

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

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation
von
Dipl. Chem. Ulrike Wangenheim
geboren am 08.11.1981 in Leipzig

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Untersuchung von physikalisch-chemischen Einflüssen auf die Morphologie elektrogespinnener Nanofasern und deren Anwendung“ als Mitarbeiterin des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie e.V. selbstständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 09.05.2011

Ulrike Wangenheim

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 Elektrosinningprozess bietet gegenüber konventionellen Herstellungsmethoden die Möglichkeit, Fasern mit geringen Durchmessern von wenigen Mikrometern bis zu einigen Nanometern zu erzeugen. Die elektrogessponnenen 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 elektrogessponnenen Fasern durch den Einfluss einer elektrostatischen Kraft erreicht, durch die der Polymerstrahl stärker gestreckt wird, wobei vielfältige Parameter den Elektrosinningprozess beeinflussen. Durch die Vielzahl der Einflussgrößen sind genaue Studien der Elektrosinningparameter notwendig, die als erster Schritt in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Durch die Kombination von Viskositätsmessungen und Elektrosinningversuchen konnte für verschiedene Polymer-Lösungsmittel-Systeme gezeigt werden, dass erst oberhalb der zweifachen Verhakungskonzentration in Polymerlösungen glatte Fasern mit Hilfe des Elektrosinningprozesses 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 Elektrosinningprozesses 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 Elektrosinningprozesses erzeugen. Durch die Funktionalisierung und Einarbeitung von Nanopartikeln in elektrogessponnene 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 elektrogessponnener 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.

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.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	ZIELSETZUNG.....	3
3	STAND DES WISSENS	5
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
4	UNTERSUCHUNG DER ELEKTROSPINNINGPARAMETER	29
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
5	NEUE FASERMATERIALIEN.....	61
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
6	ANWENDUNGEN DER FASERMATERIALIEN	83
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
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	102
8	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND MESSTECHNIK	106
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 Antikörper-test	119
8.5.3	RP 18 Aufarbeitung	119
8.5.4	Trübungsmessungen.....	119
8.5.5	MTT Test	120
9	ANHANG.....	121
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
10	LITERATURVERZEICHNIS	124