a) DMF und b) aus EA.

Im Übergang von Perlenketten hin zu glatten Fasern nimmt, wie in den vorangegangenen Ergebnissen mit DMF, die Faserbreite stark zu und nähert sich einem Grenzwert an. Zugleich wächst beim Übergang von Perlenketten hin zu glatten Fasern das Verhältnis von Perlenlänge zu Perlenbreite (Abbildung 4-17).

Die geringsten Faserdurchmesser konnten mit DMF erzielt werden, dass im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln die größte Permittivität  $\epsilon$  und den geringsten Dampfdruck  $p_s$  besitzt. Durch die hohe Permittivität  $\epsilon$  und somit durch das höhere Dipolmoment kommt es zur stärkeren Streckung des Strahls im elektrischen Feld  $E$ .

Wird die Faserbreite mit dem Dampfdruck der reinen Lösungsmittel  $p_s$  ins Verhältnis gesetzt, steigt die Faserbreite deutlich mit höherem Dampfdruck  $p_s$  an. Dieser Zusammenhang erklärt sich durch die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels an der Oberfläche des austretenden Strahls, wodurch eine Polymerhaut entsteht, die eine weitere Streckung des Strahls verhindert. Durch die Ausbildung der Polymerhaut auf der Oberfläche des Strahls können durch das langsame Verdampfen des Lösungsmittels im Inneren der Fasern Hohlräume entstehen, durch die die äußere Polymerhaut zusammensinkt und sich eine Bänderstruktur formt, wie in

Abbildung 4-16 b zu sehen ist. Dieses Phänomen von flachen Fasern wurde schon in einer Arbeit von Koombhongse et al. [97] beschrieben.

Des Weiteren wurde die Perlenbreite mit der Faserbreite ins Verhältnis gesetzt (Abbildung 4-17 c), dabei ist ein deutliche Abnahme des Verhältnisses mit steigender relativer Polymerkonzentration  $c/c_e$  für die Lösungen mit EA und iBMK zu erkennen, die die geringste Oberflächenspannung mit 24,5 mN/m für EA und 24,2 mN/m für iBMK bei einer relativen Polymerkonzentration  $c/c_e$  von 2,2 aufweisen. Im Vergleich dazu besitzen die Polymerlösungen mit DMF eine Oberflächenspannung  $\gamma$  von 37,2 mN/m und THF von 28,6 mN/m. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass durch die geringere Oberflächenspannung  $\gamma$  der Lösungen mit iBMK und EA die Rayleigh-Instabilität leichter durch die Erhöhung der Polymerkonzentration und damit durch die Viskosität unterdrückt werden kann.

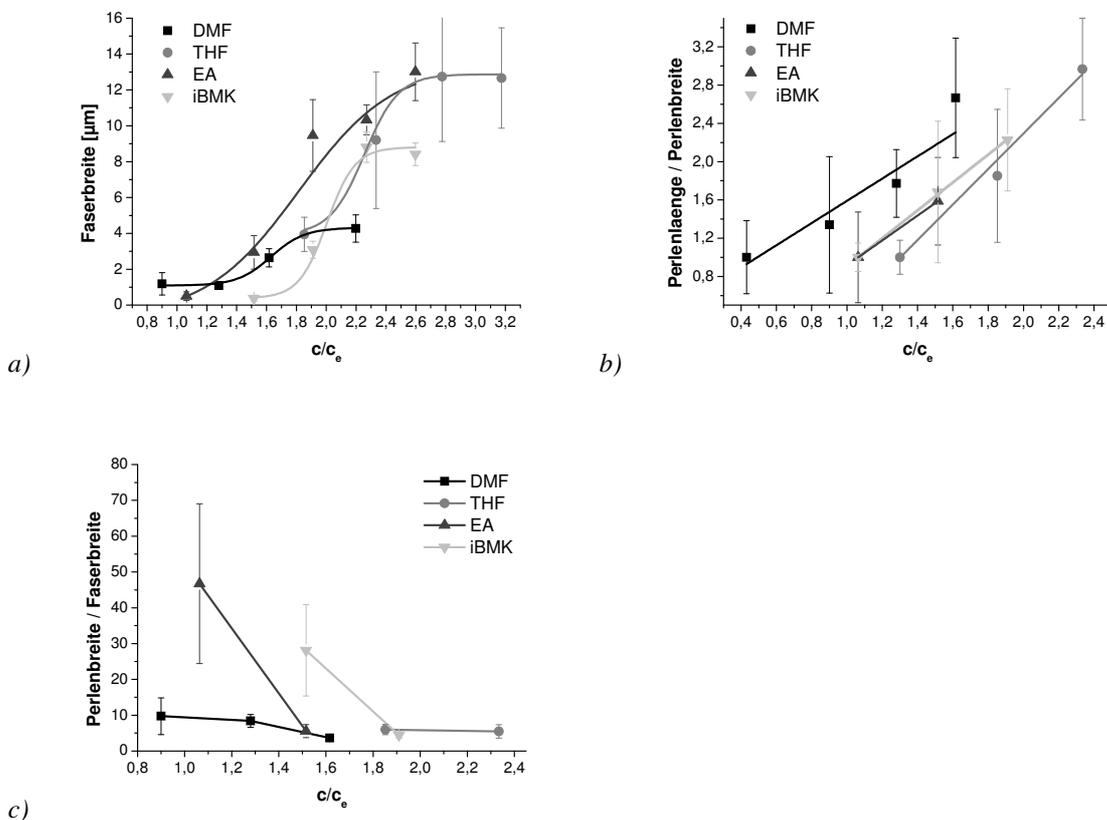


Abbildung 4-17 REM Auswertung von a) Faserbreite, b) das Verhältnis von Perlenlänge zu Perlenbreite und c) Perlenbreite / Faserdurchmesser.

Der geringe Unterschied zwischen Perlenbreite und Faserbreite für die aus DMF gesponnenen Fasern ist weiterhin auf die hohe Permittivität  $\epsilon$  der Lösung und der damit stärkeren Streckung des Polymerstrahls zurückzuführen, durch die ebenfalls die Bildung der Perlen verhindert wird, so dass der Einfluss der Konzentration auf den Übergang von Perlenketten zu glatten Fasern geringer ist. Das Lösungsmittel THF hingegen besitzt neben EA die geringste

Permittivität  $\epsilon$ , so dass von einer schwächeren Streckung des Polymerstrahls ausgegangen werden kann. Zugleich ist durch die höhere Oberflächenspannung  $\gamma$  gegenüber den Lösungen mit EA und iBMK eine stärkere Rayleigh-Instabilität zu erwarten. Im Gegensatz zu den beschriebenen Annahmen zeigt sich jedoch in den Ergebnissen ein relativ geringes Verhältnis von Perlenbreite zu Faserbreite. Dieses Verhalten der Polymerlösung aus THF kann auf den hohen Dampfdruck des Lösungsmittels zurückgeführt werden, durch den die Viskosität des Polymerstrahls schneller als in anderen Polymerlösungen ansteigt und dadurch die Ausbildung von Perlen verhindert wird.

Ein ähnlicher Mechanismus konnte bei dem Verspinnen einer CA Lösung aus einem Aceton:DMSO-Gemisch beobachtet werden, indem das Lösungsmittelverhältnis bei gleicher Polymerkonzentration variiert wurde. Zum einen verbesserte sich die Fasermorphologie mit höherem Aceton-Anteil und zum anderen wurden die Fasern deutlich trockener oberhalb der Gegenelektrode aufgefangen (Abbildung 4-18). Der hohe Restlösungsmittelgehalt aus einem Aceton:DMSO-Gemisch (1:1) ist anhand des Zusammenhaftens der Fasern in Abbildung 4-18 b deutlich zu erkennen. Die auftretende Perlenkettenmorphologie mit hohem DMSO-Anteil ist auf die höhere Oberflächenspannung  $\gamma$  des Lösungsmittelgemisches zurückzuführen.

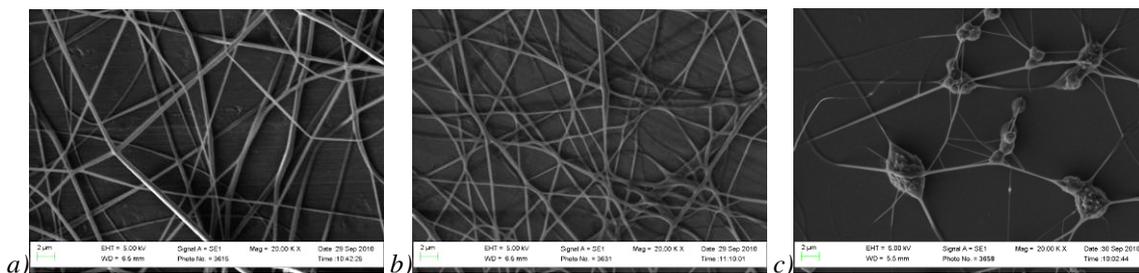


Abbildung 4-18 REM-Aufnahmen von Celluloseacetat (CA)- Fasern aus einem Aceton: DMSO Gemisch; a) 3:1, b) 1:1, c) 1:3 (V:V).

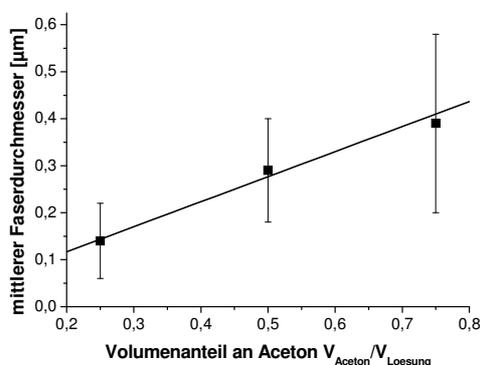


Abbildung 4-19 Faserdurchmesser von Celluloseacetat (CA)-Fasern in Abhängigkeit des Acetongehaltes im Aceton:DMSO-Gemisch.

Ebenfalls, wie bei der Variation des Lösungsmittels mit PS, kann eine Zunahme des Faserdurchmessers mit höherem Dampfdruck des Lösungsmittels festgestellt werden, durch die die Viskosität des Polymerstrahls während des Prozesses schneller ansteigt und dadurch eine weitere Streckung verhindert wird.

### 4.3 Prozessparameter

Aus den Ergebnissen der Materialparameter wurde deutlich, dass für die untersuchten Polymer-Lösungsmittel-Systeme Verhakungen der Polymerketten in Lösung und damit eine viskoelastische Verhalten vorhanden sein muss, um einen Übergang von Elektrospray zu Elektrosinning zu erzielen. Im Folgenden soll nun der Einfluss der Prozessparameter auf die Fasermorphologie geklärt werden, um einen Gesamtbild des Elektrosinningprozesses aufzuzeigen. Zu den Prozessparametern zählen die angelegte Spannung  $U$  und der Arbeitsabstand zwischen Tropfen und Gegenelektrode  $h$ , die die elektrische Feldstärke  $E$  ( $U/h$ ) beeinflussen. Zugleich soll auf die Umgebungsbedingungen wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur  $T$  eingegangen werden, die einen Einfluss auf die Lösungseigenschaften besitzen.

#### 4.3.1 Elektrische Feldstärke

In der Literatur ist der Einfluss der Spannung  $U$  und des Arbeitsabstandes  $h$ , durch die die elektrische Feldstärke  $E$  variiert werden kann, auf die Fasermorphologie widersprüchlich. Es wurde einerseits von einer Zunahme von Perlen und andererseits von einer Abnahme der Perlen entlang der Faser mit steigender elektrischer Feldstärke  $E$  berichtet.

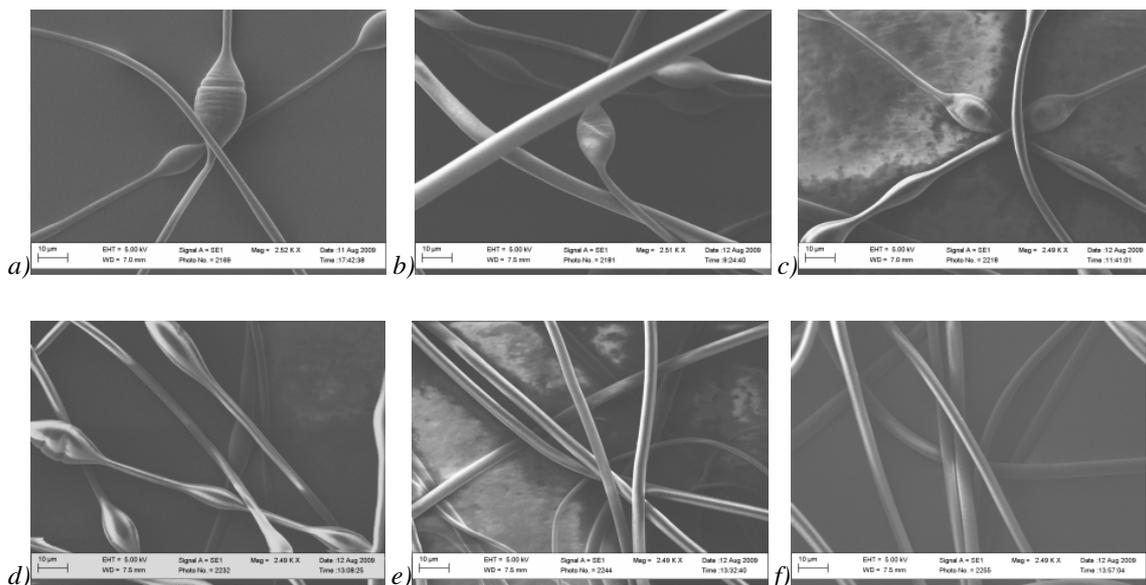


Abbildung 4-20 PS 2 Fasern bei unterschiedlicher angelegter Spannung versponnen, a) 14 kV, b) 16,3 kV, c) 20,5 kV, d) 23,4 kV, e) 25 kV, f) 26 kV (30 cm Arbeitsabstand).

In den durchgeführten Experimenten in dieser Arbeit konnte bei allen Polymer-Lösungsmittel-Systemen eine Reduzierung der Perlen entlang der Fasern festgestellt werden, wie in Abbildung 4-20 anhand von PS 2 Fasern beispielhaft dargestellt ist. Der Übergang von Perlenketten hin zu glatten Fasern durch Erhöhung der elektrischen Feldstärke  $E$  konnte nur mit Polymerkonzentrationen kurz unterhalb der Übergangskonzentration  $c_f$  beobachtet werden, da die Spannung nur bis zu einem gewissen Grenzwert, aufgrund der Überschlagsgrenze in der Elektrosinninganlage, erhöht werden konnte.

Mit zunehmender Spannung  $U$  vergrößert sich zugleich die Fläche, auf der sich die Fasern oberhalb der geerdeten Gegenelektrode ablegen (Abbildung 4-21), was auf eine stärkere Bending-Instabilität zurückgeführt werden kann. Die stärkere Bending-Instabilität wächst mit steigender Spannung  $U$  aufgrund einer höheren Flächenladungsdichte  $Q$  des Polymerstrahls und die daraus folgenden stärkeren Coulombschen-Abstoßungskräfte.

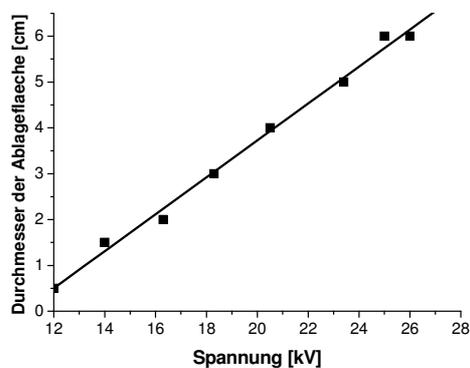


Abbildung 4-21 Durchmesser der Ablagefläche der Fasern oberhalb der Gegenelektrode mit steigender Spannung.

Dadurch wird mit zunehmender angelegter Spannung  $U$  die Streckung des Strahls zum einen durch eine stärkere Bending-Instabilität und zum anderen durch die stärkere Beschleunigung aufgrund der höheren elektrischen Feldstärke  $E$  beim Austritt aus dem Tropfen erhöht. Durch die größere Streckung des Strahls ist es der Polymerlösung nicht möglich, Perlen aufgrund der Rayleigh-Instabilität zu bilden, da das Fließen der Polymerlösung in die Perlen durch die Streckung verhindert wird.

Das gleiche Phänomen ist bei der Variation des Arbeitsabstandes  $h$  zwischen Kapillare und Substrat zu beobachten, dabei konnten bei einer Spannung von 16 kV gezeigt werden, dass glatte Fasern mit einem Elektrodenabstand von 2 cm aufgefangen werden. Wird jedoch der Abstand auf nur 4 cm vergrößert und damit die elektrische Feldstärke  $E$  halbiert, treten Perlenketten auf, was auf die geringere Streckung des Polymerstrahls zurückzuführen ist.

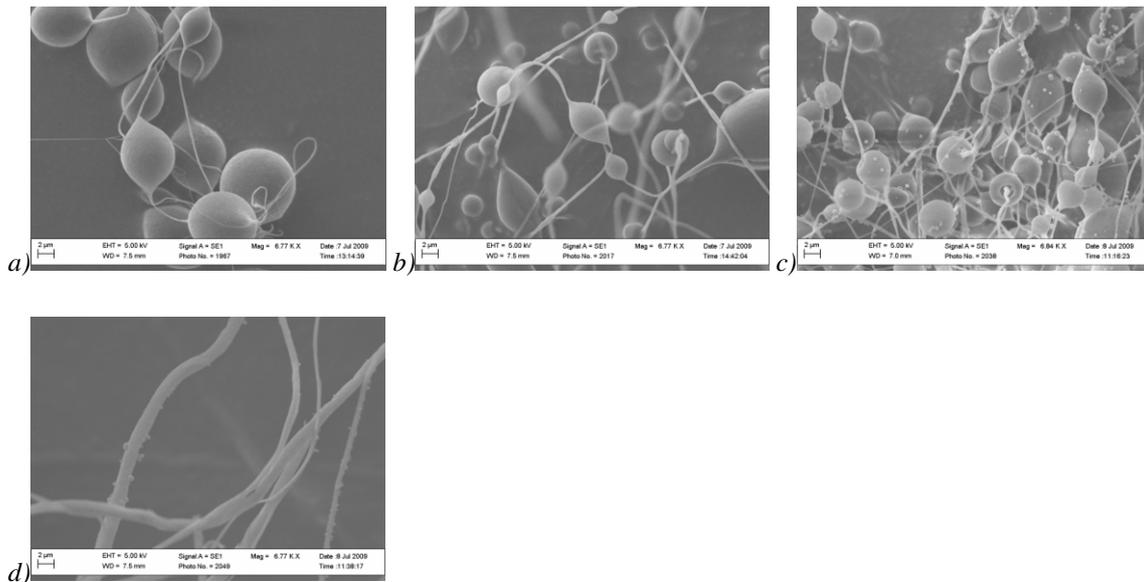


Abbildung 4-22 Fasermorphologie mit abnehmendem Arbeitsabstand bei 16 kV (PS 4 in DMF, 0,117 g/mL): a) 30 cm, b) 10 cm, c) 4 cm, d) 2 cm.

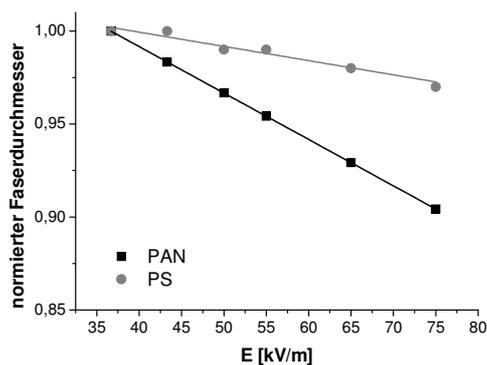


Abbildung 4-23 Faserdurchmesser von PS 4 und PAN in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke E.

Neben der Reduzierung der Rayleigh-Instabilität wird der Faserdurchmesser durch die Erhöhung der elektrischen Feldstärke reduziert. Dieser Einfluss ist in Abbildung 4-23 von der Polarität des Polymers abhängig wie das Experiment mit PS 4 und PAN in DMF zeigt. Um einen besseren Vergleich zu erzielen wurden die Faserdurchmesser in Abbildung 4-23 auf den maximal erzeugten Faserdurchmesser normiert. Für beide Polymere zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser und elektrischer Feldstärke E, dabei ist die Abnahme des Faserdurchmessers des polaren PAN größer aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld E, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben wurde.

### 4.3.2 Luftfeuchtigkeit

Der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Fasermorphologie wurde mit PS Lösungen aus DMF und iBMK sowie PAN Lösung aus DMF geprüft. Dazu wurde schrittweise die Luftfeuchtigkeit im Labor sowie in der Elektrospinninganlage erhöht. Die Raumtemperatur betrug 23°C während der Experimente. In den Versuchen konnte ein Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Fasermorphologie nur für die aus DMF gesponnenen PS-Fasern nachgewiesen werden (Abbildung 4-24). Auf die Faserbildung aus iBMK zeigte die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit dagegen keinen Einfluss (Abbildung 4-25). Mit steigender Luftfeuchtigkeit werden die Perlen entlang der PS-Fasern aus DMF immer dünner, bis bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 59% sich glatte Fasern bilden.

Mit dem Lösungsmittel iBMK hingegen blieb im Bereich von 41% - 62% relativer Luftfeuchtigkeit die Perlenkettenmorphologie erhalten. Dieser Unterschied zwischen den beiden Lösungsmitteln lässt sich über die unterschiedliche Löslichkeit in Wasser begründen. DMF ist vollständig mischbar mit Wasser, wohingegen iBMK sich nur bis zu 2,5 Gew.-% in Wasser löst. Dadurch kann die Luftfeuchtigkeit in die Polymerlösung mit DMF schneller eindiffundieren und als Fällmittel für PS wirken.

Die Fällung des PS an der Oberfläche des Polymerstrahls bewirkt eine Ausbildung einer Polymerhaut, die, wie bei der Verwendung von Lösungsmitteln mit hohem Dampfdruck, die Bildung von Perlen verhindert. Aufgrund dieses Zusammenhangs ist auch der Anstieg des Faserdurchmessers mit steigender Luftfeuchtigkeit zu erklären, der in den REM-Aufnahmen deutlich zu erkennen ist.

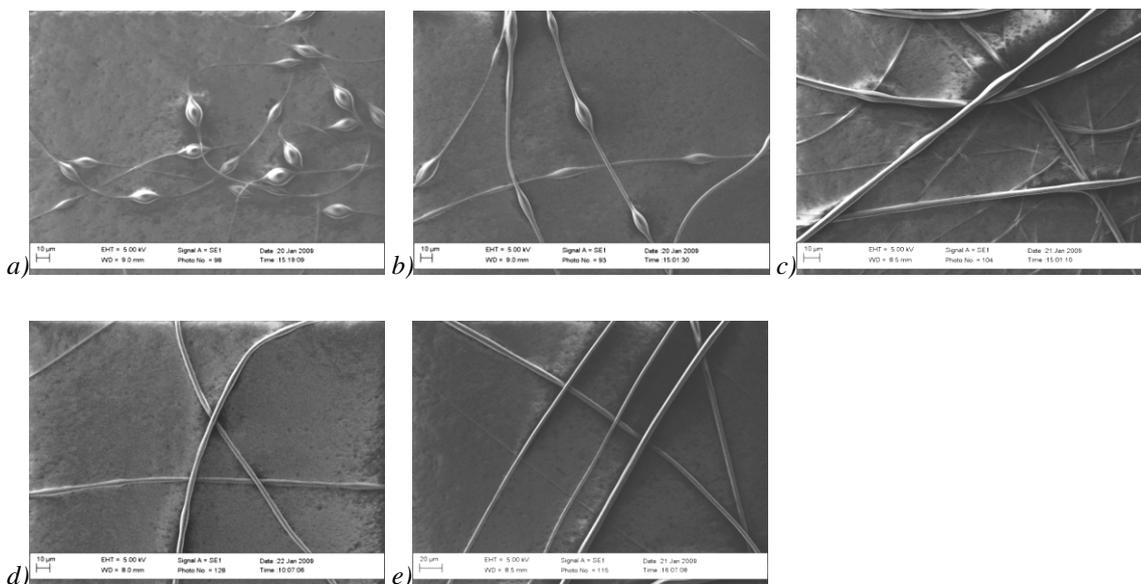


Abbildung 4-24 REM-Aufnahmen von PS-Fasern aus DMF, die bei unterschiedlicher Luftfeuchte hergestellt wurden: a) 31%, b) 34%, c) 49%, d) 54%, e) 59%.

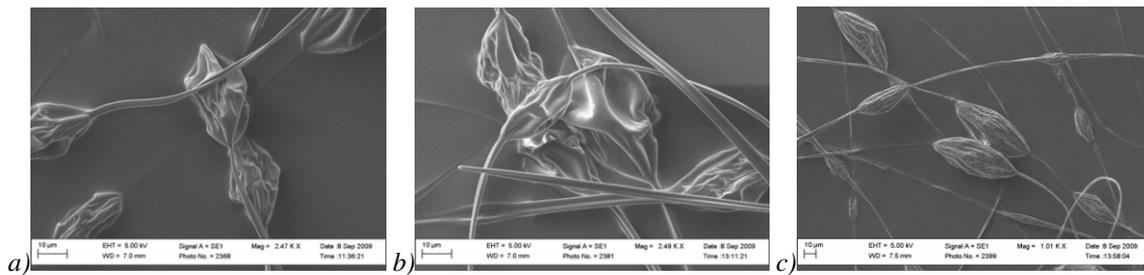


Abbildung 4-25 REM-Aufnahmen von PS-Fasern aus iBMK, die bei unterschiedlicher Luftfeuchte hergestellt wurden: a) 41%, b) 46%, c) 62%.

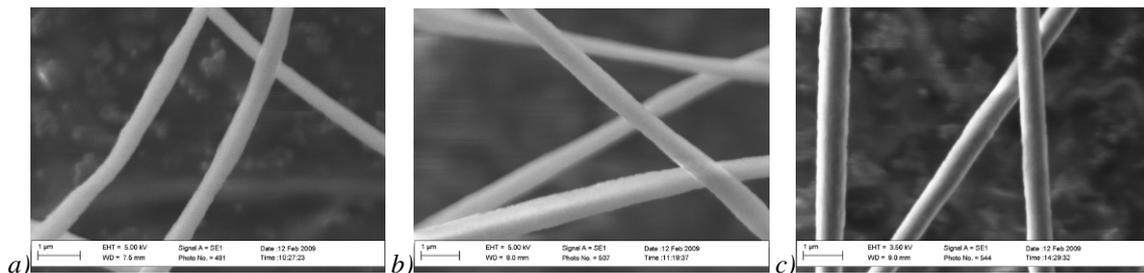


Abbildung 4-26 REM-Aufnahmen von PAN-Fasern mit steigender relativer Luftfeuchte, a) 34%, b) 43%, c) 52%.

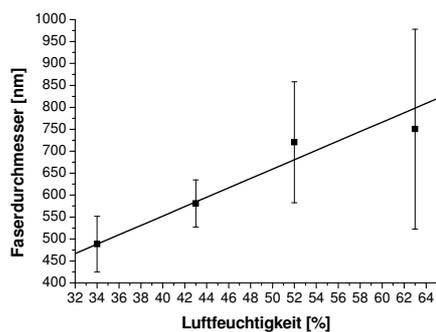


Abbildung 4-27 PAN-Fasern in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit.

Ebenso wie bei PS konnte beim Spinnen von PAN-Lösungen aus DMF eine Zunahme des mittleren Faserdurchmessers mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit beobachtet werden, wobei die Faserdurchmesserverteilung breiter wurde.

In einer Arbeit von Pai et al. [98] wurde auf Grundlagen der Flory-Huggins-Theorie für das drei Phasensystem PS/DMF/H<sub>2</sub>O die Zeit, bis eine Phasenseparation in der Polymerlösung auftritt, durch die Diffusion von Wasser bei einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 30% bis 50% berechnet. Auf der Grundlage der theoretisch berechneten Ergebnisse von 0,18 bis 0,57 Sekunden lässt sich schließen, dass eine Phasenseparation innerhalb der kurzen Prozesszeit von einigen Mikrosekunden, in der sich der Polymerstrahl zwischen Tropfen und Gegenelektrode befindet, nicht möglich ist. Jedoch muss neben der Prozesszeit des Polymerstrahls der hängende Polymerlösungstropfen an der Kapillare in Betracht gezogen

werden, in den Luftfeuchtigkeit schon hinein diffundieren kann. Während des Elektrosinningprozesses erneuert sich das gesamte Volumen eines Tropfens mit einem Durchmesser von 1 mm und einem Volumenstrom von 1 mL/h, der von dem Polymerstrahl vom Tropfen abgezogen wird, beispielsweise innerhalb von 1,5 Sekunden. Während des Prozesses wäre somit genügend Zeit, dass Luftfeuchtigkeit in die Polymerlösung diffundieren und eine Phasenseparation zwischen Polymer und Lösungsmittel auftreten kann.

### 4.3.3 Temperatur

Für die Untersuchung der Raumtemperatur wurde ebenfalls PS aus DMF gesponnen. Die Temperatur wurde von 14,6 °C bis 20,8 °C variiert. Im Experiment zeigt sich ebenfalls, wie bei der Variation der Luftfeuchtigkeit, ein Übergang von Perlenketten hin zu glatten Fasern, jedoch nimmt der Faserdurchmesser bei steigender Temperatur ab (Abbildung 4-29).

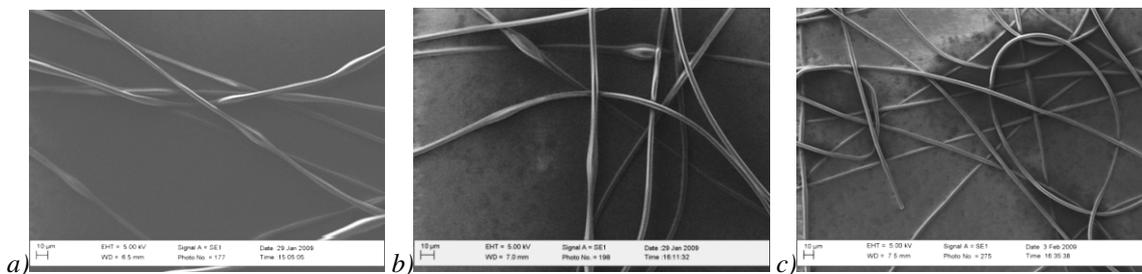


Abbildung 4-28 REM-Aufnahmen von PS-Fasern, die bei unterschiedlichen Raumtemperaturen hergestellt wurden: a) 14,6°C, b) 16,2°C, c) 20,8°C.

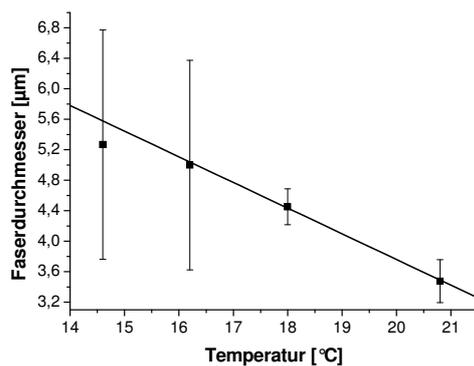


Abbildung 4-29 Mittlerer Faserdurchmesser von PS-Fasern bei unterschiedlicher Raumtemperatur.

Durch die Raumtemperatur werden verschiedene Parameter des Elektrosinningprozesses beeinflusst. So auch der Dampfdruck des Lösungsmittels, der mit zunehmender Temperatur steigt und eine Erklärung für den Übergang zu glatteren Fasern sein kann. Jedoch müsste, wie in vorangegangenen Untersuchungen, der Faserdurchmesser zunehmen, was in diesem Experiment nicht beobachtet werden konnte. Da jedoch mit der Temperatur auch die

Viskosität der Lösung exponentiell abnimmt (Gleichung 3-3) [99], kann dadurch bei der gleichen elektrischen Feldstärke  $E$  der Polymerstrahl stärker gestreckt werden, so dass es zur Abnahme des Faserdurchmessers kommt.

$$\eta \propto e^{E_A/RT} \quad 4-3$$

Des Weiteren nimmt die Oberflächenspannung  $\gamma$  einer Flüssigkeit mit steigender Temperatur ab, so dass die Rayleigh-Instabilität durch die höhere Temperatur ebenfalls gedämpft werden kann. Welcher Parameter in dem vorliegenden Experiment der ausschlaggebende ist, kann hier nicht geklärt werden. Wahrscheinlich ist es eine Kombination aus den unterschiedlichen Lösungsseigenschaften, die zur Beeinflussung der Fasermorphologie führen.

#### 4.4 Faserorientierung

Fasern aus PAN wurden während des Elektrosinningprozesses auf einer rotierenden Trommel, die als geerdete Gegenelektrode fungiert, aufgefangen (Kapitel 8.2). Durch die Variation der Rotationsgeschwindigkeit der Trommel können Faservliese mit unterschiedlicher Orientierung hergestellt werden, wie in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4-30 zu sehen ist.

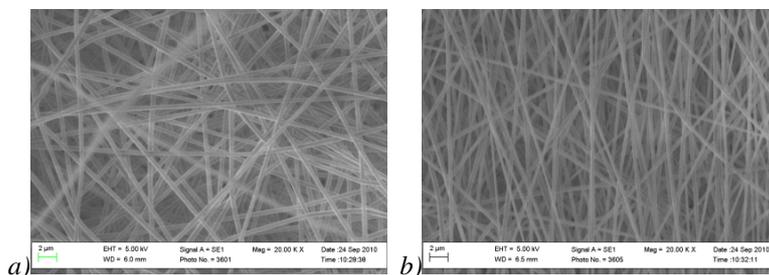


Abbildung 4-30 Faservliese mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf eine Trommel aufgewickelt; a) 5 m/s, b) 15 m/s.

Der unterschiedliche Orientierungsgrad der Faservliese wird in den Zugverhalten der Fasermaterialien deutlich. In der Abbildung 4-31 a ist das Spannungsverhalten unter Zug von drei Faservliesen, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aufgewickelt wurden, dargestellt. Für alle drei Proben sind zunächst ein Spannungsanstieg bis zu einem Maximum und eine anschließende Erweichung des Materials zu erkennen. Der Spannungsanstieg wird durch die Ausrichtung der Fasern in Zugrichtung beeinflusst und durch Verschlaufungen von Fasern, die sich mit steigender Dehnung lösen können. Zugleich reißen in Zugrichtung ausgerichtete Fasern aufgrund der hohen Belastung, die in minimalen Spannungsabfällen entlang der Kurven zu erkennen sind. Der Bruch von einzelnen Fasern wird jedoch zugleich durch die Ausrichtung von anderen Fasern bei steigender Dehnung kompensiert. Am Maximum der Spannungskurve kehrt sich das Verhältnis von der Anzahl an Fasern, die sich

weiter in Zugrichtung ausrichten, zur Anzahl an Fasern, die brechen, um, so dass es zu einer immer stärkeren Einschnürung des Faservlieses und zur Abnahme an Faserdichte in der Belastungszone kommt. In den Ergebnissen in Abbildung 4-31 a ist eine Zunahme der Reißfestigkeit und zugleich eine Abnahme der Reißdehnung mit steigender Aufwicklungsgeschwindigkeit und damit zunehmender Orientierung der Fasern in Zugrichtung zu erkennen.

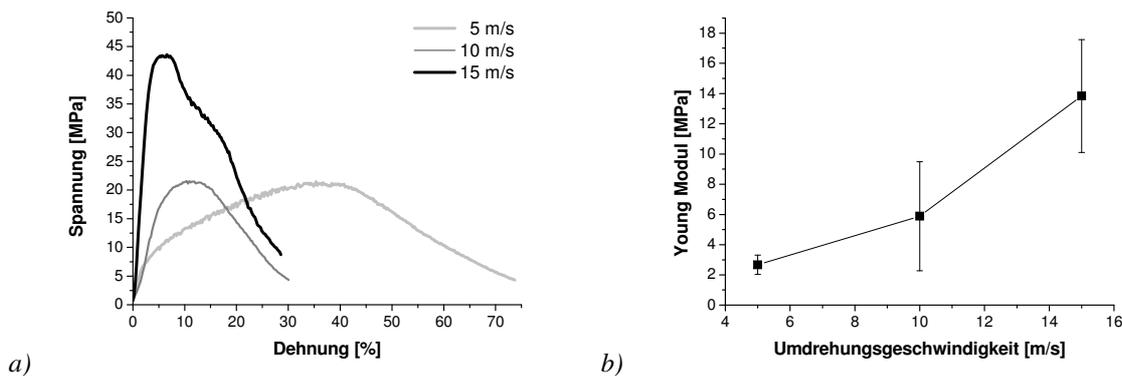


Abbildung 4-31 a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PAN-Vliesen, die bei unterschiedlichen Aufwicklungsgeschwindigkeiten auf einer Trommel aufgefangen, b) Mittlerer Young-Modul der PAN-Vliese in Abhängigkeit der Aufwicklungsgeschwindigkeit.

Diese Tendenz wird ebenfalls im ermittelten Young-Modul deutlich (Abbildung 4-31 b), der den Spannungsanstieg im linearen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve angibt. Der Young-Modul steigt mit dem Orientierungsgrad der Faser in Zugrichtung deutlich an. Somit wird mit höherem Orientierungsgrad der Fasern an mehr ausgerichteten Fasern über die Breite des Faservlieses gezogen, so dass das Faservlies eine höhere Steifigkeit bei kleineren Dehnungen besitzt.

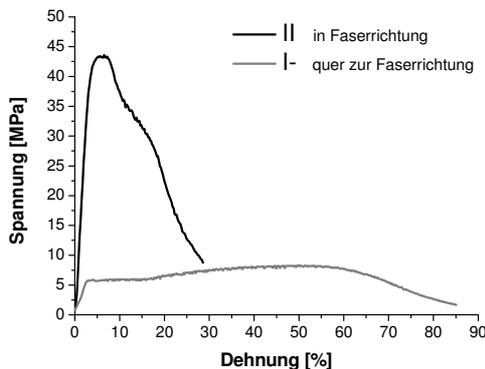


Abbildung 4-32 Spannungs-Dehnungsdiagramm von einem PAN-Vlies quer und längs zur Hauptfaserrichtung, welches mit einer Geschwindigkeit von 15 m/s aufgewickelt wurde.

Das beschriebene Verhalten von Faservliesen aufgrund unterschiedlicher Faserorientierung wird noch einmal durch ein Experiment mit einem hochorientiertem Faservlies deutlich, dass

sowohl längs als auch quer zur Faserorientierung unter Zug belastet wird (Abbildung 4-32). In Richtung der Fasern steigt die Spannung stark an und es kommt bei Dehnungen von 6% zur Erweichung des Faservlieses. Im Vergleich dazu werden durch die Belastung quer zur Faserorientierung nur sehr geringe Spannungswerte erreicht, wobei sich das maximale Spannungsplateau von 5-6 MPa über einen weiten Dehnungsbereich von 2 bis 55 % erstreckt. Diese hohen Dehnraten werden durch die Bildung und Auflösung von neuen Verschlaufungen der Fasern, die sich in Zugrichtung orientieren, ermöglicht.

#### 4.5 Zusammenfassung

Durch die Studie der Verfahrensparameter konnten Zusammenhänge aus der Literatur bestätigt sowie vertieft werden, so dass es auf der Grundlage der beschriebenen Ergebnisse möglich ist, Vorhersagen und Abschätzungen über die Stabilität des Elektrospinningprozesses für einzelne Konzentrationsbereiche zu treffen. Dabei wurden folgende Ergebnisse für die in den nachstehenden Kapiteln verwendeten Polymer-Lösungsmittel-Systeme erzielt.

Für die Bildung des Polymerstrahls aus dem Tropfen sind die Permittivität  $\epsilon$  sowie die Oberflächenspannung  $\gamma$  der Polymerlösung wichtige Lösungseigenschaften. Ist die Oberflächenspannung  $\gamma$  der Lösung zu hoch und die Permittivität  $\epsilon$  zu gering, wie bei dem untersuchten Lösungsmittel Dioxan, kann keine stabile Ausbildung des Polymerstrahls erzielt werden.

Die Verhakung der Polymerketten in Lösung oberhalb der Verhakungskonzentration  $c_e$  ist Voraussetzung für einen stabilen Elektrospinningprozess. Erst ab der Verhakungskonzentration  $c_e$  bilden sich Perlenketten, die bei der zweifachen Konzentration von  $c_e$  zu glatten Fasern übergehen. Die Verhakungskonzentration  $c_e$  ist von der Konzentration, der Molmasse und der Kettenbeweglichkeit der Polymere abhängig. Der Einfluss des Lösungsmittels kann vernachlässigt werden.

Der Faserdurchmesser wird durch die Konzentration und die Polarität des Polymers sowie durch den Dampfdruck und damit der Polarität des Lösungsmittels bestimmt. Mit höherer Polarität des Polymers als auch des Lösungsmittels nimmt der Faserdurchmesser durch die höhere Flächenladungsdichte und der daraus folgenden stärkere Streckung des Polymerstrahls ab.

Im Abschnitt der Prozessparameter wurde durch eine höhere elektrische Feldstärke  $E$  eine Reduzierung der Perlen entlang der Fasern hin zu glatten Fasern erreicht. Zugleich nimmt durch die Erhöhung der elektrischen Feldstärke  $E$  der Faserdurchmesser in Abhängigkeit der Polarität des Polymers ab.

Die Umgebungsbedingungen wie die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur beeinflussen die Fasermorphologie. Die Luftfeuchtigkeit kann als Fällmittel für das Polymer

an der Oberfläche des Polymerstrahls wirken, wenn das Wasser mit dem Lösungsmittel der zu verarbeitenden Polymerlösung mischbar ist. Die Temperatur beeinflusst wichtige Lösungseigenschaften wie die Viskosität, die Oberflächenspannung und den Dampfdruck des Lösungsmittels, so dass ebenfalls mit ansteigender Temperatur eine Reduzierung der Perlenkettenstruktur und eine Abnahme des Faserdurchmessers erreicht werden konnte.

Durch höhere Aufwicklungsgeschwindigkeiten auf der Gegenelektrode konnte die Faserorientierung der Faservliese gesteigert werden, die in Zugversuchen in Faserrichtung eine höhere Steifigkeit und eine geringere Reißdehnung mit steigender Orientierung aufwiesen.

## 5 Neue Fasermaterialien

Die Eigenschaften von elektrogewebenen Fasern kann durch verschiedene Verfahren wie die Variation der Verfahrensparameter, die Zugabe von Nanopartikeln oder die chemische Funktionalisierung der Oberfläche und anschließendem Aufpfropfen von Substanzen variiert und damit für unterschiedlichste Anwendungen zugänglich gemacht werden.

In dem folgenden Abschnitt sollen die Herstellung und die Charakterisierung von verschiedensten Fasertypen für zukünftige Anwendungsgebiete im Bereich der Fasergerüstwerkstoffe für künstliche Gewebe und der Faserverbundwerkstoffe aufgezeigt werden.

### 5.1 Kurzfasern

Kurzfasern sind neben kontinuierlichen Filamenten für verschiedenste Anwendungsbereiche wie z.B. in der Medizintechnik für den kontrollierten Wirkstofftransport, als Gerüstwerkstoffe sowie für Faserverbundwerkstoffe von großem Interesse. Für die Herstellung von kurzen Faserfragmenten aus kontinuierlich gesponnenen Fasern wurden verschiedene Methoden wie z.B. UV-Vernetzung [100] oder Zerschneiden von Stickstoffgekühlten Fasern [101] in der Literatur beschrieben.

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass es möglich ist, durch Variation der Verfahrensparameter während des Elektrosponningprozesses kurze Faserfragmente zu erzeugen. Für die Untersuchungen wurde PMMA 1, 2 und 3 mit unterschiedlichen Molmassen ( $M_w$ : 12000, 82000, 280000 g/mol) aus einem Gemisch mit gleichem Massenanteil an Dimethylformamid (DMF) und Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) versponnen. Die angelegte Spannung  $U$  und der Arbeitsabstand  $h$  wurden dabei variiert.

In den Elektrosponningversuchen konnten nur mit der geringsten Molmasse von 12000 g/mol, kurze Faserfragmente hergestellt werden. Mit den beiden höheren Molmassen von 82000 g/mol und 280000 g/mol bildeten sich unabhängig von der Konzentration und den Prozessparametern nur kontinuierliche Filamente.

In Abbildung 5-1 ist die Fasermorphologie der aus PMMA 1 gesponnenen Proben in Abhängigkeit der Polymerkonzentration bei konstanten Prozessparametern dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass mit steigender Polymerkonzentration ein Übergang von Elektrospray hin zu kurzen Faserfragmenten mit Perlen stattfindet. Mit der höchsten Polymerkonzentration von 0,41 g/mL sind nur noch vereinzelt Faserenden zu erkennen und die Fasern weisen keine Perlen mehr auf. In der Auswertung der REM-Aufnahmen in Abbildung 5-2 zeigt sich, dass die Länge der Faserfragmente mit steigender Polymerkonzentration zunimmt und die Längenverteilung der Fasern zugleich abnimmt.

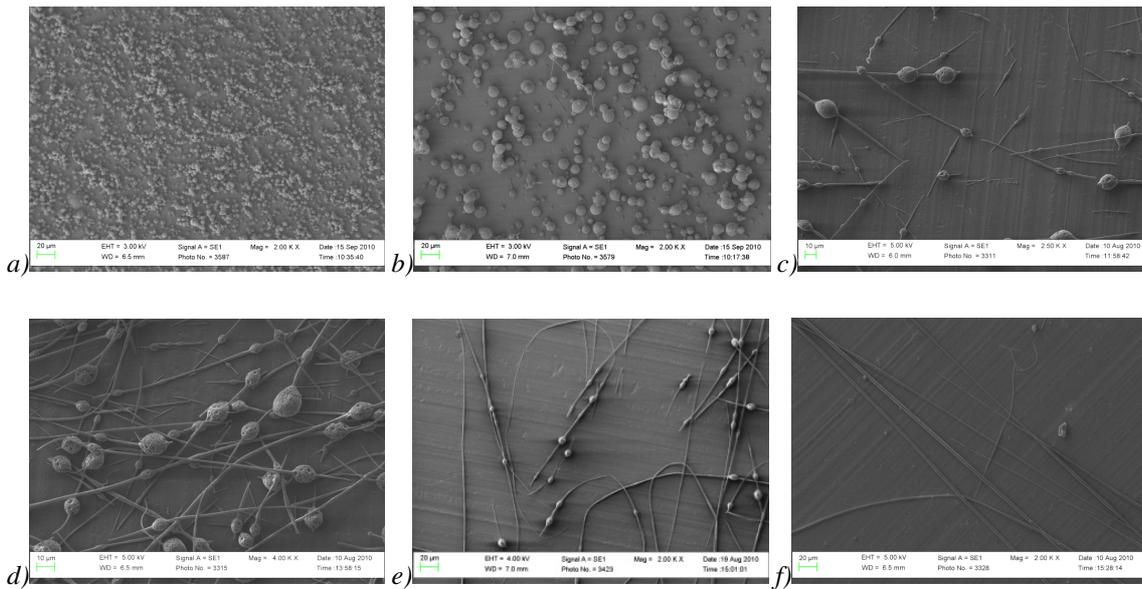


Abbildung 5-1 REM-Aufnahmen von Kurzfasern mit 7,5 kV, 10 cm Abstand, 1mL/h a) 0,23 g/mL, b) 0,29 g/mL, c) 0,35 g/mL, d) 0,37 g/mL, e) 0,38 g/mL, f) 0,41 g/mL.

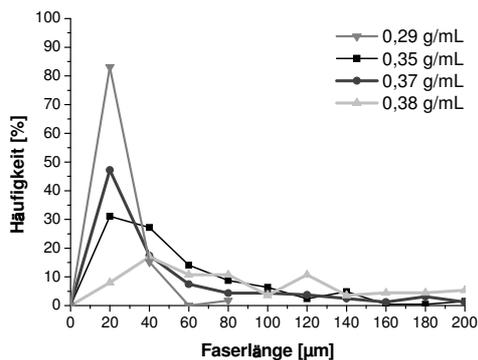


Abbildung 5-2 Häufigkeitsverteilung der Faserlänge in Abhängigkeit der Polymerkonzentration (7,5 kV, 10 cm).

Ebenfalls konnte ein Einfluss der elektrischen Feldstärke  $E$  auf die Faserlänge beobachtet werden. In Abbildung 5-3 sind REM-Aufnahmen von Kurzfasern zusammengestellt, die bei unterschiedlichen Spannung  $U$  hergestellt wurden. Die Auswertungen der REM-Aufnahmen zeigen (Abbildung 5-4 a, b), dass durch die Zunahme der angelegten Spannung  $U$  und die Abnahme des Arbeitsabstandes  $h$  die Faserlängenverteilung schmäler wird und sich zu kürzeren Faserlängen verschiebt, da sich die elektrische Feldstärke  $E$  und damit die Beschleunigung des Polymerstrahls erhöht. Daraus folgt, dass nicht nur durch die Variation der Polymerkonzentration, sondern auch durch die Erhöhung der elektrischen Feldstärke  $E$  kürzere Faserfragmente hergestellt werden können.

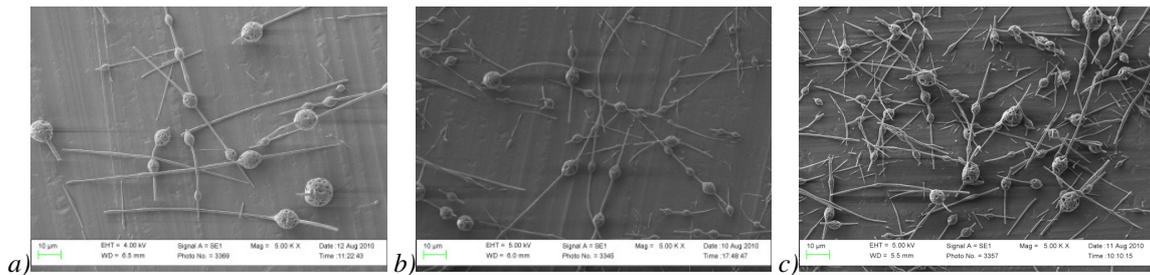


Abbildung 5-3 REM-Aufnahmen von Kurzfasern aus einer 0,35 g/mL PMMA Lösung mit unterschiedlichen Spannungen versponnen; a) 7,5 kV, b) 20 kV, c) 30 kV.

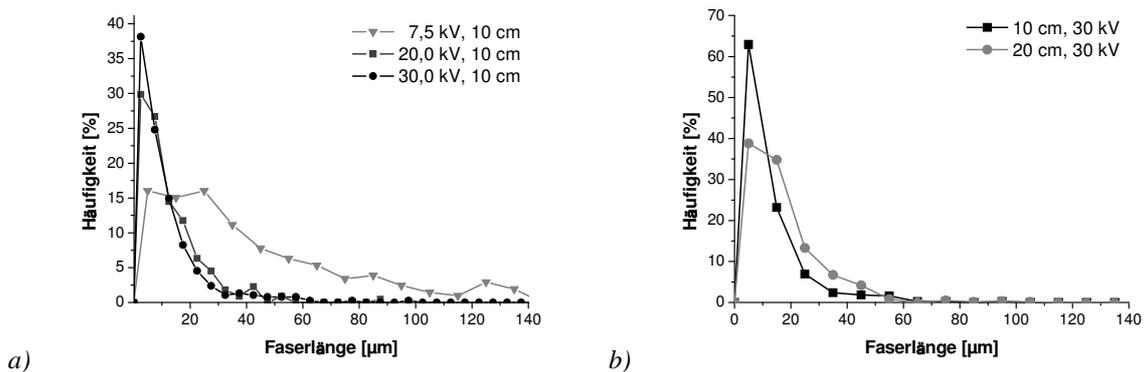


Abbildung 5-4 Häufigkeitsverteilung der Faserlänge in Abhängigkeit a) der angelegten Spannung  $U$  und b) des Arbeitsabstandes  $h$  (PMMA I: 0,35 g/mL).

Um Rückschlüsse auf die Entstehung der kurzen Faserfragmente zu ziehen, wurden die Faserenden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) genauer untersucht. In den Aufnahmen sind zwei Formen von Faserenden zu finden (Abbildung 5-5). Zum einen zeigt sich ein glatter Bruch der Fasern, der aufgrund des Bruchbildes auf einen Sprödbbruch zurückzuführen ist. Zum anderen verjüngen sich die Faserenden und schließen mit einer abgerundeten Spitze ab. Diese Verjüngung der Faserenden ist auf den Prozess des „Neckings“ zurückzuführen, der das Einschnüren von festen Polymerfasern bei hohen Dehnraten an ein oder mehreren kurzen Abschnitten entlang der Faser beschreibt [102]. Der Mechanismus des „Necking“-Prozesses wird auf die Orientierung der Polymerketten entlang des Filaments in Spannungsrichtung zurückgeführt.

In Arbeiten von Ying Yang et al. [103], Zussman et al. [104] als auch in eigenen Untersuchungen konnte dieses Phänomen an elektrogewonnenen PEO Fasern ebenfalls beobachtet werden (Abbildung 5-6), so dass der „Necking“-Prozess auch während des Elektrospinnprozesses im austretenden Polymerstrahl auftreten kann. Im Vergleich zu festen Fasern oder Schmelzen besitzen die Polymerketten in der Polymerlösung eine deutlich höhere Beweglichkeit durch die geringere Anzahl an Verhakungen pro Kette und dadurch kürzere Relaxationszeiten. Durch die höhere Beweglichkeit der Ketten kann es oberhalb der maximalen Dehnung eines Kettensegmentes zwischen zwei Verhakungen zur Entschlangung

der Polymerkette kommen, was zu Fehlstellen im Polymernetzwerk führt und zur Folge eine Teilung des Faserstranges hat.

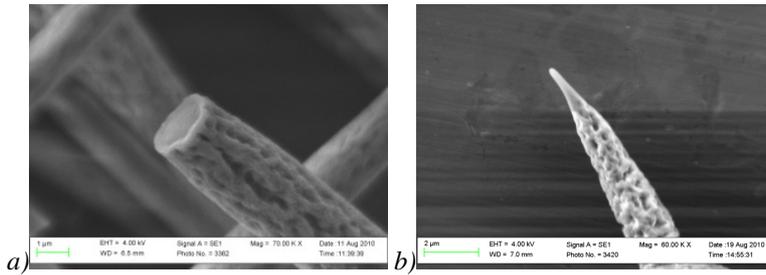


Abbildung 5-5 REM-Aufnahmen von Faserenden a) mit glatten Bruch und b) mit Verjüngung

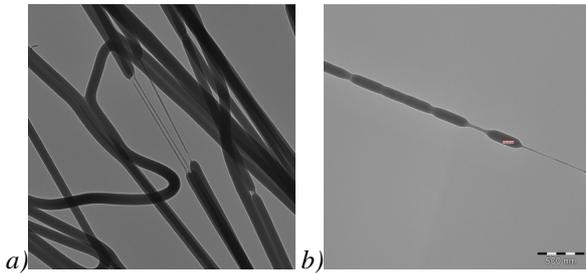


Abbildung 5-6 TEM-Aufnahmen von PEO Fasern mit Fehlstellen durch Necking.

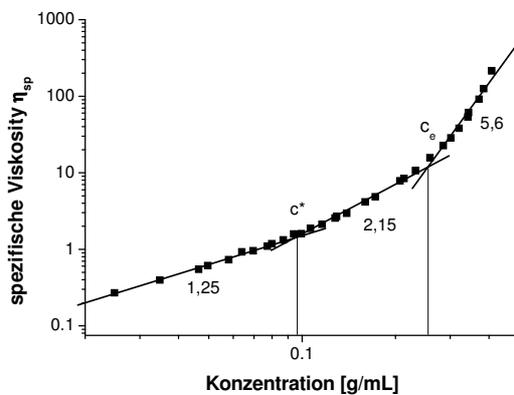


Abbildung 5-7 Spezifische Viskosität gegen die Polymerkonzentration für PMMA 1 ( $M_w$  12000 g/mol) aus DMF:CHCl<sub>3</sub>.

Aufgrund dieser Beobachtung wurde der Viskositätsverlauf der Polymerlösung in Abhängigkeit der Polymerkonzentration bestimmt und aus den Messdaten die Verhakungskonzentration  $c_e$  ( $0,255 \pm 0,04$  g/mL) von PMMA 1 in einem 1:1 Gemisch aus DMF und CHCl<sub>3</sub> ermittelt (Abbildung 5-7).

Durch das Verhältnis der Polymerkonzentration der jeweilig versponnenen Polymerlösung und der Verhakungskonzentration  $c_e$  konnte nach de Gennes [78] mit einem Exponenten von 2,0 für ideale Ketten die Anzahl der Verhakungen pro Polymerkette berechnet werden. Diese Ergebnisse wurden mit der jeweiligen Morphologie der Fasern für alle

Polymerkonzentrationen in Tabelle 5-1 aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen, wie in zuvor beschriebenen Untersuchungen, dass unterhalb der Verhakungskonzentration  $c_e$  sich keine Fasern bilden und nur Elektrospray auftritt. Oberhalb der Verhakungskonzentration  $c_e$  besitzt jede Polymerkette mindestens eine Verhakung mit einem Nachbarn, so dass der Polymerstrahl stabilisiert wird und sich Fragmente von Perlenketten bilden. Erst bei einer fast zweifachen Polymerkonzentration von  $c_e$  entstehen glatte Fasern, die nur vereinzelt Faserenden mit einer glatten Bruchfläche aufweisen. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass sich die Polymerkonzentration nahe bei der Verhakungskonzentration  $c_e$  befinden muss, um kurze Faserfragmente zu bilden.

*Tabelle 5-1 Liste der berechneten Anzahl an Verhakungen pro Kette und der Relaxationszeit  $\tau_e$  eines verhakten Kettensegmentes sowie der über REM-Aufnahmen bestimmten Fasermorphologie*

<b>Polymerkonzentration [g/mL]</b>	<b>Anzahl an Verhakungen pro Kette</b> $N/N_s \approx (c/c_e)^2$	<b>Relaxationszeit <math>\tau_{rep}</math> [s]</b> $\tau_{rep} = \tau_0 (N^3/N_e(1)) \Phi^{1,6}$	<b>Fasermorphologie</b>
0,23	0,8	2,57E-3	Elektrospray
0,29	1,3	3,72E-3	Kurzfasern /Elektrospray
0,35	1,9	5,03E-3	Kurzfasern
0,37	2,1	5,50E-3	Kurzfasern
0,38	2,2	5,74E-3	Kurzfasern
0,41	2,6	6,48E-3	kontinuierliche Fasern

Für die einzelnen Polymerkonzentrationen wurde die Relaxationszeit der Ketten  $\tau_{rep}$  mit einem Exponent von 1,6 für athermische Lösungen berechnet (Tabelle 5-1), um die Möglichkeit einer Entschlafung der Polymerketten während der kurzen Prozesszeit der Fasern von einigen Mikrosekunden zu prüfen. Die Berechnungen ergeben, dass die Relaxationszeiten  $\tau_{rep}$  mit zunehmender Polymerkonzentration ansteigen und im Bereich von 3 bis 6  $\mu$ s für die untersuchten Polymerlösungen variiert, so dass die Relaxation einer Polymerkette in Lösung in den gleichen Zeiträumen wie die Prozesszeit der Fasern stattfindet. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die berechneten Relaxationszeiten  $\tau_{rep}$  für den Fall des Gleichgewichtszustandes gelten. Während des Elektrosprayingprozesses liegt dagegen kein Gleichgewichtszustand vor, so dass davon ausgegangen werden muss, dass durch die Streckung des Polymerstrahls in kürzeren Zeiträumen Entschlafungen der Polymerketten auftreten können. Weiterhin muss beachtet werden, dass während der Streckung des Polymerstrahls Lösungsmittel verdampft und dadurch die Polymerkonzentration steigt, mit der eine Zunahme der Relaxationszeit der Polymerketten  $\tau_{rep}$  einhergeht, so dass aufgrund des instationären Zustandes keine eindeutige Aussage auf Basis der Berechnung getroffen werden kann.

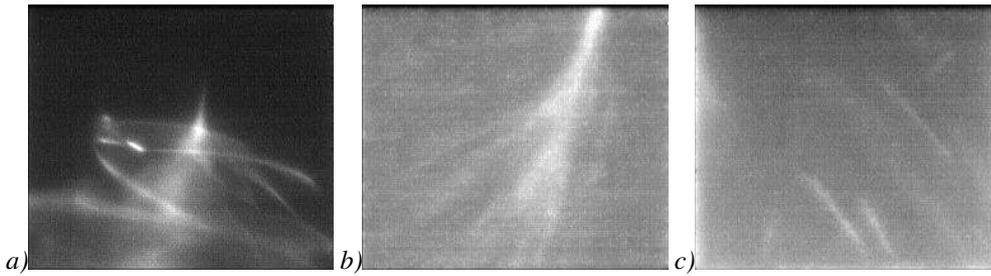


Abbildung 5-8 Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera (1000 Bilder pro Sekunde) von zwei Polymerlösungen; a) PL 1: 0,09 g/mL,  $M_w$ : 280000 g/mol; b), c) PL 2: 0,37 g/mL,  $M_w$ : 12000 g/mol; bei konstanten Prozessparametern: 20 kV, 10 cm, 1mL/h.

Um nachzuweisen, dass die kurzen Faserfragmente schon während des Elektrosponningprozesses und nicht erst beim Auftreffen auf den Kollektor entstehen, wurde der Prozess bei konstanten Verfahrensparametern mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera mit 1000 Bildern pro Sekunde beobachtet. In den Videos konnte ein Unterschied im Prozessverlauf zwischen der Polymerlösung 1 (0,09 g/mol,  $M_w$ : 280000 g/mol), die kontinuierliche Fasern bildet (Abbildung 5-8 a) und der Polymerlösung 2 (0,37 g/mL;  $M_w$ : 12000 g/mol), die kurze Faserfragmente aufweist, beobachtet werden. In den Aufnahmen von Polymerlösung 1 ist deutlich ein stabiler Polymerstrahl zu erkennen, der nach wenigen Zentimetern unterhalb des Tropfens in die Bending-Instabilität übergeht. Die Bending-Instabilität ist anhand des sich ausbreitenden Kegels zu erkennen, in dem die Bahnen des Faserstranges zu sehen sind. Dieses Bild konnte mit Polymerlösung 2 nicht beobachtet werden, stattdessen ist ein schmaler Trichter zu erkennen, aus dem kurze Abschnitte des Polymerstrahls zu sehen sind. Diese kurzen Abschnitte könnten zum einen als entstandene Fragmente des Polymerstrahls interpretiert werden oder zum anderen auch Bildeffekte aufgrund von höheren Geschwindigkeiten des Polymerstrahls sein, die durch eine zu geringe Aufnahmegeschwindigkeit entstanden sind. Beide Interpretationen der Bilder lassen jedoch den Schluss zu, dass die Faserbildung mit Polymerlösung 1 und 2 unterschiedlich verläuft und somit die Bildung der Faserfragmente während der Prozesszeit der elektrosponnenen Fasern möglich ist.

## 5.2 Hybridfasern

Durch die Herstellung von Hybridfasern mit Hilfe von Nanopartikeln können neue Eigenschaften in Fasermaterialien eingebracht werden, wie z.B. antimikrobielle Wirkung durch Silber [62], [63], [65] oder photokatalytische Eigenschaften über Titandioxid [60].

In diesem Abschnitt wurden Nanopartikel aus MCM-41 als Träger für bioaktive Wirkstoffe mit PAN versponnen, als auch superparamagnetische Magnetit Partikel in PMMA eingearbeitet, um diese zukünftig für magnetisch aktive Elastomere oder als Druck- und Frequenzsensoren an künstlichen Blutgefäßen zu nutzen.

### 5.2.1 Polyacrylnitrilfasern mit MCM-41

MCM-41 ist ein mesoporöses, silikatisches Material, welches aus hexagonal angeordneten eindimensionalen Kanälen besteht, die je nach eingesetztem Templat bei der Herstellung einen Durchmesser von 2 bis 8 nm besitzen. Der zwischen den Kanälen befindliche Raum ist durch amorphes Siliciumdioxid gefüllt [105].

In Kombination mit PAN wurden Nanopartikel aus MCM-41 mit einer Größe von 50 bis 100 nm (Abbildung 5-9 d), die in der Anorganischen Chemie der Universität Hannover hergestellt wurden, zu Fasern versponnen. Dafür wurde MCM-41 in einer PAN-Lösung aus DMF mittels Ultraschall direkt vor dem Spinnprozess dispergiert.

Anhand der REM-Aufnahmen (Abbildung 5-9) zeigt sich eine Zunahme des Faserdurchmessers sowie eine deutlich breitere Faserdurchmesserverteilung der gesponnenen Fasern mit zunehmenden MCM-41 Nanopartikelgehalt (Abbildung 5-10). Der mittlere Faserdurchmesser stieg von 400 nm mit PAN-Fasern ohne MCM-41 auf einen Durchmesser von 650 nm bei einem MCM-41-Gehalt von 32 Gew.-% an. Ebenfalls waren größere Agglomerate an Partikeln entlang des Faserstrangs zu erkennen, die mit steigendem Gehalt an MCM-41 in einer größeren Anzahl entlang der Fasern auftraten und zum teilweisen Bruch des Faserstranges führten.

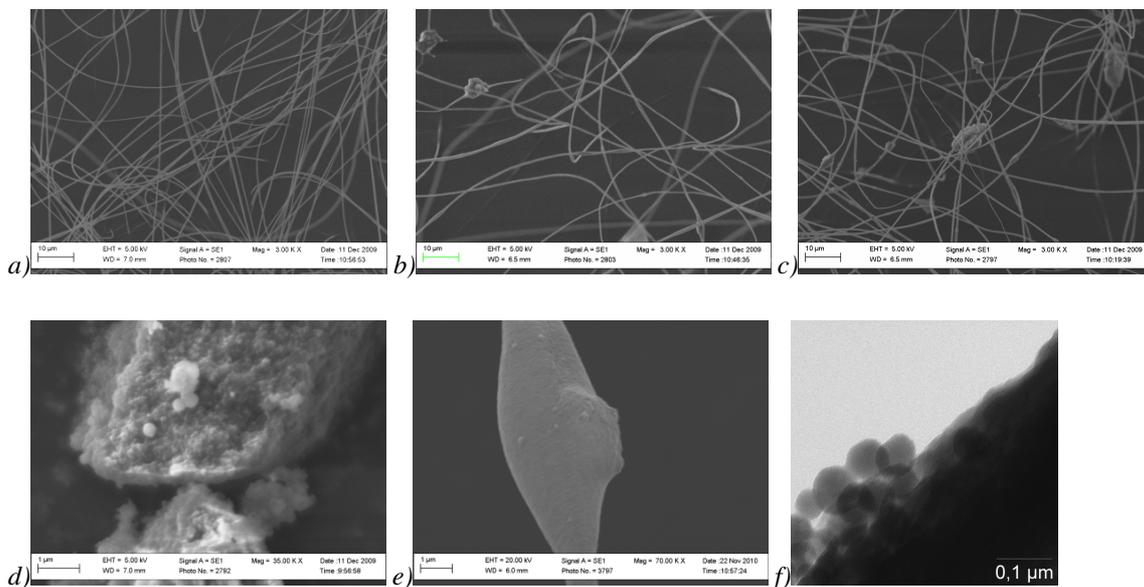


Abbildung 5-9 PAN-Fasern mit unterschiedlichen MCM-41 Konzentrationen, a) 0 Gew.-%, b) 19 Gew.-%, c) 32 Gew.-% sowie d) eine REM-Aufnahme von MCM-41 Nanopartikel. In Abbildung e) und f) ist eine REM und TEM-Aufnahme von MCM-41 Nanopartikeln auf der Oberfläche von PAN-Faser zu sehen.

Bei der Herstellung der Fasern wurde beobachtet, dass der Polymerlösungstropfen während des Transports von größeren Agglomeraten an Nanopartikeln über den austretenden Polymerstrahl in Schwingung versetzt wurde. Durch die Schwingungen wurden Instabilitäten

entlang des Polymerstrahls induziert, durch die es zu einer breiteren Verteilung des Faserdurchmessers mit steigendem MCM-41-Gehalt kommt.

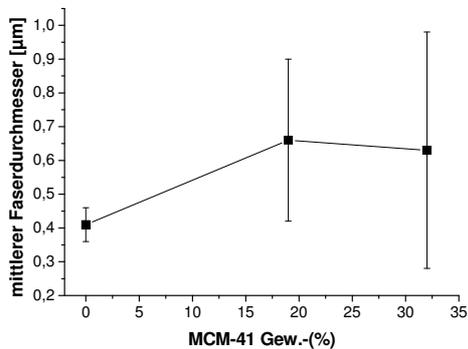


Abbildung 5-10 Mittlerer Faserdurchmesser in Abhängigkeit der MCM-41 Gehalts im Polymer.

Zugleich sind in REM- und TEM-Aufnahmen in Abbildung 5-9 e, f auf der Oberfläche der Fasern einzelne MCM-41 Partikel zu erkennen, die nicht vollständig von der Polymermatrix eingeschlossen sind, so dass für zukünftige medizinische Anwendungen ein möglicher Wirkstofftransport über die Oberfläche der Partikel mit Hilfe von elektrogenesponnenen Fasern als Trägermaterial erzielt werden kann.

Tabelle 2 Vergleich zwischen eingesetztem MCM-41-Gehalt relativ zum Polymer und dem über TGA-Messungen bestimmten MCM-41-Gehalt in den elektrogenesponnenen Fasern.

Lösung	MCM-41 [Gew.-%] (eingesetzt)	MCM-41 [Gew.-%] TGA
PAN + MCM 41-1	19	7,8 ± 3
PAN + MCM 41-2	32	11,4 ± 1

Mit Hilfe von TGA-Messungen wurde der MCM-41-Gehalt der gesponnenen Fasern bestimmt. Dabei zeigte sich ein deutlich geringerer Gehalt an Nanopartikeln, als zuvor für die Herstellung der Lösungen eingesetzt wurde. Dieser Unterschied im Gehalt kann auf die schlechte Dispersion der Partikel in der Lösung zurückgeführt werden, welche anhand der Trübung der Lösung deutlich zu erkennen war. Ebenfalls setzten sich die Partikel nach kurzer Zeit am Boden des Gefäßes ab, so dass keine homogene Lösung in die Spritze eingezogen wurde und zugleich eine Entmischung der Lösung in der Spritze während des Prozesses stattgefunden haben kann.

### 5.2.2 Polymethylmethacrylat-Fasern mit Magnetit-Nanopartikeln

Magnetit ist ein eisenhaltiger inverser Spinell,  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$ , welcher stark ferrimagnetisch ist [106]. Als Nanopartikel weist Magnetit superparamagnetische Eigenschaften auf und kann in Fasern eingesponnen werden.

Funktionalisierte und unfunktionalisierte Nanopartikel wurden mit Methylmethacrylat über eine radikalische Polymerisation zu PMMA-Magnetit-Hybridmaterial verarbeitet. Dieses Material mit einem Magnetitgehalt von 33 Gew.-% wurde in DMF mit einer Konzentration von 0,2 g/mL gelöst und versponnen. Die Partikel lagen zum einen unfunktionalisiert und zum anderen mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) bzw. mit (Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (Acrylat) funktionalisiert im PMMA vor.

Mit Hilfe des BSE Detektors sind entlang der Fasern in den REM-Aufnahmen helle Punkte zu erkennen (Abbildung 5-11), die anhand von EDX Messungen einer Eisenoxid-Verbindung zugeordnet werden können (Abbildung 5-12 b). Ein deutlicher Unterschied in der Partikelverteilung entlang der Fasern zeigt sich in den REM-Aufnahmen zwischen Hybridfasern mit funktionalisierten und unfunktionalisierten Magnetit. Dabei weisen die Hybridfasern mit Funktionalisierung eine deutlich glattere Oberfläche mit weniger Agglomeraten im  $\mu\text{m}$  Bereich auf.

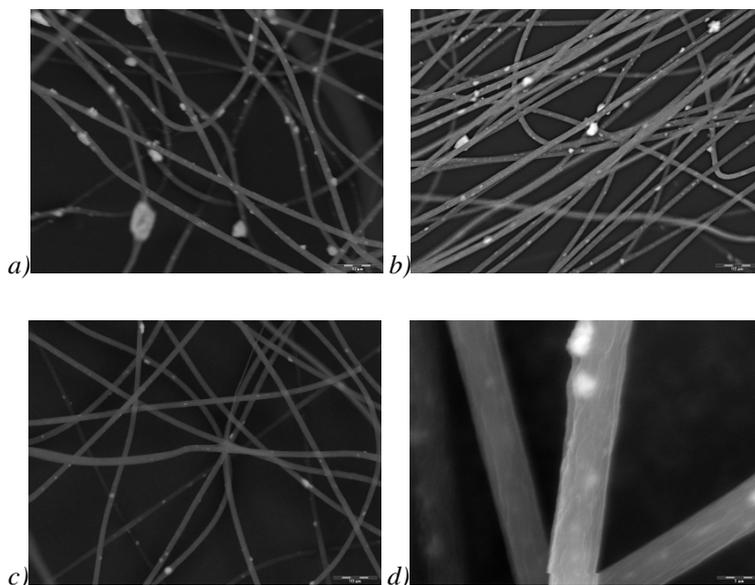


Abbildung 5-11 PMMA Fasern mit a) 33 Gew.-% unfunktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Partikeln, b) mit 33 Gew.-% mit TEOS funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln und c),d) mit Acrylat funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln.

Durch die Funktionalisierung der Nanopartikel wurde die Verträglichkeit zum Polymer erhöht und dadurch eine bessere Dispersion entlang der Fasern erreicht. Die verbesserte Dispersion entlang der Fasern ist besonders deutlich anhand der Acrylat funktionalisierten Partikeln zu

erkennen, deren Größe der Agglomerate deutlich unterhalb von  $1\ \mu\text{m}$  liegt, wie in Abbildung 5-11 c und d zu sehen ist.

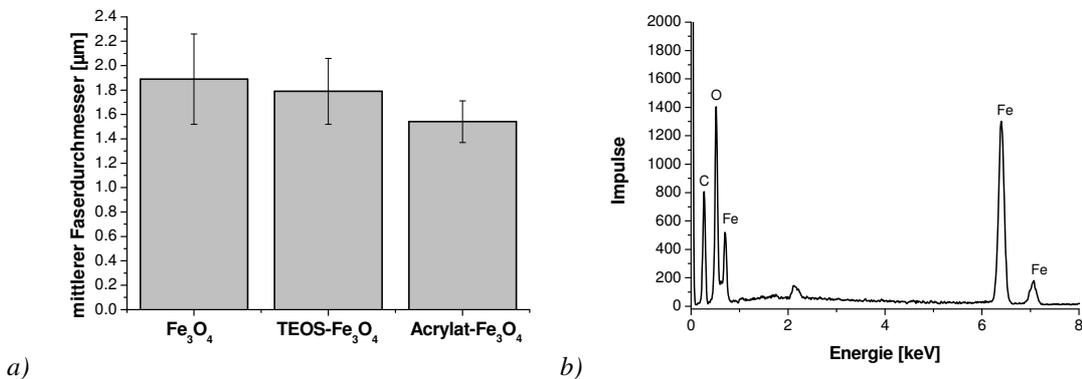


Abbildung 5-12 REM- und EDX-Ergebnisse: a) Mittlerer Faserdurchmesser der Hybridfasern mit Magnetitpartikeln in Abhängigkeit der Funktionalisierung; b) EDX-Punktspektrum eines Agglomerats aus Nanopartikeln entlang der elektrogewebenen Fasern.

Diese verbesserte Dispersion ist ebenfalls anhand des mittleren Faserdurchmessers zu erkennen, der durch Auswertung der REM-Aufnahmen berechnet wurde. Der mittlere Faserdurchmesser als auch die Faserdurchmesserverteilung nimmt durch die Funktionalisierung der Partikel mit Acrylat ab.

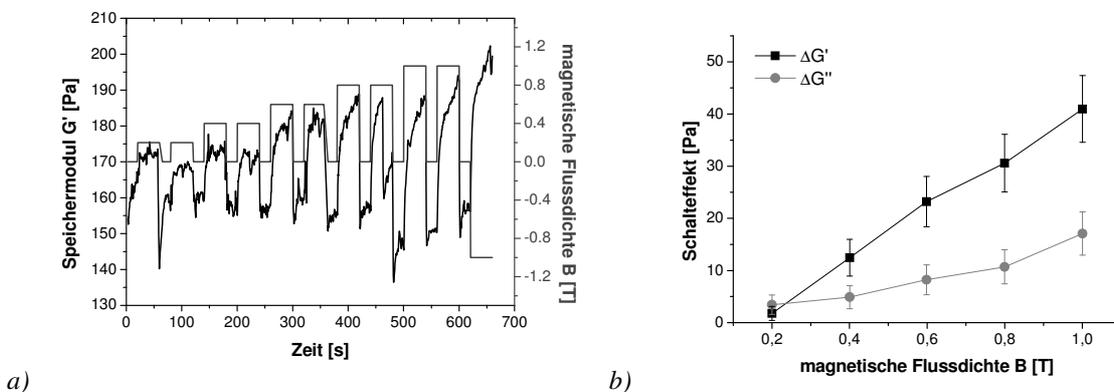


Abbildung 5-13 Dynamisch-mechanische Messung von einer Suspension aus PMMA Fasern mit Magnetit-Partikeln in Silikonöl (Amplitude 0,5%, 10 Hz, Platte-Platte-Geometrie, Durchmesser der Platten 20 mm) mit variierender magnetischer Feldstärke; a) Rohdaten des Speichermoduls  $G'$  mit variierender magnetischer Flussdichte  $B$  über die Zeit; b) Schalteffekt im  $G'$  und im  $G''$  beim Anschalten des magnetischen Feldes.

Die magnetischen Eigenschaften der Fasern wurden mit Hilfe von dynamisch-mechanischen Messungen mit variierender magnetischer Feldstärke getestet. Dazu wurden 4 mg der Fasern in 300  $\mu\text{l}$  Silikonöl im Ultraschallbad dispergiert und die Suspension im Rheometer mit Platte-Platte-Geometrie vermessen. Der Speichermodul  $G'$  sowie der Verlustmodul  $G''$  stiegen beim Anschalten des magnetischen Feldes an. Dieser Effekt wurde mit dem Anstieg

der magnetischen Feldstärke größer. Der Grund für den Anstieg des komplexen Schubmoduls  $G^*$  durch das Anschalten des magnetischen Feldes sind die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Magnetitpartikel in den Fasern entlang der magnetischen Feldlinien, so dass relative Schalteffekte im Speichermodul  $G'$  von 30 % bei einer magnetischen Flussdichte  $B$  von 1 Tesla erzielt werden konnten.

### 5.3 Polyelektrolytbeschichtung von Fasern

Auf der Oberfläche eines elektrostatisch geladenen Substrats können durch wechselndes Eintauchen in polyanionische und polykationische Lösungen Schichten an Polyelektrolyten aufgebracht werden. Durch das Eintauchen des Substrats in die jeweilige Lösung bilden sich polyionische Komplexe, die unlösliche Salze auf dem Substrat darstellen. Diese Methode findet unter anderem zum Aufbau von ultradünnen Filmen aus mehreren Schichten [107] z.B. für Knochenimplantate [108] sowie zur Herstellung von künstlichen Geweben für die Wundheilung [109] Verwendung.

In diesem Abschnitt wurden Fasern aus Polyacrylnitril (PAN) und Chitosan zur Herstellung von Fasergerüstwerkstoffen für die periphere Nervenregeneration mit dem bioaktiven Polyelektrolyten, Polysialinsäure (PolySia), beschichtet.

#### 5.3.1 Polysialinsäure und Poly-L-lysin Beschichtung auf funktionalisierten Polyacrylnitrilfasern

Zur Beschichtung der Oberfläche von elektrogesponnenen PAN-Fasern wurden die Acrylnitril-Gruppen zu Carbonsäuren mittels Natronlauge oxidiert und anschließend mit Poly-L-lysin (PLL) und Polysialinsäure (PolySia) beschichtet, wie in Abbildung 5-14 schematisch dargestellt ist. Nach jedem Herstellungsschritt wurden die Fasern mit Wasser gewaschen, um Reste an Natronlauge oder nicht angebondenen Polyelektrolyten zu entfernen.

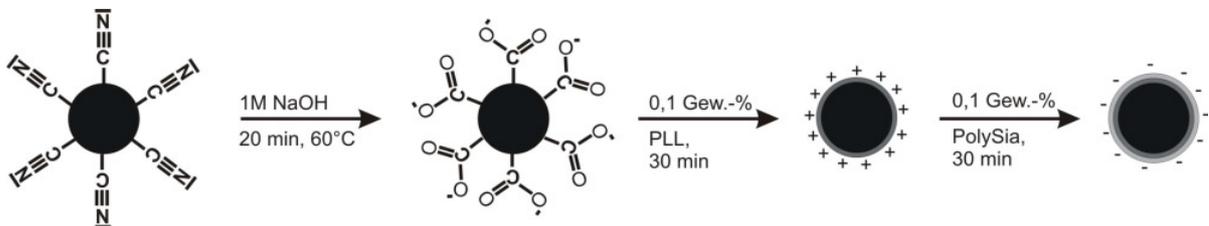


Abbildung 5-14 Polyelektrolytbeschichtung von funktionalisierten PAN-Fasern durch PLL und PolySia.

Die Oxidation der PAN-Oberfläche nach der 20 minütigen Behandlung mit 1 M Natronlauge konnte mittels IR-Spektrum (Abbildung 5-15) über die Carbonsäurebande bei  $1729\text{ cm}^{-1}$  und eine Intensitätsabnahme der Acrylnitrilbande bei  $2243\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden.

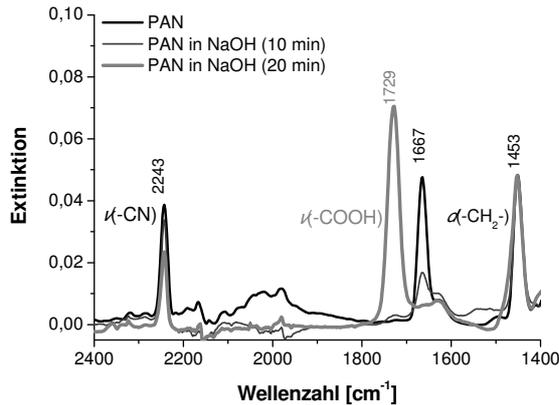


Abbildung 5-15 Vergleich der IR-Spektren (ATR, Diamant) der PAN-Fasern sowie der oxidierten Fasern in 1 M Natronlauge nach 10 min und 20 min.

Nach der Behandlung der Fasern mit PLL-Lösung konnte ebenfalls mittels Infrarotspektroskopie (Abbildung 5-16 a) deutlich PLL auf den Fasern anhand der Amidbanden bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  und  $1556\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden.

In einem abschließenden Schritt wurden die Fasern mit PolySia beschichtet. Im IR Spektrum der beschichteten Fasern ist eine Intensitätsabnahme der beiden Amidbanden von PLL sowie eine Verschiebung des Maximums der Bande bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  zu  $1627\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Verschiebung der Amidbande zu geringeren Wellenzahlen weist auf eine erfolgreiche Beschichtung der Fasern mit PolySia hin, da PolySia eine Bande bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  im Referenzspektrum zeigt (Abbildung 5-16 b).

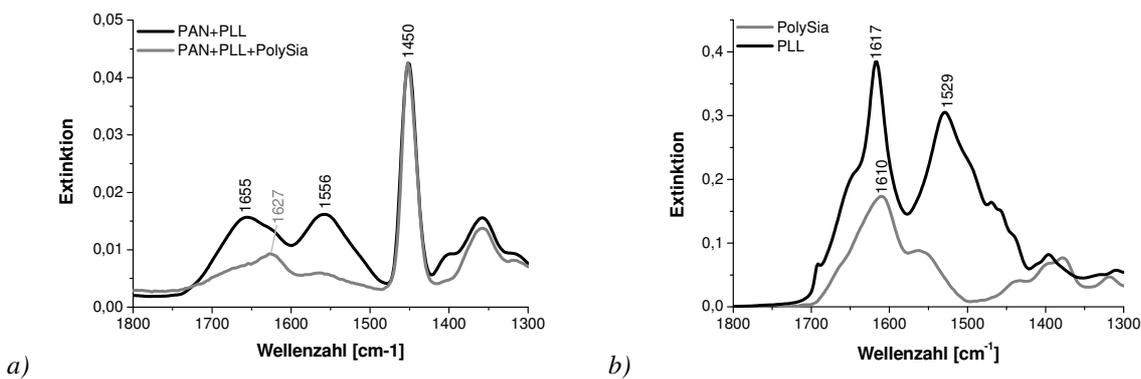


Abbildung 5-16 IR-Spektren (ATR, Diamant) a) der mit PLL und PolySia beschichteten Fasern und b) der Referenzspektren der reinen Substanzen.

In den REM-Aufnahmen der Fasern während der einzelnen Prozessschritte konnte keine Änderung der Fasermorphologie sowie des Faserdurchmessers festgestellt werden. Jedoch ist in Abbildung 5-17 c auf den mit PLL beschichteten Fasern ein Film zu erkennen, der die Fasern miteinander verklebt. Diese Verklebung zwischen den einzelnen Fasern ist nach der Beschichtung mit PolySia in Abbildung 5-17 d nicht mehr zu sehen. Diese Abnahme des in

REM-Aufnahmen zu erkennen den Films entspricht den Ergebnissen der Infrarotspektren, die eine Abnahme der Intensität der PLL-Banden nach der Beschichtung mit PolySia zeigen. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass es im zweiten Schritt der Beschichtung zu einem partiellen Abspülen an überschüssigen PLL an der Faseroberfläche gekommen ist.

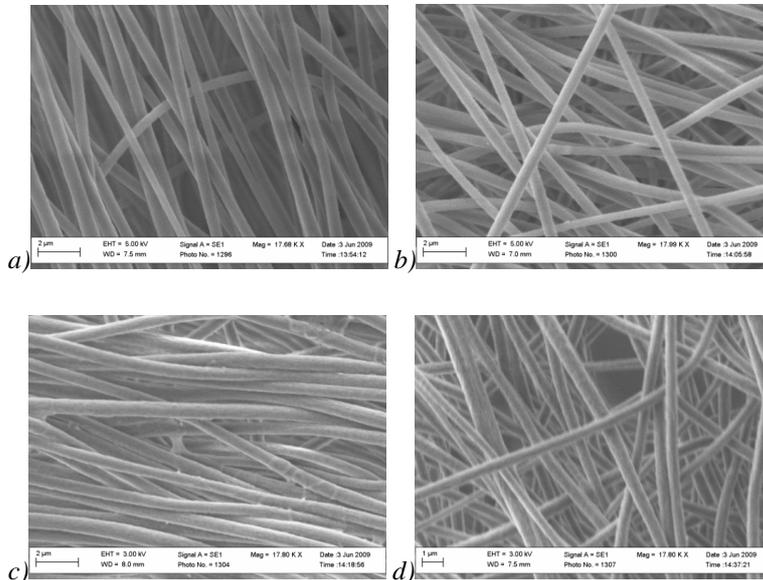


Abbildung 5-17 REM-Aufnahmen, der einzelnen Herstellungsschritte; a) PAN-Fasern, b) auf der Oberfläche funktionalisierte PAN-Fasern, c) PAN-Fasern mit PLL-Beschichtung, d) PAN-Fasern mit PSA-Beschichtung.

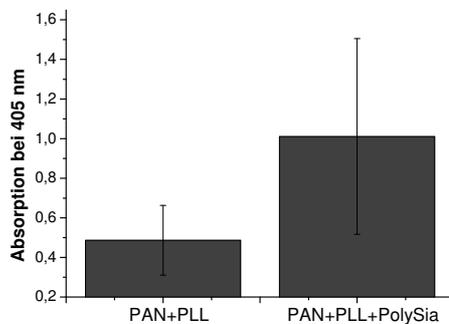


Abbildung 5-18 Antikörpertest (ABTS-Elisa) zum Nachweis von PolySia.

Um die PolySia eindeutig auf der Oberfläche der Fasern nachzuweisen, wurde ein Antikörpertest durchgeführt (ABTS-Elisa), durch den mit Hilfe einer Farbreaktion und anschließender Absorptionsmessung bei einer Wellenlänge von 405 nm PolySia detektiert werden kann. Die Ergebnisse des Antikörpertests in Abbildung 5-18 zeigen einen signifikanten Unterschied in der Absorption zwischen den ohne und den mit PolySia beschichteten Faserproben. Die Probe mit PolySia Beschichtung weist eine höhere Absorption auf, was ein Nachweis für PolySia auf der Faserprobe darstellt und damit für eine erfolgreiche Polyelektrolytbeschichtung spricht.

### 5.3.2 Polysialinsäure Beschichtung auf Chitosanfasern

Chitosan (1,4-glykosidisch verknüpfte 2-Amino-2-desoxy- $\beta$ -D-glukopyranose) ist ein bioabbaubares und biokompatibles Polysaccharid, welches die N-deacetylierte Form des Biopolymers Chitin darstellt. Durch seine adsorbierende, blutstillende und anti-mikrobielle Wirkung wird Chitosan in vielfältigen Bereichen wie z.B. in der Nahrungsmittel-, Textil- und Filterindustrie angewendet. Industriell werden Chitosanfasern über einen Nassspinnprozess hergestellt [110], durch den ein Faserdurchmesser von 50 bis 100  $\mu\text{m}$  erzielt wird [111]. Jedoch ist für die oben genannten Anwendungen eine hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und somit ein geringerer Faserdurchmesser von Vorteil, so dass schon früh Versuche unternommen wurden Chitosan mit dem Elektrosponningprozess zu verarbeiten [112], [49], [113], [50]. Da sich reines Chitosan nicht mittels Elektrosponning zu Fasern verspinnen lässt, fanden binäre Systeme aus Chitosan mit weiteren Polymeren oder Derivate von Chitosan wie z.B. Chitin zur Faserherstellung Verwendung.

In diesem Abschnitt wurde zur Herstellung von Fasern ein binäres System aus Chitosan und Polyethylenoxid (PEO) verwendet, welches in 90 %iger Essigsäure gelöst wurde. Ohne PEO konnten nur Tropfen mit kurzen Faserenden hergestellt werden, wie in Abbildung 5-19 a zu sehen ist. Durch die Zugabe an 20 Gew.-% PEO zu Chitosan wurde zum einen die Leitfähigkeit der Lösung reduziert und zum anderen die Viskoelastizität erhöht, so dass es möglich war, Fasern aus Chitosan herzustellen (siehe Kapitel 4.2.3).

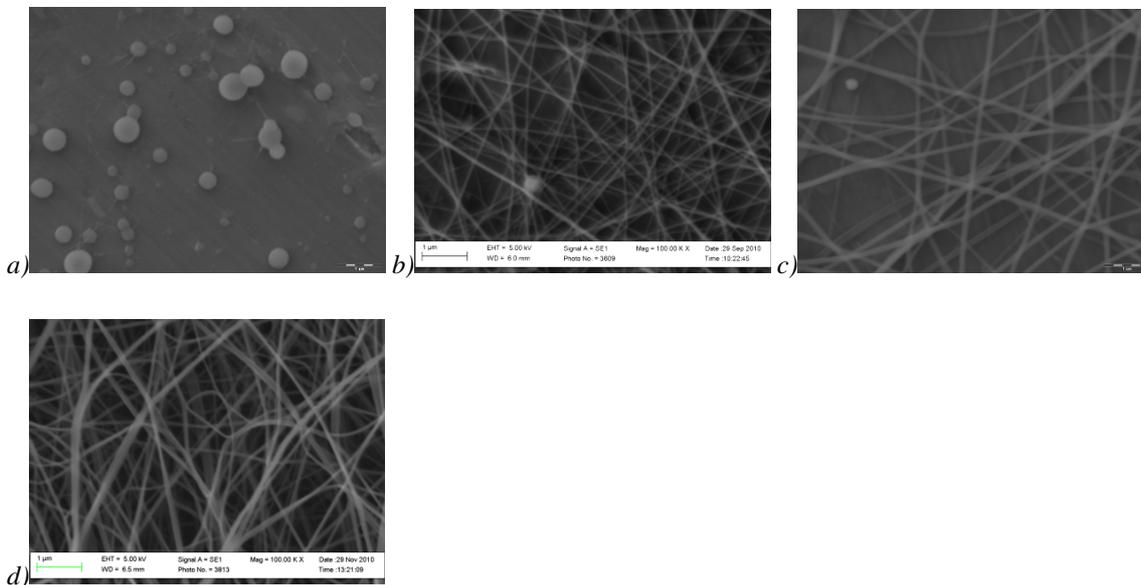


Abbildung 5-19 REM-Aufnahmen von Proben aus 90%iger Essigsäure mit a) 22 mg/mL Chitosan, b) 22 mg/mL Chitosan + 5 mg/mL PEO, c) 22 mg/mL Chitosan + 7 mg/mL PEO und d) mit 26 mg/mL Chitosan + 5 mg/mL PEO.

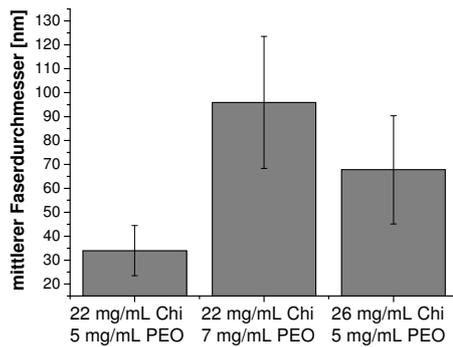


Abbildung 5-20 Mittlerer Faserdurchmesser in Abhängigkeit des Chitosan (Chi) und PEO-Gehalts.

Durch die Erhöhung des PEO-Gehaltes von 5 mg/mL auf 7 mg/mL konnte eine deutliche Erhöhung des mittleren Faserdurchmessers von 34 nm auf 96 nm erzielt werden. Ebenso wie durch die Erhöhung des PEO-Gehalts wird auch durch die Erhöhung des Chitosan-Gehaltes eine Zunahme des Faserdurchmessers auf 68 nm erreicht (Abbildung 5-20), was auf eine Zunahme der Viskosität der Lösung zurückgeführt werden kann.

Die hergestellten Chitosanfasern wurden anschließend in eine PolySia-Lösung mit 0,1 Gew.-% eingetaucht. Da Chitosan als Polykation in Lösungen unterhalb von einem pH Wert von 6 [114] vorliegt, bildet es mit dem Polyanion PolySia einen Kationen-Anionen-Komplex, so dass eine Schicht aus PolySia sich auf der Oberfläche der Fasern ablegte, wie in Kapitel 5.3.1 schon zuvor beschrieben wurde.

Durch die Behandlung mit wässriger PolySia-Lösung und anschließendem Waschen der Fasern mit Wasser quollen die Fasern und verkleben miteinander, so dass sich teilweise ein durchgehender Film bildete, wie anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 5-21 zu erkennen ist.

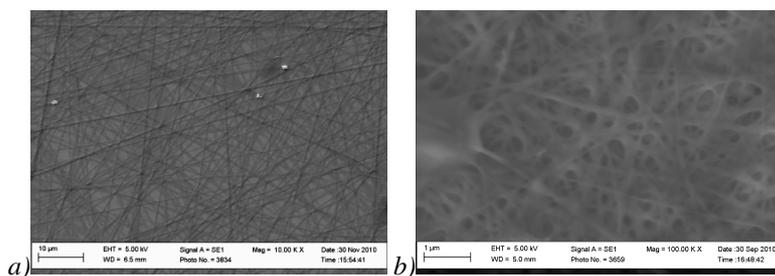


Abbildung 5-21 REM-Aufnahmen von a) mit Wasser gewaschenen Chitosanfasern und b) mit PolySia beschichteten Chitosanfasern.

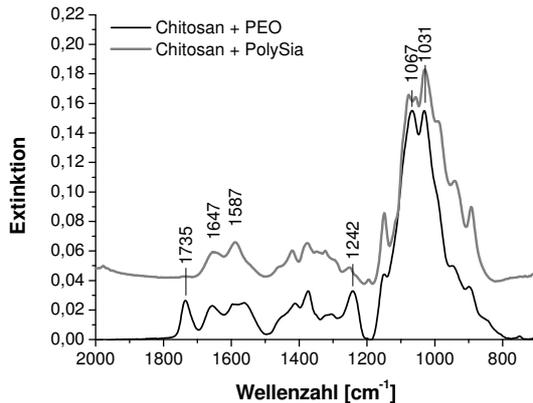


Abbildung 5-22 Infrarotspektrum von a) elektrogesponnen Chitosanfasern mit PEO und b) von Chitosanfasern nach der PolySia-Beschichtung.

Die Infrarotspektren der Fasern vor und nach der Behandlung mit PolySia-Lösung zeigen, dass in den unbehandelten Fasern Reste an Essigsäure ( $1735 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1242 \text{ cm}^{-1}$ ) und PEO ( $1031 \text{ cm}^{-1}$ ) vorhanden sind, die durch die Behandlung der Fasern mit Wasser herausgewaschen werden und es dadurch zum Quellen und Verkleben der Fasern kommt.

Mittels Infrarotspektroskopie konnte keine PolySia-Schicht auf den Chitosanfasern nachgewiesen werden, da die Bandenlage sehr ähnlich wie bei reinem Chitosan verläuft.

#### 5.4 Kohlenstofffasern aus elektrogesponnenen Polyacrylnitril

Für Kohlenstofffasern wird als Prekursor in der Industrie am häufigsten Polyacrylnitril (PAN) neben Cellulose und Pech eingesetzt, da eine hohe Ausbeute an Kohle (50-55%) mit PAN erreicht wird. Das Rückgrat von PAN besteht aus einer kontinuierlichen Kohlenstoffkette, an der die Nitrilgruppen ideal für intramolekulare Ringschlüsse ausgerichtet sind und als Vorläufer der Kohlenstoffstruktur für die endgültigen Kohlenstofffasern dienen [115].

In diesem Abschnitt wurden elektrogesponnene Fasern aus PAN zu Kohlenstofffasern verarbeitet, die im Vergleich zu industriell hergestellten Kohlenstofffasern einen deutlich geringeren Faserdurchmesser und dadurch für spätere Anwendungen in Verbundwerkstoffen eine höhere aktive Oberfläche zur Matrix besitzen. Die aus einer  $0,09 \text{ g/mL}$  konzentrierten DMF Lösung elektrogesponnenen PAN-Fasern wurden auf einer sich rotierenden Trommel mit einer Geschwindigkeit von  $10 \text{ m/s}$  aufgefangen. Anschließend wurden die PAN-Fasern unter Luft stufenweise auf  $280^\circ\text{C}$  aufgeheizt, um die Fasern für die anschließende Karbonisierung unter Stickstoff zu stabilisieren. Die verwendeten Temperaturprogramme für die Herstellung der Kohlenstofffasern sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die einzelnen Prozessschritte wurden mittels REM-Aufnahmen, EDX- und FT-IR-Messungen untersucht.

Tabelle 3 Temperaturprogramm zur Herstellung der Kohlenstofffasern

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Atmosphäre
60	80	Luft
60	140	
60	200	
60	280	
90	600/800/900/1000	N <sub>2</sub> (5.0)

In den REM-Aufnahmen (Abbildung 5-23) sind bei gleicher Probenpräparation und Messparametern deutliche Aufladungseffekte, bei den an der Luft bei 280°C oxidierten Fasern zu erkennen. Diese Aufladungseffekte können auf eine reduzierte Leitfähigkeit des oxidierten Materials zurückgeführt werden. Die karbonisierten Fasern hingegen zeigen diese Aufladungseffekte im REM nicht, jedoch weisen sie einen deutlich geringeren Faserdurchmesser als die elektrogesponnenen Fasern auf, wie in Abbildung 5-24 quantitativ dargestellt ist. Die elektrogesponnenen PAN-Fasern besitzen einen mittleren Faserdurchmesser von 500 nm, der sich während des Oxidationsprozesses nicht verändert. Erst durch die Karbonisierung unter Stickstoff kommt es zur Abnahme des Faserdurchmessers. Bei einer Karbonisierungstemperatur von 600°C weisen die Fasern noch einen mittleren Durchmesser von 450 nm auf, der jedoch bei Temperaturen von 800 - 1000°C bis auf 320 - 340 nm abnimmt.

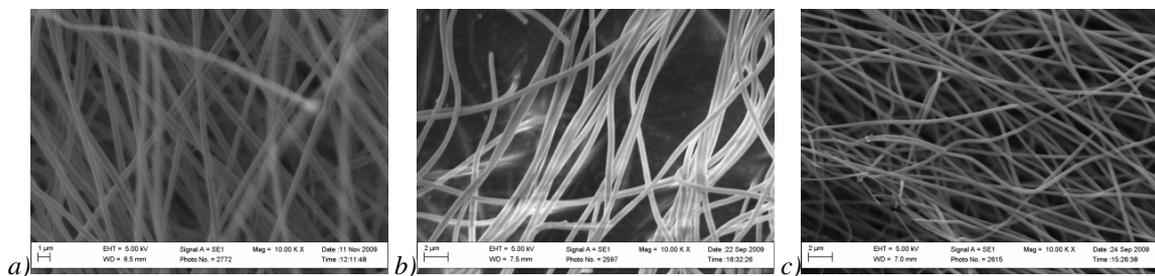


Abbildung 5-23 REM-Aufnahmen von a) PAN-Fasern, b) Fasern nach Oxidation bei 280°C, d) karbonisierte Fasern bei 1000°C.

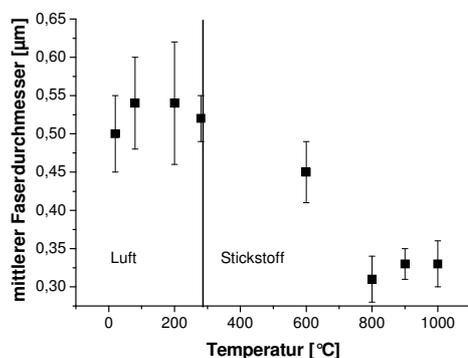


Abbildung 5-24 Mittlerer Faserdurchmesser bei verschiedenen Temperaturen des Herstellungsprozesses.

Der Gewichtsverlust von karbonisierten Faservliesen bei 1000°C betrug im Mittel  $54 \pm 5 \%$ . Diese Gewichtsveränderung während des Herstellungsprozesses wurde mittels thermogravimetrischen Messungen untersucht, indem eine Faserprobe bis 280°C unter Luft aufgeheizt und anschließend unter Stickstoff bis 800°C karbonisiert wurde. Dabei zeigt sich während der Oxidation des Fasermaterials zunächst eine Gewichtszunahme von 4 %, auf die ein Gewichtsverlust von 49 % bis 800°C in Abbildung 5-25 folgt. Beide Ergebnisse aus den thermogravimetrischen Messungen sowie aus Untersuchung während des Herstellungsprozesses stimmen gut mit Literaturwerten für industriell hergestellte Kohlenstofffasern bis 1350°C überein, die Gewichtsverluste von 50 bis 55 % aufweisen [115].

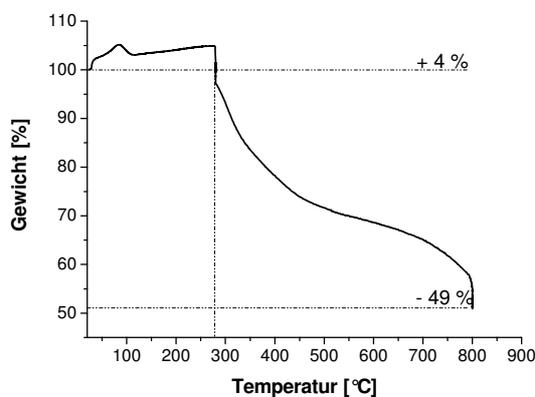


Abbildung 5-25 Thermogramm von PAN-Fasern, von 20 bis 280°C unter Luft (1°C/min) und von 280 °C bis 800°C unter N<sub>2</sub> (20°C/min, Isotherme bei 800°C für 90 min).

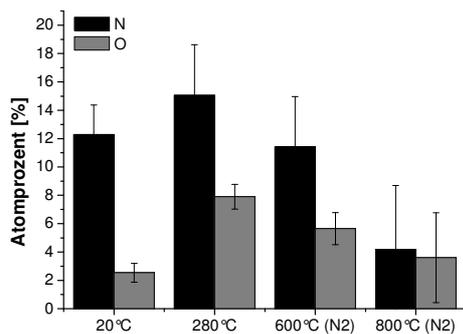


Abbildung 5-26 Stickstoff- und Sauerstoffgehalte in den Fasern aus unterschiedlichen Stufen des Herstellungsprozesses zu Kohlenstofffasern mittels EDX-Messungen.

Anhand von EDX-Messungen (Abbildung 5-26) wurde der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt der Fasern aus verschiedenen Prozessschritten ermittelt. Zuvor muss darauf hingewiesen werden, dass eine quantitative Aussage anhand der EDX-Messungen durch die raue Probenoberfläche der Faservliese nicht getroffen werden kann. Jedoch zeigen die Messungen,

dass bei 280°C der Sauerstoffgehalt in den Fasern ansteigt und bei der anschließenden Karbonisierung der oxidierten Fasern der Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff abnimmt.

Die Oxidation der PAN-Fasern wurde mit den Methoden DSC und FT-IR näher untersucht. Mit Hilfe der DSC wurden die elektrogewebenen Fasern mit unterschiedlichen Heizraten zwischen 20 – 400°C vermessen. Die Thermogramme weisen einen exothermen Peak zwischen 280 bis 330°C auf, dessen Maximum sich mit zunehmender Heizrate von 1 bis 10 °C/min zu höheren Temperaturen verschiebt. Dabei wurde für alle Heizraten eine mittlere Wärme von  $4600 \pm 160$  J/g detektiert (Abbildung 5-27).

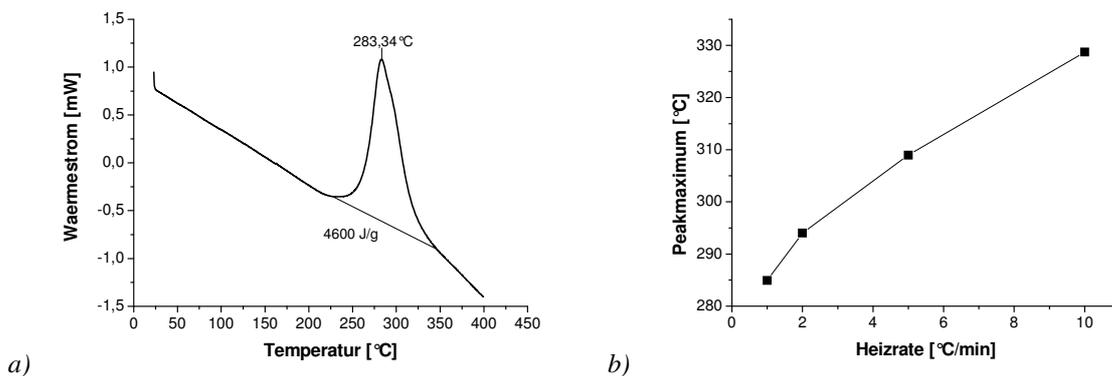


Abbildung 5-27 Ergebnisse der DSC-Messung von PAN-Fasern; a) Thermogramme von PAN-Fasern mit einer Heizrate von 1°C/min; b) Verschiebung des Maximums des exothermen Peaks mit steigender Heizrate.

Anhand von Infrarotspektren der einzelnen Oxidationsstufen wurde der Stabilisierungsprozess der PAN-Fasern genauer untersucht (Abbildung 5-28 a). In den Messungen zeigte sich keine Veränderung des PAN-Spektrums unterhalb von 200°C. Im Spektrum bei 200°C beginnt die Intensität der Nitril-Bande bei  $2242\text{ cm}^{-1}$  leicht abzunehmen und eine breite Bande bei  $1625\text{ cm}^{-1}$  tritt auf, deren Intensität mit steigender Temperatur wächst und sich zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Die Bande kann einem sekundären Amin-, Imin- oder einer Carbonyl-Funktion zugeordnet werden. Mit dem Anstieg der Temperatur zwischen 200°C bis 280°C nehmen neben der Nitril-Bande ebenfalls die Intensität der  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen bei  $2932\text{ cm}^{-1}$  und die  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung bei  $1455\text{ cm}^{-1}$  ab. Beide Banden sind im Spektrum der stabilisierten Fasern bei 280°C nicht mehr zu detektieren. Im Spektrum der Fasern bei 240°C sind intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund der Bande bei  $3735\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die jedoch im Spektrum der stabilisierten Fasern bei 280°C nicht mehr detektiert werden konnten. Jedoch weist die deutliche Verbreiterung der Banden im Bereich zwischen  $1260\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  sowie die breite Erhebung im Bereich oberhalb von  $3000\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum der stabilisierten Fasern bei 280°C auf Hydroxid Gruppen hin. Zugleich ist eine deutliche Bande bei  $805\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die CH-Schwingungen ungesättigter Verbindungen zuzuordnen ist. Aus den IR Ergebnissen lässt sich eine mögliche Struktur des stabilisierten PAN herleiten (Abbildung 5-28 b), die mit Ergebnissen aus der

Literatur übereinstimmt [116]. In der Strukturformel ist ein teilweiser intramolekularer Ringschluss der Nitrilfunktionen zu zyklischen Iminen zu erkennen, der sich durch Abspaltung von weiteren Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen, wie z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCN}$ , während der Karbonisierung unter Stickstoff weiter fortsetzen kann.

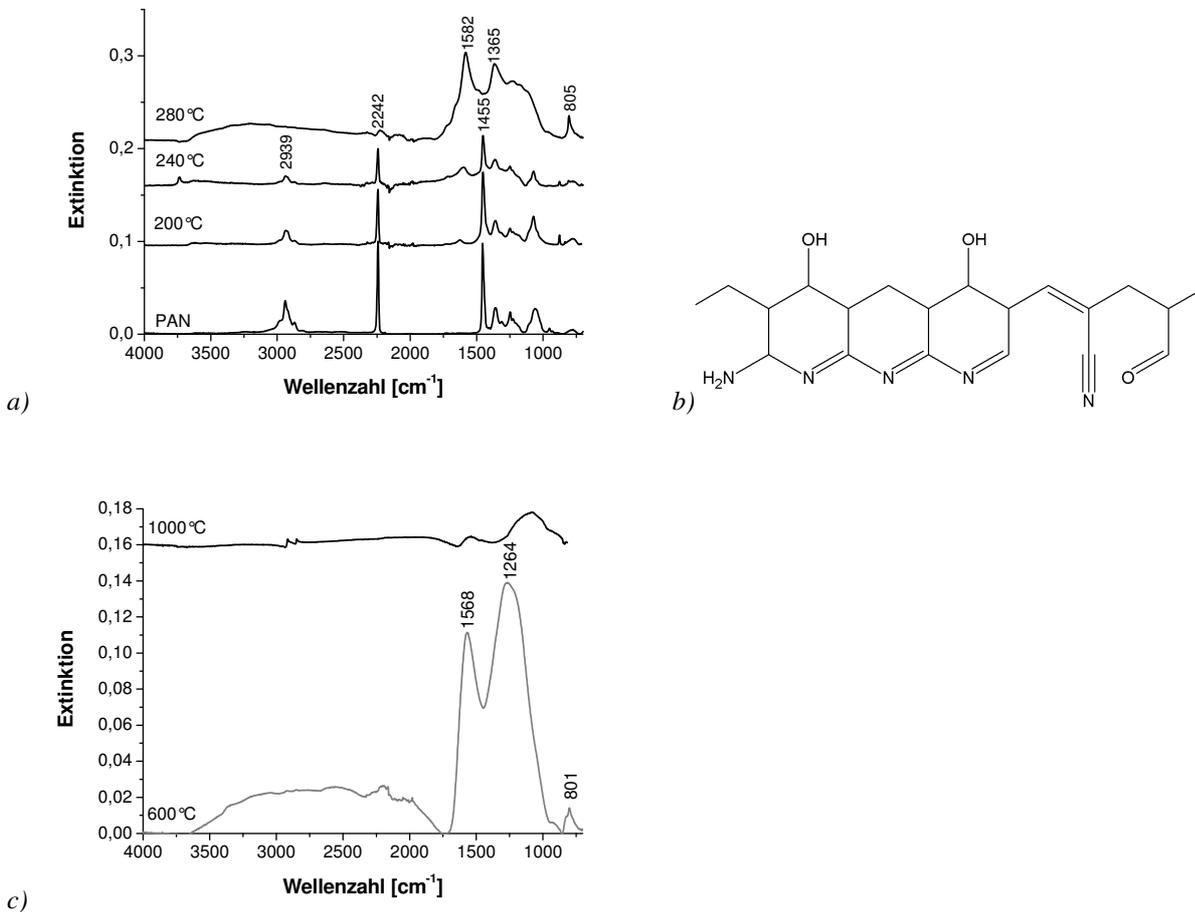


Abbildung 5-28 Infrarotspektren (ATR Diamant) a) von elektrogenesponnenen PAN-Fasern und oxidierten Fasern bei 200°C, 240°C und 280°C an der Luft und b) eine aus den Infrarotspektren hergeleitete Strukturformel für die oxidierten Fasern bei 280°C sowie c) Infrarotspektren von Kohlenstofffasern bei 600°C und 1000°C.

Nach der Karbonisierung bei 600°C sind in dem Infrarotspektrum der Kohlenstofffasern (Abbildung 5-28 c) drei Banden bei  $1568\text{ cm}^{-1}$ ,  $1264\text{ cm}^{-1}$  und  $801\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die im Spektrum der Kohlenstofffasern bei 1000°C nicht mehr nachzuweisen sind. Die Bande bei  $1568\text{ cm}^{-1}$  kann konjugierten zyklischen Iminen oder Carbonyl-Verbindungen zugeordnet werden. Die Bande bei  $801\text{ cm}^{-1}$  weist auf ungesättigte CH-Schwingungen hin. Diese Ergebnisse stimmen mit den vorangegangenen EDX-Ergebnissen in Abbildung 5-26 gut überein und zeigen, dass erst eine vollständige Abspaltung von Stickstoff- und Sauerstofffunktionen oberhalb von 600°C erfolgt.

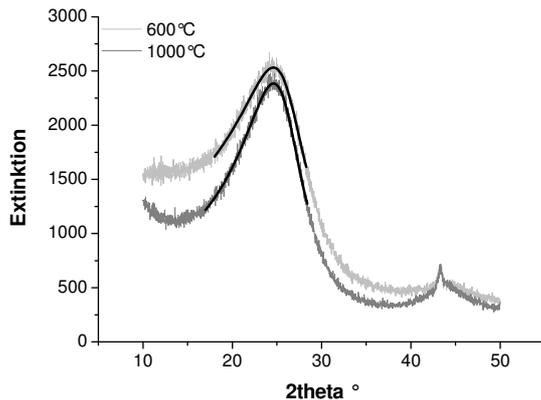


Abbildung 5-29 Pulverdiffraktogramm von Kohlefaserproben bei 600°C und 1000°C.

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Festigkeit und die Leitfähigkeit der Kohlenstofffasern ist der Gehalt und die Ausrichtung der gebildeten Graphitschichten entlang der Faser. Um eine Aussage zu treffen, ob in den hergestellten Kohlenstofffasern sich Graphitstrukturen ausgebildet haben, wurden XRD-Messungen in Theta-Theta-Geometrie durchgeführt. In Abbildung 5-29 sind die Ergebnisse von zwei Kohlenstofffaserproben, die zum einen bei 600°C und zum anderen bei 1000°C karbonisiert wurden. Beide besitzen ein breites Signal zwischen 20-30° mit einem Maximum bei  $2\theta$  von 24,5°, was einem Schichtabstand von 3,6 Å entspricht. Der Schichtabstand von reinem Graphit beträgt im Vergleich 3,35 Å [117]. Des Weiteren ist das Signal der Kohlenstofffasern bei 1000°C im Vergleich zur Probe bei 600°C schmaler, was für eine bessere Ausrichtung der Graphitschichten durch die höhere Karbonisierungstemperatur spricht.

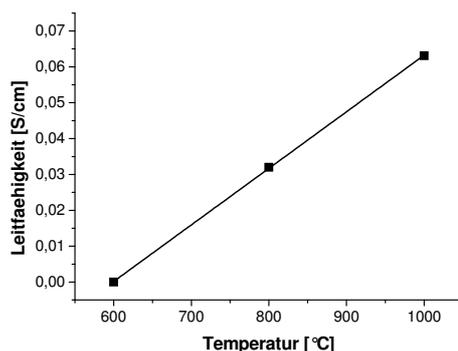


Abbildung 5-30 Leitfähigkeit bei 0,1 Hz der Kohlenstofffasern in Abhängigkeit der Karbonisierungstemperatur.

Die Ausbildung der Graphitschichten mit steigender Karbonisierungstemperatur kann ebenfalls anhand von Leitfähigkeitswerten für die Kohlenstofffasern nachvollzogen werden (Abbildung 5-30), die einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm auf  $6 \cdot 10^{-2}$  S/cm zwischen 600°C bis 1000°C aufweisen, so dass die Kohlenstofffasern, die bei 1000°C hergestellt wurden, gute elektrische Leiter sind.

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch die Variation der Verfahrensparameter, das Verspinnen von Nanopartikel in Lösung oder die anschließende Modifizierung der Fasern eine Vielfalt an verschiedenen Fasermaterialien ermöglicht werden konnte, um diese für neue Anwendungsgebiete in der Medizintechnik und in Verbundwerkstoffen zu nutzen.

Durch die Variation der Verfahrensparameter wurden anstatt eines kontinuierlichen Filaments kurze Faserfragmente während des Elektrosponningprozesses erzielt, deren Entstehung auf den in Kapitel 3 erarbeiteten Grundlagen erklärt werden konnte.

Des Weiteren wurde der Einfluss von funktionalisierten und unfunktionalisierten Nanopartikeln auf die Fasermorphologie beschrieben. Durch die Funktionalisierung der Partikel konnte eine verbesserte Dispersion entlang der Fasern und dadurch geringere Faserdurchmesserverteilung erreicht werden. Durch Magnetit-Partikel entlang der Fasern konnten magnetische Eigenschaften in Fasern aus PMMA eingebracht werden.

Die Polyelektrolytbeschichtung von elektrosponnenen Fasern durch das bioaktive Polysaccharid, Polysialinsäure, wurde anhand von zwei Fasersystemen aus den Polymeren, PAN und Chitosan, demonstriert, so dass auf Basis der dekorierten Fasern Gerüstwerkstoffe für die Regeneration des peripheren Nervensystems hergestellt werden können.

Durch die Karbonisierung von elektrosponnenen PAN-Fasern wurden Kohlenstofffasern erzeugt, die im Vergleich zu konventionellen Kohlenstofffasern einen um eine Größenordnung geringeren Faserdurchmesser besitzen und damit interessante Anwendungen im Bereich der Faserverbundwerkstoffe als temperaturstabile und leitfähige Füllstoffe ermöglichen.

## 6 Anwendungen der Fasermaterialien

In diesem Kapitel werden Anwendungen von untersuchten Fasern im Bereich der Kautschuk-Faser-Verbundwerkstoffe und der Gerüstwerkstoffe für die periphere Nervenregeneration beschrieben.

### 6.1 Kautschuk-Faser-Verbundwerkstoffe

Verbundwerkstoffe (Komposite) sind definiert als Kombination von mindestens zwei mechanisch trennbaren Phasen, deren Anordnung zueinander sich während der Herstellung kontrollieren lässt. Hierbei wird angestrebt, dass der Verbundwerkstoff verbesserte Eigenschaften gegenüber den Ausgangsmaterialien aufweist. Durch die unterschiedliche Einlagerung der Komponenten in eine Matrix wird zwischen Teilchen-, Faser- und Schichtverbundwerkstoffen unterschieden [5].

Der heterogene Aufbau der Verbundwerkstoffe bringt eine starke Anisotropie der mechanischen Eigenschaften mit sich, die bei vielen Anwendungen gewünscht ist, so dass die Verbundwerkstoffe in der Belastungsrichtung, in der die größten Kräfte auf ein Bauteil wirken, die höchste Festigkeit und Steifigkeit aufweisen [118].

In elastomeren Bauteilen werden Fasern als verstärkendes Gewebe wie z.B. in Reifen, Riemen und Schläuchen [5] sowie Kurzfasern als Füllstoff [119, 120, 121] eingesetzt. Für die Herstellung von Verbundmaterialien mit kurzen Faserfragmenten ist eine gute Dispersion Voraussetzung für eine Verstärkung des Materials, da bei optimaler Verteilung der Fasern die maximal zu erzielende Grenzfläche zwischen Faser und Matrix und damit der größtmögliche mechanische Effekt im Material erzielt wird. Durch das Einbringen von elektrogenesponnenen Fasern in den Kautschuk kann die aktive Grenzfläche zwischen Faser und Matrix durch den geringeren Faserdurchmesser bis zu zwei Größenordnungen erhöht und dadurch höhere mechanische Effekte im Material erzielt werden, die die Einsparung von Fasermaterial in elastomeren Bauteilen zukünftig ermöglichen könnten.

Die Einarbeitung von elektrogenesponnenen Fasern in den Kautschuk wurde in dieser Arbeit anhand von drei Verfahren untersucht. Die Fasern wurden zum einen mit Latex gemischt, koaguliert und anschließend das Vernetzungssystem auf der Walze eingearbeitet. Zum anderen wurde ein Kautschukbatch mit Vulkanisationssystem im Innenmischer vorbereitet und anschließend die Fasern auf der Walze eingemischt. In beiden Einarbeitungsmethoden wurde darauf geachtet, dass die Kautschukmischung auf der Walze nur in einer Richtung im Walzenspalt geschert wurde, um eine Orientierung der Fasern in dem Fell zu erzielen. Weiterhin wurden gerichtete sowie nicht gerichtete Faservliese zwischen zwei Kautschukschichten eingebettet, so dass eine Sandwichstruktur entstand. Alle drei Herstellungsmethoden werden ausführlich in Kapitel 8.4 beschrieben.

Für die Untersuchungen fanden elektrogesponnene Fasern aus PS und PAN Verwendung, die in den jeweilig Kautschuk, SBR und NBR, eingearbeitet wurden. Die hergestellten Kohlenstofffasern als thermisch stabiler Füllstoff (Kapitel 5.4) wurden weiterhin in SBR eingearbeitet und mit Carbon Nanotubes (CNT) und Ruß (N330) verglichen. Für die Sandwichmaterialien wurden ein gerichtetes und ein nicht gerichtetes PAN-Vlies sowie eine oxidiertes Vlies zwischen zwei NBR-Schichten eingebettet.

Die mechanischen Eigenschaften der durch diese Einarbeitungsmethoden hergestellten Verbundwerkstoffe wurden abhängig von der Faserorientierung anhand von Zugversuchen untersucht. In dem folgenden Abschnitt werden die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Verbundwerkstoffe beschrieben und miteinander verglichen.

### **6.1.1 Verbundwerkstoffe aus elektrogesponnenen Fasern in Latex**

Die aus Latex hergestellten Verbundwerkstoffe weisen in den mechanischen Eigenschaften schon mit einem geringen Fasergehalt von 1 phr hohe Verstärkungseffekte auf (Abbildung 6-1 a). Ebenfalls ist eine Anisotropie des Verbundwerkstoffs abhängig von der Walzrichtung des Fells und damit von der Faserorientierung zu erkennen, da die Proben höhere Festigkeiten längs (II) als quer (-I) zur Faserorientierung aufweisen. Der relative Spannungsunterschied zwischen den zwei Richtungen, quer -I und längs II der Faserorientierung ist für drei Dehnungen in Abbildung 6-1 b aufgetragen. Aus dem Diagramm wird deutlich, dass der relative Spannungsunterschied mit steigender Dehnung für alle Proben zunimmt. Dabei zeigt die Probe mit 1 phr PS den höchsten relativen Spannungsunterschied, was auf eine bessere Faserorientierung als bei der Probe mit 2,3 phr PS schließen lässt. Jedoch wird auch ohne Fasern in der Referenz ein richtungsabhängiger Spannungsverlauf beobachtet, der aufgrund der Ausrichtung an Polymerketten im Material während der Scherung im Walzenspalt und durch Fließeffekte in der Vulkanisationsform zustande kommen kann.

Die Anisotropie des Materials wird auch anhand des Young-Moduls deutlich, der ein Maß für die Steifigkeit des Werkstoffs bei geringen Dehnungen ( $< 5\%$ ) ist (Abbildung 6-1 c). Die Steifigkeit nimmt deutlich mit 1 phr und 2,3 phr PS gegenüber der Referenz ohne Fasern zu, jedoch zeigt sich nur eine leichte Erhöhung des Young-Moduls von der Probe mit 1 phr zu 2,3 phr PS. Mit beiden Proben ist eine Anisotropie in der Steifigkeit des Materials sowie in der Festigkeit zu beobachten.

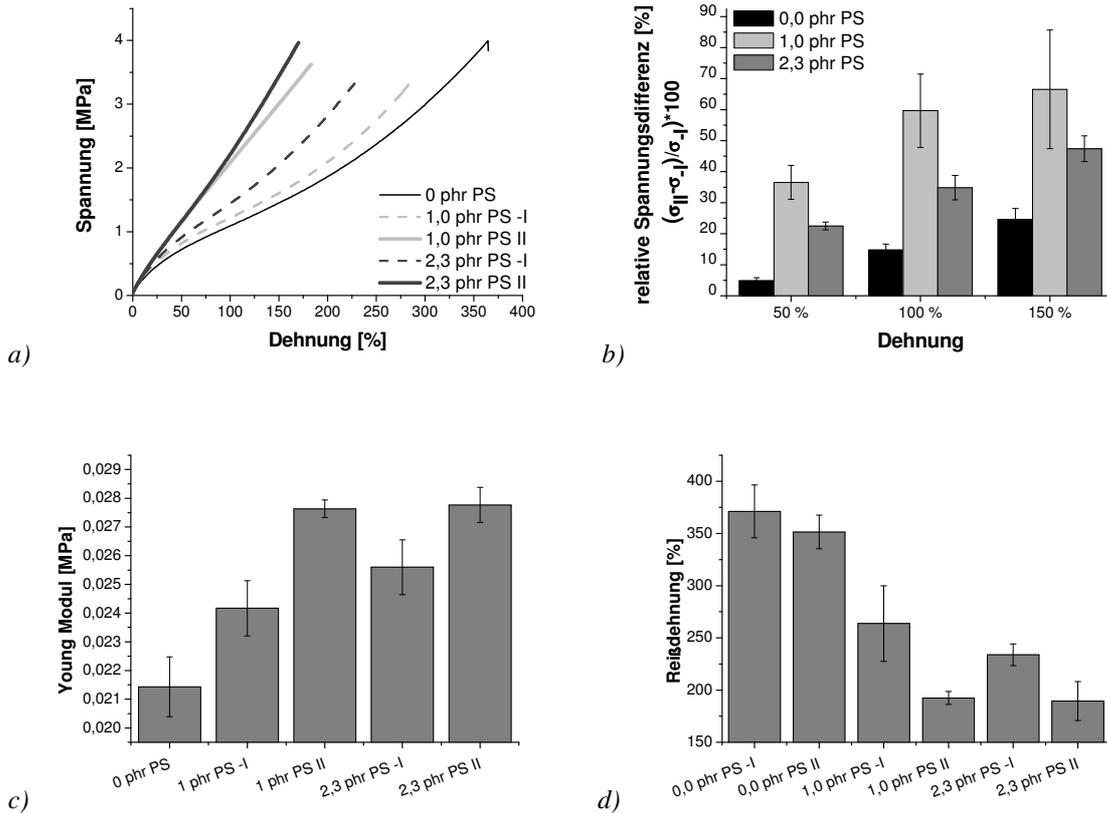


Abbildung 6-1 Zugversuche von SBR-PS-Verbundwerkstoffen mit unterschiedlichem Fasergehalt; a) Zugdehnungskurven parallel II und quer -I zur Faserausrichtung, b) der richtungsabhängige Young-Modul der Verbundwerkstoffe, c) der relative Spannungsunterschied zwischen den beiden Richtungen (II, -I) und d) die Reißdehnung bei einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min.

Einhergehend mit der höheren Steifigkeit der Faserverbundwerkstoffe nimmt mit zunehmendem Fasergehalt die Reißdehnung ab (Abbildung 6-1 d), die ebenfalls abhängig von der Faserorientierung ist. In Faserrichtung weisen die Verbundwerkstoffe eine deutlich geringe Reißdehnung als quer zur Faserorientierung auf.

Als weiterer Verbundwerkstoff aus Latex wurden PAN-Fasern in Nitrilbutadienkautschuk (NBR) untersucht. Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen PS-Fasern mit einem mittleren Faserdurchmesser von 1  $\mu\text{m}$  weisen die PAN-Fasern einen Durchmesser von 500 nm auf und besitzen dadurch ein höheres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis. Der Verbundwerkstoff mit 1 phr PAN-Fasern zeigt im Vergleich zur Referenz ohne Fasern und der mit 0,5 phr PAN-Fasern gefüllten Probe eine höhere Steifigkeit. Zugleich nimmt die Reißdehnung und die Reißfestigkeit des Materials mit höherem Fasergehalt wie in vorangegangenen Untersuchungen ab (Abbildung 6-2).

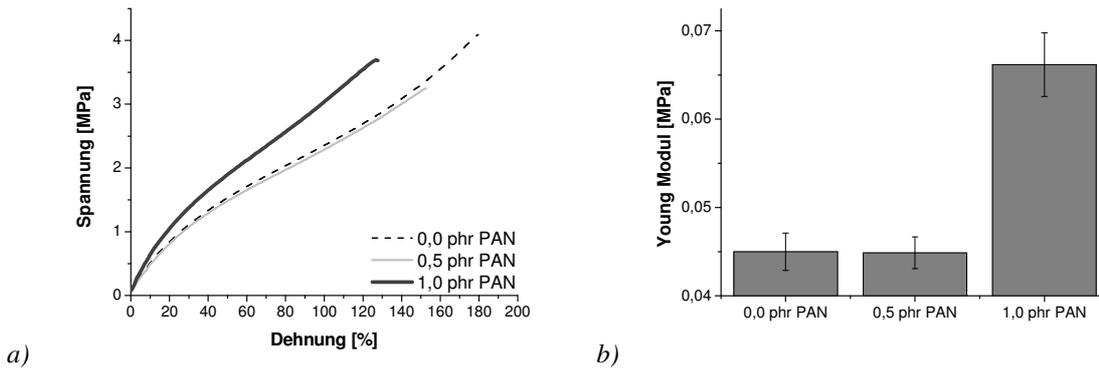


Abbildung 6-2 Zugversuch von NBR-PAN Verbundwerkstoffen; a) Zugdehnungskurve längs II zur Faserorientierung und b) Young-Modul.

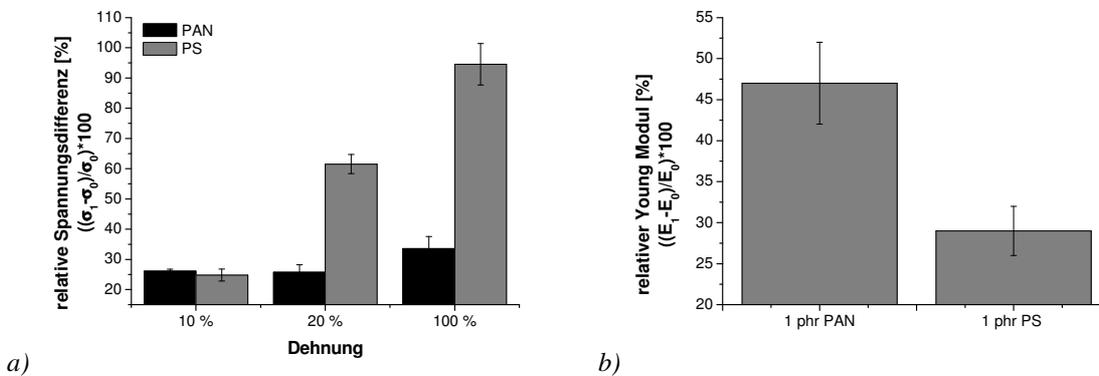


Abbildung 6-3 Vergleich der a) Spannungs- und b) Young-Modul-Erhöhung relativ zum Referenzmaterial ohne Fasern zwischen den Verbundwerkstoffen mit 1 phr PAN ( $\Phi = 0,008$ ) in NBR und mit 1 phr PS ( $\Phi = 0,01$ ) in SBR.

Im Vergleich der beiden Verbundwerkstoffe mit PS und PAN erreicht der PAN gefüllte Verbundwerkstoff trotz des leicht geringeren Volumenanteils von 0,008 der PAN Fasern zu 0,01 der PS Fasern eine stärkere relative Erhöhung des Young Moduls. Jedoch weist der PS-SBR-Verbundwerkstoff bei Dehnung  $> 10\%$  einen höhere Spannungsdifferenz zur ungefüllten Referenz als der PAN-NBR-Verbundwerkstoff auf.

### 6.1.2 Verbundwerkstoffe aus elektrogesponnenen Fasern in Kautschuk

Um den Herstellungsprozess zu vereinfachen, wurden die gesponnenen Faservliese direkt auf der Walze in einen im Innenmischer vorpräparierten Kautschukbatch eingearbeitet. Die über diese Methode hergestellten Verbundwerkstoffe zeigten eine sehr gute Verteilung der Fasern im Werkstoff, wie anhand von AFM-Aufnahmen zu sehen ist (Abbildung 6-4 a). Neben den Schmittriefen von der Probenpräparation sind in der Aufnahme dunkle Punkte zu erkennen, die PS-Fasern zugeordnet werden können, da anhand von punktuellen Kraftabstandskurven

entlang der Probenoberfläche eine Aussage über die Härteverteilung des Materials gemacht werden kann. Im Gegensatz zu den Fasern weist die SBR-Matrix ein Hystereseverhalten in den Kraftabstandskurven auf. Die PS-Fasern besitzen hingegen eine größere Härte, so dass die Sensorspitze des AFMs nicht in die Oberfläche des Verbundwerkstoffs eindringen kann (Abbildung 6-4 b).

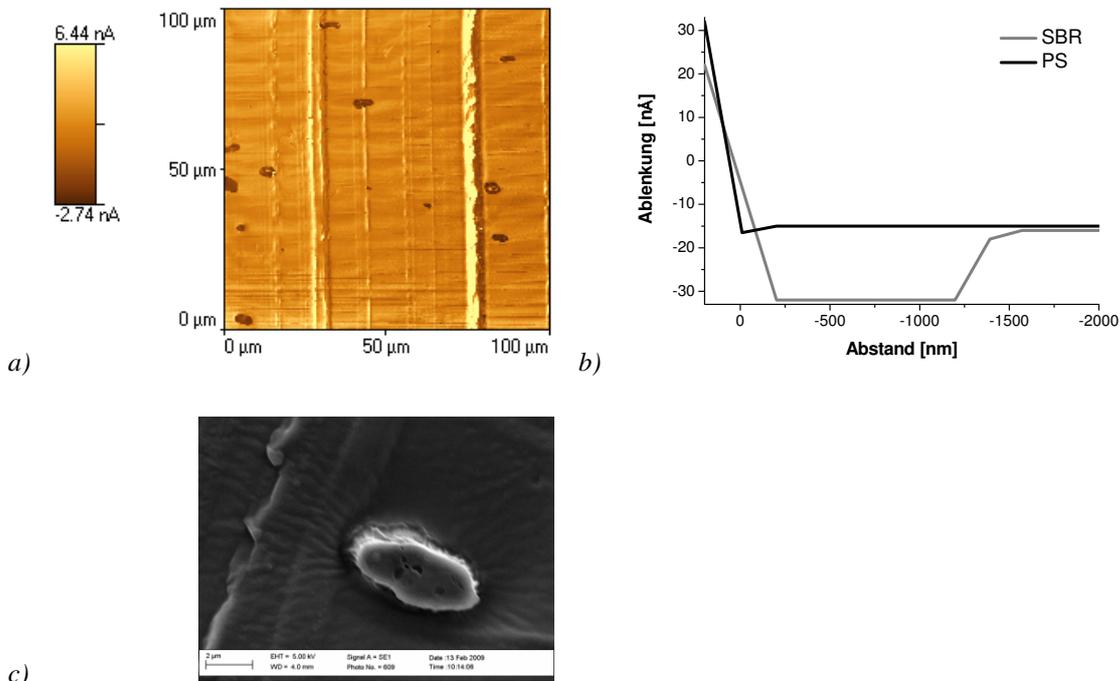


Abbildung 6-4 REM- und AFM-Aufnahmen von SBR-PS Verbundwerkstoffen; a) REM-Aufnahme Übersicht, b) Aufnahme einer einzelnen Faser, c) AFM-Aufnahme im Tapping Mode von derselben Stelle wie in a, d) Kraft-Abstand Kurven von der Matrix und den PS-Fasern.

In der REM Aufnahme in Abbildung 6-4 c ist anhand einzelner Fasern eine Anhaftung der SBR-Matrix an die PS-Fasern zu erkennen, da die Fasern von der Matrix vollständig umschlossen werden, so dass von einer Grenzfläche zwischen Kautschuk und Fasern ausgegangen werden kann. Die Form der Fasern ist nach der Vulkanisation des Faserverbundwerkstoffs oval, wie in der REM- sowie in der AFM-Aufnahme zusehen ist. Da die Fasern sich während der Vulkanisation oberhalb des Glaspunktes  $t_g$  verformen.

Das Zugdehnungsverhalten der untersuchten PS-SBR-Verbundwerkstoffe weist ebenfalls wie die über Latex hergestellten Werkstoffe eine Zunahme der Steifigkeit mit zunehmendem Fasergehalt auf. Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Verbundwerkstoffen bleibt mit steigendem Fasergehalt die Reißdehnung hingegen konstant und die Reißfestigkeit nimmt zu (Abbildung 6-5).

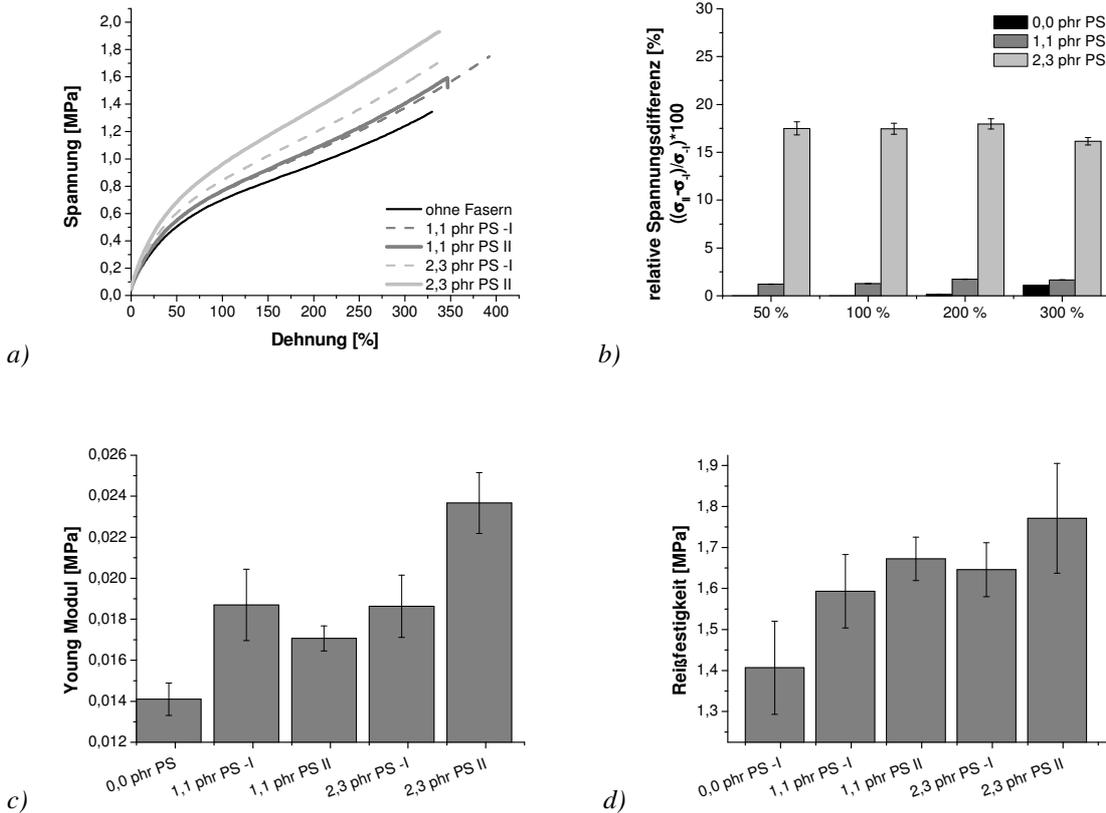


Abbildung 6-5 Zugversuche von SBR-PS-Verbundwerkstoffen mit unterschiedlichem Fasergehalt a) Zugdehnungskurven längs II und quer -I zur Faserausrichtung, b) relative Spannungsunterschiede  $((\sigma_{II}-\sigma_{I})/\sigma_{I}) \cdot 100$ , c) der Young-Modul und d) die Reißfestigkeit.

Vergleicht man die relativen Spannungsunterschiede aus Abbildung 6-5 b mit denen aus Abbildung 6-1 c, ist die Anisotropie des auf der Walze hergestellten Materials deutlich schwächer ausgeprägt als in den vorangegangenen Untersuchungen mit SBR-PS-Verbundwerkstoffen aus Latex. Dieser Unterschied zwischen den beiden Proben ist auf eine schlechtere Ausrichtung der Fasern im Material zurückzuführen.

### 6.1.3 Verbundwerkstoffe aus Styrolbutadienkautschuk und Kohlenstofffasern

Die hergestellten Kohlenstofffasern aus elektrogenesponnenem PAN (Kapitel 5.4) wurden als verstärkender Füllstoff auf der Walze in einen SBR-Batch mit Vulkanisationssystem wie im vorangegangenen Kapitel 6.1.2 eingearbeitet. Dabei wurde in einer Vorzugsrichtung die Mischung gewalzt, um eine Faserorientierung im Verbundwerkstoff zu erzielen. Als Vergleichsproben dienten eine mit Carbon Nanotubes (CNT) und eine mit Ruß (N330) gefüllte Probe.

In den REM-Aufnahmen der Schnittoberflächen längs II und quer -I zur Walzrichtung zeigt sich in Abbildung 6-6 die unterschiedliche Güte der Verteilung der Kohlenstofffasern im

Vergleich zu den CNT. Die Kohlenstofffasern, die als helle Punkte in der Kautschukmatrix zu erkennen sind, liegen besser verteilt als die CNT in der SBR-Matrix vor.

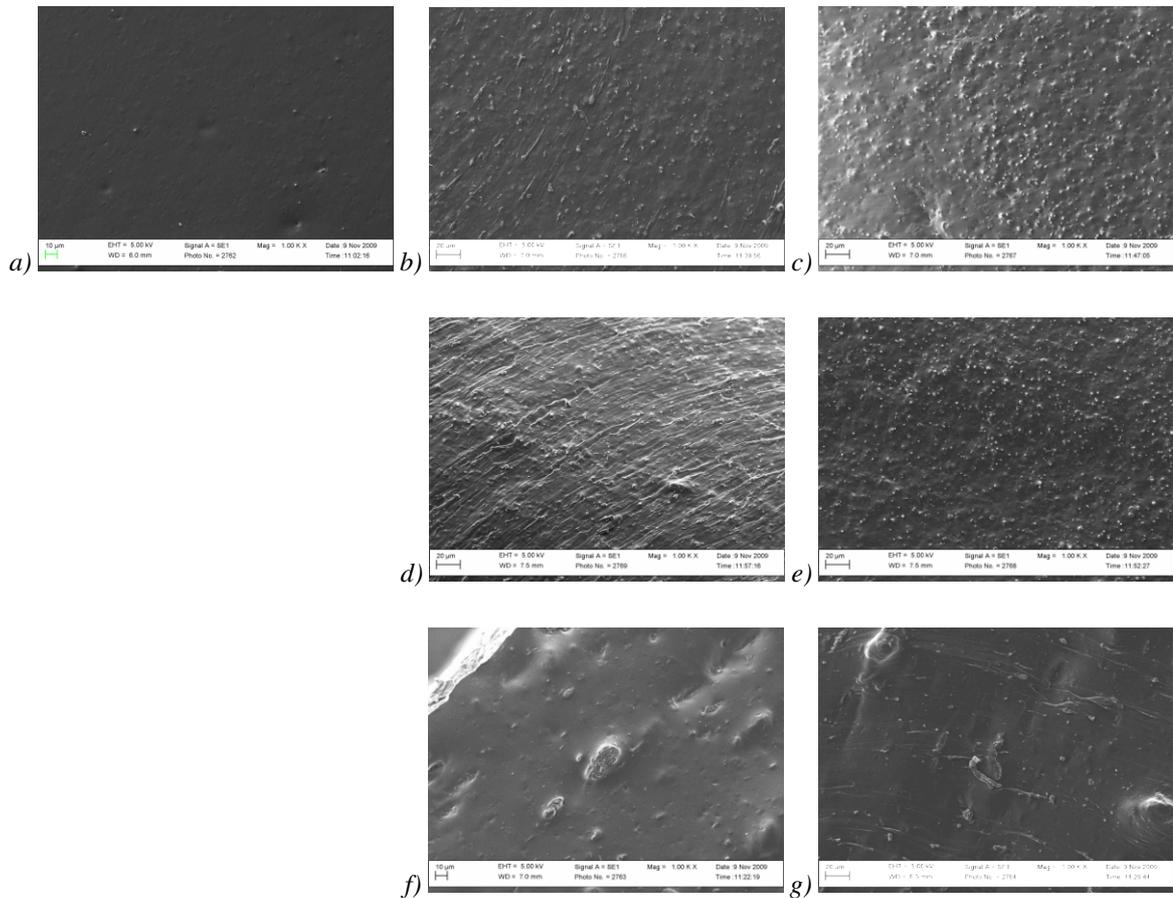


Abbildung 6-6 REM-Aufnahmen der Glanzschnitte von Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffen im Vergleich mit CNT: a) ungefüllter SBR, b) 1phr KF II, c) 1phr KF -I, d) 2 phr KF II, e) 2 phr KF -I, f) 2 phr CNT II, g) 2 phr CNT -I.

Obwohl die CNT, anders als bei den Kohlenstofffasern, schon im Innenmischer mit dem SBR und dem Vulkanisationssystem gemischt und anschließend auf der Walze in der gleichen Zeitspanne wie die Kohlenstofffasern noch einmal eingearbeitet wurden, sind in den Bildern der SBR-CNT-Probe Agglomerate von CNT mit Durchmessern von 10 bis 20  $\mu\text{m}$  zu erkennen (Abbildung 6-6 f, g). Diese schlechtere Verteilung der CNT ist auf deren Verperlung nach dem Herstellungsprozess zurückzuführen, durch die die CNT eine höhere Schüttdichte erreichen und dadurch leichter verarbeitet werden können. Jedoch muss diese Verperlung erst im Mischprozess aufgebrochen werden, um die CNT im Material zu dispergieren. Dadurch wird eine bessere Dispersion der unbehandelten Kohlenstofffasern in der Kautschukmatrix im Vergleich zu den CNT nach einer kürzeren Mischzeit erreicht.

Im Vergleich der Schnittoberfläche längs II (Abbildung 6-6 b, d) und quer -I (Abbildung 6-6 c, e) zur Walzrichtung, ist eine Ausrichtung der Kohlenstofffasern zu erkennen. Längs zur

Walzrichtung zeigt sich eine gestreifte Oberflächenstruktur und quer zur Walzrichtung eine gepunktete Struktur, die abgeschnittene Kohlenstofffaserenden darstellen.

Durch die Einarbeitung auf der Walze werden die Kohlenstofffasern in kurze Faserfragmente zerbrochen. Zur Untersuchung der Längenverteilung der Fragmente wurde eine unvulkanisierte SBR Mischung in Dichlormethan gelöst und die Lösung auf einen Objektträger gegeben. Das Lösungsmittel ließ man in einem Trockenschrank verdampfen, so dass ein dünner Polymerfilm auf dem Objektträger zurückblieb, der mit Hilfe eines Durchlichtmikroskops untersucht wurde (Abbildung 6-7). Die mittlere Länge der Faserfragmente betrug  $7,2 \mu\text{m}$ , die bei einem Faserdurchmesser von  $300 \text{ nm}$  einem Aspektverhältnis (Länge zu Breite) von 24 entspricht.

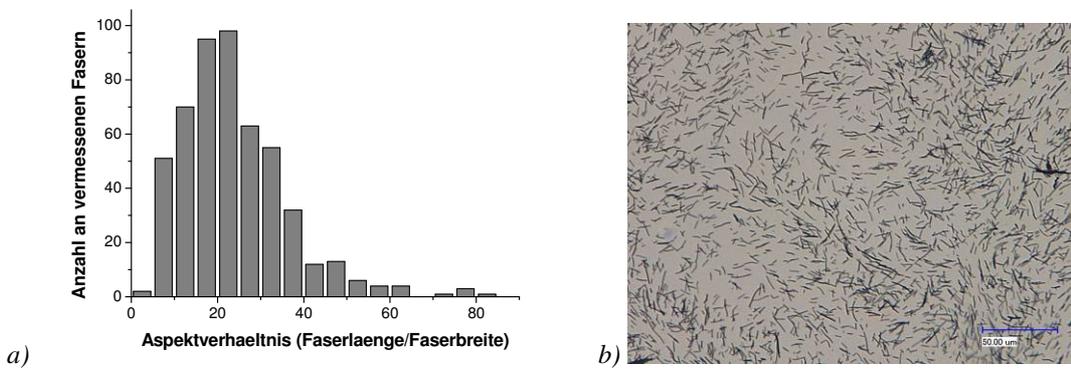


Abbildung 6-7 Kohlenstofffasern nach Einarbeitung auf der Walze in SBR, a) aus Mikroskopaufnahmen gemessene Aspektverhältnis der zerbrochenen Kohlenstofffasern, b) Mikroskopaufnahme eines SBR Films mit zerbrochenen Kohlenstofffasern.

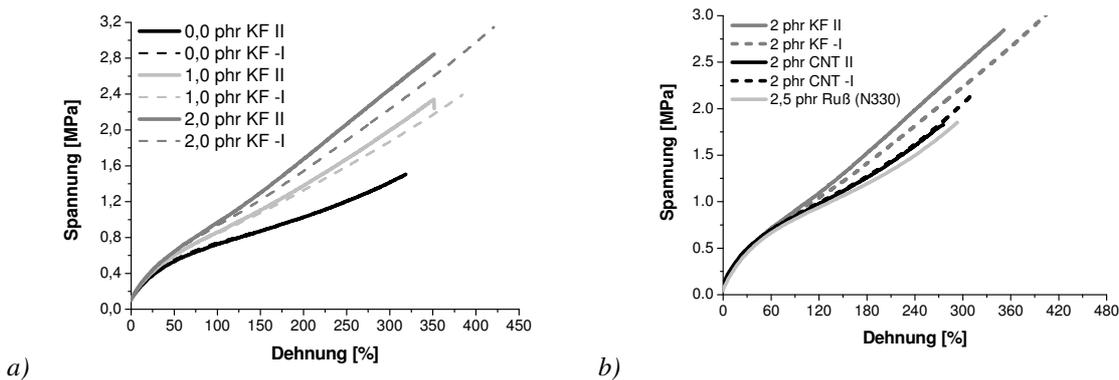


Abbildung 6-8 Zug-Dehnungskurven in Walzrichtung (II) und quer zur Walzrichtung (-I) von SBR -Mischung mit Kohlenstofffasern (KF), Carbon Nanotubes (CNT) und Ruß (N330) als Referenz.

Die Zugversuche an Kohlenstofffasern-, CNT- und Ruß-gefüllten Materialien zeigen, dass bei einem Gehalt von 1 phr Kohlenstofffasern schon ein deutlicher Verstärkungseffekt zu erkennen ist, der im gleichen Größenordnungsbereich wie die Probe mit 2 phr CNT und mit 2,5 phr Ruß (N330) liegt (Abbildung 6-8 b).

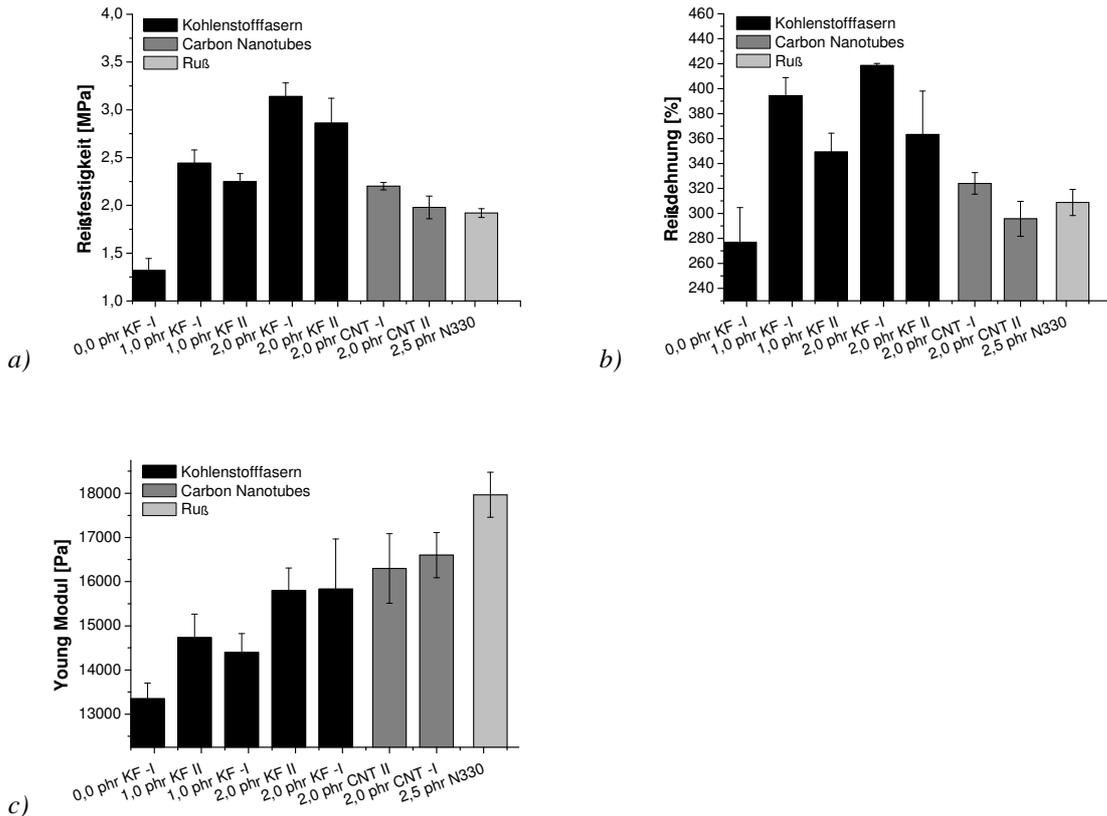


Abbildung 6-9 Aus den Zugversuchen berechnete, mittlere a) richtungsabhängige Reißfestigkeit, b) richtungsabhängige Reißdehnung und c) der Young-Modul der SBR-Mischungen mit Kohlefaser- und CNT-Komposite in Walzrichtung.

Im Gegensatz zu den thermoplastischen Fasern steigt die Reißdehnung der Materialien mit dem Kohlenstofffasergehalt an und die Reißfestigkeit nimmt zugleich wie in vorangegangenen Untersuchungen mit den PS-Fasern zu (Abbildung 6-9 a, b). Werden die Richtungsabhängigkeit der Reißfestigkeit und Reißdehnung betrachtet, zeigt sich wiederum, dass die Reißdehnung längs zur Faserorientierung geringer ist als quer. Jedoch nimmt auch die Reißfestigkeit entlang der Fasern ab. Im Vergleich zur Probe mit 2 phr CNT und mit 2,5 phr Ruß weist die Probe mit 2 phr Kohlenstofffasern eine höhere Reißfestigkeit sowie Reißdehnung auf.

Der Young-Modul steigt mit höherem Kohlenstofffaser-Gehalt an. Es ist jedoch kein signifikanter Unterschied längs und quer zur Faserorientierung zu erkennen. Die Probe mit 2 phr CNT weist einen vergleichbaren Young-Modul wie die 2 phr Kohlenstofffaserprobe auf. Die Ruß gefüllte Probe besitzt im Vergleich zu der CNT sowie der Kohlenstofffaser-Probe einen höheren Young-Modul und somit eine höhere Steifigkeit (Abbildung 6-9 c).

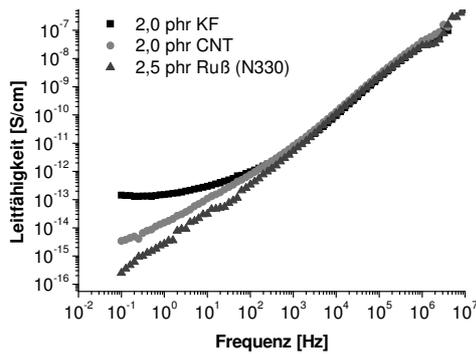


Abbildung 6-10 Leitfähigkeit der SBR Werkstoffe mit 2 phr Kohlenstofffasern, 2 phr CNT und 2,5 phr Ruß in Abhängigkeit der Frequenz.

Mit Hilfe des Dielektrischen Breitband Analysators wurde die Leitfähigkeit der SBR-Verbundwerkstoffe mit 2 phr Kohlenstofffasern, 2 phr CNT und 2,5 phr Ruß untersucht. Da die Kohlenstofffasern, CNTs und Ruß gute elektrische Leiter sind, müsste im Falle eines Füllstoffnetzwerks der Verbundwerkstoff ebenfalls eine elektrische Leitfähigkeit besitzen. Alle drei Materialien sind jedoch nicht leitfähig (Abbildung 6-10), so dass von einem Füllstoffnetzwerk nicht ausgegangen werden kann. Jedoch zeigt der Kohlenstofffaserverbundwerkstoff einen leicht erhöhten Leitfähigkeitswert im Vergleich zu den Proben mit CNT und Ruß, was für eine bessere Verteilung der Kohlenstofffasern spricht und damit die Ergebnisse der REM-Untersuchungen widerspiegelt.

#### 6.1.4 Elastomere Sandwichmaterialien aus gerichteten und ungerichteten Faservliesen

Drei Faservliese aus PAN wurden zwischen zwei NBR Schichten eingebettet und zu einem Verbundwerkstoff (Sandwich) in der Presse vulkanisiert. Zwei der Vliese wurden mit einer Geschwindigkeit von 10 m/s auf der Trommel der Elektrospinninganlage 2 (Kapitel 8.2) aufgefangen, so dass die Faservliese eine bevorzugte Faserorientierung besaßen. Eines der orientierten Vliese wurde wie bei der Herstellung von Kohlenstofffasern durch thermische Behandlung bis 280°C oxidiert. Als Vergleich wurde ein Faservlies ohne Orientierung hergestellt, indem die Fasern auf einer statischen Platte als Kollektor aufgefangen wurden, um den Einfluss der Faserorientierung zu prüfen.

In den REM-Aufnahmen der Sandwichmaterialien (Abbildung 6-11) ist eine geschlossene Grenzfläche zwischen den unfunktionalisierten PAN-Vliesen mit den NBR-Platten zu erkennen. Mit dem oxidierten Faservlies zeigt sich im Vergleich keine Wechselwirkung mit dem NBR, da ein deutlicher Spalt zwischen Faservlies und Gummi in den REM-Aufnahmen (Abbildung 6-11 c) zu erkennen ist. Auf Grund dieser Beobachtungen wurden in den folgenden mechanischen Untersuchungen nur die Verbundwerkstoffe mit unfunktionalisierten Fasern untersucht.

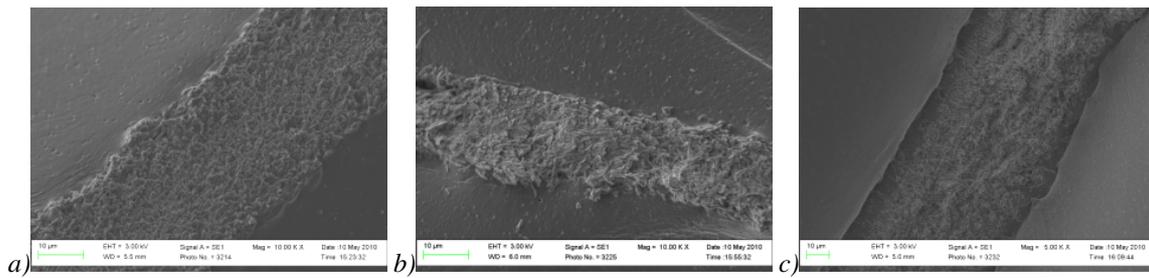


Abbildung 6-11 REM-Aufnahmen von NBR-Sandwichmaterialien a) mit einem ungerichteten PAN-Faservlies, b) mit einem gerichtetem PAN-Faservlies und c) mit einem gerichtetem PAN-Faservlies, das bei 280°C an der Luft oxidiert wurde.

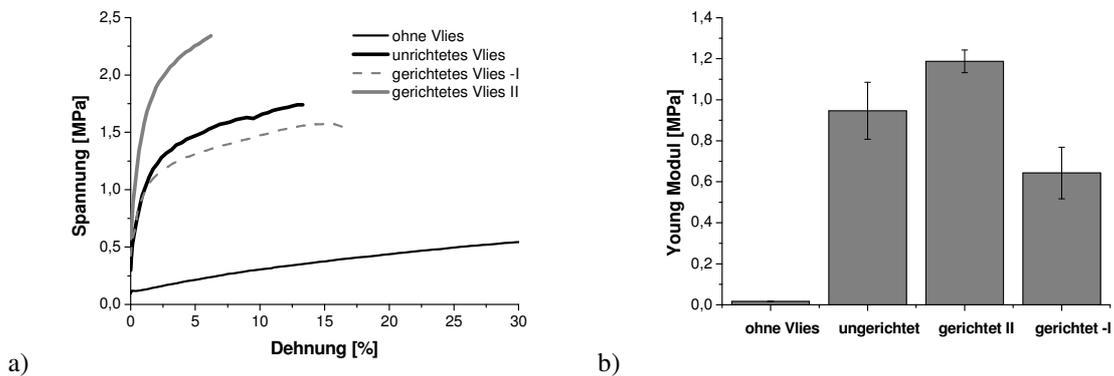


Abbildung 6-12 Zugversuch an den Schichtverbundmaterialien mit gerichtetem und ungerichtetem PAN-Vliesen; a) Zug-Dehnungsdiagramm, b) Young-Modul.

Die Faservliese mit einem relativen Massenanteil von 3,3 Gew.-% für das orientierte und 3,5 Gew.-% für das unorientierte Vlies zeigt im Vergleich zur Referenz, in der kein Vlies eingebettet wurde, eine deutliche Erhöhung der Steifigkeit des Materials bei geringen Dehnungen (< 15 %), die mit einer immensen Abnahme der Reißdehnung von 490% auf unter 15 % einhergeht. Die Reißfestigkeit der ungefüllten Probe von 2,4 MPa konnte mit dem gerichtetem Faservlies in Richtung der Fasern erreicht werden. Wohingegen das ungerichtete Faservlies mit 1,7 MPa eine geringere Festigkeit besaß.

Das Material mit dem orientierten Faservlies weist eine deutliche Anisotropie in der Steifigkeit auf (Abbildung 6-12 a,b). Der Young-Modul des Werkstoffs mit dem orientierten Faservlies variiert von 0,6 MPa quer bis 1,2 MPa längs zur Faserrichtung. Zwischen den beiden Werten liegt der Young-Modul des unorientierten Materials mit 0,9 MPa. Im Vergleich mit dem Werkstoff ohne Faservlies wird durch die Einbettung des orientierten Faservlieses eine 70fache Erhöhung des Young-Moduls erzielt.

### 6.1.5 Zusammenfassung

Die Einarbeitung von elektrogesponnenen Fasern im Kautschuk konnte durch unterschiedliche Methoden ermöglicht werden. Mit geringen Fasergehalten von 1 phr wurden Steifigkeitserhöhungen im Material erzielt.

Durch die Einarbeitung in den Latex und das anschließende Walzen konnten eine hohe Anisotropie im Material erreicht werden, die mit einer Abnahme der Reißdehnung und der Reißfestigkeit einhergingen. Als alternative Methode wurden die Fasern auf der Walze in einem Kautschukbatch eingearbeitet, dadurch konnte die aufwendige Koagulation des Latex umgangen werden. Jedoch wurde im Vergleich zu den aus Latex hergestellten Proben eine geringere Anisotropie in der Steifigkeit erzielt, so dass von einer schlechteren Ausrichtung der Fasern im Material ausgegangen wird. Durch die Einarbeitung der Fasern auf der Walze konnten allerdings höhere Reißfestigkeiten sowie homogenere Proben erzielt werden, die geringere Abweichungen in den mechanischen Eigenschaften innerhalb einer Probe aufwiesen.

Kohlenstofffasern als weitere thermisch beständige und verstärkende Komponente wurden, wie die PS-Fasern, auf der Walze eingemischt. Im Vergleich zu den mit CNT und mit Ruß gefüllten Proben wiesen die Verbundwerkstoffe höhere Steifigkeiten auf, was auf eine bessere Dispersion der Kohlenstofffasern im Material zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den Verbundwerkstoffen mit thermoplastischen Fasern konnte die Reißdehnung und die Reißfestigkeit der Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffe im Vergleich zur ungefüllten Referenz erhöht werden.

Die hergestellten Sandwichmaterialien erreichten durch ihr durchgehendes Faservlies in der Probe um ein bis zwei Größenordnung höhere Steifigkeiten bei Dehnungen bis 10 % im Vergleich zu der Probe ohne Vlies. Jedoch wiesen die Materialien eine deutlich geringere Reißdehnung im Vergleich zu den Materialien mit eingearbeiteten Fasern auf.

## 6.2 Künstliche Gerüstwerkstoffe auf Basis von Polysialinsäure für die periphere Nervenregeneration

Das Ziel der künstlichen Gewebeherstellung ist die Entwicklung einer lebenden Struktur, die die Fähigkeit besitzt, komplexe Gewebefunktionen nachzuahmen. Künstliche Gewebe bestehen aus Zellen und einem Gerüstwerkstoff, der die natürliche Extrazelluläre Matrix (EZM) ersetzt. In natürlichen Geweben sind die Zellen mit der EZM in ständiger Wechselwirkung, wodurch das Zellwachstum kontrolliert wird [122]. Für diese Aufgabe müssen künstliche Gewebe verschiedene Voraussetzungen, wie eine ausreichende mechanische Stabilität, Biokompatibilität und einer Topographie im Nanometerbereich, erfüllen [123].

Gerüstwerkstoffe mit diesen Voraussetzungen können durch Elektrosponnen erzielt werden, indem Fasergerüste im Nanometerbereich ähnlich wie die dreidimensionale Netzwerkstrukturen von Collagenfibrillen (50-500 nm) mit Proteoglykanen in der natürlichen EZM hergestellt werden [124]. Durch die hohe Flexibilität des Elektrosponnenprozesses können passende Materialien und zusätzliche Additive ausgewählt werden, um die Fasereigenschaften für spezifische Zelltypen einzustellen [71], [73].

Unfälle am peripheren Nervensystem geschehen allein in Europa und den USA mehrere hunderttausend Mal im Jahr [125]. Ausgerichtete Fasern als Gerüstwerkstoffe helfen bei der natürlichen Regeneration der Axone zwischen den verletzten Nervenenden, um die Funktionen des Nervenstrangs wieder herzustellen. Polymere wie Poly- $\epsilon$ -caprolacton [126], Poly-L-lactid [127] und Poly(L-lactid-co-glykolid) [72] wurden schon als Fasergerüst für die Nervenregeneration untersucht.

In derzeitigen Untersuchungen spielt Polysialinsäure (Poly- $\alpha$ -2,8-N-acetylneuraminsäure, PolySia) eine wichtige Rolle für die periphere Nervenregeneration [128]. PolySia ist ein  $\alpha$ -2,8-verknüpftes Polysaccharid (Abbildung 6-13), was stark hydrophil durch seine Carbonsäurefunktion ist.

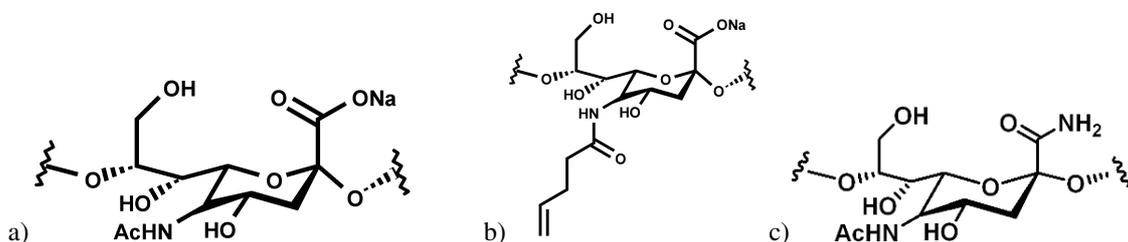


Abbildung 6-13 a) Poly- $\alpha$ -2,8-N-acetylneuraminsäure (PolySia), b) Poly- $\alpha$ -2,8-N-pentenoylneuraminsäure (PEN), c) Poly- $\alpha$ -2,8-N-acetylneuramin-1-amid (CI-Amid PolySia).

Im Gehirn und im Zentralnervensystem von Säugetieren ist PolySia in großen Mengen während der embryonalen Entwicklung vorhanden. Während des Wachstumsprozesses reguliert PolySia die Funktion des neuronalen Zelladhäsionsmoleküls (NCAM) [129].

Dadurch spielt PolySia eine wichtige Rolle in der Zellmigration, Führung von Axonen, Bildung von Synapsen und der funktionellen Plastizität des Nervensystems [130].

Das Ziel der Arbeit war die Bioaktivität der PolySia mit der Topographie von elektrogesponnenen Fasern zu kombinieren, um einen Gerüstwerkstoff für die periphere Nervenregeneration zu erhalten. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde versucht, zunächst reine PolySia ohne weiteres Polymer zu Fasern zu verspinnen, was jedoch nicht zum gewünschten Ziel führte. Daraufhin wurden neben der PolySia-Beschichtung auf funktionalisierten Polyacrylnitrilfasern (Kapitel 5.3.1) und Chitosan (Kapitel 5.3.2) binäre Polymersysteme aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen PolySia-Derivaten versponnen. Das wasserlösliche und photoaktive Derivat Poly- $\alpha$ -2,8-*N*-pentenoylneuraminsäure (PEN) wurde in Kombination mit Polyethylenoxid zu Fasern verarbeitet und anschließend vernetzt, um einen stabilen Fasergerüstwerkstoff für Zelltests zu erhalten (Abbildung 6-13 b). Dazu wurde die photochemische Vernetzung durch UV-Licht mit Hilfe des Photoinitiators Benzophenon gewählt, die für Polyethylenoxid in der Literatur bekannt ist [131]. Als weiteres Derivat fand das wasserunlösliche C1-Amid der PolySia Verwendung (Abbildung 6-13 c), das in Kombination mit Celluloseacetat (CA) zu Fasergerüstwerkstoffen versponnen wurde.

### 6.2.1 Untersuchung zur Herstellung von Fasern auf Basis von Polysialinsäure

Vor den Elektrosponningversuchen wurden Trübungsmessungen in verschiedenen Wasser:Ethanol Gemischen durchgeführt, durch die die höchst mögliche Konzentration an PolySia sowie dem Derivat PEN ermittelt wurden. In Abbildung 6-14 sind die Löslichkeitskurven von PolySia und PEN mit steigendem Ethanolgehalt dargestellt. PEN ist deutlich weniger als PolySia in einem Wasser:Ethanol Gemisch löslich.

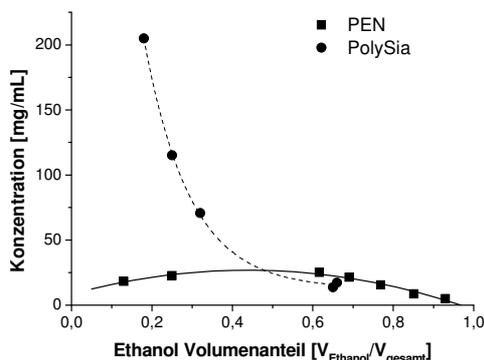


Abbildung 6-14 Maximal lösliche Konzentration von PolySia und PEN in einem Wasser: Ethanol Gemisch mit steigendem Ethanol Gehalt.

Die Löslichkeitskurve von PEN hat ein Maximum bei einem Volumenanteil von 0,5 an Ethanol. Dagegen nimmt die maximale Konzentration an PolySia mit steigendem

Ethanolgehalt ab, so dass oberhalb von einem Volumenanteil von 0,5 an Ethanol PEN im Vergleich zu PolySia etwas besser löslich ist.

Für die Untersuchung der Spinnbarkeit von Lösungen mit reiner PolySia wurden verschiedene Lösungen an der Löslichkeitsgrenze präpariert, jedoch konnte unter keinen gewählten Prozessbedingungen Fasern hergestellt werden. Es fand nur Elektrospray statt. Um die Viskosität der PolySia Lösungen zu erhöhen, wurden Polymere wie PEO und CA hinzugesetzt, so dass der Elektrosprayingprozess darüber stabilisiert werden konnte.

### 6.2.2 Photovernetzter Fasergerüstwerkstoff aus Polyethylenoxid

Poly- $\alpha$ -2,8-*N*-pentenoylneuraminsäure (PEN) mit einer Konzentration von 6,5 mg/mL und Polyethylenoxid (PEO) mit 23,4 g/mL wurden aus einem Wasser:Ethanol Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 1:1 versponnen. Nach dem Spinnen wurden die Faservliese photochemisch über ein Triacrylat und den Photoinitiator Irgacure 500 (Kapitel 8.5.1) vernetzt (Abbildung 6-15).

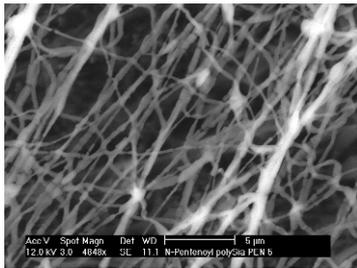


Abbildung 6-15 Elektrosponnene PEN-Fasern (5,5 kV, 20 cm, 0,2 mL/h).

Um die Stabilität der Fasern zu prüfen, wurden die Vliese 24 h in Wasser gelegt und nach dem Trocknen mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Zum Vergleich wurden zusätzlich Fasern mit PolySia ohne UV-aktive Gruppe hergestellt. In Abbildung 6-16 a ist ein Vergleich der Infrarotspektren der vernetzten Fasern aus PolySia und PEN vor und nach der Behandlung mit Wasser dargestellt. Die Acrylatbande bei  $1732\text{ cm}^{-1}$  wurde zum Normieren der Intensität der Spektren genutzt, um die Intensität der Amid-Banden bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  von PolySia und PEN zu vergleichen. Als Referenz ist eine unbehandelte Faserprobe mit PEN in Abbildung 6-16 dargestellt. In dem IR-Spektrum der Fasern mit PolySia konnten nach 24 h keine PolySia nachgewiesen werden, so dass keine stabile Vernetzung der PolySia erreicht werden konnte. Die Fasern mit PEN hingegen sind nach 24 h im Wasser immer noch stabil. Die Amid Banden der PEN ist noch deutlich zu erkennen.

In dem Wasserextrakt der vernetzten PEN-Fasern konnten nach einer RP 18 Aufarbeitung verschiedene Komponenten wie PEO ( $951\text{ cm}^{-1}$ ,  $1106\text{ cm}^{-1}$ ,  $1246\text{ cm}^{-1}$ ,  $1341\text{ cm}^{-1}$ ), PEN ( $1596\text{ cm}^{-1}$ ) und Benzophenon ( $1279\text{ cm}^{-1}$ ) mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen

werden (Abbildung 6-16 b), so dass die Vernetzung des Fasermaterials nicht vollständig erfolgt.

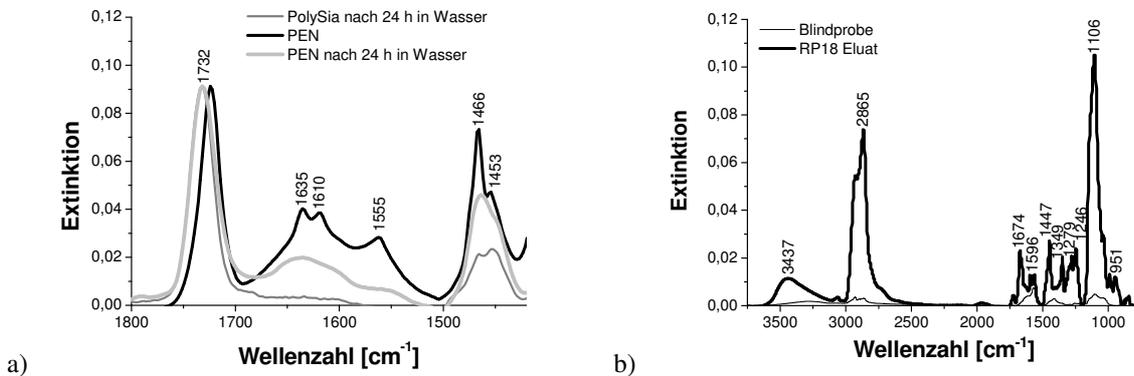


Abbildung 6-16 a) Infrarotspektren der vernetzten Fasern vor und nach der Behandlung in Wasser (24 h); b) Infrarotspektren von vernetzten Fasern; b) Infrarot Spektrum von extrahierbaren Komponenten aus den vernetzten PEN-Fasern.

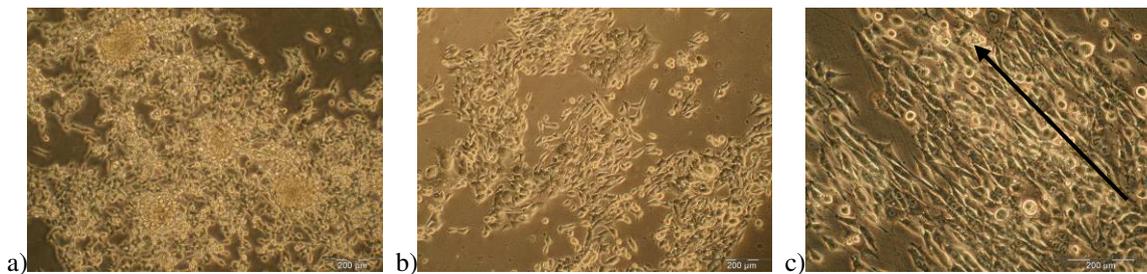


Abbildung 6-17 Phasenkontrastaufnahme von immortalisierten Schwanzzellen nach 6 Tagen Kultivierung auf Deckgläschen a) ohne Fasern, b) mit PEO Fasern ohne PEN und c) mit PEN Fasern.

Auf Deckgläschen mit und ohne Faserproben wurde in der Technischen Chemie der Universität Hannover die Ausbreitung und die Viabilität von immortalisierten Schwanzzellen beobachtet. Nach 6 Tagen der Zellkultivierung wurden von den Zellen Phasenkontrastaufnahmen aufgenommen, die unterschiedliches Verhalten der Zellen auf den Proben zeigten. Auf den Deckgläschen ohne Fasern wuchsen die Zellen ohne Ausrichtung und bildeten Zellcluster auf der Oberfläche, wohingegen auf den Deckgläschen mit Fasern aus PEO ohne und mit PEN die Zellen ein gerichtetes Zellwachstum entlang der Fasern zeigten, was besonders auf der Probe mit Fasern aus PEN deutlich zu erkennen war (Abbildung 6-17 c).

Die Viabilität der Zellen wurde mit Hilfe eines MTT- Tests ebenfalls in der Technischen Chemie der Universität von Hannover geprüft. Während des Tests schwammen die Fasern teilweise von den Deckgläschen auf, so dass die Ergebnisse in Abbildung 6-18 durch dieses präparative Problem beeinflusst wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zellviabilität auf den Deckgläschen ohne Fasern höher ist als mit den Faserbeschichteten Proben. Die Zellviabilität

auf den Deckgläschen mit den PEN-Fasern ist leicht gegenüber der Probe mit PEO-Fasern ohne PEN erhöht.

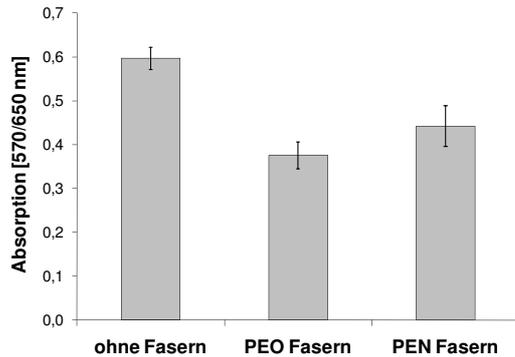


Abbildung 6-18 MTT- Test von immortalisierten Schwanzzellen nach 6 Tagen Kultivierung; Deckgläschen a) ohne Fasern, b) mit PEO-Fasern ohne PEN und c) mit PEN Fasern.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die immortalisierten Schwanzzellen lebensfähig auf den Fasern sind und entlang der Fasern wachsen, was auch in weiteren Untersuchungen an der Medizinischen Hochschule Hannover mit neonatalen Schwanzzellen gezeigt werden konnte.

### 6.2.3 Fasergerüstwerkstoff aus Celluloseacetat

Das C1-Amid der PolySia (10 mg/mL) wurde in Kombination mit Celluloseacetat CA (100 mg/mL) aus einem Lösungsmittel-Gemisch aus DMSO und Aceton versponnen (siehe Kapitel 4.2.4). Der mittlere Faserdurchmesser betrug 300 nm.

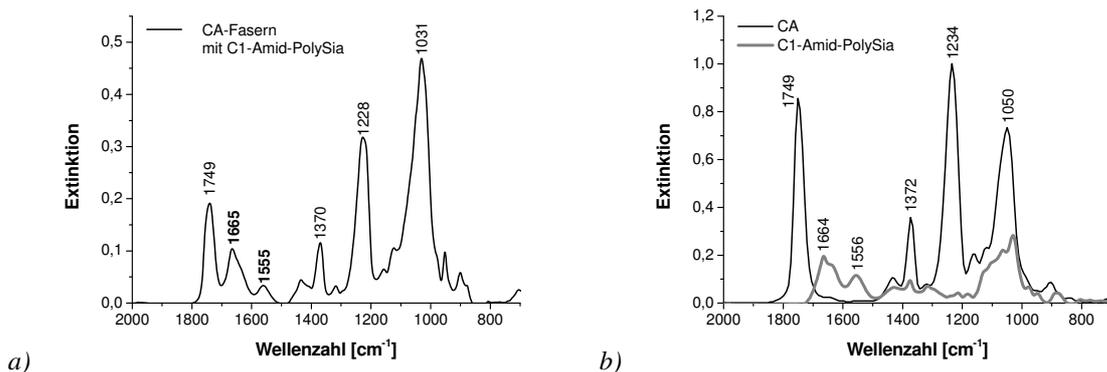


Abbildung 6-19 Infrarotspektren von a) CA-Fasern mit C1-Amid-PolySia und b) den reinen Substanzen CA und C1-Amid-PolySia.

In dem Infrarotspektrum der Fasern ist deutlich die Amid-Banden bei  $1665\text{ cm}^{-1}$  und  $1555\text{ cm}^{-1}$  des C1-Amid der PolySia zu erkennen, wie im Vergleich der Referenzspektren von purem CA und C1-Amid-PolySia zu sehen ist.

Auf den Fasern wurde wie auf den photovernetzten Fasern immortalisierte Schwannzellen in der Technischen Chemie der Universität Hannover kultiviert. Nach vier Tagen zeigte sich, dass die Zellen sich gut auf der Oberfläche der Faserbeschichteten Deckgläschen ausbreiten und auf der Oberfläche adhären. Wohingegen auf der Referenz ohne Fasern sich, wie schon in den vorangegangenen Experimenten, Zellhaufen bildeten.

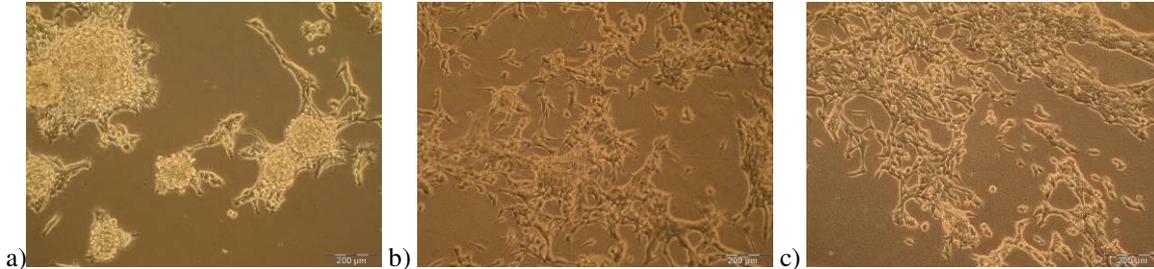


Abbildung 6-20 Phasenkontrastaufnahmen von immortalisierten Schwannzellen nach 4 Tagen Kultivierung auf Deckgläschen a) ohne Fasern, b) mit CA-Fasern und c) mit CA + C1-Amid-Fasern.

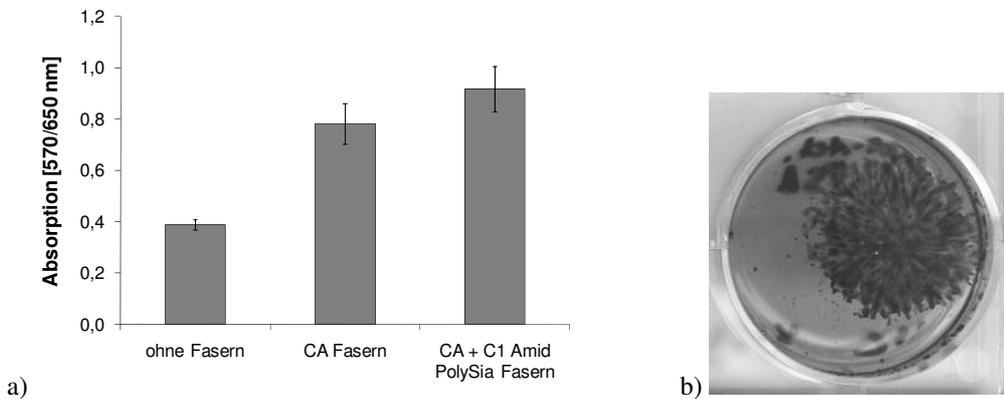


Abbildung 6-21 a) Ergebnisse des MTT-Tests, b) Bildung von Formazan Kristallen durch MTT Test auf CA Fasern mit C1-Amid-PolySia

Die immortalisierten Schwannzellen zeigten eine hohe Viabilität auf den gesponnen Fasern. Die Bilder des MTT-Tests und die Phasenkontrastaufnahmen zeigen, dass die Zellen entlang der Fasern wachsen. Bei den CA-Fasern mit C1-Amid-PolySia kann man deutlich eine Wachstumsrichtung der Zellen erkennen (Abbildung 6-21 b). Das Richtungswachstum ist zum Teil auch bei den reinen CA-Fasern zu beobachten. Ohne die Fasern auf der Oberfläche konnte kein richtungsabhängiges Wachstum beobachtet werden.

#### **6.2.4 Zusammenfassung**

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde zum einen durch Vernetzung eines UV-aktiven PolySia-Derivates und zum anderen durch die Verwendung eines in Wasser stabilen Derivates Fasergerüstwerkstoffe auf Basis der Polysialinsäure (PolySia) für die periphere Nervenregeneration hergestellt. Auf den künstlichen Gerüstwerkstoffen aus elektrogewebenen Fasern konnte eine gute Zelladhäsion sowie ein gerichtetes Wachstum der Zellen entlang der Fasern demonstriert werden, was wichtige Voraussetzungen für die Anwendung zur Regeneration des peripheren Nervensystems sind. Jedoch konnte in den Zelltests kein eindeutiger Unterschied zwischen Fasermaterialien mit und ohne PolySia festgestellt werden.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Der Elektrosponningprozess bietet gegenüber konventionellen Herstellungsmethoden die Möglichkeit, Fasern mit geringen Durchmessern von wenigen Mikrometern bis zu einigen Nanometern zu erzeugen. Die elektrogesponnenen Faservliese besitzen dadurch ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, das für vielfältige Anwendungen wie Faserverbundwerkstoffe sowie dreidimensionale Gerüstwerkstoffe im Bereich künstlicher Gewebe interessant ist. Zum einen können in Verbundwerkstoffen durch die hohe Grenzfläche zwischen Fasern und Matrix hohe Verstärkungseffekte bei geringem Füllgrad erzielt werden. Zum anderen bieten elektrogesponnene Fasern als Gerüstwerkstoff einen Untergrund zum Wachstum von Zellen mit einer ähnlichen Topographie wie die natürliche extrazelluläre Matrix. Im Gegensatz zu konventionellen Faserherstellungsmethoden werden die geringen Durchmesser der elektrogesponnenen Fasern durch den Einfluss einer elektrostatischen Kraft erreicht, durch die der Polymerstrahl stärker gestreckt wird, so dass neben Parametern, die in konventionellen Prozessführungen die Faserbildung beeinflussen, auch weitere Parameter wie die Permittivität und Leitfähigkeit der Lösung sowie die elektrische Feldstärke eine wichtige Rolle spielen.

Durch die Vielzahl der Einflussgrößen sind genaue Studien der Elektrosponningparameter für das jeweilig verwendete Polymer-Lösungsmittel-System notwendig, die im ersten Schritt der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Aus den daraus gewonnenen Erkenntnissen wurden in einem zweiten Schritt neue Fasermaterialien durch die Variation der Verfahrensparameter, die Zugabe von Nanopartikeln oder die anschließende Funktionalisierung, beziehungsweise Karbonisierung der elektrogesponnenen Fasern, hergestellt. In einem abschließenden Schritt wurden die erzeugten Fasern für Anwendungen im Bereich Verbundwerkstoffe und Fasergerüstwerkstoffe eingesetzt und untersucht.

Zunächst konnten Zusammenhänge aus der Literatur durch die Studie der Verfahrensparameter bestätigt sowie vertieft werden, so dass es auf der Grundlage der Ergebnisse möglich ist, Vorhersagen und Abschätzungen über die Stabilität des Elektrosponningprozesses zu treffen.

Die Stabilität des Elektrosponningprozesses ist hauptsächlich durch die Verhakung der Polymerketten in Lösung bestimmt. Diese Verhakungen treten ab der Verhakungskonzentration  $c_e$  auf, die über Viskositätsmessungen ermittelt oder über die Verhakungsmolmasse  $M_e$  berechnet werden kann. Erst ab der Verhakungskonzentration  $c_e$  bilden sich Perlenketten, die bei der zweifachen Konzentration zu glatten Fasern übergehen. Der Übergang von Perlenketten hin zu glatten Fasern kann jedoch durch eine höhere elektrische Feldstärke  $E$  zu einer geringeren Polymerkonzentrationen  $c$  verschoben werden, da durch die stärkere Streckung des Polymerstrahls die Rayleigh-Instabilität gedämpft wird.

Der Faserdurchmesser der elektrogesponnenen Fasern wird durch die Konzentration und der Polarität des Polymers sowie des Lösungsmittels bestimmt, von denen wiederum der Dampfdruck des Lösungsmittels und die Leifähigkeit der Polymerlösung abhängig sind. Mit höherer Polarität des Polymers als auch des Lösungsmittels nimmt der Faserdurchmesser durch die stärkere Streckung des Polymerstrahls ab. Eine weitere Reduzierung des Faserdurchmessers kann durch die Erhöhung der elektrischen Feldstärke abhängig von der Polarität des Polymers erreicht werden. Die Umgebungsbedingungen wie die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur beeinflussen die Morphologie und den Durchmesser der Fasern ebenfalls, so dass auf konstante Umgebungsbedingungen für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse geachtet werden muss.

In zukünftigen Experimenten ist insbesondere der Einfluss der Umgebungsbedingungen zu untersuchen. Zum einen ist die genaue Betrachtung der Dreiphasendiagramme für Wasser, Lösungsmittel und Polymer erforderlich, um Aussagen über den Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf verschiedene Polymerlösungen zu treffen. Zum anderen sollte der Einfluss der Temperatur auf die einzelnen Lösungseigenschaften quantitativ untersucht werden, um eine Aussage über den ausschlaggebenden Einflussparameter zu ermöglichen.

In einem zweiten Schritt wurden auf der Grundlage der Erkenntnisse aus der vorangegangenen Parameterstudie neue Fasermaterialien für Anwendungen im Bereich der Verbundwerkstoffe und künstlichen Gewebe entwickelt.

Durch die Variation der Verfahrensparameter konnten kurze Faserfragmente während des Elektrospinningprozesses hergestellt werden, die für zukünftige Anwendungen im Bereich der Medizintechnik für den kontrollierten Wirkstofftransport und als Gerüstwerkstoffe sowie für Faserverbundwerkstoffe von großem Interesse sind. Durch die Untersuchung zur Herstellung der Kurzfasern konnte die teilweise Entschlafung der Polymerketten während des Elektrospinningprozesses für die Herstellung von Kurzfasern genutzt und dadurch die Bedeutung von Verhakungen der Polymerketten für den Elektrospinningprozess bestätigt werden. Jedoch sind weitere Untersuchungen mit anderen Polymer-Lösungsmittel-Systemen erforderlich, um die universelle Anwendung der Methode zur Herstellung von Kurzfasern zu prüfen.

Durch die Funktionalisierung von Nanopartikel konnte deren Verteilung entlang der elektrogesponnenen Fasern verbessert werden, so dass Fasern mit Nanopartikeln höher dotiert werden und somit eine Verstärkung der eingebrachten Eigenschaften erzielt wird. Fasern mit MCM-41-Nanopartikeln können durch Anbinden von Wirkstoffen an der Oberfläche der Partikel zukünftig für einen kontrollierten Wirkstofftransport genutzt werden. Weiterhin können die magnetischen Hybridfasern aus PMMA und Magnetit Partikeln für die Herstellung von magnetisch aktive Elastomeren oder Druck- und Frequenzsensoren an künstlichen Blutgefäßen Verwendung finden. Durch die Kombination aus Kurzfasern mit

magnetischen Nanopartikeln können z.B. im Bereich der Medizintechnik Brücken zwischen Zellen oder Wirkstoffträger erzeugt werden, die sich durch ein äußeres magnetisches Feld ausrichten lassen.

Des Weiteren konnten durch die Polyelektrolytbeschichtung des bioaktiven Polysaccharids, PolySia, auf elektrogewebenen Fasern künstliche Fasergerüstwerkstoffe für die periphere Nervenregeneration hergestellt werden und die Bildung von Kohlenstofffasern aus elektrogewebenen PAN-Fasern mit einem um eine Größenordnung geringeren Faserdurchmesser als industriell hergestellte Kohlenstofffasern für die Verstärkung von Verbundwerkstoffen untersucht werden.

In einem abschließenden Schritt wurde die Anwendung der elektrogewebenen Fasern in Verbundwerkstoffen und für künstliche Gewebe geprüft.

Im Bereich der Verbundwerkstoffe konnten durch unterschiedliche Methoden die Einarbeitung von elektrogewebenen Fasern in den Kautschuk ermöglicht werden und mit geringen Volumenanteilen von etwa 0,01 an Fasern richtungsabhängige Festigkeits- und Steifigkeitszunahmen im Material erzielt werden. Die Einarbeitung der Fasern erfolgte zunächst durch das Einmischen der Fasern in Latex, anschließender Koagulation und einmischen des Vulkanisationssystems auf der Walze. Als alternative Methode wurden die PS- und Kohlenstofffasern in einen Kautschukbatch direkt auf der Walze eingearbeitet. Die darüber hergestellten Verbundwerkstoffe besaßen eine geringere Anisotropie in der Festigkeit und Steifigkeit gegenüber den aus Latex hergestellten Verbundwerkstoffen. Jedoch wiesen die auf der Walze hergestellten Materialien höhere Reißfestigkeiten sowie eine bessere Homogenität der Proben auf. Als Alternative zur Einarbeitung der Fasern auf der Walze, durch die die Fasern in kurze Fragmente zerbrechen, wurden Sandwichmaterialien mit durchgehenden Faservliesen hergestellt, die um ein und zwei Größenordnungen höhere Steifigkeiten bei Dehnungen bis 10 % im Vergleich zur Referenzprobe ohne Vlies aufwiesen. Jedoch zeigten die Materialien eine deutlich geringere Reißdehnung im Vergleich zu den Materialien mit eingearbeiteten Faserfragmenten.

Für zukünftige Untersuchungen im Bereich der Faserverbundwerkstoffe wäre die Einarbeitung von mehrlagigen Gewebestrukturen in der Kautschukmatrix interessant, indem je nach Glasübergangstemperatur des Polymers Gitter durch gezieltes Sintern zu starren Gewebestrukturen umgewandelt werden, um analog zu makroskopischen Geweben spezielle bruchmechanische Kriterien nutzen zu können.

Zur Optimierung des Verstärkungseffektes der Fasern ist eine Funktionalisierung der Faseroberfläche zur Ausbildung einer kovalenten Anbindung an die Kautschukmatrix erforderlich, so dass auf den Verbundwerkstoff wirkende Spannungen besser auf die Fasern übertragen werden.

Im Bereich der künstlichen Fasergerüstwerkstoffe für die periphere Nervenregeneration konnte eine gute Zelladhäsion sowie ein gerichtetes Wachstum der Zellen entlang der Fasern demonstriert werden, was wichtige Voraussetzungen für die Anwendung zur Regeneration des peripheren Nervensystems darstellen. Für die Weiterentwicklung und die bessere Anpassung der Fasern müssen zukünftig Wachstumsfaktoren auf der Faseroberfläche angebracht werden, um die Wechselwirkung der Zellen mit den Fasern und damit das Wachstum der Zellen zu verbessern.

## 8 Experimentelle Durchführung und Messtechnik

### 8.1 Charakterisierung des Polymers und der Polymerlösungen

#### 8.1.1 Größenausschlusschromatograph

Bei der Größenausschlusschromatographie (GPC) handelt es sich um eine spezielle Variante der Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC), die Moleküle nach ihrer effektiven Größe in Lösung trennt und somit zur Bestimmung von Molmassenverteilungen dient.

Das Gewichtsmittel  $M_w$  sowie Zahlenmittel  $M_n$  der in der Arbeit verwendeten Polymere wurde mittels der GPC (*Spectra Physics SP 8100*) mit einem UV/VIS Detektor (*G1314A*) sowie einem Refraktometer (*RI, G1362A*) bestimmt. Als Eluent diente Tetrahydrofuran (THF). Ein Säulen-Mix aus Polystyrol-Divinylbenzol-Gel von der Firma *Polymer Standard Service GmbH* wurden zur Auftrennung genutzt. Die Kalibration erfolgte mit Polystyrol-Standards.

#### 8.1.2 Kapillarviskosimeter

Das Kapillarviskosimeter gehört zu den Ausflussviskosimetern und wird meist zur Bestimmung der Grenzviskosität  $[\eta]$  genutzt. Die Polymerlösung fließt durch die Erdanziehung durch eine Kapillare mit bekanntem Durchmesser  $R$  und Länge  $L$ , dabei wird die Durchflusszeit  $t$  eines bekannten Volumens gemessen. Über die Durchflusszeit  $t$  lässt sich über das Hagen-Poiseuille-Gesetz die Viskosität  $\eta$  bestimmen.

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8 \eta L} \text{ mit } \Delta p = \rho g h' \quad 8-1$$

Das Volumen  $V$  der Polymerlösung, welches in der Durchflusszeit  $t$  eine Kapillare durchläuft, ist bestimmt über den Radius  $R$  und die Länge  $L$  der Kapillare, die mittlere Füllhöhe  $h'$  und die variablen Werte der Flüssigkeiten wie Viskosität  $\eta$  und Dichte  $\rho$  [132]. Wird das Hagen-Poiseuille-Gesetz gesetzt nach  $\eta$  aufgelöst und werden die unveränderlichen Größen zusammengefasst, so lässt sich schreiben:

$$\eta = k \rho t \text{ mit } k = \frac{\pi R^4 g h'}{8 V L} \quad 8-2$$

Wird die Gleichung 1-2 durch die Dichte  $\rho$  dividiert und nennt man  $\eta/\rho = \nu$  kinematische Viskosität, so geht das Hagen-Poiseuille Gesetz über in

$$\nu = k t , \quad 8-3$$

das heißt, die Viskositätsmessungen werden auf eine Zeitmessung reduziert. Die Kapillarkonstante  $k$  wird mit Flüssigkeiten bekannter Viskosität für die jeweilige Kapillare ermittelt [133].

Bis sich eine laminare Strömung in der Kapillare aufbaut wird eine gewisse Zeit benötigt, da zunächst die Schichten nahe der Kapillarwand abgebremst und die Schichten in der Mitte beschleunigt werden. Dieser Fehler kommt für besonders kurze Durchflusszeiten  $t$  zum Tragen, und wird über einen zusätzlichen Term am Hagen-Poiseuille-Gesetz von Hagenbach korrigiert. Da am Eingang der Kapillare die Reibung ansteigt, was zu einem erhöhten Druckabfall führt, muss eine weitere Korrektur hinzugefügt werden. Dieser Fehler wird nach Couette korrigiert. Beide Terme werden zur einem Hagenbach-Couette-Korrekturterm zusammengefasst, so dass folgende Gleichung für die kinematische Viskosität  $\nu$  erhalten wird:

$$\nu = kt - \frac{mV}{8\pi Lt} \quad 8-4$$

Der Korrekturfaktor  $m$  wird durch Vergleichsmessungen mit Kapillaren gleichen Durchmessers jedoch unterschiedlicher Längen ermittelt. Die Korrekturfaktoren werden für die kommerziell erhältlichen Kapillaren in Tabellen mitgeliefert [132].

Mit Hilfe eines Viskosimeters (AVS 370) der Firma *Schott Instruments* wurden für die versponnenen Polymerlösungen in dieser Arbeit zum einen die spezifischen Viskositäten  $\eta_{sp}$  aus dem Verhältnis der Differenz der Durchflusszeiten der Polymerlösung und des Lösungsmittels ( $t-t_0$ ) zur Durchflusszeit des reinen Lösungsmittels  $t_0$  bestimmt

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad 8-5$$

und zum anderen über Verdünnungsreihen die Grenzviskosität  $[\eta]$  der verwendeten Polymere ermittelt (Gleichung 2-14). Für die Messungen wurden verschiedene Ubbelohde-Kapillaren mit unterschiedlichem Kapillardurchmesser verwendet. Die Kapillaren wurden mit der Lösung in einem Thermostat der Firma *Lauda* auf 25 °C temperiert. Die Verdünnungsreihen wurden mittels einer Kolbenbürette (*Titronic 110 plus, Schott*) durchgeführt.

### 8.1.3 Rheometer

Die viskoelastischen Eigenschaften der Polymerlösungen sowie eines Gemisches aus Silikonöl und PMMA Fasern mit Magnetit wurden mit dem Rheometersystem *Physika* von *Anton Paar* untersucht. Als Maß für die Elastizität der Polymerlösungen wurden Normalkräfte bestimmt, die als Fließeffekt bei höheren Scherraten auftreten. Über die Kegel-Platte-Geometrie ( $\varnothing$  60 mm,  $\angle$  2°) des Rheometers wurde aus der Normalkraft der 1.

Normalspannungskoeffizient  $N_1$  bestimmt. Dabei wird quer zur Strömungsrichtung der Druck gemessen, der an der Platte anliegt. Als Maß für die Viskosität wurde die Schubspannung  $\sigma$  mit dem Rheometer bestimmt und in direktem Vergleich zu  $N_1$  aufgetragen. Der Kraftaufnehmer des Rheometersystem *Physika* von *Anton Paar* hat eine minimale Auflösung von 2 mN. Die Platte wurde für alle Messungen auf 20°C temperiert.

#### 8.1.4 Tensiometer

Die Oberflächenspannung der Polymerlösungen wurde mit einem Tensiometer (*Dataphysics DCAT 11 mit Thermostatisiereinrichtung*) nach der Wilhelmy-Methode bei 25°C bestimmt. Die Wilhelmy-Methode misst die Kraft, die auf eine vertikale Platte (Platin-Iridium) in einer konstanten Position relativ zur horizontalen Oberfläche einer Lösung wirkt. Entlang der Länge der Platte  $l$  bildet sich ein Meniskus auf beiden Seiten aus, so dass die Gesamtlänge des Meniskus  $2 \cdot l$  ist. Somit berechnet sich die Kraft aus der Länge des Meniskus  $2 \cdot l$ , der Oberflächenspannung  $\gamma$  und dem Kontaktwinkel  $\varphi$  der Flüssigkeit an der Platte [134].

$$F = 2l\gamma \sin \varphi \quad 8-6$$

Die Kraft wird mittels eines elektrodynamischen Kompensationswägesystem während der Messungen bestimmt und darüber die Oberflächenspannung ermittelt.

## 8.2 Elektrospinninganlagen

Für die Herstellung der Fasern waren zwei Elektrospinninganlagen in Benutzung. Die Anlagen 1 stellt eine Eigenkonstruktion dar und besteht aus einer Hochspannungsquelle (Matsusada, AU-50P2-L), die an einen Metallzylinder angeschlossen ist, in der eine Stahlkanüle über eine Schraube eingespannt werden kann. Aus der Kanüle, die als Düse dient, tritt die Polymerlösung aus, die mit Hilfe einer Spritzenpumpe (Syringepump, NE-500 OEM) von der Spritze über eine Perfusorleitung (B/Braun) zur Düse befördert wird. Der Volumenstrom, mit der die Polymerlösung aus der Düse austritt, kann über die Spritzenpumpe vor und während des Spinnprozesses variiert werden. Die Düse besitzt einen Innendurchmesser von 0,8 mm. Auf einer geerdeten Stahlplatte (100 x 100 mm) werden die Fasern aufgefangen.

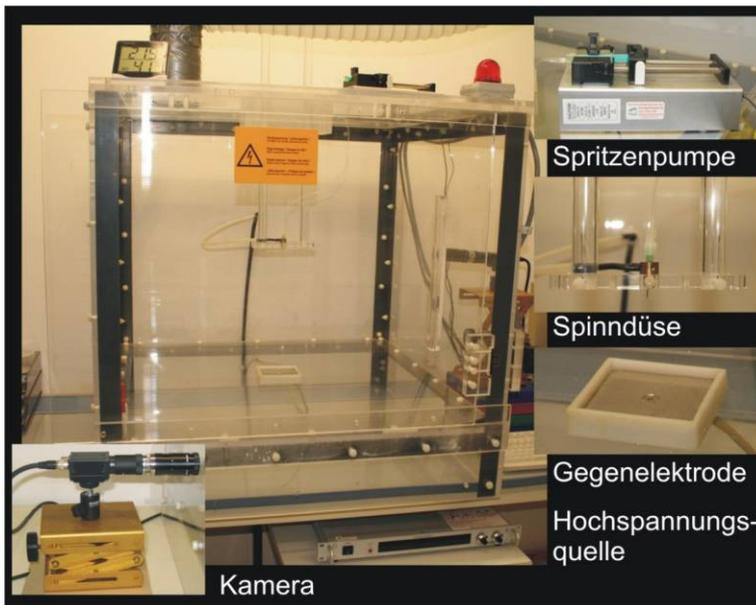


Abbildung 8-1 Elektrospinninganlage 1

Tabelle 4 Daten zur Elektrospinninganlage 2 von der Firma Mecc

Parameter	Programmierte Werte		Auflösung	Empfohlene Werte zum Spinnen
	Minimum	Maximum		
HVPS Spannung	0,5 kV	30 kV	0,5 kV	-
Volumen an Polymerlösung	0,1 mL	10 mL	0,1 mL	-
Volumenstrom	0,1 mL/h	99,9 mL/h	0,1 mL/h	-
Durchmesser der Spritze	5 mm	30 mm	0,1 mm	-
Rotationsgeschwindigkeit:				
Trommel	0 rpm	2500 rpm	50 rpm	1000 rpm
Disk	0 rpm	3000 rpm	50 rpm	1000-2000 rpm
Spindüsenbreite	0 mm	200 mm	1 mm	-
Spindüsengeschwindigkeit	0 mm/s	300 mm/s	1 mm/s	50 -80 mm/s
Frequenz der Reinigung der Kanüle	5 s	59 min 59s	1 s	-
Ventilatorgeschwindigkeit	0 %	100 %	10 %	100 %

Die Elektrospinninganlage 2, Nanon-01 A, von der Firma Mecc aus Japan (Abbildung 8-2) besteht ebenfalls aus einer Hochspannungsquelle, einer Spritzenpumpe für 3 Spritzen, einem Spinneret, in dem 3 Kanülen gleichzeitig eingespannt sein können, und verschiedene Kollektoren als Gegenelektrode.

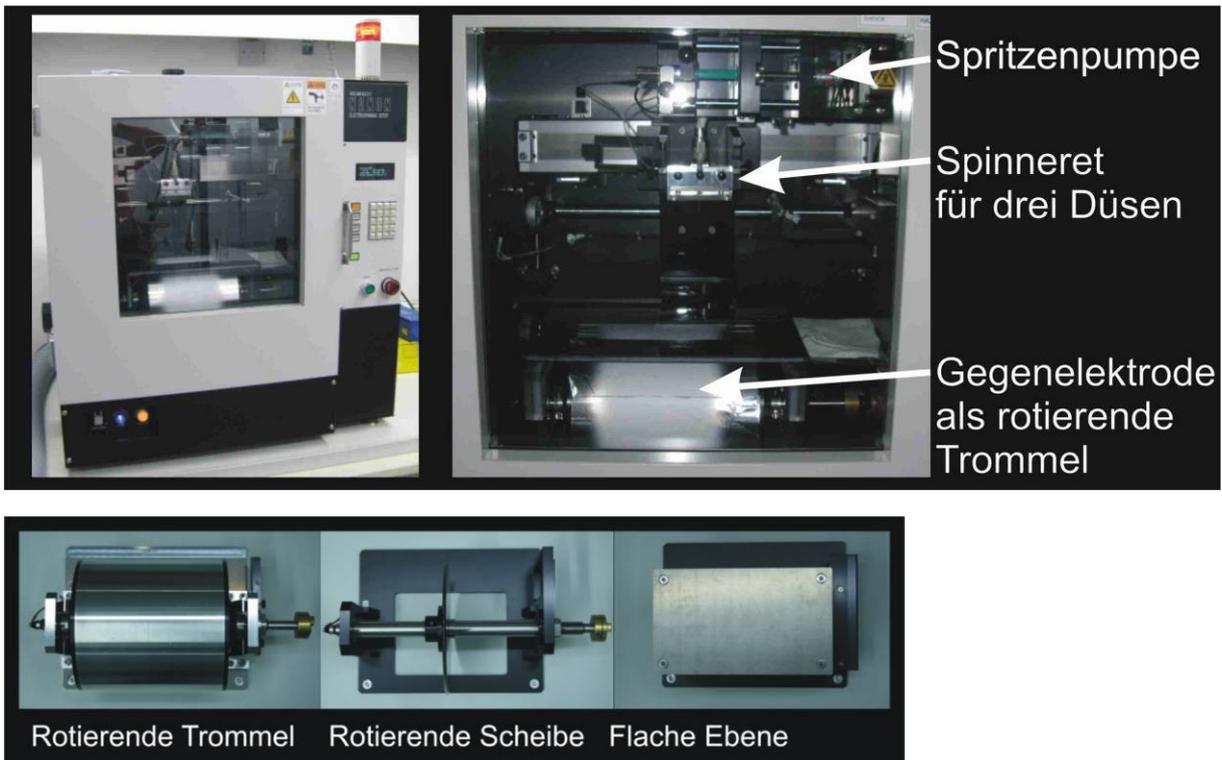


Abbildung 8-2 Elektrospinnanlage 2 von der Firma Mecc aus Japan

Als Kollektoren können eine Trommel (Umfang: 600 mm, Breite: 210 mm), eine Disk (Umfang: 600 mm) und eine flache Edelstahlplatte (145 x 250 mm) je nach gewünschtem Orientierungsgrad der Fasern genutzt werden. Der Abstand zwischen Kollektor und Spindüse kann variiert werden. Oberhalb des Kollektors können die Spindüsen horizontal in verschiedenen Geschwindigkeiten und über unterschiedliche Breiten hin und her bewegt werden. In Tabelle 4 sind die Parameterbereiche und die Auflösung der Parameter aufgelistet.

### 8.3 Charakterisierung der elektrogesponnenen Fasern

#### 8.3.1 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Mikroanalyse

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Probenoberfläche von einem Primärelektronenstrahl PE abgetastet, so werden in einem sogenannten Wechselwirkungsvolumen (Anregungsbirne), abhängig vom jeweiligen Material sowie der eingestellten Beschleunigungsspannung, durch elastische und unelastische Streuprozesse Sekundärprodukte gebildet, die für die Abbildung der Probenoberfläche und für die Materialanalyse genutzt werden können. Die für die Bilderzeugung wichtigsten Signale sind die Sekundär- (SE) und Rückstreuelektronen (BSE). Für die Materialanalyse dient die erzeugte Röntgenstrahlung, die mit Hilfe einem energiedispersiven Spektrometer (EDX) analysiert werden.

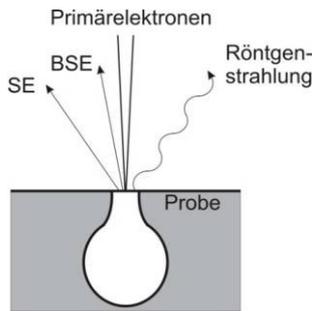


Abbildung 8-3 Wechselwirkungsprodukte des Elektronenstrahls wie Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (BSE) und Röntgenstrahlen mit der Probe in einem Wechselwirkungsvolumen (Anregungsbirne).

Der Primärelektronenstrahl wird über einen Wolframdraht erzeugt, der durch thermische Emission ( $T_c = 2700 \text{ K}$ ) Elektronen emittiert. Die emittierten Elektronen werden über eine Spannung zwischen Wehnelt-Zylinder (Kathode) und Anode beschleunigt. Anschließend wird der Elektronenstrahl in der Säule des REM über elektromagnetische Linsen auf die Probe fokussiert und mittels Ablenkspulen punktweise, Zeile für Zeile, über einen ausgewählten Probenbereich geführt.

Die Sekundärelektronen (SE) entstehen durch unelastische Wechselwirkungen der einfallenden Primärelektronen mit den schwachgebundenen Leitungsbandelektronen in den Probenatomen. Zur Bilderzeugung werden die SE an einem positiv geladenen Gitter gesammelt, von dem aus sie in Richtung eines Szintillators beschleunigt werden, der die Elektronen in Photonen umwandelt. Die entstandenen Photonen werden über einen Photomultiplier in Photoelektronen umgewandelt und verstärkt. Das elektronische Signal wird dann aufgenommen und als Bild dargestellt [135]. Mit den SE wird die beste Auflösung im REM erreicht, da nur die SE detektiert werden, die sich an der Oberfläche des Wechselwirkungsvolumens bilden und dort der Querschnitt am geringsten ist.

Die Rückstreuelektronen (BSE) werden durch elastische Wechselwirkungen der einfallenden Primärelektronen mit den Probenatomen erzeugt und werden direkt oberhalb der Probe mit Hilfe eines Halbleiterdetektors detektiert. Die Anzahl an erzeugten rückgestreuten Elektronen hängt von der Ordnungszahl der Probenatome ab. Je höher die Ordnungszahl, desto höher ist die Anzahl an BSE, so dass Metallverbindungen wie Magnetit als helle Stellen in einer Polymermatrix erscheinen.

Die Röntgenstrahlung entsteht durch unelastische Streuung der Primärelektronen an den Probenatomen. Dabei wird ein Elektron aus einer Schale der Elektronenhülle herausgeschlagen, und es entsteht eine Lücke, die durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird. Die Energiedifferenz zwischen den zwei Schalen wird in Form von Röntgenstrahlung unter anderem emittiert, die für einzelne Elemente charakteristisch ist. Somit können durch die Bestimmung der Energie der erzeugten Röntgenstrahlung die Menge und die Verteilung der vorhandenen Elemente in der Probe bestimmt werden. Da die

Röntgenstrahlung im gesamten Wechselwirkungsvolumen erzeugt wird, beträgt die Auflösung einige Mikrometer und ist damit geringer als die Auflösung bei der SE-Abbildung [136].

Die Morphologie und der Durchmesser der elektrogesponnenen Fasern wurden mit einem REM der Firma *Zeiss (EVO MA 10)* mittels eines SE-Detektors untersucht. Die Verteilung von Nanopartikeln aus Magnetit entlang der Fasern wurde mit Hilfe des BSE Detektors bestimmt. Die Fasern wurden auf einem Graphitleitpad präpariert und mit Gold bei 1,5 kV und einem Plasmastrom von 15 mA für 10 s besputtert (*Polaron SC 7640, Thermo VG Scientific*). Die Bilder wurden im Hochvakuum mit einer Spannung von 3-5 kV und einem Probenstrom von 10 pA aufgenommen. Der Arbeitsabstand variierte zwischen 5,5 – 6,5 mm. Mit Hilfe der *iTEM* Software von der Firma *Zeiss* wurden die Bilder ausgewertet.

Für die EDX Analysen (*Oxford Instruments INCA, EDS8100*) wurden die Proben mit Gold bei 1,5 kV und einem Plasmastrom von 15 mA für 30 s besputtert. Die Analysen erfolgten je nach Probenzusammensetzung bei unterschiedlichen Spannungen und Probenströmen. Der Arbeitsabstand variierte zwischen 9 bis 11 mm. Für Einpunktanalysen wurden 100000 Impulse pro Spektrum und für Mappings von Flächen auf der Probenoberfläche jeweils  $2 \cdot 10^6$  Impulse detektiert.

### 8.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist im Prinzip analog zu einem Lichtmikroskop aufgebaut. Der beschleunigte Elektronenstrahl wird über elektromagnetische Linsen fokussiert und durchstrahlt als nahezu paralleler Strahl mit einer geringen Ausdehnung die Probe. Die Durchstrahlbarkeit der Probe ist Voraussetzung für TEM Untersuchungen, so dass die Probendicke einen bestimmten Wert nicht überschreiten darf. Die Dicke ist dabei abhängig von der Beschleunigungsspannung sowie von der Dichte des Probenmaterials. Typische Probendicken für die Untersuchung von Polymerproben sind 50 - 250 nm bei 200 kV. Für die Kontrast- und Bildentstehung spielt für polymere Werkstoffe der Mechanismus des Streuabsorptionskontrastes eine Rolle. Beim Durchgang der Elektronen durch die Probe tritt eine Streuung an den Atomen der Probe auf. Der Streuwinkel ist dabei abhängig von der Ordnungszahl des streuenden Atoms und der lokalen Probendicke. Je höher die Ordnungszahl und die Dicke der Probe sind, desto mehr Elektronen werden in größere Winkel gestreut. Durch eine Kontrastblende hinter der Probe werden, je nach der Größe des Blendenlochs, alle Elektronen zurückgehalten, die in einem bestimmten Winkelbereich gestreut worden sind. Dadurch erscheinen Bereiche der Probe mit einer höheren Ordnungszahl oder Probendicke bei der Bildentstehung dunkler. Nach der Kontrastblende erzeugt die Objektivlinse ein vergrößertes Bild mittels der durchgelassenen Elektronen. Dieses erste Bild wird durch nachfolgende Zwischenlinsen und das Projektiv

stark vergrößert auf einem Leuchtschirm abgebildet, der die Elektronen in sichtbares Licht umwandelt, das über eine CCD-Kamera aufgezeichnet wird.

Für die Untersuchung der Fasermorphologie sowie der Dispersion von Nanopartikeln in elektrogenesponnenen Fasern wurde ein TEM (*LIBRA 120*) von der Firma *Zeiss* verwendet mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und einer Punktauflösung von 0,34 nm. Die zu untersuchenden Fasern wurden direkt auf Kupfernetze mit einer Maschenweite von 400 mesh gesponnen. Mit Hilfe der *iTEM* Software von der Firma *Zeiss* wurden die Bilder ausgewertet.

### 8.3.3 Rasterkraftmikroskopie

Mit der Methode der Rasterkraftmikroskopie oder auch „atomic force microscopy“ (AFM) wird die Probenoberfläche mit einer feinen Spitze, die als Sensor dient, mit Hilfe von hochauflösenden Stellelementen gerastert. Die Methode basiert auf der Stärke der Wechselwirkung zwischen Sensor und Probenoberfläche und der damit verbundenen Kontrolle des Abstandes. Dabei können vielfältige Kräfte (atomare Kräfte, van der Waalssche Kräfte, magnetische oder elektrische Kräfte) zwischen Sensorspitze und Probe wirken. Die Sensorspitze ist an einer feinen Blattfeder (Cantilever) befestigt, die bei kleinem Abstand entsprechend der wirksamen Kraft und der Federkonstante des Biegebalkens verbogen wird. Die Auslenkung des Cantilevers wird über einen Laserstrahl und dessen Reflektion auf der Rückseite des Cantilevers detektiert.

In der AFM-Technik gibt es verschiedene Methoden wie die Sensorspitze über die Probe geführt wird. Zum Beispiel wird im Contact-Mode die Spitze mit einer konstanten Kraft, leicht in die Probe eingedrückt, über die Oberfläche gefahren. Im Tapping-Mode hingegen wird der Cantilever in Schwingung versetzt, so dass die Sensorspitze während jedem Schwingungszyklus in die Probenoberfläche eindringt, so dass es möglich ist, lokale Steifigkeitsänderungen zu erfassen [136].

Faserverbundwerkstoffe wurden im Tapping-Mode mit einem AFM (Topometrix Explorer 2000) hinsichtlich der Dispersion der Fasern in der Kautschukmatrix untersucht.

### 8.3.4 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie gehört zur Gruppe der Molekülspektroskopie und macht sich die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Infrarotbereich zunutze, um Substanzen anhand ihrer funktionellen Gruppen zu identifizieren. Durch Infrarotstrahlung werden Moleküle zu Schwingungen angeregt, wobei sich die Abstände zwischen den Atomen ändern. Die Resonanzenergie, die zur Anregung aufgenommen werden muss, hängt sowohl von der Bindungsstärke zwischen den Atomen als auch von deren Masse ab. Damit das Molekül zu

einer Schwingung durch Absorption eines Photons angeregt werden kann, muss die betreffende Atomgruppe ein permanentes Dipolmoment besitzen und dessen Betrag durch die anzuregende Schwingung variiert werden. Für symmetrische Schwingungen ist diese Bedingung nicht erfüllt, so dass diese IR-inaktiv sind.

Im mittleren IR von  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  wird die Interferenzmethode im Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FT-IR) angewendet, die die simultane Erfassung aller Frequenzen des IR-Spektrums im Detektor ermöglicht und dadurch einen zeitaufwendigen Wellenlängen-Scan überflüssig macht. Dies gelingt, indem man die zu allen Zeitpunkten gleich intensive polyfrequente IR-Strahlung der Lichtquelle mittels eines Interferometers in ein Interferogramm umwandelt, das keine Funktion der Frequenz sondern der Zeit ist. Dieses Interferogramm wird durch eine mathematische Operation, die sog. Fourier-Transformation, in ein Spektrum rückübersetzt [137].

In der Infrarotspektroskopie gibt es unterschiedliche Messtechniken, wie z.B. die Transmissionsmessung als auch die abgeschwächte Totalreflexion, auch ATR-Technik genannt. Das Kernstück einer ATR-Zelle ist ein Kristall aus infrarotdurchlässigem Material, z.B. Diamant, Germanium oder Zinkselenid, auf dem die zu untersuchende Probe sich befindet. Die Infrarotstrahlung trifft in einem ganz bestimmten Winkel auf die Grenzfläche von dem Kristall und der Probe und wird dort reflektiert. Dabei tritt die Infrarotstrahlung wenige Mikrometer ( $0,25 - 4\text{ }\mu\text{m}$ ) je nach Wellenlänge in die Probe ein und wird abgeschwächt [138].

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wurde an einem Gerät (*Nicolet 470*) der Firma *Nexus* mittels ATR Technik (Diamant) die Funktionalisierung von elektrogenesponnenen Fasern untersucht. Die Spektrendarstellung wurde mit der Software *OMNIC 5.2* vorgenommen.

### 8.3.5 Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung von Graphitstrukturen in den aus PAN hergestellten Kohlenstofffasern wurde die Röntgen-Pulverdiffraktometrie am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover genutzt. Die Methode beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallebenen. Die Atomabstände in einem Kristallgitter liegen in der Größenordnung der Wellenlängen von Röntgenstrahlen, so dass die Kristalle wie dreidimensionale Beugungsgitter wirken. Durch die entstehenden Linienmuster kann die Struktur eines Kristalls oder der Abstand zwischen Graphitschichten ermittelt werden.

Das Diffraktometer von der Firma *STOE* wurde in  $\theta$ - $\theta$ -Geometrie in Reflexion mit Szintillatorzähler, Graphit-[002]-Sekundärmonochromator und energiedispersiven Zähler betrieben. Es wurde  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154\text{ pm}$ ) verwendet. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software *WINXPOW* der Firma *STOE*.

### 8.3.6 Dielektrischer Breitband Analysator

Die Dielektrizitätskonstante wird mittels eines Alpha Dielectric Response Analyzers der Firma *Novocontrol* bestimmt. Dazu wird die zu untersuchende Probe zwischen zwei Elektroden platziert und eine Spannung (1 V) angelegt. Die Messung erfolgt in der Frequenzdomäne, wobei eine Wechselspannung an die Probe angelegt und die Frequenz variiert wird. Der zu untersuchende Frequenzbereich liegt dabei zwischen  $10^{-1}$  und  $10^6$  Hz.

Wird eine Probe in einen Kondensator mit dem Abstand  $d$  und der Fläche  $A$  der Kondensatorplatten eingebracht, erhöht sich dessen Kapazität  $C$ . Der Proportionalitätsfaktor zwischen der ursprünglichen und der neuen Kapazität ist die Permittivität  $\epsilon$  der Probe. Grund für die Änderung der Kapazität  $C$  ist die Verschiebung von Ladungsträgern verursacht durch das angelegte Elektrische Feld  $E$ . In einem Wechselstromkreis werden im Allgemeinen komplexe Größen verwendet. Die komplexe Permittivität  $\epsilon^*$ , auch als dielektrische Konstante bezeichnet, besteht demzufolge aus einem Realteil  $\epsilon'$  und einem Imaginärteil  $\epsilon''$ . Der Realteil ist ein Maß für im System gespeicherte Energie (Speicheranteil), wohingegen der Imaginärteil, die im System dissipierte Energie angibt und für die Leitfähigkeitseffekte steht. Der Realteil der Leitfähigkeit  $\kappa'$  steht mit dem Imaginärteil der Permittivität  $\epsilon''$  im folgenden Zusammenhang mit der Frequenz  $\omega$ .

$$\epsilon'' = \frac{\kappa'}{\omega}$$

In der Arbeit wurden mit Hilfe des Dielektrischen Breitband Analysators die Leitfähigkeit der Kohlefasern sowie deren Verbundwerkstoffen bestimmt.

### 8.3.7 Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Mit der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) werden Wärmeumsätze in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen und thermodynamische Zustandsänderungen 1. und 2. Ordnung werden als exothermer oder endothermer Peak bzw. als Stufe im Fall von Glasübergängen ( $T_g$ ) im Thermogramm registriert.

Während der Messung wird die zu untersuchende Probe gemeinsam mit einer Referenz auf einer leitenden Scheibe im Inneren eines Ofens bei gleichmäßiger Heizrate aufgeheizt, so dass bei symmetrischer Anordnung konstante Wärmeströme zur Probe und zur Referenz fließen. Durch thermodynamische Vorgänge in der Probe entsteht zunächst eine Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Probe. Somit kommt es zu einer Änderung des vom Ofen in die Probe fließenden Wärmestroms. Wird nun ständig die Temperaturdifferenz  $\Delta T_{PR}$  zwischen Probe und Referenz gemessen, ergibt diese ein direktes Maß für die Änderung des Wärmestroms vom Ofen zur Probe [139]. Als Referenz diente ein leerer Tiegel.

Die Messungen wurden an einem *DSC 2920 Modulated DSC* der Firma *TA Instruments* durchgeführt und mit dem Programm *Thermal Advantage MDSC V2.6A* ausgewertet.

### 8.3.8 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie wird die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur oder der Zeit mit Hilfe einer Thermowaage gemessen. Meist wird bei der Messung die Temperatur  $T$  mit konstanter Heizrate erhöht. Ebenfalls ist eine stufenweise Temperaturerhöhung oder eine isotherme Versuchsführung möglich. Die Messgröße ist die relative Änderung der Masse der Probe.

Die Messgröße hängt neben dem Temperatur-Zeitprogramm und den Probeneigenschaften von der Atmosphäre im Probenraum ab, die ein Inertgas, hier Stickstoff oder Luft sein kann.

Die wichtigsten Bestandteile einer Thermowaage sind der Ofen mit einem Temperaturregler, eine Waage sowie Einrichtungen, um die gewünschte Atmosphäre im Probenraum herzustellen als auch um Messwerte aufzuzeichnen und zu verarbeiten [139].

Die Waage wird über die stufenweise Zersetzung von Calciumoxalat,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  regelmäßig überprüft.

Über die Thermogravimetrie wurde der Restlösungsgehalt in elektrogesponnenen Fasern sowie der Massenverlust bei der Karbonisierung von PAN-Fasern bestimmt. Für die Untersuchungen wurde eine Thermowaage (*TGA 2950CE-Hi-Res*) von der Firma *TA-Instruments* verwendet und die Ergebnisse mit dem Programm *Thermal Advantage MDSC V2.6A* ausgewertet.

### 8.3.9 Zugversuch

Der Zugversuch dient zur Ermittlung der Reißfestigkeit, der Reißdehnung und des Spannungswertes an nicht vorbelasteten Proben. Bei der Zugprüfung werden die Probenkörper unter konstanter Dehngeschwindigkeit bis zum Riss gedehnt und die dafür benötigte Kraft und Längenänderung aufgezeichnet. Die Prüfmaschine für Zugprüfungen ist in DIN 51221 spezifiziert. Die Normen lassen Prüfkörper verschiedener Abmessungen zu. Die Probekörper, Stäbe, S1, S2 und S3, werden aus Prüfplatten mit definierter Dicke ausgestanzt.

Für die in der Arbeit zu untersuchten Kautschuk-Faser-Verbundwerkstoffe wurden Prüfplatten mit 1 und 2 mm Dicke vulkanisiert, aus denen S<sub>3</sub>A Prüfstäbe gestanzt wurden. Die Zugprüfung erfolgte nach DIN 53504.

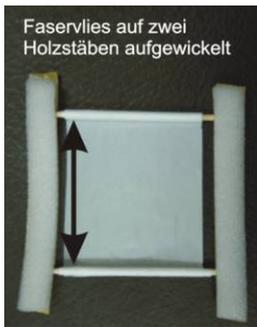


Abbildung 8-4 Für Zugversuche präpariertes Faservlies, das auf Zahnstochern von beiden Seiten aufgewickelt wurde. Klebestreifen aus Schaumstoff stabilisieren das Faservlies, da sie als Abstandhalter dienen.

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Faservliesen wurden 35-40 mm breite und 40-50 mm lange Faservliese untersucht. Diese Faservliese wurden auf Zahnstochern mit etwas Holzleim aufgewickelt und über Schaumstoffklebestreifen seitlich stabilisiert, so dass das Faservlies beim Einbau in die Halterung der Zugmaschine nicht beschädigt oder vorbelastet wurde. Vor dem Zugversuch wurden die Schaumstoffklebestreifen durchtrennt.

Der Zugversuch wurde mit einer Vorkraft von 0,1 N und einer Zugeschwindigkeit von 2 mm/min durchgeführt. Während des Zugversuches wurde die Kraft  $F$  und der Traversenweg  $T$  aufgenommen. Nach den Zugversuchen wurde das Gewicht des belasteten Faservlieses  $m$  ermittelt und über die Länge des Vlieses  $L$ , der Dichte von PAN  $\rho$  sowie über die auf das Faservlies wirkende Kraft  $F$  die Spannung  $\sigma$  bestimmt.

$$\sigma = \frac{F \cdot \rho \cdot L}{m} \quad 8-7$$

Die Dehnung des Faservlieses wurde über das Verhältnis von der anfänglichen Vlieslänge  $L$  zu dem Traversenweg  $T$  berechnet.

## 8.4 Herstellung der Kautschuk-Faser-Verbundwerkstoffe

### 8.4.1 Faserverbundwerkstoffe aus Latex

Die PS-Fasern oder PAN-Fasern wurden in eine Natriumdodecylsulfatlösung (0,5 Gew.-%) gesponnen. Anschließend wurden die Fasern mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und mit einem SBR-Latex (Weber&Schaer) mit einem Styrolgehalt von 23% und einen Feststoffgehalt von 70,9% oder mit einem NBR-Latex (RheinChemie) gemischt. Das Faser-Latex-Gemisch wurde mit Ethanol koaguliert und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Anschließend wurde auf der Walze das Vulkanisationssystem (1,5 phr S, 1,5 phr CBS, 1 phr ZnO und 0,8 phr Stearinsäure) eingearbeitet. Die NBR-PAN

Verbundwerkstoffe wurden bei 150°C für 32 min und die SBR-PS Werkstoffe bei 150°C für 12 min vulkanisiert.

#### 8.4.2 Faserverbundwerkstoffe aus Kautschuk

Zunächst wurde ein Batch aus SBR (BUNA VSL 2525) mit dem Vulkanisationssystem (siehe 8.4.1) im Innenmischer hergestellt. Die PS-Fasern wurden anschließend in die Kautschukmischung auf der Walze eingearbeitet. Dabei wurde das Fell nur in eine Richtung gewalzt, um eine Faserorientierung zu erreichen. Die Vulkanisation erfolgte für 33 min bei 160°C.

#### 8.4.3 Faserverbundwerkstoffe mit elektrogesponnenen Kohlenstofffasern

Es wurde zunächst ein Batch aus SBR (BUNA VSL 2525) mit dem Vulkanisationssystem (1,5 phr S und 1,5 phr CBS) im Innenmischer (50 U/min, 40°C, 9 min) hergestellt. Die Kohlenstofffasern wurden anschließend auf der Walze eingearbeitet. Die Vulkanisation erfolgte für 33 min bei 160°C.

#### 8.4.4 Schichtverbundwerkstoffe aus gerichteten und ungerichteten Faservliesen

In Perbunan NT 2845 wurden auf der Walze jeweils 1,5 phr Schwefel und CBS eingemischt. Aus dem Batch wurden bei 60°C für 120 min 0,5 mm dicke Platten (8x 18 cm) hergestellt. Die Faservliese (8 x 14,5 cm) wurden zwischen zwei 0,5 mm Platten bei 60°C für 120 min verpresst und anschließend für 30 min bei 160°C vulkanisiert.

Faservlies	Gewicht des Vlieses [g]	Gewichtanteil an Sandwichbauteil [Gew.-%]
ungerichtetes PAN-Vlies	0,404	3,5
gerichtetes PAN-Vlies	0,379	3,3
gerichtetes oxidiertes PAN-Vlies	0,383	3,3

## **8.5 Herstellung und Charakterisierung der künstlichen Gerüstwerkstoffe für die periphere Nervenregeneration**

### **8.5.1 Photochemische Vernetzung von künstlichen Gerüstwerkstoffen**

Das Trimethylpropanethoxylatriacrylat von Aldrich (15 mg/mL) und der Photoinitiator, Irgacure 500, von Ciba (5 mg/mL) wurden in eine Lösung aus PolySia/ PEN (6,7 mg/mL) und PEO (26,8 mg/mL) eingemischt. Die Fasern wurden zunächst aus einem Wasser:Ethanol Gemisch (1:1) versponnen und für 14 h bei 35°C getrocknet. Anschließend wurden die Fasern unter Stickstoffatmosphäre mittels einer UV Lampe (Minerallight<sup>®</sup> Lamp, UVGL-58, 115 W) mit einer Wellenlänge von 366 nm für 20 Min vernetzt. Als Referenz wurden über das gleiche Verfahren Fasern ohne PolySia hergestellt.

### **8.5.2 Nachweis von PolySia mittels Antikörpertest**

Um PolySia auf Fasern nachzuweisen wurde das Material mit BSA (Bovine Serum Albumin) geblockt. Nach dem Blocken erfolgte die Anlagerung des primären Antikörpers mAk735. Daraufhin fand die Detektion mit dem sekundären goat-anti-mouse HRPO Antikörper statt. Anschließend folgte eine Farbreaktion mit dem Substrat (ABTS), die über die Absorption der Lösung bei 405 nm vermessen werden konnte. Der Nachweis wurde an der Technischen Chemie der Universität Hannover durchgeführt.

### **8.5.3 RP 18 Aufarbeitung**

Die Fasergerüstwerkstoffe wurden nach der Vernetzung 24 h in Wasser gelegt, um die Stabilität zu prüfen. Das Eluat wurde mit Hilfe einer Säule (Bakerbond<sup>®</sup> C<sub>18</sub>, 40 µm Prep LC Packing, J.T. Baker) durch Umkehrphasenseparation in eine organische Phase aus Methanol und Dichlormethan überführt. Die Lösung wurde mittels Infrarotspektroskopie in Transmission auf einem Bariumfluoridkristall untersucht.

### **8.5.4 Trübungsmessungen**

Die Löslichkeit von PolySia und PEN in einem Wasser:Ethanol Gemisch wurde über Trübungsmessungen untersucht. Die Polysaccharide wurden durch schrittweise Zugabe von Ethanol aus einer wässrigen Lösung gefällt. Der Fällpunkt wurde über Messung der Lichtstreuung eines Laserstrahls (Wellenlänge: 632,8 nm), der durch die Lösung fiel, mit Hilfe einer Si Photodiode detektiert.

### 8.5.5 MTT Test

Auf den elektrogenesponnenen Fasermaterialien wurden Zelltests an der Technischen Chemie der Universität Hannover durchgeführt. Die In-vitro-Experimente wurden mit immortalisierten Schwannzellen durchgeführt, die als neuronales Zellmodell genutzt werden. Die Fasern waren auf Deckgläschen gesponnen, die zunächst mit 70 % Isopropanol desinfiziert, in Zellkulturschalen gelegt und über Nacht mit Medium vorinkubiert wurden. Das Medium wurde vorsichtig entfernt und die Proben mit 40 µl Zellsuspension (75000 Zellen/mL) inkubiert. Nach der Zellanlagerung auf dem Material (1,5 Stunden) wurde das Medium aufgefüllt. Nach 4 bzw. 6 Tagen wurde die Viabilität der Zellen anhand von einem MTT (3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-tetrazoliumbromid)- Test untersucht. Für jede Probe wurde eine 6 fach Bestimmung durchgeführt. 100 µL von dem Zellmedium und 10 µL von der MTT Lösung wurde zu jeder Probe hinzugefügt und für 4 h bei 37°C und 5 % CO<sub>2</sub> inkubiert. Anschließend wurden 100 µL von 10 % Natriumdodecylsulfatlösung (w/v) in 0,01 M HCl hinzugefügt und die Proben 24 h inkubiert. Das Transmissionssignal bei 570/630 nm wurde über einen Mikroplattenleser (Bio-Rad) gemessen. Als Basiswert diente ein Deckglas ohne Zellen.

## 9 Anhang

### 9.1 Polymere

#### 9.1.1 Auflistung der verwendeten Polymere

Abkürzung	Polymer	Hersteller	Angaben des Herstellers	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
PS 1	Polystyrol	Aldrich	Mw: 35.000 g/mol	1,02
PS 2	Polystyrol	Aldrich	Mw: 192.000 g/mol	
PS 3	Polystyrol	Aldrich	Mw: 280.000 g/mol	
PS 4	Polystyrol	Aldrich	Mw: 350.000 g/mol	
PMMA 1	Polymethylmethacrylat	Aldrich	Mw: 15.000 g/mol	1,2
PMMA 2	Polymethylmethacrylat	Aldrich	Mw: 101.000 g/mol	
PMMA 3	Polymethylmethacrylat	Aldrich	Mw: 350.000 g/mol	
PAN	Polyacrylnitril	Aldrich	Mw: 150.000 g/mol	1,184
CA	Celluloseacetat	Aldrich	Mn: 50.000 g/mol	1,3
PEO	Polyethylenoxid	Aldrich	Mv: 600.000 g/mol	
Chi	Chitosan	Aldrich	Mittlere Molmasse	
HA	Hyaluronsäure	Fluka	von Streptococcus equi	
PSA 1	Polysialinsäure	Nacalai tesque	M ca. 30000 g/mol, von E.Coli	
PSA 2	Polysialinsäure	Uni Hannover	Technische Chemie	

#### 9.1.2 Ermittelte Molmassen der Polymere mittels GPC

Abkürzung	$M_n$ [g/mol] (GPC)	$M_w$ [g/mol] (GPC)	Poly- dispersität D	$M_M$ [g/mol]	Anzahl an Monomeren in einer Kette
PS 1	17950 ± 20	20650 ± 20	1,2 ± 0,002	104,15	200
	850 ± 3	1310 ± 6	1,5 ± 0,005		
PS 2	84400 ± 8000	163600 ± 6000	1,9 ± 0,200	104,15	1570
PS 3	130000 ± 11000	249000 ± 15000	1,9 ± 0,100	104,15	2390
PS 4	90000 ± 4650	225900 ± 2000	2,5 ± 0,100	104,15	2170
PMMA 1	9000 ± 1000	12200 ± 450	1,4 ± 0,200	100,12	122
PMMA 2	43000 ± 700	80000 ± 2000	1,9 ± 0,020	100,12	820
PMMA 3	162000 ± 21000	288000 ± 11000	1,8 ± 0,200	100,12	2880
CA	81130	142460	1,8	254,40	560

### 9.1.3 Verhakungsmolmasse $M_e$ der Polymere

Polymer	$M_e$ [g/mol]	Bestimmungsmethode	Literaturstelle
Polyacrylnitril	3120		[94]
Polymethylmethacrylat	12500	Bestimmung über Plateaumodul der Schmelze	[93]
Polystyrol	16600		[93]

### 9.1.4 Löslichkeitsparameter nach Hansen der Polymere

*Polymer Handbook [95]*

Polymer	$\delta_d$ [MPa] <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ [MPa] <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ [MPa] <sup>1/2</sup>	$\delta_t$ [MPa] <sup>1/2</sup>
Celluloseacetat	15,55	12,73	11,87	19,56
Polyacrylnitril	18,21	16,16	6,75	25,27
Polyethylenoxid	17,30	3,00	9,40	19,90
Polymethylmethacrylat	18,64	10,52	7,51	22,69
Polystyrol	21,28	5,75	4,30	22,47

## 9.2 Lösungsmittel

### 9.2.1 Auflistung der verwendeten Lösungsmittel und ihre Eigenschaften

Lösungsmittel	Ab- kürz- ung	Hersteller	Beschreibung	Molmasse M [g/mol]	Dichte bei 25°C [g/cm <sup>3</sup> ]	Dampfdruck bei 20°C [kPa]
Aceton		Fluka	p.a., >99,5% (GC)	58,08	0,790	24,531
iso- Butylmethylketon	iBMK	Sigma Aldrich	> 98,5%	101,16	0,815	2,000
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	99+%, wasserfrei	119,38	1,480	21,332
Dimethylformamid	DMF	Fluka	purum	73,09	0,944	0,360
Dimethylsulfoxid	DMSO	Fluka	purum, 99% (GC)	78,13	1,100	0,056
Dioxan		Fluka	p.a.	88,11	1,034	3,599
Essigsäure		Sigma	99,99%	60,05	1,049	
Ethanol	EtOH	Sigma	absolut	46,07	0,789	5,946
Ethylacetat	EA	Merck	p.a.	88,11	0,902	9,733
Tetrahydrofuran	THF	Sigma Aldrich	p.a., ≥99,5% (GC)	72,11	0,889	19,065
Toluol		Fluka	p.a.	92,14	0,865	2,933

## 9.2.2 Löslichkeitsparameter nach Hansen der verwendeten Lösungsmittel

*Physical Properties of Polymer Handbook [81]*

Lösungsmittel	$V_{LM}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\delta_d$ [MPa] <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ [MPa] <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ [MPa] <sup>1/2</sup>	$\delta_t$ [MPa] <sup>1/2</sup>
Aceton	74,0	15,5	10,4	7,0	20,1
iso-Butylmethylketon	125,8	15,3	6,1	4,1	17,0
Chloroform	80,7	17,8	4,1	13,5	22,5
Dimethylformamid	77,0	17,4	13,7	11,3	24,8
Dimethylsulfoxid	71,3	18,4	16,4	10,2	26,6
Ethylacetat	98,5	15,8	5,3	7,2	18,2
Tetrahydrofuran	81,7	16,8	5,7	8,0	19,4
Toluol	106,8	18,0	1,4	2,0	18,2

## 9.3 Verwendeter Latex und Kautschuk

Latex/Kautschuk	Firma	Angaben
SBR Latex	Weber & Schaer	23 % Styrolgehalt, 70,9 % Feststoff
NBR Latex 3370	Lanxess	20 % Feststoffgehalt
BUNA VSL 2525	Lanxess	Lösungs-Styrolbutadienkautschuk, 25% Vinylgehalt und 25% Styrolgehalt
Perbunan NT 2845	Lanxess	Nitrilbutadienkautschuk, 28 % Acrylnitrilgehalt,

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] S. Ramakrishna, K.F. Wee-Eong, T. Teik-Cheng, und L. Zuwei Ma. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2005.
- [2] C. Burger, B. S. Hsiao, und B. Chu. Nanofibrous materials and their applications. *Annual Review of Materials Research*, 36:333–368, 2006.
- [3] A.L. Andradý. *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. John Wiley & Sons, 2008.
- [4] D. Lukas, A. Sarkar, L. Martinova, K. Vodsed'alkova, D. Lubasova, J. Chaloupek, P. Pokorny, P. Mikes, J. Chvojka, und M. Komarek. *Physical principles of electrospinning: Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century*, 41 (2). Taylor & Francis, New York, 2009.
- [5] F. Ullmann. *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, 2003.
- [6] W. J. Morton. *Method of dispersing fluids*, U.S. Patent Nr. 705 691, 1902.
- [7] J. F. Cooley. *Electrical method of dispersing fluids*, U.S. Patent Nr. 745 276, 1903.
- [8] J. Zelený. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. *Physical Review*, 3:69–91, 1914.
- [9] A. Formhals. Process and apparatus for preparing artificial threads, 1934.
- [10] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, und S. Koombhongse. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied Physics*, 87: 4531-4547, 2000.
- [11] W. C. Teo und S. Ramakrishna. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 17:R89–R106, 2006.
- [12] W. A. Macky. Some investigations on the deformation and breaking of water drops in strong electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 133(822):565–587, 1931.
- [13] G. Taylor. Electrically driven jets. *Proceedings of the Royal Society of London Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 313:453–475, 1969.
- [14] G. Taylor. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 280:383–397, 1964.
- [15] J. R. Melcher und G. I. Taylor. Electrohydrodynamics: A review of the role of interfacial shear stresses. *Annual Reviews of Fluid Mechanics*, 1:111–146, 1969.

- [16] A. L. Yarin, S. Koombhongse, und D. H. Reneker. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 90:4836–4846, 2001.
- [17] A. L. Yarin. *Free liquid jets and films: hydrodynamics and rheology*. Longman Scientific & Technical, 1993.
- [18] T. Han, A. L. Yarin, und D. H. Reneker. Viscoelastic electrospun jets: Initial stresses and elongational rheometry. *Polymer*, 49:1651–1658, 2008.
- [19] F. R. S. Rayleigh. On the instability of jets. *Proceedings of the Royal Society of London*, X:4–13, 1878.
- [20] S. Tomotika. On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. *Proceedings of the Royal Society of London*, 150:322–337, 1935.
- [21] L.A. Utracki. *Two-Phase Polymer Systems*. Hanser, 1991.
- [22] J. J. Elmendorp. A study on polymer blending microrheology. *Polymer Engineering and Science*, 26(6):418–426, 1986.
- [23] D. H. Reneker und A. L. Yarin. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49:2387–2425, 2008.
- [24] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, und N. C. Beck Tan. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibres and textiles. *Polymer*, 42:261–272, 2001.
- [25] J. Jacobs, R. D. Anandjiwala, und M. Maaza. The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 115:3130–3136, 2009.
- [26] S. A. Theron, E. Zussman, und A. L. Yarin. Experimental investigations of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer*, 45:2017–2030, 2004.
- [27] P. Gupta, C. Elkins, T. E. Long, und G. L. Wilkes. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer*, 46:4799–4810, 2005.
- [28] S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, und G. E. Wnek. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer*, 46:3372–3384, 2005.

- [29] S. Megelski, J.S. Stephens, D.B. Chase, und J.F. Rabolt. Micro- and nanostructures surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, 35:8456–8466, 2002.
- [30] T. Jarusuwannapoom, W. Hongrojjanawiwat, S. Jitjaicham, L. Wannatong, M. Nithitanakul, C. Pattamaprom, P. Koombhongse, R. Rangkupan, und P. Supaphol. Effect of solvents on electrospinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Polymer Journal*, 41:409–421, 2005.
- [31] X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, und B. Chu. Structure and process relationship of electrospun bioresorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43:4403–4412, 2002.
- [32] C.-M. Hsu und S. Shivkumar. N,N-dimethylformamide additions to the solution for the electrospinning of poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanofibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289:335–340, 2004.
- [33] C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul, und P. Supaphol. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205:2327–2338, 2004.
- [34] L. Wannatong, A. Sirivat, und P. Supaphol. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polymer International*, 53:1851–1859, 2004.
- [35] P. Dayal, J. Liu, S. Kumar, und T. Kyu. Experimental and theoretical investigations of porous structure formation in electrospun fibers. *Macromolecules*, 40:7689–7694, 2007.
- [36] J. S. Lee, K. H. Choi, H. D. Ghim, S. S. Kim, D. H. Chun, H. Y. Kim, und W. S. Lyoo. Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 93:1638–1646, 2004.
- [37] M. M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, und B. Erman. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*, 43:3303–3309, 2002.
- [38] S. C. Baker, N. Atkin, P. A. Gunning, N. Granville, K. Wilson, D. Wilson, und J. Southgate. Characterisation of electrospun polystyrene scaffolds for three-dimensional in vitro biological studies. *Biomaterials*, 27:3136–3146, 2006.
- [39] J. Ayutsede, M. Gandhi, S. Sukigara, M. Micklus, Hung-En Chen, und F. Ko. Regeneration of bombyx mori silk by electrospinning. part 3: Characterization of electrospun nonwoven mat. *Polymer*, 46:1625–1634, 2005.

- [40] S. Kidoaki, I. Keun Kwon, und T. Matsuda. Structural features and mechanical properties of in situ-bonded meshes of segmented polyurethane electrospun from mixed solvents. *Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials*, 76B(1):219–229, 2006.
- [41] C. L. Casper, J. S. Stephensen, N. G. Tassi, D. B. Chase, und J. F. Rabolt. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, 37(37):573–578, 2004.
- [42] N. Viriyabanthorn, R. G. Stracer, C. Sung, und J.L. Mead. Effect of carbon black loading on electrospun butyl rubber nonwoven mats. In *Polymeric Nanofibers*, volume 918 of *ACS Symposium Series*, pages 269–284. American Chemical Society, 2006.
- [43] P. Threepopnatkul, D. Murphy, J. Mead, und W. Zukas. Fiber structure and mechanical properties of electrospun butyl rubber with different types of carbon black. *Rubber Chemistry and Technology*, 80(2):231–250, 2007.
- [44] B. W. Ahn, Y. S. Chi, und T. J. Kang. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/poly(ethylene terephthalate) nanoweb. *Journal of Applied Polymer Science*, 110:4055–4063, 2008.
- [45] M. M. Berghoef und G. J. Vansco. Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun nylon-4,6 fiber reinforcement. *Advanced Materials*, 11(16):1362–1365, 1999.
- [46] B. Dinga, M. Yamazakia, und S. Shiratoria. Electrospun fibrous polyacrylic acid membrane-based gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 106:477–483, 2005.
- [47] C. Kim, J.-S. Kim, S.-J. Kim, W.-J. Lee, und K.-S. Yang. Supercapacitors prepared from carbon nanofibers electrospun from polybenzimidazol. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(5):A769–A773, 2004.
- [48] H. Liu und Y. L. Hsieh. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40:2119–2129, 2002.
- [49] B. Duan, C. Dong, X. Yuan, und K. Yao. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly(ethylene oxid). *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 15:797–811, 2004.
- [50] X. Geng, O. H. Kwon, und J. Jang. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials*, 26:5427–5432, 2005.

- [51] Y. Ji, K. Ghosh, X. Z. Shu, B. Li, J. C. Sokolov, G. D. Prestwich, R. A. F. Clark, and M. H. Rafailovich. Electrospun three-dimensional hyaluronic acid nanofibrous scaffolds. *Biomaterials*, 27:3782–3792, 2006.
- [52] J. Li, A. He, C. C. Han, D. Fang, B. S. Hsiao, and B. Chu. Electrospinning of hyaluronic acid (ha) and ha/gelatin blends. *Macromolecular Rapid Communications*, 27:114–120, 2006.
- [53] J. A. Matthews, G. E. Wnek, D. G. Simpson, and G. L. Bowlin. Electrospinning of collagen nanofibers. *Biomacromolecules*, 3:232–238, 2002.
- [54] L. Buttafocchia, N.G. Kolkmana, P. Engbers-Buijtenhuijsa, A. A. Poota, P. J. Dijkstra, I. Vermesa, and J. Feijena. Electrospinning of collagen and elastin for tissue engineering applications. *Biomaterials*, 27:724–734, 2006.
- [55] X. Fang und D.H. Reneker. Dna fibers by electrospinning. *Journal of Macromolecular Science: Physics B*, 36:169–173, 1997.
- [56] X. Yang, C. Shao, and Y. Liu. Fabrication of  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite nanofibers by electrospinning. *Journal of Material Science*, 42:8470–8472, 2007.
- [57] S. Piperno, M. Passacantando, S. Santucci, L. Lozzia, and S. La Rosa.  $\text{WO}_3$  nanofibers for gas sensing applications. *Journal of applied physics*, 101:124504, 2007.
- [58] J. Sutasinpromprae, S. Jitjaicham, M. Nithitanakul, C. Meechaisue, and P. Supaphol. Preparation and characterization of ultrafine electrospun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers. *Polymer International*, 55:825–833, 2006.
- [59] S. Prilutsky, E. Zussman, and Y. Cohen. The effect of embedded carbon nanotubes of the morphological evolution during the carbonization of poly(acrylonitrile) nanofibers. *Nanotechnology*, 19:1–9, 2008.
- [60] S. Kedem, J. Schmidt, Y. Paz, and Y. Cohen. Composite polymer nanofibers with carbon nanotubes and titanium dioxide particles. *Langmuir*, 21:5600–5604, 2005.
- [61] H. Ye, H. Lam, N. Titchenal, Y. Gogotsi, and F. Ko. Reinforcement and rupture behavior of carbon nanotubes–polymer nanofibers. *Applied Physics Letters*, 85:1775–1777, 2004.
- [62] A. C. Patel, S. Li, C. Wang, W. Zhang, and Y. Wei. Electrospinning of porous silica nanofibers containing silver nanoparticles for catalytic applications. *Chemistry of Materials*, 19:1231–1238, 2007.
- [63] W. K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee, and W. H. Park. Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications*, 25:1632–1637, 2004.

- [64] S. Sundarrajan und S. Ramakrishna. Fabrication of nanocomposite membranes from nanofibers and nanoparticles for protection against chemical warfare stimulants. *Journal of Material Science*, 42:8400–8407, 2007.
- [65] Q. B. Yang, D. M. Li, Y. L. Hong, C. Wang, S. L. Qiu, und Y. Wei. Preparation and characterization of a PAN nanofibre containing Ag nanoparticles via electrospinning. *Synthetic Metals*, 137:973–974, 2003.
- [66] J. H. Hong, E. H. Jeong, H. S. Lee, D. H. Baik, S. W. Seo, und J. H. Youk. Electrospinning of polyurethane/ organically modified montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(22):3171–3177, 2005.
- [67] E. Zussman, A. L. Yarin, R. Bazilevsky, R. Avrahami, und M. Feldman. Electrospun polyaniline/poly(methylmethacrylate)-derived turbostratic carbon micro-/nanotubes. *Advanced Materials*, 18(3):348–353, 2006.
- [68] I. G. Loscertales, A. Barrero, M. Marquez, R. Spretz, R. Velarde-Ortiz, und G. Larsen. Electrically forced coaxial nanojets for one-step hollow nanofiber design. *Journal of the American Chemical Society*, 126(17):5376–5377, 2004.
- [69] R. Luoh und T. Hahn. Electrospun nanocomposite fiber mats as gas sensors. *Composites Science and Technology*, 66:2436–2441, 2006.
- [70] B. Ding, M. Yamazaki, und S. Shiratori. Electrospun fibrous polyacrylic acid membrane-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106(1):477–483, 2005.
- [71] S. Sell, C. Barnes, M. Smith, M. McClure, P. Madutantakam, J. Grant, M. McManus, und G. Bowlin. Extracellular matrix regenerated: tissue engineering via electrospun biomimetic nanofibers. *Polymer International*, 56:1349–1360, 2007.
- [72] T. B. Bini, S. Gao, T. C. Tan, S. Wang, A. Lim, L. B. Hai, und S. Ramakrishna. Electrospun poly(l-lactide-co-glycolide) biodegradable polymer nanofibre tubes for peripheral nerve regeneration. *Nanotechnology*, 15:1459–1464, 2004.
- [73] T. J. Sill und H. A. von Recum. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29:1989–2006, 2008.
- [74] H. B. Wang, M. E. Mullins, J. M. Cregg, C. W. McCarthy, und Gilbert R. J. Varying the diameter of aligned electrospun fibers alters neurite outgrowth and Schwann cell migration. *Acta Biomaterialia*, 6:2970–2978, 2010.
- [75] J.S. Kim und D.H. Reneker. Mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers. *Polymer Composites*, 20(1):124–131, 1999.

- [76] R. H. Colby, L. J. Fetters, W. G. Funk, und W. W. Graessley. Effects of concentration and thermodynamic interaction on the viscoelastic properties of polymer-solutions. *Macromolecules*, 24(13):3873–3882, 1991.
- [77] R. H. Colby, M. Rubinstein, und M. Daoud. Hydrodynamics of polymer-solutions via 2-parameter scaling. *Journal De Physique II*, 4(8):1299–1310, 1994.
- [78] P.-G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, London, 1. Auflage, 1979.
- [79] M. D. Lechner, K. Gehrke, und E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser Verlag, Basel, Schweiz, 4. Auflage, 2010.
- [80] C. M. Hansen. *The three-dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient*. Danish Technical Press, Copenhagen, 1967.
- [81] J. E. Mark. *Physical Properties of Polymer Handbook*. Springer, New York, 2. Auflage, 2007.
- [82] M. Rubinstein und R. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press Inc., New York, 5. Auflage, 2006.
- [83] T.G. Fox und P. J. Flory. Intrinsic viscosity-molecular weight relationships for polyisobutylene. *The Journal of Physical Chemistry*, 53(2):197–212, 1949.
- [84] Iwao Teraoka. *Polymer Solutions - An Introduction to Physical Properties*. John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [85] A. Einstein. Berichtigung zu meiner Arbeit: "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen". *Annalen der Physik*, 34:591–592, 1911.
- [86] A. Einstein. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik*, 19:289–306, 1906.
- [87] T. Witten und P. Pincus. *Structured Fluids: Polymers, Colloids, Surfactants*. Oxford University Press Inc., New York, 1. Auflage, 2004.
- [88] S. F. Edwards und T. A. Vilgis. The tube model theory of rubber elasticity. *Reports on Progress in Physics*, 51:243, 1988.
- [89] M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannik, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, und P.G. de Gennes. Solutions of flexible polymers. Neutron experiments and interpretation. *Macromolecules*, 8(6):804–818, 1975.
- [90] C. Wrana. *Introduction to Polymer Physics*. Lanxess AG, 2009.
- [91] H. G. Elias. *Makromolekuele- Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Band 2. Wilhey-VCH, 6. Auflage, 2001.

- [92] J. Doshi und D. H. Reneker. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, 35:151–160, 1995.
- [93] D. J. Lohse, R. H. Colby und L. J. Fetters. *Physical Properties of Polymer Handbook*. Springer, 2. Auflage, 2007.
- [94] Souheng Wu. Predicting chain confirmation and entanglement of polymers from chemical structure. *Polymer Engineering and Science*, 32(12):823–830, 1992.
- [95] J. Brandrup. *Polymer Handbook*. Wiley, New York, 4. Auflage, 1999.
- [96] S. C. Vonwiller und G. K. Heber. Cross-linked polysaccharide composition, 2007.
- [97] S. Koombhongse, W. Liu, und D. H. Reneker. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 39:2598–2606, 2001.
- [98] C. Pai, M. C. Boyce, und G. C. Rutledge. Morphology of porous and wrinkled fibers of polystyrene electrospun from dimethylformamide. *Macromolecules*, 42(6):2102–2114, 2009.
- [99] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 5. Auflage, 2001.
- [100] A. Stoiljkovic und S. Agarwal. Short electrospun fibers by UV cutting method. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293:895–899, 2008.
- [101] O. Kriha, M. Becker, M. Lehmann, D. Kriha, J. Krieglstein, M. Yosef, S. Schlecht, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, und A. Greiner. Connection of hippocampal neurons by magnetically controlled movement of short electrospun polymer fibers - a route to magnetic micromanipulators. *Advanced Materials*, 19:2483–2485, 2007.
- [102] B. D. Coleman. Necking and drawing in polymeric fibers under tension. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 83(2):115–137, 1983.
- [103] Ying Yang, Zhidong Jia, Qiang Li, und Zhicheng Guan. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polyethylene oxide solution. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13:580–585, 2006.
- [104] E. Zussman, D. Rittel, und A. L. Yarin. Failure modes of electrospun nanofibers. *Applied Physics Letters*, 82:3985–3960, 2003.
- [105] S. Altmaier. *Modifizierung und Funktionalisierung geordneter mesostrukturierter Materialien*. Dissertation, Universität Hannover, 2003.
- [106] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, Berlin, 3. Auflage, 1994.
- [107] P. T. Hammond. Form and function in multilayer assembly: New applications at the nanoscale. *Advanced Materials*, 16:1271–1293, 2004.

- [108] P. Tryoen-Toth, D. Vautier, Y. Haikel, J.-C. Voegel, P. Schaaf, J. Chluba, und J. Ogier. Viability, adhesion, and bone phenotype of osteoblast-like cells on polyelectrolyte multilayer films. *Journal of Biomedical Materials Research*, 60:657–667, 2002.
- [109] S. B. Lee, Y. M. Lee, K. W. Song, und M. H. Park. Preparation and properties of polyelectrolyte complex sponges composed of hyaluronic acid and chitosan and their biological behaviors. *Journal of Applied Polymer Science*, 90:925–932, 2003.
- [110] S.-H. Lee. Ripening time and fiber formation of chitosan spinning dope. *Journal of Applied Polymer Science*, 90:2870–2877, 2003.
- [111] K. Tuzlakoglu, C. M. Alves, J. F. Mano, und R. L. Reis. Production and characterization of chitosan fibers and 3-D fiber mesh scaffolds for tissue engineering applications. *Macromolecular Bioscience*, 4:811–819, 2004.
- [112] K. Ohkawa, D. Cha, H. Kim, A. Nishida, und H. Yamamoto. Electrospinning of chitosan. *Macromolecular Rapid Communications*, 25:1600–1605, 2004.
- [113] B.-M. Min, S. W. Lee, J. N. Lim, Y. You, T. S. Lee, P. H. Kang, und W. H. Park. Chitin and chitosan nanofibers:electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers. *Polymer*, 45:7137–7142, 2004.
- [114] Q. Li, E. T. Dunn, und E. W. Grandmaison. *Applications of Chitin and Chitosan*. Technomic Publishing Company, Lancaster, USA, 1997.
- [115] P. Morgan. *Carbon fibers and their composites*. Taylor & Francis, Boca Rotan, 2005.
- [116] L. H. Peebles. *Carbon Fibers- Formation, Structure, and Properties*. CRC Press, 1995.
- [117] J.-B. Donnet, T. K. Wang, J. C. M. Peng, und S. Rebouillat. *Carbon Fibers*. Marcel Dekker, Inc., 1998.
- [118] R. Ritter. *Bruch- und werkstoffmechanisches Verhalten eines kohlenstoffaser-verstärkten Epoxidharzes*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1995.
- [119] F. Cataldo. Study on the reinforcing effect of milled carbon fibers in a natural rubber based composite. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 47:818–828, 2008.
- [120] M. R. Kashani. Aramid-short-fiber reinforced rubber as a tire tread composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 113:1355–1363, 2009.
- [121] H.A. Youssef, N.A. Shaltot, und K.F. El Nemr. Short polyethylene terephthalate fiber (PET) reinforced NBR rubber composites. *Journal of Polymer Research*, 16:199–212, 2009.

- [122] T. Kreis und R. Vale. *Guidebook to the Extracellular Matrix, Anchor, and Adhesion Proteins*. Oxford University Press, New York, 2. Auflage, 1999.
- [123] J. J. Norman und T. A. Desai. Methods of fabrication of nanoscale topography for tissue engineering scaffolds. *Annals of Biomedical Engineering*, 34:89–101, 2006.
- [124] W.-J. Li, C. T. Laurencin, E. Caterson, R. Tuan, und F. Ko. Electrospun nanofibrous structure: A novel scaffold for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research*, 60:613–621, 2002.
- [125] G. R. D. Evans. Peripheral nerve injury: A review and approach to tissue engineered constructs. *The Anatomical Record*, 263:396–404, 2001.
- [126] E. Schnell, K. Klinkhammer, S. Balzer, G. Brook, D. Klee, P. Dalton, und J. Mey. Guidance of glial cell migration and axonal growth on electrospun nanofibers of poly-epsilon-caprolactone and a collagen/poly-epsilon-caprolactone blend. *Biomaterials*, 28:3012–3025, 2007.
- [127] F. Yang, R. Murugan, S. Wang, und S. Ramakrishna. Electrospinning of nano/micro scale poly(l-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering. *Biomaterials*, 26:2603–2610, 2005.
- [128] J. Jungnick, C. Brämera, P. Bronzlika, E. Lipokatic-Takacs, B. Weinhold, R. Gerardy-Schahn, und C. Grothe. Level and localization of polysialic acid is critical for early peripheral nerve regeneration. *Molecular and Cellular Neuroscience*, 40:374–381, 2009.
- [129] O. Senkov, M. Sun, B. Weinhold, R. Gerardy-Schahn, M. Schachner, und A. Dityatev. Polysialylated neural cell adhesion molecule is involved in induction of long-term potentiation and memory acquisition and consolidation in a fear-conditioning paradigm. *The Journal of Neuroscience*, 36:10888–10898, 2006.
- [130] R. Seidenfaden, A. Krauter, F. Schertzinger, R. Gerardy-Schahn, und H. Hildebrandt. Polysialic acid directs tumor cell growth by controlling heterophilic neural cell adhesion molecule interactions. *Molecular and Cellular Biology*, 23:5908–5918, 2003.
- [131] M. Doycheva, E. Petrova, R. Stamenova, C. Tsvetanov, und G. Riess. UV-induced cross-linking of poly(ethylene oxide) in aqueous solution. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289:676–680, 2004.
- [132] W.-M. Kulicke und C. Clasen. *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004.
- [133] L. Ubbelohde. *Zur Viskosimetrie*. S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 7. Auflage, 1965.
- [134] A.I. Rusanov und V.A. Prokhorov. *Interfacial Tensiometry*. Elsevier, 1996.

- 
- [135] P. W. Hawkes und J. C. H. Spence. *Science of Microscopy*. Springer, 2007.
- [136] G.H. Michler und W. Lebek. *Ultramikrotomie in der Materialforschung*. Carl Hanser Verlag, München, 2004.
- [137] M. Hesse, H. Meier, und B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Auflage, 1995.
- [138] K. Cammann. *Instrumentelle Analytische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg-Berlin, 2001.
- [139] W. F. Hemminger und H. K. Cammenga. *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer Verlag, Heidelberg, 1989.

## 11 Lebenslauf

Ulrike Wangenheim, geborene Assmann, geboren am 08.11.1981 in Leipzig

### Ausbildung

07/2001	Abitur an der KGS Hemmingen
10/2001 - 08/2006	Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover
04/2005 - 08/2005	Auslandssemester an der Universität von Cambridge, UK
03/2006 - 08/2006	Diplomarbeitsthema: „Fluoridbestimmung in biologischen Matrices“
08/2006	Diplom in Chemie

### Berufserfahrung

10/2006 – 12/2010	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover
seit 01/2011	Mitarbeiter der Continental AG, R&D-Commercial Tires Technology - Global Tread Technology, Hannover

## 12 Publikationsliste

### Poster:

U. Assmann, A. Szentivanyi und R. H. Schuster. Electrospinning of polysialic acid and its blends for tissue engineering scaffolds. *3rd polySia-Meeting*, Bad Lauterbach, 2007

U. Assmann und R. H. Schuster. Influence of process and material parameters on electrospinning of polystyrene and polyethylene oxide. *11<sup>th</sup> International Seminar on Elastomers*, Freiburg, 2007

U. Assmann, R. H. Schuster, Y. Stark, St. Bruns, T. Scheper, S. Berski und G. Dräger. Electrospinning of polysialic acid and its derivatives for tissue engineering scaffolds. *Konferenz Regenerative Medizin*, Biotechnika, Hannover, 2007

U. Assmann und R. H. Schuster. Electrospun nanofibres as reinforcing agent in rubber matrices. *8<sup>th</sup> Fall Rubber Colloquium*, Hannover, 2008

U. Assmann und R. H. Schuster. Electrospun nanofibres as reinforcing agent in rubber matrices. *Nano for Life*, Prag, 2009

U. Assmann und R. H. Schuster. Reinforcing fibers by electrospinning. *Polymerblends and Nanocomposites*, Merseburg, 2009

U. Assmann und R. H. Schuster. Electrospun nanofibers as reinforcing agents in rubber. *Internationale Kautschuk-Tagung IRC*, Nürnberg, 2009

### Vorträge:

U. Assmann, A. Szentivanyi und R. H. Schuster. Electrospinning of polysialic acid and its blends for tissue engineering scaffolds. *3rd polySia-Meeting*, Bad Lauterbach, 2007

R. H. Schuster, K. Brandt und U. Assmann. Nanofibers with variable Aspect Ratio Tailoring Elastomer Properties. *Vaalsbroek Synthetic Fibre Talks*, Aachen, 2007

U. Assmann, R. H. Schuster, S. Bruns, Y. Stark, T. Scheper, S. Berski, G. Dräger. Electrospinning of polysialic acid and its derivatives for tissue engineering scaffolds. *Joint meeting*, Lille, 2007

U. Assmann und R. H. Schuster. Electrospun nanofibres as reinforcing agents in rubber matrices. *Polymer Fibers*, Manchester, 2008

U. Assmann und R. H. Schuster. Control of electrospray-electrospinning transition by molecular - and process parameters. *Polymer Fibers*, Edinburgh, 2010

U. Wangenheim, U. Giese, R. H. Schuster; *Electrospun nanofibers for artificial scaffolds and reinforcement of rubbers*, ICCE-19, 24-30. Juli 2011, Shanghai

Artikel:

- A. Szentivanyi, U. Assmann, R. H. Schuster und B. Glasmacher. Crosslinked Collagen-PEO Nanofibers as Cell Culture Substrate. *The International Journal of Artificial Organs* 30(8): 706, 2007.
- A. Szentivanyi, U. Assmann, R. H. Schuster und B. Glasmacher. Elektrogesponnene Protein/PEO Nanofasern für Tissue Engineering Applikationen. *BIOMaterialien* 8 (3): 166, 2007.
- A. Szentivanyi, U. Assmann, R. H. Schuster und B. Glasmacher. Production of biohybrid protein/PEO scaffolds by electrospinning. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 40 (1-2): 65-72, 2009.
- U. Assmann, R. H. Schuster. Reinforcing fibers by electrospinning. *13. Problemseminar "Polymermischungen"*, Merseburg, 25. -26.03.2009, ISBN 978-3-86829-117-9
- T. Steinke, U. Assmann, D. Bellusová, R. H. Schuster. Synthese und Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel zum Einsatz in polymeren Compositen. *13. Problemseminar "Polymermischungen"*, Merseburg, 25. -26.03.2009, ISBN 978-3-86829-117-9
- U. Assmann, A. Szentivanyi, Y. Stark, T. Scheper, S. Berski, G. Dräger, R. H. Schuster; Fiber scaffolds of polysialic acid via electrospinning for peripheral nerve regeneration. *Journal of Materials science: materials in medicine*, DOI: 10.1007/s10856-010-4072-y, 2010