



UNIVERSITÄT  
BAYREUTH



---

# Neue Herstellungsverfahren und Anwendungspotential von ultrafeinen Fasern und Vliesen aus Biopolymeren

Fabian Müller

---

Bayreuth 2021



# Neue Herstellungsverfahren und Anwendungspotential von ultrafeinen Fasern und Vliesen aus Biopolymeren

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

(Dr. rer. nat.)

im Promotionsprogramm Molekulare Biowissenschaften der  
Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und  
Naturwissenschaften (BayNAT) der

Universität Bayreuth

vorgelegt von

**Fabian Müller**

geboren in Kassel

Bayreuth, 2021

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2016 bis April 2020 in Bayreuth am Lehrstuhl Biomaterialien unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Thomas Scheibel angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat).

Dissertation eingereicht am: 01.07.2021

Zulassung durch das Leitungsgremium: 14.07.2021

Wissenschaftliches Kolloquium: 15.11.2021

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Hans Keppler

#### Prüfungsausschuss

Prof. Dr. Thomas Scheibel (Gutachter)

Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt (Gutachter)

Prof. Dr. Andreas Möglich (Vorsitz)

Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel

# Vorwort

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2016 bis April 2020 am Lehrstuhl Biomaterialien, Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Bayreuth unter Betreuung von Professor Dr. Thomas Scheibel erhoben. Teilergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden zur Publikation eingereicht oder sind bereits publiziert. Die Übersicht der Veröffentlichungen befindet sich im Kapitel *Publikationen*. Teile der verwendeten Daten wurden im Zusammenhang der Betreuung von studentischen Arbeiten am Lehrstuhl Biomaterialien erhoben. Diese sind namentlich:

Patrick Whitefield, Verarbeitung von rekombinanter Spinnenseide zu Fasern, Vliesen und Verbundwerkstoffen, Diplomarbeit (2018)

Christian Schmidt, Herstellung von Nanofaser-Matten auf Basis von Biopolymeren mittels Zentrifugenelektrospinnens, Diplomarbeit (2018)

Muhammad Shakir Bin Zainuddin, Enabling continuous nanofiber yarn and nonwoven fabric production through the electrospinning of spider silk, Masterarbeit (2019)



# Abstract

Biopolymers show extraordinary mechanical and biochemical properties making them interesting materials for the production of bioplastics. Their field of applications ranges from packaging materials to composites for lightweight constructions, biomaterials, and biomedical applications. Beside their improved mechanical properties, the increased ratio of surface area to volume and mass makes micro- and nanofibers highly interesting for technical and medical applications. Filaments of cellulose acetate were produced using wet spinning. Deacetylation of cellulose acetate filaments followed by carbonization of the deacetylated cellulose filaments at temperatures up to 2200 °C, enabled the production of biopolymer-based carbon microfibers. The carbon microfibers show diameters below 10 μm and tensile strengths above 0.9 GPa. Nanofibers investigating the applicability of a high throughput production method were produced, combining solution-based electrospinning with centrifugal spinning. Ultrathin nanofibers with diameters below 100 nm made of polyethylene glycol, polylactic acid, and artificial spider silk, were obtained. The productivity of the established centrifugal electrospinning method in manufacturing highly interconnected nanofiber nonwoven meshes from aqueous and organic polymer solutions was several orders of magnitude higher compared to that of traditional electrospinning methods. Developing a roll-to-roll production, enabled the continuous manufacturing of nonwoven meshes made of recombinant spider silk proteins. The produced nanofiber filter layers showed high filtration efficiency for fine particulate matter below 2.5 μm and a low flow resistance resulting in excellent filter quality. The manufactured filter material showed a filtration efficiency of 99,3% for the filtration of particles with 200 nm in diameter. The air permeability of the filter material was 5171/m<sup>2</sup> resulting in a quality factor of 25 mPa<sup>-1</sup>.



# Kurzfassung

Materialien aus Biopolymeren sind aufgrund ihrer mechanischen und biochemischen Eigenschaften in Kombination mit ihrer nachhaltigen Gewinnung extrem interessant. Ihr Einsatzgebiet erstreckt sich von Verpackungsmaterialien über Verbundwerkstoffe für den Leichtbau hin zu biomedizinischen Anwendungen. Neben verbesserten mechanischen Eigenschaften sind Mikro- und Nanofasern durch ihre im Verhältnis zu ihrem Volumen und Masse vergrößerte Oberfläche für technische und medizinische Anwendungen von großer Bedeutung. Durch Nassspinnen wurden Filamente aus Celluloseacetat hergestellt. Die Deacetylierung der Filamente und anschließende Carbonisierung der entstandenen Cellulose-Filamente bei Temperaturen bis zu 2200 °C, ermöglichte die Herstellung von Carbon-Mikrofasern mit Durchmessern unter 10 µm und einer Zugfestigkeit von über 0,9 GPa. Für die Produktion von Nanofasern wurde die Eignung eines Hochdurchsatzverfahrens, welches Elektro- mit Zentrifugalspinnen vereint, untersucht. Ultradünne Nanofasern mit Durchmessern unter 100 nm konnten aus Lösungen von Polyethylenoxid, Polymilchsäure und biotechnologisch hergestellter Spinnenseide hergestellt werden. Die Produktivität des vorgestellten Zentrifugalelektrospinnverfahrens hinsichtlich Nanofaser-Vliesen aus wässriger und organischer Lösung war im Vergleich zu den traditionellen Herstellungsverfahren um Größenordnungen höher. Die Entwicklung einer *Roll-to-Roll*-Produktion ermöglichte die kontinuierliche Herstellung von Filterflachware mit Feinfiltrationsschicht aus artifizieller Spinnenseide. Die hergestellten Filtermaterialien zeichneten sich durch sehr hohe Filtereffizienz für Feinstaub mit Partikelgrößen unter 2,5 µm sowie extrem geringen Strömungswiderstand aus, sodass sehr gute Filterqualitäten erzielt wurden. Es konnten Filter hergestellt werden, die Partikel mit Durchmessern von 200 nm mit einer Effizienz von 99,3 % bei einer Luftpermeabilität von 5171/m<sup>2</sup> filtern konnten, sodass ein Qualitätsfaktor von 25 mPa<sup>-1</sup> erzielt wurde.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>ix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Faserherstellung . . . . .	2
1.1.1 Faserherstellung durch Nassspinnen . . . . .	6
1.1.2 Faserherstellung durch Elektrosinnen . . . . .	7
1.1.2.1 Klassisches Elektrosinnen . . . . .	8
1.1.2.2 Skalierung des Elektrosinnprozesses . . . . .	10
1.1.2.3 Zentrifugalelektrosinnen . . . . .	12
1.2 Biopolymere für die Faserherstellung . . . . .	16
1.2.1 Definition von Biopolymeren und Biokunststoffen . . . . .	17
1.2.2 Cellulose . . . . .	20
1.2.2.1 Regenerative Kohlenstoffquelle für die Carbonfaserherstellung . . . . .	21
1.2.3 Polyethylenoxid . . . . .	23
1.2.4 Polymilchsäure . . . . .	24
1.2.5 Spinnenseide . . . . .	25
1.2.5.1 Strukturproteine . . . . .	25
1.2.5.2 Eigenschaften der Spinnenseiden . . . . .	27
1.2.5.3 Die große Ampullenseide ( <i>Dragline silk</i> ) . . . . .	28
1.2.5.4 Spinnenseidenproteine (Spidroine) . . . . .	29
1.2.5.5 Der natürliche Spinnprozess . . . . .	31
1.2.5.6 Artifizielle Spinnenseide . . . . .	33

<b>2 Zielsetzung</b>	<b>37</b>
<b>3 Materialien und Methoden</b>	<b>39</b>
3.1 Materialien . . . . .	39
3.1.1 Polymere und Proteine . . . . .	39
3.1.2 Chemikalien . . . . .	40
3.1.3 Fasern und Textilien . . . . .	40
3.1.4 Geräte . . . . .	41
3.1.5 Verbrauchsmaterialien . . . . .	42
3.2 Software . . . . .	43
3.3 Verarbeitende Methoden . . . . .	44
3.3.1 Vorversuche . . . . .	44
3.3.2 Nassspinnen . . . . .	44
3.3.2.1 Nassspinnen von Celluloseacetatfasern . . . . .	47
3.3.3 Carbonisierung von Cellulosefasern . . . . .	49
3.3.3.1 Carbonisierung von Cellulosefasern im Rohrofen . . . . .	49
3.3.3.2 Carbonisierung von Cellulosefasern im Kammerofen . . . . .	50
3.3.4 Klassisches Elektrosponnen . . . . .	51
3.3.4.1 Herstellung von Spinnlösungen . . . . .	51
3.3.4.2 Elektrosponnen . . . . .	51
3.3.5 Zentrifugalelektrosponnen . . . . .	51
3.3.5.1 Anlagenbeschreibung . . . . .	51
3.3.5.2 Herstellung von Spinnlösungen . . . . .	56
3.3.5.3 Evaluation von geeigneten Spinnparametern . . . . .	57
3.3.6 Herstellung von Filtermaterialien mit einer Feinfilterlage aus artifi- zeller Spinnenseide . . . . .	58
3.3.7 Entwicklung und Realisierung eines <i>Roll-to-Roll</i> -Prozesses für die Vlies- produktion . . . . .	59
3.4 Analytische Methoden . . . . .	61
3.4.1 Lichtmikroskopie (LM) . . . . .	61
3.4.1.1 Lichtmikroskopische Untersuchung von Filamenten . . . . .	61
3.4.1.2 Lichtmikroskopische Untersuchung von Vliesen . . . . .	61

3.4.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM) . . . . .	61
3.4.2.1	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Filamenten . . . . .	61
3.4.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Vliesen . . . . .	62
3.4.3	Doppelbrechungsmikroskopie ( <i>Birefringence</i> ) . . . . .	62
3.4.4	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) . . . . .	63
3.4.5	Differenzkalorimetrie (DSC) . . . . .	65
3.4.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA) . . . . .	66
3.4.7	Zugversuche . . . . .	66
3.4.8	Luftpermeabilitätsmessung . . . . .	68
3.4.9	Filtereffizienzmessung . . . . .	69
3.4.10	Berechnung des Filterqualitätsfaktors . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>73</b>
4.1	Celluloseacetatfilamente als Carbonfaserpräkursoren . . . . .	73
4.1.1	Nassspinnen von Celluloseacetatfilamenten . . . . .	74
4.1.1.1	Evaluation geeigneter Spinnparameter . . . . .	74
4.1.1.2	Implementierung eines Multikanülen-Spinnkopfs . . . . .	90
4.1.1.3	Herstellung von Multifilamentbündeln . . . . .	91
4.1.2	Herstellung von Cellulosefilamenten als Carbonfaser-Rohlinge . . . . .	91
4.1.2.1	Deacetylierung der Celluloseacetatfilamente . . . . .	91
4.1.2.2	Dynamische differenzkalorimetrische Analyse der Cellulosefilamente . . . . .	92
4.1.2.3	Thermogravimetrische Charakterisierung der Cellulosefilamente . . . . .	93
4.1.3	Carbonisierung von Cellulosefilamenten . . . . .	95
4.1.3.1	Lichtmikroskopische Analyse der Carbonfasern . . . . .	95
4.1.3.2	Rasterelektronenmikroskopische Analyse der Carbonfasern . . . . .	95
4.1.3.3	Mechanische Analyse der Carbonfasern . . . . .	96
4.2	Nadelbasiertes Elektrosponnen von Biopolymerfasern . . . . .	99
4.2.1	Vliese hergestellt durch nadelbasiertes Elektrosponnen . . . . .	99
4.2.2	Kontinuierliche Herstellung von Nanofasergarnen . . . . .	102
4.2.2.1	Realisierung eines Kollektors zur Produktion von freihängenden Nanofaservliesen . . . . .	102

4.2.2.2	Produktion von Spinnenseidengarnen aus freihängenden Nanofaservliesen . . . . .	103
4.2.2.3	Morphologische Analyse der Spinnenseidengarne . . . . .	105
4.3	Zentrifugalelektrospinnen von Biopolymervliesen . . . . .	107
4.3.1	Konzeption und Umsetzung eines Zentrifugalelektrospinn-Prozesses zur Herstellung von biopolymerbasierten Mikro- und Nanofasern . .	108
4.3.2	Zentrifugalelektrogespinnene Polymervliese . . . . .	108
4.3.3	Zentrifugalelektrogespinnene Spinnenseidenvliese . . . . .	116
4.3.3.1	Einfluss des Zentrifugalelektrospinnens auf den Sekundärstrukturanteil von Spinnenseidenvliesen . . . . .	119
4.4	Kontinuierliche Herstellung von Spinnenseidenvlies-Feinstaubfiltern . . .	123
4.4.1	Konzeption und Umsetzung einer kontinuierlichen Nanofaser-Beschichtung von Rollenware . . . . .	123
4.4.2	Evaluation geeigneter Prozessparameter zur Beschichtung von Polyamidvliesen mit einer Nanofaserschicht als Feinstaubfilterlage . . . .	128
4.4.3	Filtereffizienz und -qualitätsanalyse . . . . .	131
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>139</b>
5.1	Celluloseacetatmikrofilamente als Carbonfaserpräkursoren . . . . .	140
5.1.1	Einfluss der Spinn-, Deacetylierungs- und Pyrolyseparameter auf die mechanischen Eigenschaften der Filamente . . . . .	141
5.1.2	Einordnung der mechanischen Eigenschaften der Carbonfasern . . .	146
5.2	Klassisches Elektrospinnen von Biopolymerfasern . . . . .	148
5.2.1	Vliese hergestellt durch nadelbasiertes Elektrospinnen . . . . .	148
5.2.2	Kontinuierliche Herstellung von Nanofasergarnen . . . . .	148
5.3	Zentrifugalelektrospinnen von Biopolymerfasern . . . . .	150
5.3.1	Einflüsse der Prozessparameter auf die Faserbildung . . . . .	150
5.3.2	Einfluss des Zentrifugalelektrospinnens auf den Sekundärstrukturanteil von Spinnenseidenvliesen . . . . .	154
5.3.3	Produktivität des Prozesses und Qualität der hergestellten Vliese . .	155
5.4	Kontinuierliche Herstellung von Spinnenseidenvlies-Feinfilterlagen . . . .	158
5.4.1	Nanofaservliese als Feinstaubfilterlage . . . . .	158

5.4.2 Umsetzung einer kontinuierlichen Nanofaser-Beschichtung von Rollen- ware . . . . .	159
5.4.3 Feinstaubfiltertests . . . . .	160
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XXI</b>
<b>Publikationen</b>	<b>XXV</b>
<b>Danksagung</b>	<b>XXVII</b>
<b>Eidesstattliche Versicherungen</b>	<b>XXIX</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung verschiedener Schmelzspinnverfahren. . . . .	3
1.2	Schematische Darstellung verschiedener Lösungsspinnverfahren. . . . .	4
1.3	Typische Faserdurchmesser verschiedener Spinnverfahren. . . . .	5
1.4	Schematische Darstellung des Nassspinnverfahrens. . . . .	6
1.5	Schematische Darstellung des klassischen Nadel-Elektrospinnens. . . . .	9
1.6	Klassisches Elektrospinnen mit unterschiedlichen Kollektoren. . . . .	10
1.7	Schematische Darstellung des Zentrifugalelektrospinnens zur Herstellung von Nanofaservliesen. . . . .	14
1.8	Klassifizierung der Biopolymere. . . . .	17
1.9	Klassifizierung der Biokunststoffe. . . . .	18
1.10	Strukturformel der Polyethylenoxide. . . . .	23
1.11	Strukturformeln der Polylactide aus (S)-Milchsäure und aus (R)-Milchsäure. . . . .	24
1.12	Übersicht über die verschiedenen Spinnrüsen, Spinnenseiden und deren Verwendung. . . . .	28
1.13	Schematische Darstellung der Kern-Mantel-Struktur des Abseilfadens. . . . .	29
1.14	Vereinfachte schematische Darstellung des natürlichen Spinnprozesses der Großen Ampullendrüse. . . . .	31
1.15	Schematische Darstellung der rekombinanten Seidenproduktion. . . . .	34
1.16	Schematische Darstellung des rekombinanten Spinnenseidenproteins <i>engineered Araneus diadematus Fibroin 4</i> (eADF4(C16)). . . . .	35
3.1	Aufbau des Vorversuchs zur Evaluation des Koagulationsverhaltens von Spinnlösungen. . . . .	44
3.2	Anordnung der Komponenten der Nassspinnanlage. . . . .	45
3.3	Fällbadeinsatz mit Spritzenpumpe für Nassspinnanlage. . . . .	46

---

3.4	Konstruktion zum Bündeln von Filamenten. . . . .	47
3.5	Absorptionsverhalten von Aceton-Wasser-Gemischen bei 260 nm. . . . .	48
3.6	Rohröfen für die kontinuierliche Carbonisierung von Cellulosefilamentbündeln. . . . .	49
3.7	Kammeröfen für die Hochtemperatur-Carbonisierung von Cellulosefilamentbündeln. . . . .	50
3.8	Zentrifugalelektrospinnanlage. . . . .	52
3.9	Spinnkopf der Zentrifugalelektrospinnanlage. . . . .	56
3.10	Prinzip der Probenahmen zur Evaluation der Qualität zentrifugalelektrogesponnener Vliese. . . . .	58
3.11	Konstruierte Wickeleinheit zur kontinuierlichen Aufnahme von zentrifugalelektrogesponnenen Vliesen. . . . .	60
3.12	Schematische Darstellung des Zugversuchs. . . . .	67
4.1	Einfluss des Volumenstroms der Spinnlösung auf die Fasermorphologie. . . . .	78
4.2	Einfluss der Fällbadtemperatur auf die Fasermorphologie. . . . .	81
4.3	Einfluss des Streckungsfaktors auf die Fasermorphologie. . . . .	83
4.4	Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die Filamentmorphologie. . . . .	84
4.5	Einfluss der Aufnahmegeschwindigkeit und des Streckungsfaktors auf die Filamentmorphologie. . . . .	86
4.6	Einfluss des Molekulargewichts des Celluloseacetats auf die Filamentmorphologie. . . . .	88
4.7	Einfluss der Fällbadzusammensetzung auf die Filamentmorphologie. . . . .	89
4.8	Herstellung von Multifilamenten durch Spinnköpfe mit mehreren Kapillaren. . . . .	90
4.9	Dynamische differenzkalorimetrische Analyse der Celluloseacetat- und Cellulosefilamente. . . . .	93
4.10	Thermogravimetrische Charakterisierung des Massenverlusts der Cellulosefilamente. . . . .	94
4.11	Gegenüberstellung der REM-Aufnahmen von Carbonfaser-Filamenten. . . . .	96
4.12	Zugversuche von Celluloseacetat-, Cellulose- und Carbonfilamenten. . . . .	96
4.13	Nadelelektrogesponnenes Polyethylenoxidvlies. . . . .	100

---

4.14 Nadelektrogesponnenes Polymilchsäurevlies. . . . .	101
4.15 Nadelektrogesponnenes Vlies aus rekombinantem Spinnenseidenprotein eADF4(C16). . . . .	101
4.16 Spiralkollektor zur Herstellung von freistehenden Nanofaservliesen. . . .	103
4.17 Experimenteller Aufbau des Elektrosinnens mit Spiralkollektor zur Her- stellung von Nanofasergarnen. . . . .	104
4.18 REM-Aufnahmen von Nanofasern aus eADF4(C16) am Spiralkollektor und im erzeugten Garn. . . . .	105
4.19 Vergleich von nadel- und zentrifugalektrogesponnenen Polyethylenoxid- und Polymilchsäurevliesen. . . . .	109
4.20 Einfluss des Molekulargewichts auf die Entstehung von Nanofasern. . .	111
4.21 Einfluss der Konzentration der Spinnlösung auf die Entstehung von Na- nofasern. . . . .	113
4.22 Einfluss der Spannung am Spinnkopf auf die Entstehung von Nanofasern.	114
4.23 Einfluss der Rotationsfrequenz der Spinnlocke auf die Entstehung von Nanofasern. . . . .	115
4.24 Einfluss der Konzentration der Spinnlösung auf die Nanofaserbildung. .	117
4.25 Einfluss der Prozessparameter auf die Nanofaserbildung. . . . .	118
4.26 Einfluss der Spinnmethode auf die Kristallinität der produzierten Spin- nenseidenfasern. . . . .	120
4.27 Einfluss der Spinnmethode auf den $\beta$ -Faltblattanteil der produzierten Spinnenseidenfasern. . . . .	121
4.28 Kontinuierliche Beschichtung mit Spinnenseiden-Nanofaservlies im <i>Roll- to-Roll</i> -Verfahren (R2R). . . . .	124
4.29 Kontinuierlich im R2R-Verfahren mit Spinnenseiden-Nanofaservlies be- schichtete Rollenware. . . . .	126
4.30 Vergleich von statisch und kontinuierlich aufgebrachtten Spinnenseiden- Nanofaservliesen. . . . .	127
4.31 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vom Trägermaterial und aus- gewählten Filterproben. . . . .	128
4.32 Faserdickenverteilung von ausgewählten Filterproben. . . . .	130
4.33 Rasterelektronenmikroskopische Belegungsanalyse. . . . .	131

4.34	Filtereffizienz des auf das PA-Trägermaterial aufgetragenen Spinnseidenvlieses. . . . .	134
4.35	Faserdickenverteilung des kontinuierlich auf das PA-Trägermaterial aufgetragenen Spinnseidenvlieses. . . . .	136
4.36	Filtereigenschaften eines kontinuierlich auf das PA-Trägermaterial aufgetragenen Spinnseidenvlieses. . . . .	137

# Tabellenverzeichnis

1.1	Vergleich unterschiedlicher Elektrospinn-Methoden hinsichtlich des erzielten Faserdurchmessers und der Produktivität . . . . .	11
3.1	Übersicht der verwendeten Polymere und Proteine . . . . .	39
3.2	Übersicht der verwendeten Chemikalien . . . . .	40
3.3	Übersicht der verwendeten Fasern und Textilien . . . . .	40
3.4	Übersicht der verwendeten Geräte . . . . .	41
3.5	Übersicht der Verbrauchsmaterialien . . . . .	42
3.6	Übersicht der verwendeten Software . . . . .	43
3.8	Schwingungsbandzuordnungen der Amid I-Bande von Strukturproteinen.	65
3.9	Übersicht über die Parameterkombinationen zur Herstellung von Proben für Luftdurchlässigkeits- und Filtereffizienzmessungen mit Quarzstaub.	70
3.10	Übersicht über die Parameterkombinationen zur Herstellung von Proben für Luftdurchlässigkeits- und Filtereffizienzmessungen mit NaCl-Aerosol.	71
4.1	Einfluss der Konzentration der Spinnlösung auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente. . . . .	76
4.2	Einfluss des Volumenstroms auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente gesponnen aus 20%iger Lösung. .	77
4.3	Einfluss des Volumenstroms auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente gesponnen aus 10%iger Lösung. .	79
4.4	Einfluss der Fällbadtemperatur auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente gesponnen aus 10%iger Lösung.	80
4.5	Einfluss der Fällbadtemperatur auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente gesponnen aus 20%iger Lösung.	80

---

4.6	Einfluss der Nachver Streckung auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente. . . . .	82
4.7	Einfluss der aktiven Trocknung auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente. . . . .	84
4.8	Einfluss der Aufnahmegeschwindigkeit aus dem Fällbad auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente. . . . .	85
4.9	Einfluss des Molekulargewichts auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente. . . . .	87
4.10	Einfluss der Fällbadzusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente. . . . .	89
4.11	Einfluss der Deacetylierung auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente. . . . .	91
4.12	Mechanische Eigenschaften von Carbonfaser-Filamenten, carbonisiert im Rohofen. . . . .	97
4.13	Mechanische Eigenschaften von Carbonfaser-Filamenten, carbonisiert im Kammerofen. . . . .	98
4.14	Mechanische Eigenschaften der Referenzfaser Torayca T700SC. . . . .	98
4.15	Übersicht über die Parameterkombinationen zur Herstellung von Proben für Luftdurchlässigkeits- und Filtereffizienzmessungen mit Quarzstaub. . . . .	129
4.16	Filtereigenschaften in Abhängigkeit von den Parameterkombinationen zur Herstellung der Proben (Quarzstaub). . . . .	133
4.17	Filtereigenschaften in Abhängigkeit von den Parameterkombinationen zur Herstellung der Proben (NaCl-Aerosol). . . . .	135
5.1	Übersicht der Kennwerte verschiedener Filtermaterialien. . . . .	162

# 1 Einleitung

Aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften spielen Mikro- und Nanomaterialien in der industriellen Fertigung eine wichtige Rolle, deren Bedeutung weiter zunimmt.<sup>1-4</sup> Neben spezifischen Materialeigenschaften der Fasern, kommt dem durch die geringe Größenordnung bedingten deutlich vergrößerten Verhältnis der Oberfläche zum Volumen beziehungsweise zur Masse, eine entscheidende Bedeutung zu.<sup>5</sup>

Mit unterschiedlichen Herstellungsverfahren können Materialien produziert werden, die eine Oberfläche von mehreren  $100 \text{ m}^2$  pro Gramm aufweisen.<sup>4,5</sup> Wichtige Vertreter der Mikro- und Nanomaterialien sind Polymerfasern, die sich neben dem hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnis durch die herstellungsbedingte starke Orientierung der Polymerketten auszeichnen und daher besonders gute optische und mechanische Eigenschaften aufweisen.<sup>6,7</sup> Aufgrund der feinen Struktur sowie der Kombination dieser Charakteristika eignen sich diese insbesondere für den Einsatz in der Herstellung von Hochleistungstextilien, Filtermaterialien, Faserverbundwerkstoffen, Gerüststrukturen für Katalysatoren und der Gewebekonstruktion.<sup>8-10</sup> Durch die Vielzahl der verschiedenen Anwendungen sind auch die Anforderungen an die Fasern sehr unterschiedlich.<sup>4,7</sup> Je nach Anwendung können Fasern in unterschiedlichen Größenordnungen als Einzel- oder Multifilamente, Garne oder Vliese benötigt werden.

Neben der Morphologie des Fabrikats ist die Auswahl eines geeigneten Polymers von großer Bedeutung für dessen Eigenschaften. Durch dieses werden die physikalischen, chemischen und biochemischen Eigenschaften des Materials definiert. Daher ist abhängig von der Anwendung des Materials die Verarbeitung von natürlichen,<sup>11,12</sup> synthetischen<sup>13,14</sup> oder artifiziellen Polymeren<sup>9,15</sup> sinnvoll. Entsprechend des Einsatzes des Fabrikats gilt es ein geeignetes Polymer sowie die Größenordnung und Morphologie der Fasern auszuwählen. Diese Kriterien bestimmen letztlich das Herstellungsverfahren.<sup>5</sup>

## 1.1 Faserherstellung

Zahlreiche Prozesse ermöglichen es ausgehend von Schmelzen, Lösungen oder Suspensionen Fasermaterialien unterschiedlichster Morphologie herzustellen.<sup>16,17</sup> Die verschiedenen Verarbeitungsprozesse sind auf die unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften der jeweiligen Polymere und das produzierte Material ausgelegt.<sup>16,18</sup> Polymere, deren intermolekulare Wechselwirkungen durch Wärmezufuhr reversibel gelöst werden können, werden als Thermoplaste bezeichnet und in der Regel aus der Schmelze verarbeitet, da so auf den Einsatz von Lösungsmitteln verzichtet werden kann. Hierzu wird das Polymer durch Erwärmen zunächst verflüssigt und anschließend versponnen. Durch das Abkühlen während oder nach dem Spinnprozess verfestigt sich die entstandene Polymerfaser und kann aufgenommen und weiterverarbeitet werden.<sup>5,16–19</sup> Bekannte Vertreter dieser Gruppe sind Polyester wie Polyethylenterephthalat und Polyamide. Diese können beispielsweise durch Schmelzspinnen,<sup>20,21</sup> Schmelzblasen,<sup>14,22</sup> Rotations-spinnen,<sup>22,23</sup> elektrostatisches Spinnen<sup>22,24</sup> oder elektrostatisches Rotationsspinnen<sup>22,25</sup> zu Fasern verarbeitet werden (Abbildung 1.1).

Das Spinnen aus Lösung stellt eine Alternative zum Schmelzspinnverfahren für Polymere dar, deren Schmelztemperatur über ihrem thermischen Zersetzungspunkt liegt und die daher nicht schmelzbar sind.<sup>16,17</sup> Diese Polymere werden in ein geeignetes Lösungsmittel aufgenommen und im gelösten Zustand versponnen.<sup>18</sup> Bekannte Vertreter dieser Gruppe sind Viskose und Aramid.<sup>26–31</sup> Das Vorliegen in Lösung erlaubt es die Polymere, ähnlich dem Spinnen aus der Schmelze, zu verspinnen. Im Gegensatz zum Abkühlen führt beim Spinnen aus Lösung entweder das Verdampfen des Lösungsmittels oder die Koagulation des Polymers zur Bildung einer festen Faser.

Durch den Entzug des Lösungsmittels steigt zunächst, bedingt durch die höhere Wechselwirkung der Polymere, die Viskosität der Lösung bis die Polymere schließlich zu präzipitieren beginnen und einen festen Verbund in Form eines Filaments bilden.<sup>16</sup> Verfahren die das Verdampfen des Lösungsmittels für die Faserherstellung nutzen sind beispielsweise Trockenspinnen, Rotationsspinnen,<sup>32</sup> elektrostatisches Spinnen<sup>33</sup> oder elektrostatisches Rotationsspinnen<sup>34</sup> (Abbildung 1.2). Die Faserbildung durch Ausfällen in einem Koagulationsbad wird als Nassspinnen bezeichnet.

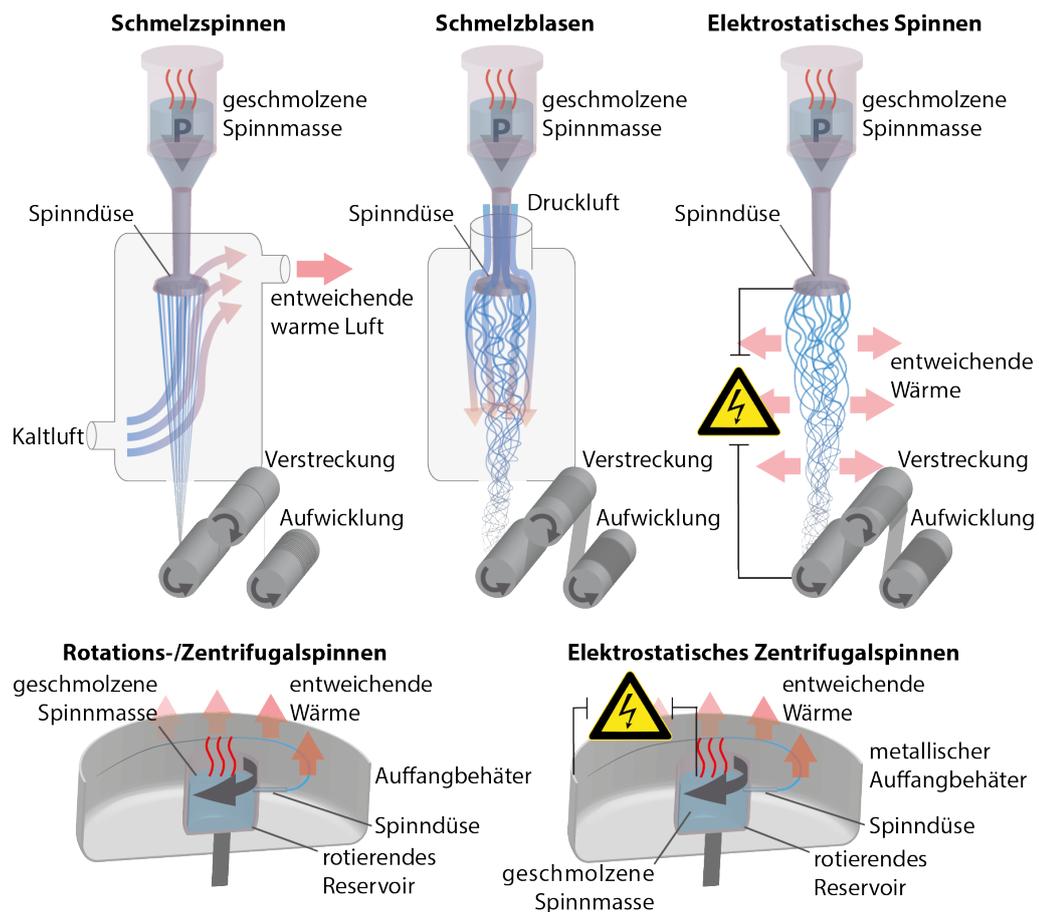


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung verschiedener Schmelzspinnverfahren.

Durch die unterschiedlichen Prozessbedingungen der verschiedenen Spinnmethoden unterscheiden sich auch die jeweilig hergestellten Materialien in ihrer Morphologie. Dies spiegelt sich insbesondere in der Größenordnung ihres Durchmessers wider. Mit Trocken-, Nass- und Schmelzspinnverfahren können Fasern im mittleren und oberen Mikrometerbereich produziert werden.<sup>20,21,30,35–37</sup> Fasern dieser Größenordnung können meist problemlos direkt in einem kontinuierlichen Prozess nachbehandelt und beispielsweise zu Garnen weiterverarbeitet werden. Durch Schmelzblasen lassen sich Fasern produzieren, deren Durchmesser vom mittleren Mikrometerbereich bis zum oberen Nanometerbereich reichen.<sup>14,22</sup> Elektrostatisches Spinnen,<sup>33</sup> Rotationsspinnen<sup>32</sup> und elektrostatisches Rotationsspinnen<sup>34</sup> ermöglichen hingegen die Herstellung von Fasern, deren Durchmesser vom niederen Mikrometerbereich bis hin zum unteren Nanometerbereich reichen (Abbildung 1.3).

Um ein möglichst breites Spektrum von Polymeren mit vielen verschiedenen Eigenschaften in unterschiedlichster Morphologie für neue Anwendungsgebiete bereitzustellen

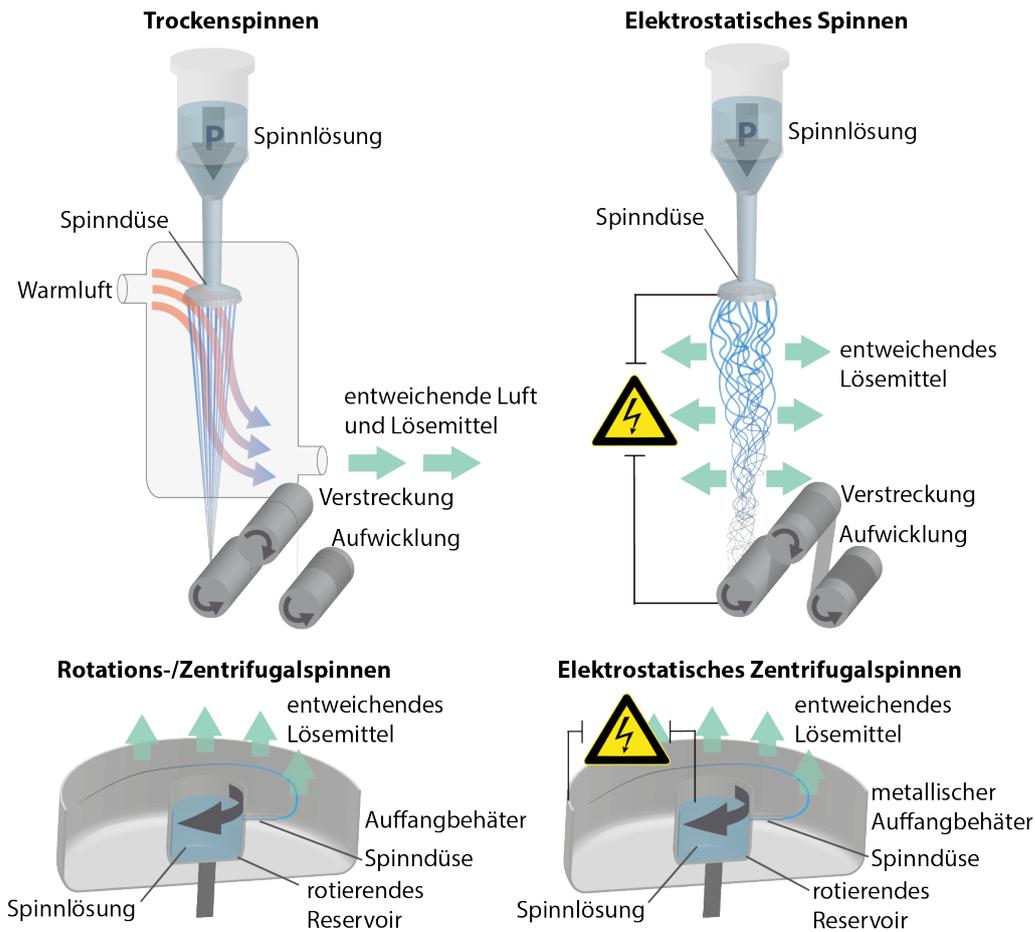
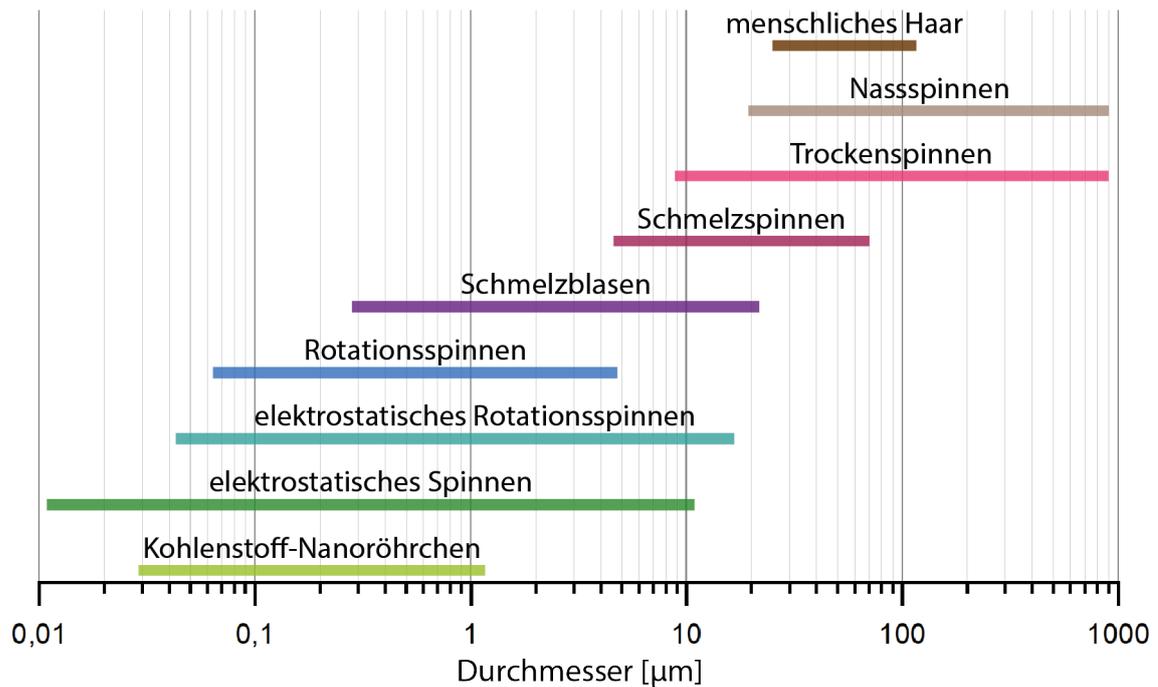


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung verschiedener Lösungsspinnverfahren.

len, werden Verfahren benötigt, die eine Verarbeitung entsprechend der Eigenschaften der Polymere und der gewünschten Materialien erlauben. Besondere Bedeutung kommt der Verarbeitung von nachwachsenden Rohstoffen zu Fasern zu.<sup>18</sup> Interessante regenerative Rohstoffe sind beispielsweise Biopolymere wie Cellulose, Polylactide, Seiden oder Kollagene.<sup>18,47</sup> Bei Cellulose handelt es sich um ein Polysaccharid, bei Polylactiden um Polyester der Milchsäure und bei Seiden und Kollagenen um Strukturproteine. Ihnen gemein ist, dass sie zumeist wasserunlöslich sind und damit eine hohe Beständigkeit in vielen Einsatzbereichen aufweisen.<sup>18,48</sup>

Zwar lassen sich Fasern und Garne aus Wolle, Baumwolle und Seide direkt aus der Natur gewinnen, jedoch können Regeneratfasern oft nicht mit den etablierten Prozessen zur Verarbeitung von erdölbasierten Polymeren verarbeitet werden und bedürfen geeigneter Verarbeitungsverfahren.<sup>16,18</sup> Cellulose, Seiden und Kollagene sind nicht schmelzbar und müssen daher aus einer Lösung heraus verarbeitet werden. Daher eignet sich für ihre Verarbeitung das Nassspinnverfahren zur Herstellung von Fasern im



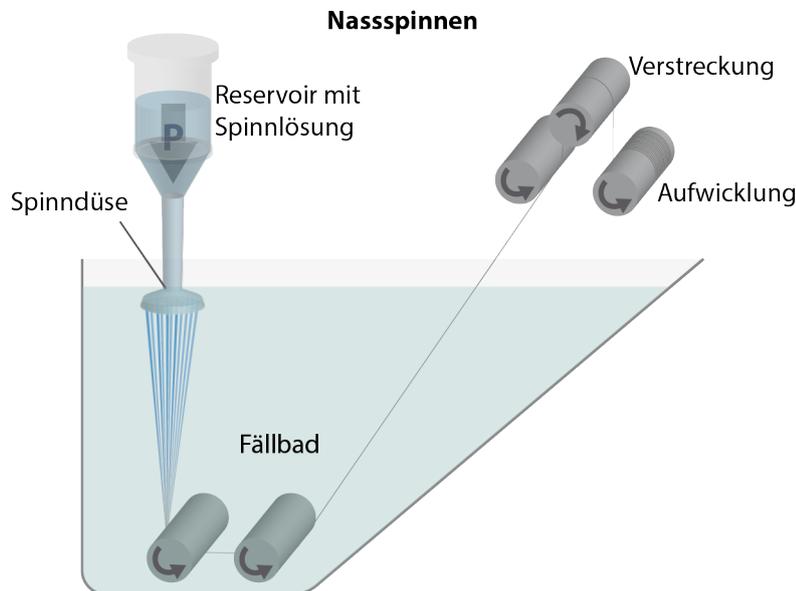
**Abbildung 1.3: Typische Faserdurchmesser verschiedener Spinnverfahren.** Dargestellt sind die Spannen der Durchmesser von Kohlenstoff-Nanoröhrchen<sup>38</sup> und menschlichem Haar<sup>39</sup> im Vergleich zu Fasern hergestellt durch elektrostatisches Spinnen,<sup>40,41</sup> elektrostatisches Rotationsspinnen,<sup>42,43</sup> Rotationsspinnen,<sup>44</sup> Schmelzblasen,<sup>14</sup> Schmelz-,<sup>20,21</sup> Trocken-<sup>35</sup> und Nassspinnen.<sup>30,36,37</sup> Eigene Abbildung erstellt in Anlehnung an Lang und Jokisch.<sup>45,46</sup>

Mikrometerbereich sowie das Zentrifugal-, Elektro- oder Zentrifugalektrospinnen für die Herstellung von Fasern im Nanometerbereich.<sup>49–56</sup>

Aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften und der nachhaltigen Verfügbarkeit liegt der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Verarbeitung von Cellulose, Polyethylenoxid, Polylactid und artifizierter Spinnenseide zu Mikro- und Nanomaterialien auf Biopolymerbasis. Dazu werden zunächst die beiden Verfahren Nass- und Elektrospinnen herangezogen und die Prozessparameter auf die jeweiligen Biopolymere angepasst, um die Faserherstellung zu ermöglichen. Des Weiteren wird ein neuer Prozess etabliert, welcher auf dem Prinzip des Zentrifugalektrospinnens basiert und die Herstellung von ultradünnen Fasern ermöglicht. Neben der Skalierbarkeit bringt dieser weitere Vorteile mit sich, um das Faserspinnen sowie das Sammeln der gesponnenen Fasern zu kontrollieren und die Produktion zu automatisieren.

### 1.1.1 Faserherstellung durch Nassspinnen

Wird ein Polymer in eine Lösung aufgenommen und diese mit einer Flüssigkeit gemischt, mit der das Lösungsmittel mischbar ist, in der das Polymer jedoch nicht löslich ist, beginnt dieses, abhängig von seiner Konzentration, auszufallen. Dieses Phänomen wird beim Nassspinnverfahren genutzt, indem eine Polymerlösung durch eine Spinn­düse in ein Fällbad extrudiert wird (Abbildung 1.4).<sup>11,16,51</sup> Durch das deutlich größere Volumen des Fällbads diffundiert das Lösungsmittel rasch aus dem Polymerlösungsstrahl in das Fällbad, sodass die Konzentration des Polymers im Jet rasch ansteigt, die Löslichkeitsgrenze überschreitet und das Polymer auszufallen beginnt.



**Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Nassspinnverfahrens.** Die Spinnlösung wird mit einem angelegten Druck oder einer Pumpe durch die Spinn­düse in das Fällbad extrudiert. Das Entweichen des Lösungsmittels führt zum Ausfällen des Polymers als Filamente. Diese können mit Umlenkrollen aus dem Fällbad gefördert und anschließend weiterverarbeitet (bspw. nachverstreckt) werden.

Ist die Wechselwirkung der Polymerketten untereinander groß genug, sodass diese einen stabilen Verbund bilden, bleibt die ursprüngliche Geometrie des Strahls in Form eines Filaments erhalten. Durch die Wahl unterschiedlicher Düsen und der Variation des Volumenstroms kann Einfluss auf die Morphologie der entstehenden Faser genommen werden.<sup>57,58</sup> Das entstehende Filament oder Filamentbündel, kann dann als Endlosfilament aus dem Fällbad gezogen und weiterverarbeitet werden. Insbesondere eine Streckung des Filaments während oder nach dem Fällprozess führt häufig zu einer

erhöhten Ausrichtung der Polymerketten und damit zu einer signifikanten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Filamente.<sup>57,58</sup> Auf diese Weise lassen sich Fasern erzeugen, deren Durchmesser im unteren Mikrometerbereich liegen.

Aufgrund dessen, dass das Nassspinnen lösemittelbasiert ist, wird es oft eingesetzt, um nicht schmelzbare petrochemisch gewonnene Polymere, wie Acryle<sup>36,37</sup> oder Aramide<sup>30,31</sup> zu verspinnen und eignet sich daher ebenfalls um Biopolymere wie Cellulose,<sup>11,49,59</sup> Alginat,<sup>60</sup> Chitosan,<sup>61,62</sup> Kollagene,<sup>63,64</sup> regenerierte Seide<sup>51,65,66</sup> oder rekombinante Spinnenseide<sup>67-69</sup> zu verspinnen.

### 1.1.2 Faserherstellung durch Elektrosponnen

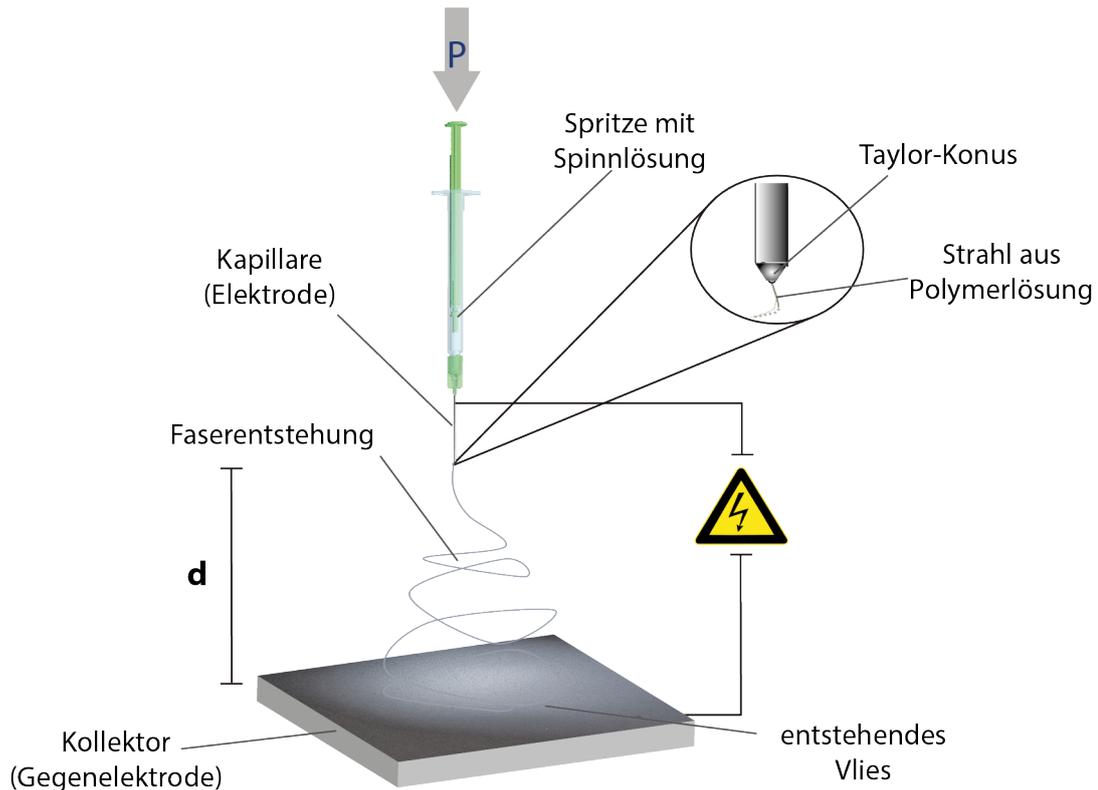
Im Vergleich zum Nassspinnen ist das Elektrosponnen eine Methode, die es erlaubt Fasern mit erheblich kleineren Durchmessern zu erzeugen. Es ist eine etablierte Methode, die es ermöglicht aus Schmelzen,<sup>21</sup> Suspensionen<sup>70,71</sup> und Lösungen<sup>9</sup> durch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes, endlose Mikro- und Nanofasern herzustellen. Durch die starke elektrostatische Aufladung des flüssigen Materials und die damit einhergehende Repulsion der Ladungen, bilden sich Taylor-Koni an der Oberfläche der Flüssigkeit aus.<sup>72,73</sup> Sobald die Oberflächenspannung der Flüssigkeit überwunden ist, entsteht ein Flüssigkeitsstrahl an der Spitze des Konus. Aufgrund der Ladungen, die mit dem Strahl abgetragen werden, kann dieser durch einen Kollektor, der ein entgegengesetztes elektrisches Potential aufweist, gezielt angezogen werden.<sup>8,10,72</sup> Wird aus einer Schmelze gesponnen, kann der Strahl nach dem Verlassen der Oberfläche durch Abkühlen verfestigt werden, sodass sich ein Polymerfilament am Kollektor ablegt.<sup>21</sup> Beim Spinnen aus einer Suspension oder Lösung vergrößert sich mit dem Entstehen eines Strahls das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen stark, sodass die Evaporation des Lösungsmittels begünstigt wird.<sup>8,33,72</sup> Durch das Entweichen des Lösungsmittels bleibt schließlich das geladene Polymer zurück, welches, sofern die Wechselwirkungen der Polymerketten ausreichend sind, ein festes Filament ausbildet. Dieses kann analog zum Schmelzelektrosponnen an einem geerdeten oder mit gegensätzlicher Ladung versehenen Kollektor als Endlosfilament gesammelt werden.<sup>10,33,72</sup>

### 1.1.2.1 Klassisches Elektrosponnen

Ein simpler Aufbau eines Elektrosponnverfahrens kann realisiert werden, indem mit einer Spritzenpumpe eine Polymerlösung aus einer Spritze durch eine metallische Kapillare, beispielsweise eine Kanüle an die ein Hochspannungspotential angelegt ist, extrudiert wird (Abbildung 1.5).<sup>33</sup> Auf diese Weise lassen sich natürliche,<sup>72</sup> synthetische<sup>33</sup> und artifizielle Polymere<sup>9</sup> verspinnen. Das Hochspannungspotential liegt üblicherweise zwischen 10 und 30 kV.<sup>9,15,33</sup> Die Kanüle oder Kapillare dient in dem Fall als Elektrode, wodurch die Lösung elektrostatisch aufgeladen wird.<sup>9,54</sup>

Die Extrusion der Spinnlösung führt zur Bildung eines Tropfens an der Spitze der Kanüle. Durch das Anlegen der Hochspannung entsteht eine hohe Ladungsdichte an der Oberfläche des Tropfens und dadurch bedingt auch ein starkes elektrisches Feld zwischen Kapillare, beziehungsweise Tropfen und geerdeter Umgebung.<sup>33,54</sup> Der Abstoßung der Ladungen wirkt die Oberflächenspannung der Lösung, welche die anziehenden und abstoßenden Molekularkräfte widerspiegelt, sowie die Viskosität entgegen.<sup>33,45</sup> Ist die angelegte Spannung jedoch groß genug, bildet sich, bedingt durch die Repulsion der Ladungen, an der Oberfläche der Lösung ein Taylor-Konus.<sup>9,33,54</sup> Überschreitet die Spannung in der Flüssigkeit die Oberflächenspannung, bildet sich an der Spitze des Taylor-Konus ein feiner Strahl aus Polymerlösung, der durch die elektrische Repulsion von der Kanüle beschleunigt wird.<sup>74–76</sup> Durch das Verwenden eines gegensätzlich geladenen Kollektors, beispielsweise einer metallischen Platte, kann das elektrische Feld verstärkt und ausgerichtet werden und damit der entstehende, elektrisch geladene Polymerlösungstrahl gezielt angezogen werden.<sup>9,33,45,54</sup>

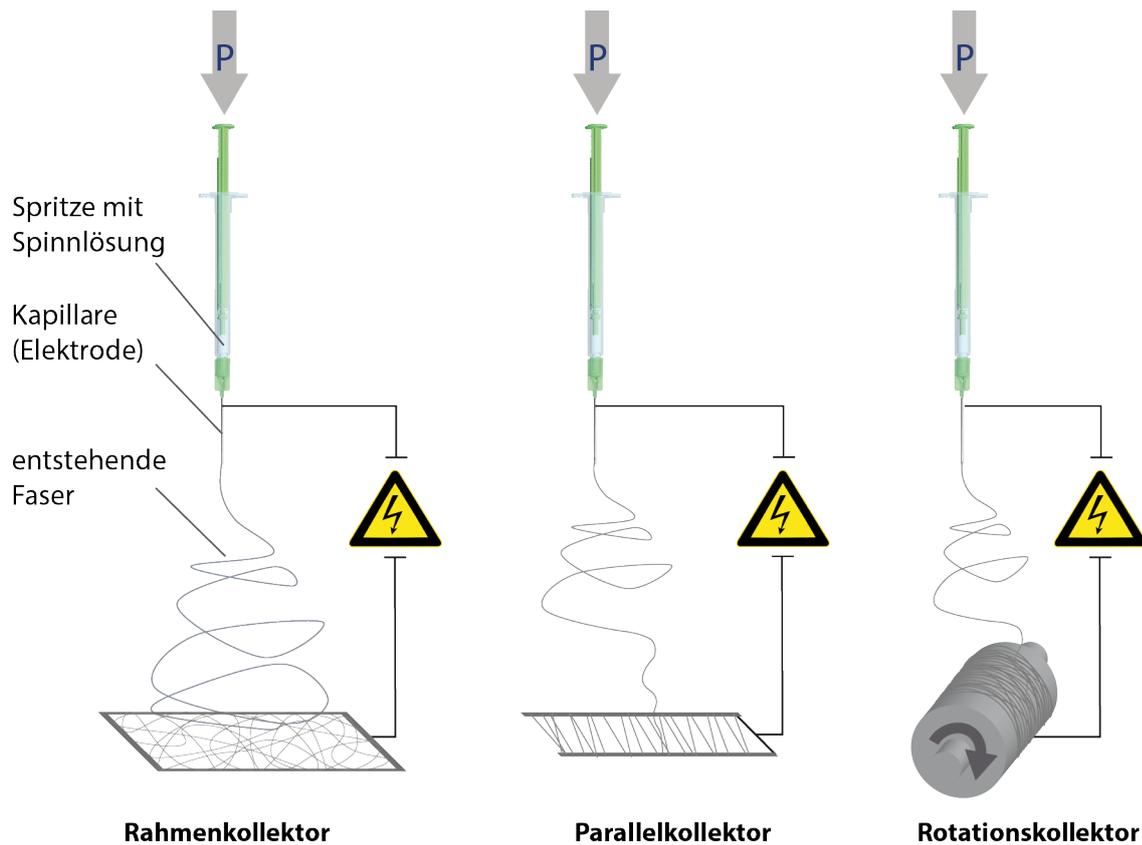
Der Strahl wird im elektrischen Feld gedehnt und beschleunigt. Durch die Dehnung des Strahls erhöht sich die Oberfläche erheblich und die Dichte der Ladungen nimmt ab. Zusätzlich führt die Abstoßung der gleichnamigen Ladungen innerhalb des Strahls zu Biegeinstabilitäten, welche den Strahl aus seiner ursprünglichen Achse auslenken und krümmen.<sup>8,9,72,73,77,78</sup> Wird ein Segment des Strahls aus der lokalen Achse des Strahls ausgelenkt, erfährt es durch die Abstoßung von den darüber und darunter liegenden Bereichen eine Kraft, die es weiter aus der ursprünglichen Achse treibt und eine Windung des Segments hervorruft. Die Abstoßung, ausgehend von den Ladungen des darüberliegenden Bereichs, treibt das Segment nach unten und aus der ursprünglichen Achse des



**Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des klassischen Nadel-Elektrospinnens.** Die in der Spritze befindliche Spinnlösung wird mit einer Pumpe durch die kontaktierte Kanüle (Kapillare) extrudiert. Bei ausreichend hoher Spannung zwischen Kanüle und Kollektor, bildet sich an der Spitze der Kanüle ein Taylor-Konus von dem aus die Spinnlösung als Strahl in Richtung des Kollektors abfließt. Durch die Abstoßung der Ladungen innerhalb des Strahls und der auftretenden Biegeinstabilitäten wird der Strahl spiralförmig gedehnt und beginnt aufgrund der deutlich zunehmenden Oberfläche rasch zu trocknen. Abbildung erstellt nach Lang *et al.*<sup>54</sup>

Strahles. Die Abstoßung der Ladungen in dem darunterliegenden Bereich wirkt entlang der Strahlachse entgegen der Kraft des darüber liegenden Bereichs und ebenfalls aus der Achse heraus. Daher entsteht eine resultierende Kraft deren Vektor aus der Strahlachse heraus gerichtet ist, die zu der Ausbildung einer Krümmung und zur Dehnung des Strahls führt.<sup>45,73–79</sup>

Die durch Biegeinstabilitäten hervorgerufene Krümmung findet entlang des gesamten Strahls statt, sodass dieser eine spiralartige Form annimmt. Dieser Effekt kann auf mehreren Ebenen erfolgen, wodurch weitere Spiralen innerhalb übergeordneter Spiralen auftreten können.<sup>73,74,79</sup> Durch diese rasche Dehnung des Strahls vergrößert sich das Verhältnis von Oberfläche und Volumen deutlich, sodass das Lösungsmittel der Polymerlösung in die Gasphase übergeht. Infolgedessen steigt die Viskosität der Lösung sowie die Scherung der Polymerketten, bis sich der Strahl als festes Endlosfilament beispielsweise in Form eines Vlieses an einem Plattenkollektor ablegt.



**Abbildung 1.6: Klassisches Elektrosponnen mit unterschiedlichen Kollektoren.** Freistehende Vliese können mit einem Rahmenkollektor hergestellt werden. Freistehende ausgerichtete Fasern lassen sich mit einem Parallelkollektor erzeugen. Ausgerichtete Fasern, die beispielsweise einem Träger aufliegen, können mittels Rotationskollektoren produziert werden.

Als Plattenkollektor eignet sich eine einfache metallische Platte, um das Endlosfilament als in der Fläche isotropes Vlies aufzunehmen (Abbildung 1.5).<sup>9,33</sup> Durch die Wahl anderer Kollektoren kann das Filament freistehend und ausgerichtet aufgenommen werden. Ein metallischer Rahmenkollektor ermöglicht die Aufnahme eines freistehenden Vlieses. Ein Parallelkollektor bestehend aus zwei metallischen Stäben eignet sich zur Aufnahme von ausgerichteten freistehenden Fasern. Ein drehender metallischer Rollenkollektor ermöglicht die Aufnahme von ausgerichteten Fasern. (Abbildung 1.6).<sup>80,81</sup>

### 1.1.2.2 Skalierung des Elektrospinprozesses

Eine wesentliche Beschränkung des klassischen Elektrospinverfahrens ist der geringe Materialdurchsatz.<sup>33,82</sup> Daher wurden alternative Methoden zur Skalierung des Elektrospinsens entwickelt deren Produktivitäten in Tabelle 1.1 gegenübergestellt werden. Eine Möglichkeit den Prozess des Elektrospinsens zu skalieren ist mit einer Vielzahl

Tabelle 1.1: Vergleich unterschiedlicher Elektrosynn-Methoden hinsichtlich des erzielten Faserdurchmessers und der Produktivität

Spinndüse/ -elektrode	Methode	Polymer	Produktivität (g/h)	normierte Produkt. <sup>a</sup>	Durchmesser (nm)	Ref.
stationär (Nadel)	Einzel-Kapillare	PLA 100 kDa	0,1		210 ± 36	82
	Multi-Kapillare	PVP 1,3MDa	0,04	0,02 <sup>b</sup>	75 ± 25	83
	poröser Schlauch	PVP 360 kDa	0,5	0,004 <sup>c</sup>	300 - 600	84
	flache Spinndüse	PEO 90 kDa	0,36	1,2 <sup>b</sup>	123 ± 43	85
	Elektroblasen	MAA 47 kDa	42,5		> 5000	86
stationär (freie Oberfläche)	Beckenkante	PEO 400 kDa	0,68	0,002 <sup>c</sup>	268 ± 25	87
	konischer Draht	PVA 146 - 186 kDa	0,86 - 2,75	1,7 <sup>b</sup>	275 ± 113	88
	Spalt	PLGA, Nylon, PCL	50 - 250	0,35 - 1,7 <sup>c</sup>	> 5000	89
	gekrümmter Spalt	PVA 146 - 186 kDa	1,0	0,01 <sup>c</sup>	297	90
	gestufte Pyramide	PVA 95 kDa	5,7	0,7 <sup>b</sup>	142 ± 55	91
	Draht	Nylon-6	27	0,077 <sup>c</sup>	30 - 3000	13
bewegt	rotierende Spinndüse	SBE-β-CD kDa	240	263,7 <sup>c</sup>	500 - 2000	42
	Blasen	PVP 40 kDa	1 - 5	0,25 <sup>b</sup>	200 - 500	92
	rotierende Scheibe	PVA 146 - 186 kDa	6,2	0,078 <sup>c</sup>	194	43
	drehender Cylinder	PVA 146 - 186 kDa	2,5 - 8	0,04 <sup>c</sup>	200 - 500	12,43
	Perlenschnur	PVP 1,3MDa	40	0,08 <sup>c</sup>	200	93
	rotierender Draht	PVP 55, 1300 kDa	0,35	0,006 <sup>c</sup>	711 ± 183	94
	rotierende Spirale	PVA 146 - 186 kDa	2 - 9	0,01 - 0,06 <sup>c</sup>	200 - 300	95
	Korona	PAN	7,2	0,2 <sup>b</sup>	178 ± 65	96
	freie Oberfläche	PVPVA 40 - 70 kDa	450		500 - 2000	97

<sup>a</sup>Normierte Produktivitätswerte, um einen Vergleich der Produktionsraten der verschiedenen Spinnmethoden zu ermöglichen. <sup>b</sup>Normierte Produktivitätswerte von planaren Spinndüsen bezogen auf ihre Fläche ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ). <sup>c</sup>Normierte Produktivitätswerte von linearen Spinndüsen ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-1}$ ). Die angegebenen Produktivitätsraten beziehen sich auf die Menge an versponnenem Polymer. PEO, Polyethylenoxid; PVP, Polyvinylpyrrolidon; MAA, Methacrylsäure; PVA, Polyvinylacetat; PLGA, Poly(lactid-co-glycolid); SBE-β-CD, Sulfobutylether-β-cyclodextrin; PAN, Polyacrylonitril; PVPVA, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymer. Adapted with permission from F. Müller, S. Jokisch, H. Bargerl and T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. Copyright © 2020 American Chemical Society.

von Spinnkapillaren auf einen Kollektor zu spinnen.<sup>83</sup> Allerdings entstehen Wechselwirkungen der verschiedenen entstehenden Strahlen. Des Weiteren ist die Kontrolle des Prozesses, beispielsweise das Einstellen eines gleichmäßigen Volumenstroms für jede Kapillare, die Reinigung des Aufbaus bei Produktionsstopp und die Wartung beim Verstopfen von Kapillaren sehr aufwendig. Insbesondere bei der Nutzung leichtflüchtiger Lösungsmittel, kommt es bei einer Pausierung des Spinnprozesses zu einem Verstopfen der Kapillare.

Neben der Variation des Kollektors kann auch durch unterschiedliche Formen von Spinnelektroden, die es beispielsweise ermöglichen gleichzeitig mehrere Tylor-Koni be-

ziehungsweise Polymerlösungsstrahlen auszubilden, der Spinnprozess angepasst werden (Tabelle 1.1). Anstatt in einer Kapillare kann die Spinnlösung auch auf einer metallischen Platte dosiert werden und von dort, durch das Anlegen einer Hochspannung, abgezogen werden. Ebenfalls kann eine Rolle, welche an der Oberfläche eines Spinnlösung-Reservoirs rotiert, als Spinnelektrode eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von metallischen Drähten oder Seilen, auf die Spinnlösung aufgebracht und durch das Hochspannungsfeld abgezogen wird.

### 1.1.2.3 Zentrifugalektrospinnen

Das Zentrifugalektrospinnen ist eine Elektrospinnmethode, die es erlaubt eine Vielzahl von Taylor-Koni zu erzeugen und somit die Nanofaserproduktion zu skalieren. Für das Verspinnen von Polymeren ist es hilfreich, wenn mehrere Prozessparameter zur Verfügung stehen, um die Faserentstehung zu kontrollieren. Insbesondere bei der Herstellung von Nanofasern ist die Kombination von Parametern, welche die entstehende Faser dehnen, hilfreich. Zentrifugalektrospinnen vereint die Vorzüge des Zentrifugalspinnens mit denen des klassischen Elektrospinnens.<sup>34,42,98</sup> Dies ermöglicht es unabhängiger von den Parametern der jeweiligen Einzelprozesse zu sein und einen stabileren Spinnprozess zu realisieren.

Aufgrund des simplen Aufbaus des Elektrospinnprozesses kann dieser leicht in vielerlei Hinsicht verändert und angepasst werden. Dazu wird im einfachsten Aufbau, analog zum Rotationsspinnen in Abbildung 1.2, durch Rotation von mehreren Kapillaren<sup>34</sup> oder einer Scheibe beziehungsweise Spinnlocke<sup>98</sup> eine Zentrifugalkraft erzeugt, die auf die Spinnlösung wirkt und beim Überschreiten der Oberflächenspannung zur Ausbildung mehrerer Strahlen an den Düsen führt. Durch die Möglichkeit den Durchmesser des Spinnkopfes und dessen axiale Breite anzupassen, ist die Methode grundsätzlich gut skalierbar. Zusätzlich zu der Zentrifugalkraft wird ein Hochspannungsfeld angelegt, welches analog zum nadelbasierten Elektrospinnen, durch hervorgerufene Biegeinstabilitäten, die Beugung und Dehnung der Strahlen zu Spiralen auf mehreren Ebenen induziert. Auf diese Weise strecken Zentrifugalkraft und elektrostatische Repulsion gemeinsam die entstehenden Strahlen, welche sich als dünne Fasern an einem meist radial

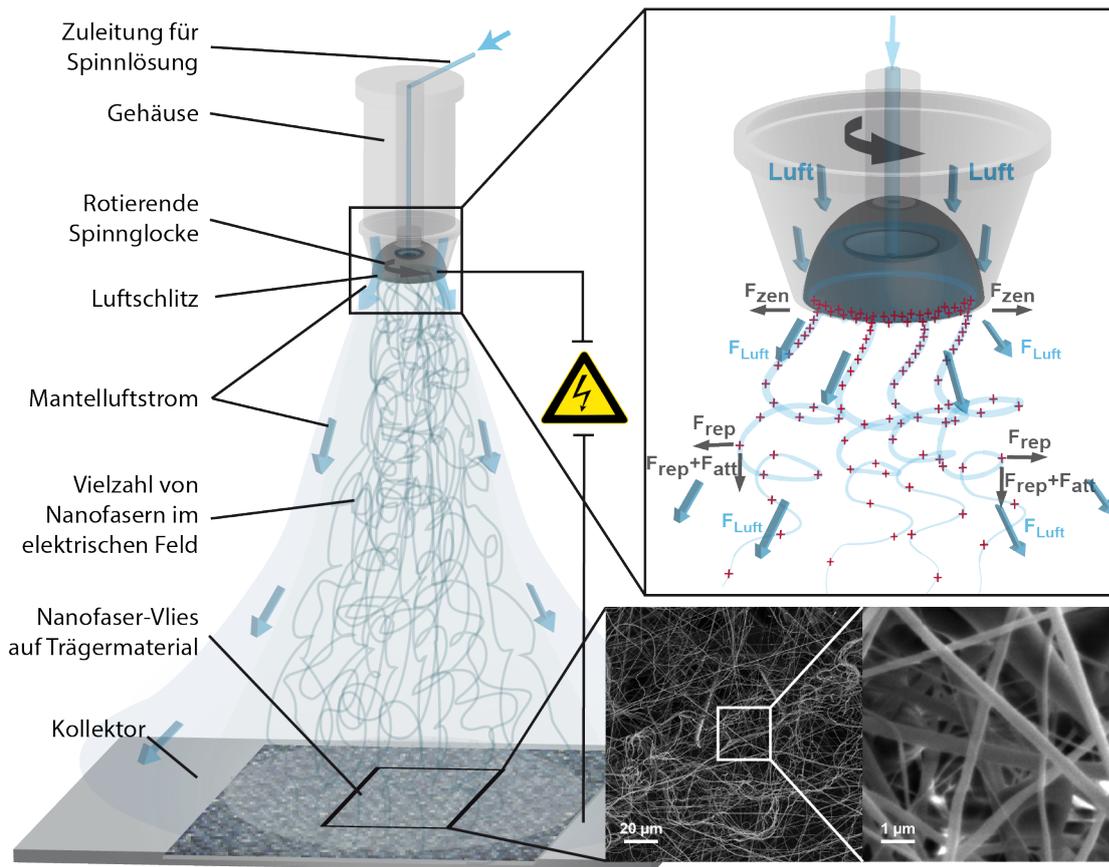
angeordneten Kollektor ablegen. So werden moderate Durchsatzraten mit der Möglichkeit zur Herstellung feinsten Fasern und gezielter Faserablegung kombiniert.

Durch die Kombination von Zentrifugal- und Coulombkraft vereint das Zentrifugalelektrospinnen die Möglichkeit Fasern mit extrem kleinen Durchmessern ( $< 100$  nm) skalierbar zu produzieren.<sup>34,98,99</sup> Ein wesentlicher Unterschied zum klassischen Elektrospinnen ist bei den Spinnverfahren mit radial angeordnetem Kollektor, dass ausgerichtete Fasern erzeugt werden.<sup>34</sup> Daher ist auf diese Weise die Herstellung von Vliesen für Filtertechnologien, Gewebekonstruktion oder Gerüststrukturen nicht oder nur eingeschränkt möglich. Des Weiteren scheint eine automatisierte kontinuierliche Produktion nur aufwendig umsetzbar.

Um die Vorzüge des Zentrifugalelektrospinnens zu nutzen und auf diese Weise Vliese in einem kontinuierlichen Prozess zu erzeugen, wird in dieser Arbeit eine neue Zentrifugalelektrospinnmethode vorgestellt (Abbildung 1.7). Diese basiert auf einem Prozess, der in der Lackiertechnik eingesetzt wird und durch die Zentrifugalkraft einer rotierenden Spinnlocke Lacke fein zerstäubt. Zusätzlich wird ein elektrisches Feld zwischen Spinnlocke und dem zu lackierenden Objekt angelegt, um die elektrisch geladenen Lacktropfen gleichmäßig auf das Objekt aufzutragen.

Zur Herstellung von Fasern nach diesem Vorbild, wurde Spinnlösung in die rotierende Glocke, welche am Spinnkopf montiert war, eingeleitet und durch die Zentrifugalkraft an deren Rand getrieben. Zusätzlich wurde ein elektrisches Hochspannungsfeld zwischen der Spinnlocke und einem Kollektor angelegt.<sup>99</sup>

Im Gegensatz zum klassischen Rotationsspinn-Ansatz<sup>34,100</sup> war der Kollektor bei dieser Methode unterhalb des rotierenden Spinnkopfes positioniert. Durch die Zentrifugalkraft wurde die in die Spinnlocke injizierte Spinnlösung an deren Rand getrieben. Das angelegte Hochspannungspotential unterstützte, analog zum klassischen Elektrospinnen, die Ausbildung von Taylor-Koni beziehungsweise abgehenden Spinnlösungsstrahlen. Sobald die Kräfte der durch die elektrische Spannung induzierten Repulsion in der Spinnlösung und die Zentrifugalkraft die Oberflächenspannung überwogen, bildeten sich Strahlen aus Polymerlösung.



**Abbildung 1.7: Schematische Darstellung des Zentrifugalektrospinnens zur Herstellung von Nanofaservliesen.** Der Prozess besteht aus einem Spinnkopf mit einer schnell rotierenden Spinnlocke, der ein Hochspannungspotential anliegt. In diese Spinnlocke wird die Spinnlösung injiziert. Eine metallische Platte wird als Gegenelektrode, respektive Kollektor, eingesetzt. Wenn Zentrifugalkraft und elektrostatische Abstoßung an der Spinnlocke die Oberflächenspannung der Spinnlösung übertreffen, entstehen abgehende Strahlen der Spinnlösung. Die Zentrifugalkraft ( $F_{zen}$ ), die elektrostatische Repulsion von der Spinnlocke und innerhalb der Strahlen ( $F_{rep}$ ), die elektrostatische Attraktion zum Kollektor ( $F_{att}$ ) und der Mantelluftstrom ( $F_{Luft}$ ), strecken und dehnen die durch das Entweichen des Lösungsmittels entstehenden Fasern, bevor sich diese am Kollektor als Vlies ablegen. Adapted with permission from F. Müller, S. Jokisch, H. Bargel and T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. Copyright © 2020 American Chemical Society.

Durch die erheblich größere Oberfläche der Spinnlocke im Vergleich zu einer Kapillare, entstand eine Vielzahl von Strahlen. Diese wurden analog zum Rotationsspinnen durch ihre Trägheit in der Rotationsebene der Spinnlocke nach außen beschleunigt. Zusätzlich erfuhren sie durch das elektrische Feld eine Coulombkraft, welche sie orthogonal zur Rotationsebene in Richtung des Kollektors beschleunigte. Unterstützend wirkte ein angelegter Luftstrom, der die Spinnlocke entlang ihrer Rotationsachse ummantelte und die entstehenden Strahlen beziehungsweise Fasern zusätzlich in Richtung des Kollektors trieb.

Entsprechend der gewählten Prozessparameter ließen sich auf diese Weise effizient Fasern mit Durchmessern im Bereich weniger Nanometer produzieren, die sich als Vlies am Kollektor ablegten. Um die Automatisierbarkeit des Prozesses zu zeigen, wurde eine kontinuierliche Produktion von Nanofaserflachware etabliert und deren Eignung als Filterware analysiert.

## 1.2 Biopolymere für die Faserherstellung

Neben der Fertigungstechnik ist die Auswahl der zur Herstellung eines Materials verwendeten Rohstoffe entscheidend für dessen Eigenschaften. Polymere begegnen uns täglich in Form einer Vielfalt von Kunststoffen. Ihr Einsatzgebiet reicht von der Produktion kostengünstiger Verbrauchsgegenstände bis hin zu spezialisierten und äußerst langlebigen Bauteilen.<sup>101–103</sup> Dabei zeichnen sich die Kunststoffe, abhängig von den verwendeten Polymeren, durch ihre mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften aus.<sup>19</sup> Unabhängig von der Verwendung der Kunststoffe, werden die meisten von ihnen aus Polymeren petrochemischen Ursprungs gewonnen. Daraus ergeben sich zwei Probleme für eine nachhaltige Kunststoffbereitstellung.<sup>104,105</sup>

Zum einen ist eine langfristige Bereitstellung von Kunststoffen aus petrochemisch gewonnenen Polymeren aufgrund der Endlichkeit der natürlichen Erdölressourcen nicht möglich.<sup>106</sup> Zusätzlich sind die ökologischen Einflüsse der Erdölgewinnung und der Petrochemie zu berücksichtigen, die zunehmend restriktiveren Regularien unterliegen und in Kombination mit der immer aufwendiger werdenden Erdölförderung bereits zu einem Kostenanstieg dieser Kunststoffe führten.<sup>106,107</sup>

Zum anderen stellt die Entsorgung von erdölbasierten Kunststoffen ein Problem dar, dem die chemische Zusammensetzung der Polymere zugrunde liegt.<sup>104</sup> Einerseits dauert der Abbau der Polymere aufgrund der herausragenden Beständigkeit einiger Kunststoffe enorm lange und belastet auf diese Weise sowohl als makroskopisches Plastik aber auch als physiko-chemisch zersetztes Mikroplastik viele Organismen, inklusive dem Menschen.<sup>103,104,108,109</sup> Andererseits sind die Abbauprodukte vieler erdölbasierter Polymere toxisch und belasten die Umwelt.<sup>110,111</sup>

Demgegenüber stehen Biokunststoffe, welche aus Polymeren biologischen Ursprungs hergestellt werden. Biopolymere sind aufgrund ihrer erneuerbaren Verfügbarkeit im Vergleich zu erdölbasierten Polymeren oft deutlich nachhaltiger.<sup>112–114</sup> Darüber hinaus ist ihre Entsorgung, welche auf der Basis natürlicher Abbauprozesse beruht, meist umweltverträglicher und kann in einigen Fällen schneller erfolgen.<sup>103,115</sup>

Zunächst wird im Folgenden der Begriff *Biopolymer* definiert und von anderen Begriffen wie Biokunststoff, bioabbaubares oder biokompatibles Polymer abgegrenzt.

Anschließend werden die in dieser Arbeit für die Faserherstellung verwendeten Biopolymere Cellulose, Polyethylenoxid, Polylactid und rekombinante Spinnenseide vorgestellt.

### 1.2.1 Definition von Biopolymeren und Biokunststoffen

Der Begriff Biopolymer bezieht sich in der Wissenschaft seiner Herkunft nach auf Makromoleküle (griech. *poly*, viel, und *méros*, Teil) biologischen Ursprungs (griech. *bios*, Leben) und bezeichnet daher Polymere, welche aus einem signifikanten Anteil an biologischer Komponente bestehen, wobei diese kürzlich (< 10 Jahre) von einem lebenden Organismus hergestellt wurde und daher nicht erdölbasiert ist (Abbildung 1.8).<sup>18,47,116</sup>

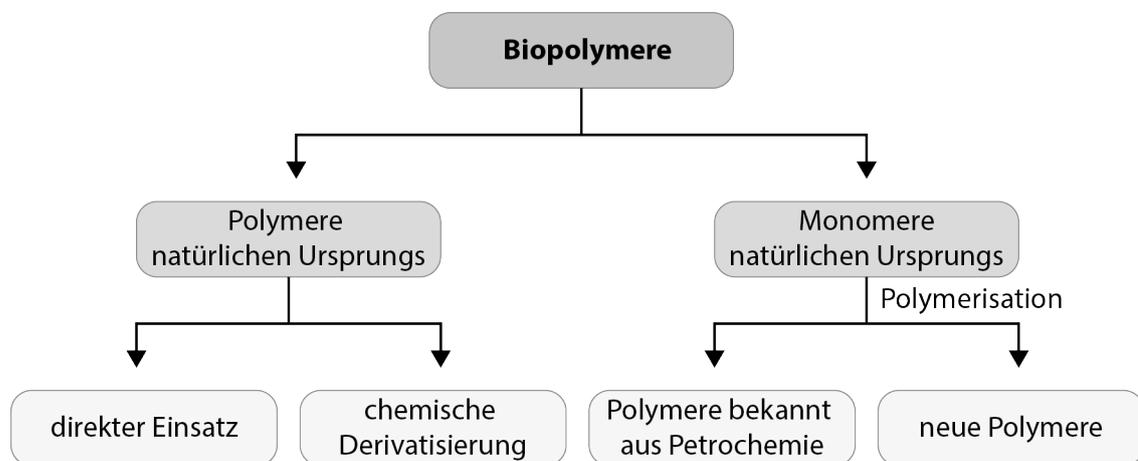


Abbildung 1.8: Klassifizierung der Biopolymere.

Entsprechend werden Polymere, die aus Monomeren natürlichen Ursprungs (biogene Rohstoffe) synthetisiert wurden und in der Natur gar nicht vorkommen, auch als Biopolymere bezeichnet.<sup>18,47</sup> Die Bestimmung, zu welchem Anteil ein Stoff aus biogenem Kohlenstoff besteht, kann durch die Analyse mittels Radiokarbonmethode erfolgen. Die Kontrolle von "biobasiert" deklarierten Stoffen kann nach dem Standard ASTM D6866 erfolgen.<sup>117</sup> Biopolymere können bioabbaubare oder biobeständige Thermo- oder Duroplaste sein.<sup>18,47,105</sup> Bekannte Vertreter dieser Klasse sind Polysaccharide wie Cellulose, Stärke und Chitin, Strukturproteine wie Seiden und Kollagene, aber auch Nukleinsäuren und Polyphenole wie Lignin.<sup>18,105</sup>

Abzugrenzen ist der Begriff Biopolymer vom Biokunststoff (Abbildung 1.9). Bei einem Polymer stehen die chemischen Eigenschaften wie die Art und Verknüpfung der Monomere im Vordergrund. Bei einem Kunststoff hingegen sind vornehmlich seine

werkstofflichen Materialeigenschaften, also die möglichen Verarbeitungsverfahren und potentiellen Einsatzgebiete relevant. Daher bezeichnen Kunststoffe oft Werkstoffe, die aus Polymeren aufgebaut sind und deren Materialeigenschaften durch die Zugabe von Additiven auf die Verarbeitung und den Einsatz abgestimmt wurden. Da bei Werkstoffen die Materialeigenschaften im Vordergrund stehen, werden bei der Systematik der *Biokunststoffe* im Gegensatz zu der Systematik der *Biopolymere*, auch biologisch abbaubare Polymere aus fossilen Rohstoffquellen eingeschlossen.<sup>18,47,105,118</sup>

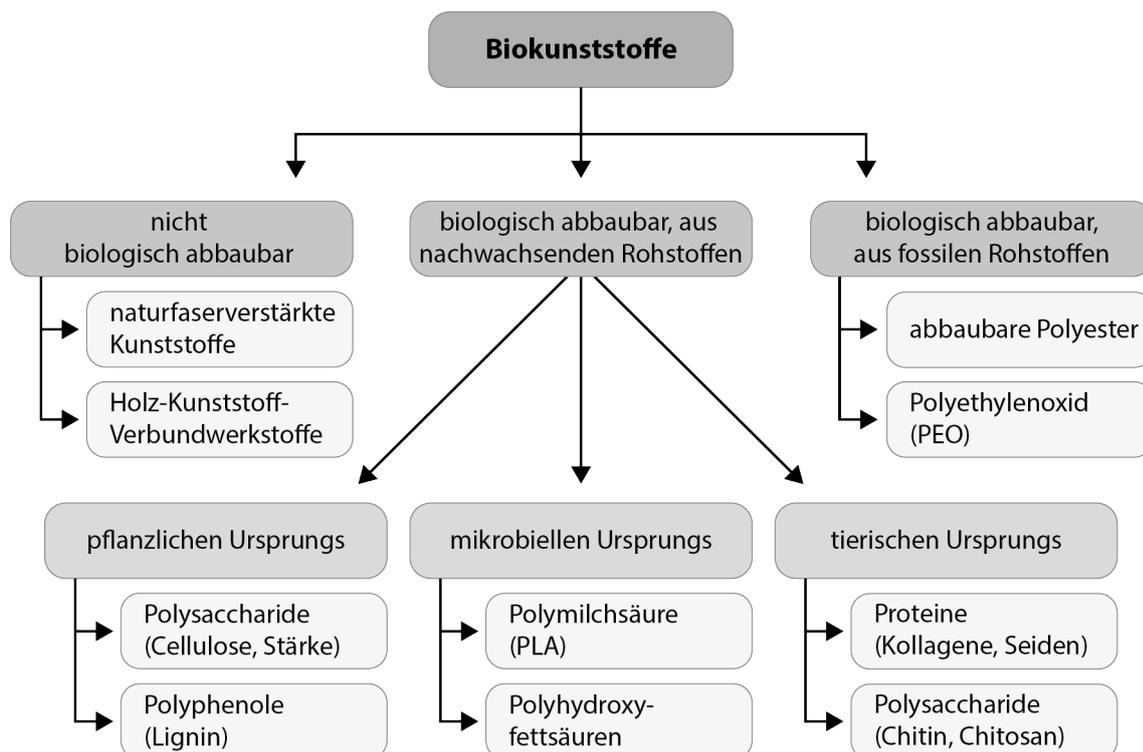


Abbildung 1.9: Klassifizierung der Biokunststoffe.

Allgemein sind die Begriffe *Biopolymer* und *Biokunststoff* jedoch nicht einheitlich definiert, sodass unterschiedliche Klassifizierungen Anwendung finden.<sup>18,119,120</sup> Die DIN SPEC 1206 „Empfehlung für die Terminologie und Charakterisierung von Biopolymeren und Biokunststoffen“ definiert ein Biopolymer als ein Polymer aus organischen Substanzen, die aus lebenden Organismen und deren Rückständen gewonnen wurden. Dabei muss es sich bei dieser Biomasse um eine erneuerbare Ressource handeln, die durch natürliche Prozesse in einem Zeitfenster regeneriert wird, welches mit ihrem Abbau vergleichbar ist. Damit schließt sie die petrochemie-basierten Polymere, die auf einem langfristigen Kohlenstoffkreislauf mit einer Umwandlungszeit von mehr als  $10^6$

Jahren basieren, aus und bezieht sich auf Polymere deren Kohlenstoffgehalt aus einem kurzfristigen Kohlenstoffkreislauf (etwa 1 - 10 Jahre) stammt.<sup>121</sup>

Hingegen findet im technischen Bericht (TR: *technical report*) des Europäischen Normengremiums (CEN: *Comité Européen de Normalisation*) CEN/TR 15932, an dem sich auch das Bundesumweltamt orientiert, das Kriterium der biologischen Abbaubarkeit (analog zur DIN EN 13432) bei der Definition von Biopolymeren und Biokunststoffen Berücksichtigung.<sup>119,120</sup> Demnach können Kunststoffe, ungeachtet des Ursprungs der verwendeten Makromoleküle, als Biokunststoffe und die verwendeten Polymere als Biopolymere bezeichnet werden, wenn sie einem der übrigen Kriterien entsprechen. Eine Unterscheidung zwischen Biopolymer und Biokunststoff nimmt das Bundesumweltamt nicht vor. Es werden vier unterschiedliche Stoffgruppen genannt, die mit dem Begriff Biopolymer beziehungsweise Biokunststoff bezeichnet werden.<sup>120</sup>

#### **Biogene Polymere:**

- **Natürliche Polymere auf Biomassebasis**, die von Lebewesen (Tiere, Pflanzen, Algen, Mikroorganismen) hergestellt werden: Zellulose, Stärke, Proteine, oder auch bakterielle Polyhydroxyalkanoate
- **Synthetische Polymere auf Biomassebasis**, deren Monomere auf nachwachsenden Rohstoffen basieren, deren Polymerisierung jedoch einer chemischen Transformation bedarf, z.B. PLA, Ethylen, Polyamid

#### **nicht Biogene Polymere:**

- **Biokompatible Polymere**, die lebende Zellen und Gewebe nicht schädigen, wenn sie mit diesen in Kontakt stehen (künstliche Hüfte oder Knie)
- **Bioabbaubare Polymere**, Polymere, die in bioabbaubaren Produkten Anwendung finden und die somit organisch verwertet werden können

Im Folgenden wird die Definition der Biopolymere nach DIN SPEC 1206, welche im Wesentlichen der ursprünglichen wissenschaftlichen Definition entspricht, verwendet. Sie entspricht der Konnotation der Vorsilbe *Bio* am ehesten, da dem Ansatz Kunststoffe auf der Basis erneuerbarer Rohstoffquellen herzustellen, das Abwenden von endlichen fossilen Ressourcen und ein Ausbau der Verwendung von nachhaltigen und unerschöpflichen natürlichen Grundstoffen zugrunde liegt. Des Weiteren spielt im Zusammenhang

mit dem Klimawandel die Lebenszyklusanalyse von Produkten, insbesondere bezüglich deren Kohlenstoffdioxidbilanz, eine zunehmende Rolle. Die Menge an CO<sub>2</sub>, welches bei der Kompostierung oder der Verbrennung von biogenen Kunststoffen anfällt, entspricht dabei mindestens der gleichen Menge die der produzierende Organismus zuvor aus der Atmosphäre aufgenommen hat. Ohne die Berücksichtigung des Herstellungsverfahrens ist daher die CO<sub>2</sub>-Bilanz ausgeglichen. Daher erscheint es sinnvoll bei der Klassifizierung eines Polymers die Frage zu stellen, ob die Kohlenstoffatome aus einer erneuerbaren Quelle stammen, also biogen sind. Letztlich ist auch die Unterscheidung zwischen Polymer und Kunststoff sinnvoll, um den Fokus entweder auf die chemischen oder die werkstofflichen Eigenschaften des Materials zu lenken.

### 1.2.2 Cellulose

Das Polysaccharid Cellulose (CE) ist das häufigste Biopolymer der Natur und besteht aus  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften Glucoseeinheiten. Es ist Bestandteil der Zellwand vieler Pflanzen. Während die Samenhaare der Baumwollpflanze fast vollständig aus CE bestehen, enthält Holz, abhängig von der Baumart, nur bis zu 50 % CE. Weitere Bestandteile der Hölzer sind aus Pentosen bestehende Heteropolymere, die als Hemicellulosen bezeichnet werden sowie Lignin. CE besteht aus 500 bis 5000 Glucosebausteinen und hat somit Molmassen zwischen 200 und 1000 kDa. CE ist sowohl in Wasser als auch in nahezu allen organischen Lösungsmitteln unlöslich.<sup>18,48,122</sup>

Daher bedarf es einer chemischen Modifikation oder spezieller Lösemittel, um CE verarbeiten zu können. Die Verflüssigung von CE für die Herstellung von Regeneratfasern kann über ionische Flüssigkeiten und Lösungsmittel wie N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMO\*MH) oder beispielsweise das System Natronlauge/Schwefelkohlenstoff (NaOH/CS<sub>2</sub>), welches im Viskoseherstellungsverfahren eingesetzt wird, erfolgen.<sup>123–126</sup> Die Herstellung von Viskosefasern erfolgt durch das Fällern der CE in Schwefelsäure, wobei neben dem eingesetzten Schwefelkohlenstoff auch Natriumsulfat und Schwefelwasserstoff entstehen.<sup>126</sup>

Durch die zunehmende Nachfrage an umweltfreundlichen Materialien rückt die CE erneut in den Fokus der Forschung.<sup>119,120,127,128</sup> Von CE-Derivaten wie Viskose oder Lyocell ausgehend, können Fasern erzeugt werden, die sich für eine Vielzahl von An-

wendungen eignen.<sup>18,125,127,129</sup> CE-Filamente lassen sich im industriellen Maßstab in etablierten Prozessen gewinnen und auch, nach ihrer Carbonisierung, als Carbonfasern für Anwendungen in der Textil- und Reifenbranche bereitstellen.<sup>59,130</sup>

In dieser Arbeit wird ein alternativer Ansatz zum aufwendigen Lösen der CE verfolgt. Hierzu wird CE, welche zunächst zu deutlich löslicherem Celluloseacetat (CA) verestert wurde, verwendet.<sup>131,132</sup> Auf diese Weise kann der Einsatz von einigen toxischen Chemikalien umgangen werden. CA stellt ein Derivat der CE dar, welches gut in Lösungsmitteln wie Aceton löslich ist.<sup>131,132</sup>

### 1.2.2.1 Regenerative Kohlenstoffquelle für die Carbonfaserherstellung

Kohlenstofffasern oder Carbonfasern sind dem Namen entsprechend aus Kohlenstoff bestehende keramische Fasern. Sie stellen eines der leichtesten und zugfestesten organischen Materialien der industriellen Anwendung dar.<sup>1,133,134</sup> Durch die mechanische Festigkeit, der während der Pyrolyse entstehenden anisotropen Struktur der graphitischen Kohlenstoffschichten, können stabile Mikro- und Nanofasern aus Kohlenstoff hergestellt werden.<sup>135,136</sup> Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind Carbonfasern attraktiv für die Anwendung als Verbundmaterialien,<sup>137–139</sup> Textilien<sup>140–142</sup> oder Filtersysteme.<sup>143–145</sup> Darüber hinaus können Carbonfasern zu Funktionsmaterialien verarbeitet werden und als Affinitätsmembran eingesetzt werden.<sup>146,147</sup> Diese eignen sich beispielsweise um bestimmte Proteine anzulagern oder für die Rückgewinnung von Metallionen.<sup>148–150</sup> Auch als Katalysatorträger<sup>151–153</sup> für den großtechnischen Einsatz eignen sich Carbonfasern ebenso wie zum Einsatz als Sensoren.<sup>154–157</sup> Als Gewebegerüste werden Carbonfasern bereits in wachsenden Muskeln, Knochen, Knorpel, Haut, Blutgefäßen und Nervengewebe eingesetzt.<sup>158–161</sup> Außerdem ist es möglich mit ihnen Wunden zu versorgen und Wirkstoffe kontrolliert abzugeben.<sup>162–165</sup>

Die Verwendung von Kohlenstofffasern dominierte den vergangenen Entwicklungsanstieg von Leichtbau-Verbundwerkstoffen, welche beispielsweise in der Luftfahrt Anwendung finden.<sup>2</sup> Hier macht man sich vor allem die besonderen mechanischen Eigenschaften des Hochleistungsmaterials zunutze. Carbonfasern sind leicht und gleichzeitig steif und reißfest.<sup>166</sup> Die Verwendung von carbonfaserbasierten Kompositen steigt u.a. durch die Serienanwendung in der Automobilbranche weiter stark an.

Die Herstellung von Carbonfasern beruht auf der unter formerhalt durchgeführten thermischen Behandlung von unschmelzbaren kohlenstoffhaltigen Polymerfasern.<sup>167–169</sup> Bevor die Carbonisierung durchgeführt werden kann, ist es nötig eine hinreichend stabile Faser, den sogenannten Rohling, Präkursor oder Grünfaser, herzustellen, damit der Prozess der Carbonisierung ohne ein Zerreißen der Faser beziehungsweise des Garnes durchlaufen werden kann.<sup>59,170</sup> Die Eigenschaften des Rohlings korrelieren im Wesentlichen mit dem Material aus dem sie gefertigt werden, jedoch spielen auch die Herstellungsprozesse eine entscheidende Rolle.<sup>171</sup>

Neben dem Durchmesser und der Geometrie der Faser ist auch beispielsweise ihre Porosität von Bedeutung.<sup>59,170,172</sup> Auf diese Eigenschaften kann durch Anpassen des Fertigungsprozesses Einfluss genommen werden und ein geeigneter Rohling für die Carbonisierung hergestellt werden. Die Herstellung der Rohlinge kann durch Nassspinnen,<sup>59,173</sup> Selbstassemblierung,<sup>174,175</sup> *Melt blowing*<sup>176,177</sup> oder Elektrospinnen<sup>178,179</sup> erfolgen.

Durch eine anschließende thermische Pyrolyse werden die Rohlinge carbonisiert. Bei der Carbonisierung werden alle Elemente bis auf den Hauptanteil des Kohlenstoffs gasförmig abgespalten.<sup>59,170</sup> Durch das Anlegen einer Zugspannung entlang der Filamente kommt es zur Verstreckung dieser, dabei wird die atomare Struktur entlang der Filamentachse graphitartig orientiert, sodass durch die Zunahme der Ordnung höhere Steifigkeiten und Festigkeiten erreicht werden.<sup>180,181</sup>

Die heutige carbonmaterialienherstellende Industrie basiert im Wesentlichen auf dem Einsatz von fossilen Ressourcen.<sup>1,59,182</sup> Dieser Aspekt steht im Widerspruch zu einer nachhaltigen und ökologischen Wirtschaft, da diese Ressourcen endlich sind und bei ihrer Verarbeitung große Mengen an toxischen Verbindungen und Treibhausgasen entstehen.<sup>119,120</sup> Derzeit wird größtenteils das nicht schmelzbare Polyacrylnitril (PAN) als Rohstoff für die Herstellung hochfester Carbonfasern verwendet.<sup>1,182</sup>

Die Entwicklung einer leistungsstarken Kohlenstofffaser auf der Basis einer erneuerbaren Kohlenstoffquelle kann langfristig eine Lösung für den ansteigenden Bedarf an Leichtbaumaterialien bei gleichzeitig nachhaltiger Produktion sein. Bevor die Herstellung von PAN-basierten Carbonfasern entwickelt war, wurden bereits carbonfasern aus CE hergestellt. Die mechanischen Eigenschaften aus CE hergestellter Carbonfasern werden derzeit jedoch von PAN-basierten Fasern deutlich übertroffen.<sup>1,59,183,184</sup>

Ein Ansatz, um die mechanischen Eigenschaften von cellulose-basierten Carbonfasern zu verbessern, ist die Entwicklung von besser geeigneten Präkursoren, da eine Verbesserung der Eigenschaften der Rohlinge sich unmittelbar in denen der keramischen Fasern widerspiegeln wird. Zusätzlich bietet die Anpassung der Prozessbedingungen während der Carbonisierung auf das Material der Rohlinge weiteres Potential, um die Eigenschaften der entstehenden Kohlenstofffaser zu verbessern.

CA hat mit einem Acetylierungsgrad von zwei Acetylgruppen pro Glucoseeinheit eine Masse von 492,43 u pro Celluloseeinheit. Nach der Deacetylierung liegt die Masse pro CE-Einheit bei 324,28 u. In der Annahme, dass sämtlicher Kohlenstoff in der Faser zurückbleibt und nicht beispielsweise als Kohlenstoffmonoxid oder -dioxid aus der Verbindung abgeht, kann eine Kohlenstoffmasse von 144,13 u pro CE-Einheit erbeutet werden. Das entspricht 44,4 % der ursprünglichen CE-Masse beziehungsweise 29,2 % der eingesetzten CA-Masse. Daher können theoretisch unter der Annahme, dass beim Carbonisierungsprozess kein Kohlenstoff die Faser verlässt, aus einer Tonne CA 292 kg Carbonfasern gewonnen werden.

### 1.2.3 Polyethylenoxid

Polyethylenoxid (PEO), auch Polyethylenglycol (PEG), ist ein nichttoxisches, wasserlösliches Polymer aus der Gruppe der Ether (Abbildung 1.10).<sup>185</sup> Seine Schmelztemperatur ist abhängig von der Kettenlänge. Ab einem Molekulargewicht von 600 g/mol ist PEO bei Raumtemperatur fest. In dieser Arbeit wurde PEO mit einem Molekulargewicht von 20- 400 kDa verwendet. Da der Herstellung von dem in dieser Arbeit verwendeten Ethylenoxid Ethen zugrunde liegt, welches durch thermisches oder katalytisches Cracken von Erdgas oder Naphta gewonnen wird, handelt es sich nach der hier verwendeten Definition um kein Biopolymer. PEO kann jedoch grundsätzlich aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden und biogenes PEO wird zunehmend am Markt angeboten.

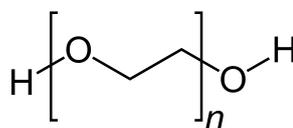


Abbildung 1.10: Strukturformel der Polyethylenoxide.

Aufgrund ihrer Biokompatibilität und Bioabbaubarkeit werden Polyethylenoxide oft in Pharmazie und Medizin eingesetzt.<sup>186–188</sup> Darüber hinaus werden die stabilen und chemisch inerten Polyethylenoxide als Binde- und Dickungsmittel eingesetzt.<sup>186,189</sup> Durch Mischen von wässrigen Lösungen aus PEO unterschiedlicher Kettenlänge, lassen sich Hydrogele mit unterschiedlichen Viskositäten erzeugen. Diese Eigenschaft wird für die Herstellung von Cremes und Lotionen genutzt.<sup>190</sup> Nanofasern aus PEO und PEO-Blends finden unter anderem in der Gewebekonstruktion,<sup>191–193</sup> und als Wirkstoffdepots<sup>194,195</sup> Anwendung.

#### 1.2.4 Polymilchsäure

Polymilchsäuren, auch Polylactide (PLA, abgeleitet vom englischen *Poly(lactic acid)*), sind aliphatische Vertreter der Polyester und können durch Polymerisation von petrochemisch oder biotechnologisch gewonnener Milchsäure (Lactid) synthetisiert werden. Zur Herstellung von PLA wird jedoch ausschließlich biogene Milchsäure verwendet.<sup>18</sup> Milchsäure besitzt, durch ein asymmetrisches substituiertes Kohlenstoffatom, ein Chiralitätszentrum und kommt daher in zwei unterschiedlichen Enantiomeren vor (Abbildung 1.11). In dieser Arbeit wurde S-PLA mit einem Molekulargewicht von 39–100 kDa verwendet. Aufgrund ihres Ursprungs und ihrer Bioabbaubarkeit wird Polymilchsäure heutzutage beispielsweise als umweltfreundliches Verpackungsmaterial eingesetzt. Durch die mechanischen Eigenschaften und kostengünstige Verfügbarkeit von polymilchsäurebasierten Werkstoffen, ersetzen diese in einigen Gebieten bereits etablierte Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol.<sup>16,18,47,120</sup> Allgemein werden Fasern aus Polymilchsäure in Textilien für Kleidung, Verpackungen, Filtermaterialien und medizinische Produkte verwendet.<sup>196,197</sup> Nanofasern aus PLA finden ebenfalls unter anderem in der Gewebekonstruktion,<sup>198</sup> und als Wirkstoffdepots<sup>199</sup> Anwendung.

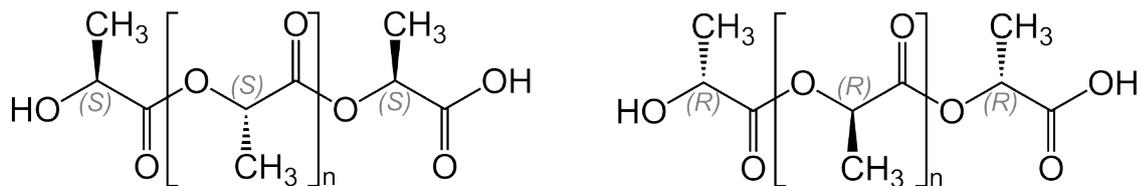


Abbildung 1.11: Strukturformeln der Polylactide aus (S)-Milchsäure (links) und aus (R)-Milchsäure (rechts).

### 1.2.5 Spinnenseide

Spinnenseiden sind von Webspinnen (*Araneae*) produzierte und zu Fäden gesponnenen Materialien. Sie bestehen hauptsächlich aus Strukturproteinen und stellen eine vielseitige aus Biopolymeren gefertigte Materialklasse dar. Die jeweiligen Charakteristika der Seiden ergeben sich aus den molekularen Eigenschaften der verwendeten Proteine und dem Spinnprozess.

#### 1.2.5.1 Strukturproteine

Aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften, die von der Natur in unterschiedlichsten Anwendungen gezeigt werden, sind Proteine zunehmend in den Fokus der Materialforschung getreten.<sup>200–202</sup> Grundsätzlich handelt es sich bei Proteinen um langkettige Peptide, die für gewöhnlich aus den zwanzig natürlich vorkommenden Aminosäuren aufgebaut sind.<sup>48,122</sup> Dahingehend unterscheiden sie sich von den technisch gefertigten Polymeren wie auch den zuvor behandelten Biopolymeren Cellulose und Polymilchsäure, da sie nicht aus einem einzigen Monomer oder einer Grundeinheit aufgebaut sind.<sup>18</sup> In der Vielfalt und Sequenz der verbauten Aminosäuren liegt auch die Vielseitigkeit der Proteine begründet. Darüber hinaus ist die molare Masse der Proteine sehr unterschiedlich und reicht von etwa 10 bis 1000 kDa. Neben ihrer chemischen Struktur ist die sterische Anordnung der Aminosäurekette von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften der Proteine. Hier wird zwischen vier Strukturebenen unterschieden.<sup>18,48,122</sup>

**Primärstruktur:** Sie beschreibt die Aminosäuresequenz der Peptidkette

**Sekundärstruktur:** Die Peptidketten liegen nicht gestreckt, sondern partiell in thermodynamisch bevorzugten Konformationen vor, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Die Sekundärstruktur beschreibt partielle Konformationen wie  $\alpha$ -Helix oder  $\beta$ -Faltblatt.

**Tertiärstruktur:** Die globale Anordnung eines Proteins wird als Tertiärstruktur beschrieben. Sie berücksichtigt die räumliche Anordnung der verschiedenen Sekundärstrukturen zueinander. Neben den nicht-kovalenten Wechselwirkungen, können auch intramolekulare Disulfidbrücken die Tertiärstruktur stabilisieren. Im Wesentlichen unterscheidet man zwischen fibrillären und globulären

Proteinen. Fibrilläre Proteine sind oft wasserunlöslich und mechanisch stabil. Daher werden sie häufig für die Strukturgebung von Kompartimenten eingesetzt. Globuläre Proteine hingegen sind tendenziell wasserlöslich und haben aufgrund ihrer Diffusionseigenschaften oft dynamische Funktionen wie Katalyse (Enzyme) oder Transport.

**Quartärstruktur:** Die Anordnung mehrerer Peptidketten zueinander wird durch die Quartärstruktur beschrieben. Sie berücksichtigt beispielsweise die Lage von verschiedenen Proteinuntereinheiten in Oligomeren und Proteinkomplexen. Proteine, die lediglich aus einer Peptidkette bestehen, haben keine Quartärstruktur.

Die Eigenschaften der Proteine sind abhängig von ihrem Aufbau in diesen vier Strukturebenen. Die Faltung eines Proteins auf der jeweiligen Strukturebene, wird immer auch von der darunterliegenden Strukturebene beeinflusst. So bestimmt die Aminosäuresequenz, ob ein Bereich der Peptidkette tendenziell eine Struktur wie  $\alpha$ -Helix oder  $\beta$ -Faltblatt einnimmt. Die lokale Faltung wiederum beeinflusst die globale Faltung der Peptidkette, welche die Wechselwirkung des Proteins mit seiner Umgebung und damit auch mit anderen Peptidketten bestimmt.<sup>18,48,122</sup>

Neben intrinsischen Faktoren kann sich die Faltung auch durch äußere Einflüsse verändern. Beispielsweise hat das Lösungsmittel,<sup>203,204</sup> die Temperatur,<sup>205–207</sup> die Art und Konzentration von Salzen<sup>208,209</sup> sowie der pH-Wert<sup>205,208,210</sup> Einfluss auf die Faltung eines Proteins. Durch die Änderung der äußeren Einflüsse kann es zur Konformationsänderung<sup>209,211–213</sup> oder zur Entfaltung<sup>48,122</sup> (Denaturierung) kommen, welche reversibel<sup>214,215</sup> oder irreversibel<sup>216,217</sup> sein kann. Je nach Aufbau der Proteine unterscheiden sie sich in ihren Eigenschaften und Funktionen, die für ihre Klassifizierung genutzt werden.<sup>18,48,122</sup>

- **Strukturproteine** Kreatine, Elastin, Kollagene, Fibroine, Sericine, Spidroine
- **Enzyme** Nukleasen, Lysozym, DNA-Ligase
- **Transportproteine** Hämoglobin, Transferin, Serumalbumin, Myoglobin
- **Speicherproteine** Ovalbumin, Ferritin
- **Hormone** Insulin, Glucagon, Oxytocin

- **Schutzproteine** Antikörper, Fibrinogen
- **Toxine** Schlangen-, Skorpion- oder Kegelschneckengifte, Rizin aus den Samen des Wunderbaums, Butulinumtoxin von Vertretern des Bakterienstammes *Clostridium botulinum*

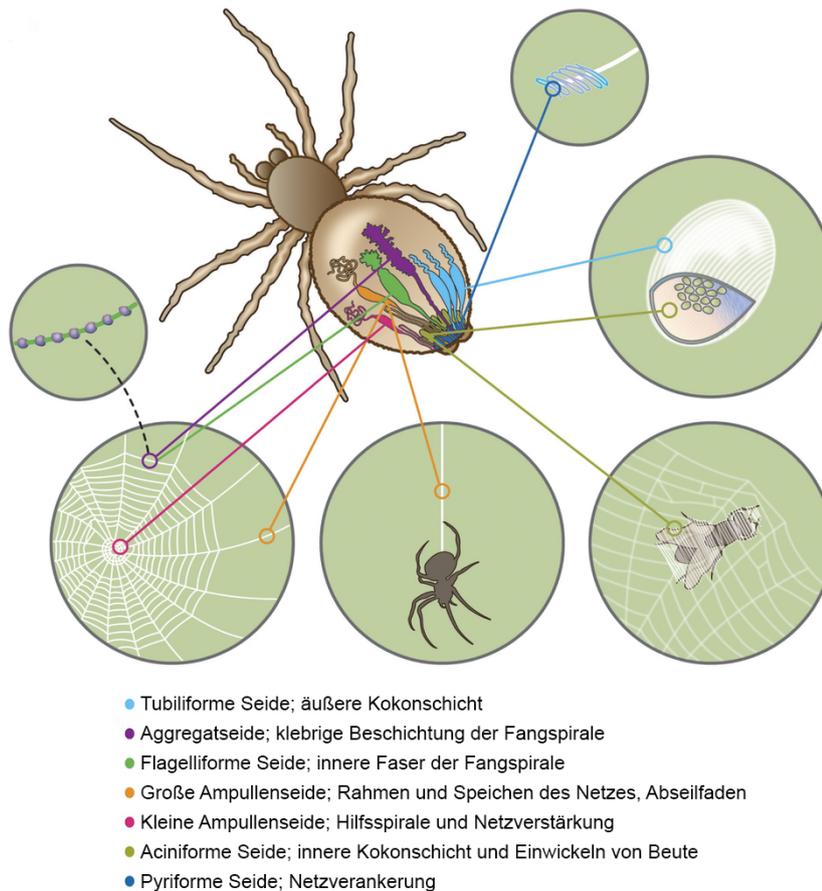
Aufgrund ihres Einsatzes als Bausteine für Gewebe und Strukturen biologischen Ursprungs, stehen bei Strukturproteinen die werkstofflichen Eigenschaften wie mechanische Belastbarkeit, Dichte des Materials und physiko-chemische Stabilität der aus ihnen erzeugten Materialien im Vordergrund.<sup>18</sup> Diese finden innerhalb von Organismen (Kollagene und Elastine), an deren Grenzflächen (Keratine) und außerhalb von Organismen (Fibroine, Sericine und Spidroine) Anwendung.<sup>18,48,122</sup> Fibroine, Sericine und Spidroine sind fibrilläre Proteine die als Bausteine von Seiden dienen.<sup>45</sup> Die bekannteste Seidenart ist die Kokonseide der Seidenspinnerlarve (*Bombyx mori*), welche aus Fibroin und Sericin besteht. Das Verhältnis von Fibroin und Sericin in der Kokonseide der Seidenspinnerlarve beträgt 7:3.<sup>218,219</sup>

Neben weiteren Insekten, wie verschiedene Bienen- und Wespen,<sup>220-222</sup> Florfliegen<sup>222-224</sup> und einige Käferarten,<sup>220,225</sup> sind Webspinnen (*Araneae*) bekannte Vertreter von seidenproduzierenden Organismen.<sup>45</sup> Sie haben für vielfältigste Anwendungen Seiden mit unterschiedlichen Funktionen entwickelt.<sup>226</sup> Durch die Vielseitigkeit ihrer Eigenschaften, die unterschiedlichste Verwendungen erlauben, sind Seiden zunehmend in den Fokus der Materialwissenschaften gerückt. Die Vielzahl von den in der Natur vorkommenden Seidentypen stellt für eine ganze Bandbreite an Anwendungen das geeignete Material zur Verfügung.

### 1.2.5.2 Eigenschaften der Spinnenseiden

Als Spinnenseiden werden die in den Spinndrüsen der *Araneae* produzierten und zu Fäden gesponnenen Materialien bezeichnet. Webspinnen haben unterschiedliche Spinndrüsen entwickelt, um Seidenfäden für verschiedene Anwendungen bereitzustellen (Abbildung 1.12).<sup>226,227</sup>

Neben unterschiedlichsten Seiden die vornehmlich für den Beutefang Verwendung finden, zu denen auch die Seiden der Spinnennetze gehören, nutzen Spinnen Seiden als



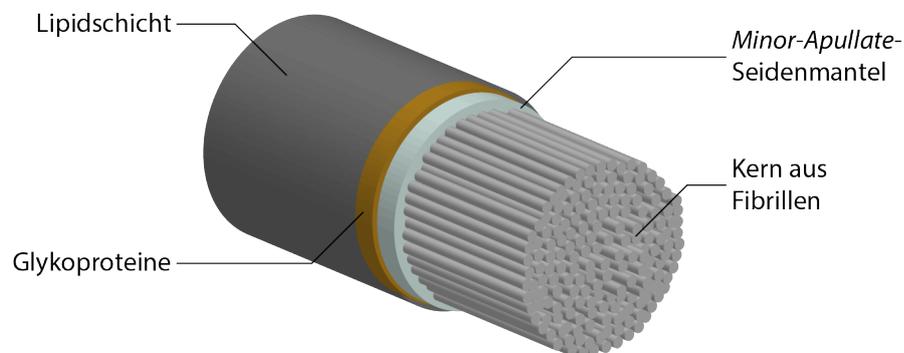
**Abbildung 1.12: Übersicht über die verschiedenen Spinnndrüsen, Spinnenseiden und deren Verwendung.** Adapted with permission from A. Rising and J. Johansson, Toward spinning artificial spider silk. *Nature Chemical Biology* (2015), 11, 309. Copyright © 2015, Nature Publishing Group, Macmillan Publishers Limited

Klebstoffe und Fasern zum Bau von Kokons, Erdlöchern und Tauchglocken in denen sie Luft speichern. Neben dem Abseilfaden, den sie zur Fortbewegung und Selbstsicherung nutzen, werden auch Seidenfäden als Windsegel zum Flug eingesetzt. In den verschiedenen Spinnndrüsen werden unterschiedliche Spidroine sekretiert, die die jeweiligen Eigenschaften der Fasern vermitteln. Innerhalb der Spidroine wurden charakteristische Sequenzen von Aminosäuren, sog. Motive erkannt, denen jeweils bestimmte Eigenschaften zugeschrieben werden und die durch die verschiedenen Spezies konserviert sind.<sup>211,227–229</sup>

### 1.2.5.3 Die große Ampullenseide (*Dragline silk*)

Hinsichtlich der mechanischen Belastbarkeit, stellt der Abseilfaden der Gartenkreuzspinne (*Araneus diadematus*) ein besonders herausragendes Material dar. Seine Zähig-

keit, die sich aus der Kombination von extremer Zugfestigkeit und hoher Dehnbarkeit ergibt, übertrifft die synthetischer Polymere wie Nylon oder Kevlar.<sup>230</sup> Diese Eigenschaft gepaart mit der geringen Dichte der Seide des Abseilfadens (*Dragline silk*) macht sie zu einem äußerst interessanten Material.<sup>231–233</sup> Die Biokompatibilität und die Abbaubarkeit der *Dragline*-Seide durch den menschlichen Körper macht sie für die Anwendung als Biomaterial besonders interessant.<sup>234–236</sup> Die Seidenfasern sind allerdings kein Material bestehend aus lediglich einem Protein, sondern ein komplexes Kern-Mantel-Gebilde mit einem Durchmesser von 3–5  $\mu\text{m}$ , welches im Inneren aus Proteinfibrillen mit Durchmessern von 20–100 nm aus unterschiedlichen Spidroinen aufgebaut ist (Abbildung 1.13).<sup>237,238</sup>



**Abbildung 1.13: Schematische Darstellung der Kern-Mantel-Struktur des Abseilfadens.**

Den größten Materialanteil der Faser macht der Kern der Struktur aus, welcher im Fall von *Araneus diadematus* im Wesentlichen aus zwei Spidroinen unterschiedlicher Klassen besteht. Die beiden Spidroinklassen, welche sich hauptsächlich in ihrem Prolingehalt unterscheiden, werden in der großen Ampullendrüse (*Major ampullate gland*) gebildet und deshalb als MaSp1 (Prolingehalt:  $< 1\%$ ) und MaSp2 (Prolingehalt:  $\sim 9\%$ ) bezeichnet.<sup>231,239</sup> Den außergewöhnlichen Eigenschaften der Spinnenseidenfäden liegen sowohl die Struktur der Spidroine als auch der Spinnprozess zugrunde.

#### 1.2.5.4 Spinnenseidenproteine (Spidroine)

Alle Spidroine, unabhängig von Spezies und Drüse von denen sie gebildet werden, können in eine Struktur bestehend aus drei charakteristischen Domänen gegliedert werden. Sie bestehen aus einer, in den meisten Fällen sehr ausgeprägten, Kerndomäne aufgebaut aus repetitiven Modulen, die von zwei nicht repetitiven Einheiten, den Termini,

eingerahmt wird. Bei den über 200 kDa großen *Major Ampullate*-Spidroinen gehören etwa 90 % der Aminosäuren den repetitiven Einheiten der Kerndomäne an.<sup>240-242</sup>

Die Termini werden entsprechend ihrer Lage im Spidroin als aminoternale beziehungsweise carboxyterminale Domäne oder N- beziehungsweise C-Terminus bezeichnet und bestehen jeweils aus etwa 100-130 Aminosäuren.<sup>243,244</sup> Die terminalen Domänen vermitteln die Spidroinassemblierung und sind innerhalb, aber auch zwischen den Spinnenspezies und Seidenarten hochgradig konserviert.<sup>211,228,229</sup> Daher unterscheiden sich die verschiedenen Spidroine im Wesentlichen in der Aminosäuresequenz und Anzahl der Wiederholungen der repetitiven Kernmotive. Durch sie werden die unterschiedlichen Eigenschaften der Vielzahl von Spinnenseidenfäden vermittelt.<sup>245,246</sup>

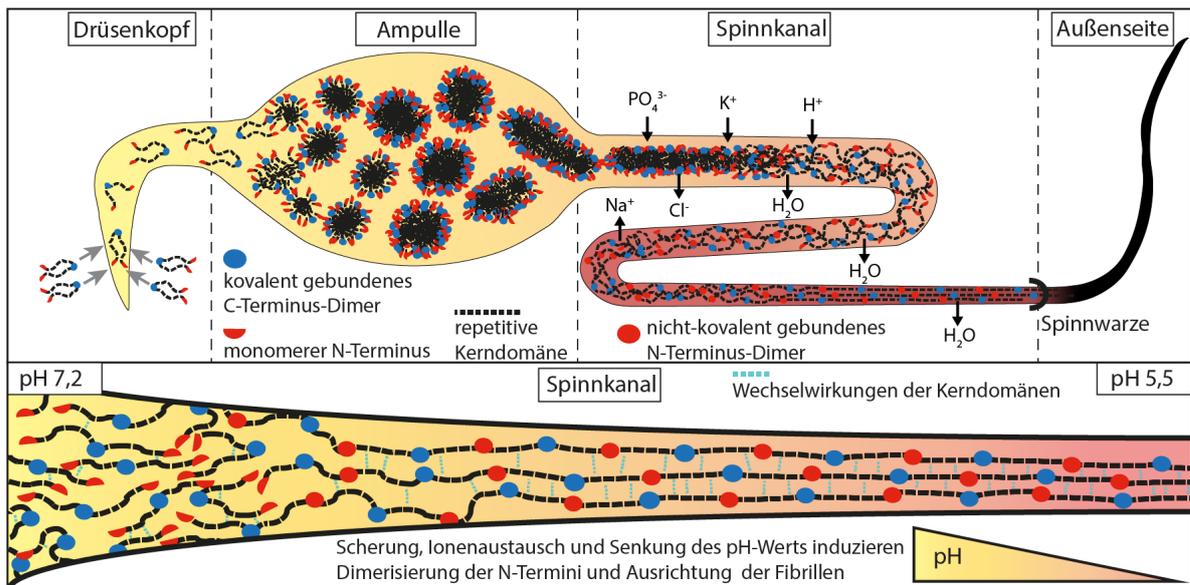
Bei *Major Ampullate*-Spidroinen lagern sich die Kerndomänen aufgrund ihres hydrophoben Charakters, der u.a. durch Polyalanin-Bereiche vermittelt wird, zusammen und bilden intra- und intermolekulare  $\beta$ -Faltblatt-Strukturen mit flüssig-kristallinem Charakter aus.<sup>247,248</sup> Die Termini der Spidroine hingegen liegen als hydrophile Fünf-Helix-Bündel vor, wobei die carboxyterminalen Domänen, die jeweils ein Cystein enthalten, durch Disulfidbrücken dimerisieren können.<sup>212,249,250</sup> Die aminoternalen Domänen hingegen liegen bei neutralem pH als Monomere vor. Während des Spinnprozesses vermitteln die N-Termini die Ausbildung eines Netzwerks dimerer Spidroine, indem sie durch eine Konformationsänderung auf die Änderung der chemischen Umgebung im Spinntrakt reagieren. Die Oberflächen der N-Termini weisen jeweils ein saures und ein basisches Seitenketten-Cluster auf.<sup>211-213</sup>

Eine Senkung des pH-Wertes führt zu einer Protonierung der Aspartat- und Glutamatseitenketten, wodurch sich das elektrostatische Oberflächenpotential der Domäne ändert und anziehende Wechselwirkungen zwischen den N-Termini auftreten.<sup>212,213</sup> Durch eine Reduktion der NaCl-Konzentration werden Wechselwirkungen zwischen den Clustern der N-Termini induziert und eine antiparallele Ausrichtung der Termini stabilisiert. Durch die Konformationsänderung gelangen auch hydrophobe Seitenketten in den Bereich einer Dimerisierungsschnittstelle, die zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Domänen induzieren, sodass ein beständiges Dimer ausgebildet wird. Da hier jedoch im Gegensatz zu den C-Termini keine kovalente Bindung gebildet wird, handelt es sich nicht um eine klassische Polymerisation. Dennoch entstehen lange

Spidroinketten und die Dimerisierung der N-Termini begünstigt die Assemblierung der Kerndomänen, sodass der Anteil an flüssig-kristallinen Bereichen zunimmt.<sup>209,212</sup>

### 1.2.5.5 Der natürliche Spinnprozess

Im Spinnprozess der Webspinnen wird eine konzentrierte Spidroinlösung kontrolliert zu einem stabilen Seidenfaden versponnen. Die zum Spinnen des Abseilfadens verwendeten Spidroine werden in der großen Ampullendrüse gebildet. Dort werden jeweils zwei durch parallel dimerisierte C-Termini gebundene Spidroine von den Epithelzellen in das Lumen der Spinndrüse sekretiert (Abbildung 1.14).<sup>240–242</sup> Die Dimere sind durch eine Disulfidbrücke stabilisiert, welche zwischen zwei Cysteinen der carboxyterminalen Domänen gebildet wird.<sup>243,251</sup>



**Abbildung 1.14: Vereinfachte schematische Darstellung des natürlichen Spinnprozesses der großen Ampullendrüse.** Eigene Abbildung nach Vorlage von Eisoldt *et al.* erstellt und ergänzt.<sup>252</sup>

Im Lumen der Spinndrüse liegen die sekretierten Spidroine als Dispersion vor bis sie versponnen werden. Aufgrund des neutralen pH-Werts und anwesender  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen wird die monomere Form der aminoterminalen Domänen stabilisiert.<sup>209</sup> Die amphiphilen Spidroine bilden, kontrolliert durch die nicht-repetitiven Domänen, mizellenähnliche Strukturen aus, die eine unspezifische Aggregation verhindern.<sup>212</sup> Die nicht-repetitiven Termini induzieren und unterstützen durch ihre Zusammenlagerung die Assemblierung der amphiphilen Kerndomänen, welche vornehmlich den Kern der

Strukturen ausbilden. Die globulären amino- und carboxyterminalen Domänen lagern sich bevorzugt an den Oberflächen der Mizellen an.<sup>253,254</sup> Die Assemblierung der Spidroine zu solchen supramolekularen Strukturen führt zu flüssigkristallinen (lyotropen) nematischen Eigenschaften der Spinnmasse.<sup>254,255</sup> Durch das chemische Milieu, welches das Ausbilden dieser Assoziationskolloide begünstigt, wird eine unkontrollierte Aggregation der Gesamtheit der Spidroine und damit der Spinnmasse in der Spinnrinne unterbunden.<sup>212,256</sup> Die Konzentration der Spidroine im Lumen kann so bis zu 50 % (w/v) betragen.<sup>252,257</sup>

Werden zum Spinnen des Abseilfadens die in mizellenähnlichen Strukturen angeordneten Spidroine durch Muskelkontraktion aus der Ampulle in den Spinnkanal gedrückt, wird die Dimerisierung der N-Termini und damit die weitere Assemblierung der Spidroine, durch die Änderungen der chemischen Umgebung entlang des Spinnkanals, initiiert (Abbildung 1.14).<sup>258,259</sup> Die Ausbildung von Fibrillen geht auf die Sekundärstruktur der Spidroine zurück. Bereiche bestehend aus unpolaren Aminosäuren wie Alanin und Glycin begünstigen die Ausbildung von  $\beta$ -Faltblättern, prolinreiche Regionen begünstigen hingegen unstrukturierte Bereiche. Durch intra- und intermolekulare  $\beta$ -Faltblattstrukturen, welche sich durch Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophobe Wechselwirkungen ausprägen, entstehen kristalline, fibrilläre Bereiche, eingebettet in eine amorphe Matrix.<sup>259–261</sup>

Carboanhydrasen senken den pH-Wert entlang des Spinnkanals ab, sodass ein Gradient zwischen Spinnampulle und Spinnwarze entsteht.<sup>262</sup> Des Weiteren wird der Disperion entlang des Spinnkanals Wasser entzogen, sodass die Spidroinkonzentration steigt und die Wechselwirkungen der Makromoleküle zunehmen. Zusätzlich werden Natrium- und Chloridionen durch kosmotrope Ionen wie Kalium-, Phosphat- und Sulfationen ausgetauscht, sodass hydrophobe Wechselwirkungen, die insbesondere zwischen den Kern-domänen auftreten, begünstigt werden.<sup>243,247</sup> Durch das Durchströmen des Spinnkanals und das Ziehen des Fadens aus der Spinnwarze, werden die Mizellen geschert, sodass die hydrophoben Bereiche aus dem Inneren an die Oberfläche gelangen. Dabei treten die Spidroine zunehmend in Wechselwirkungen und werden zusätzlich entlang des anliegenden Zugs gestreckt.

Durch die Aufkonzentration der Dispersion, die Scherung der Mizellen, die Dimerisierung der N-Termini und der verstärkten Wechselwirkung der Kerndomänen, werden die Spidroine quervernetzt und es entsteht eine Faser aus kristallinen Strukturen unterschiedlicher Ordnung, eingebettet in eine amorphe Matrix.<sup>232,243,252,263</sup>

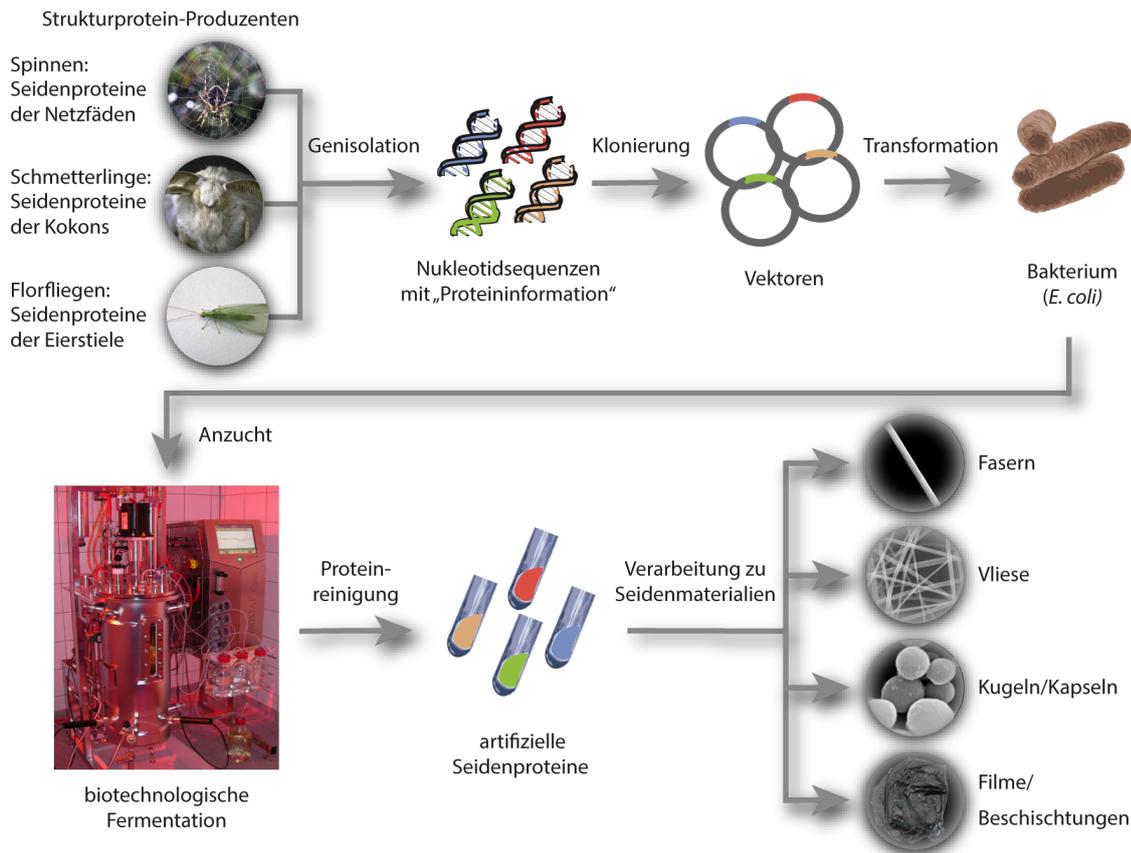
Die entstehende Faser wird beim Verlassen der Spinnwarze mit einer Schicht aus *Minor ampulate*-Seide, Glykoproteinen und Lipiden überzogen, sodass die Kern-Mantel-Struktur entsteht.<sup>237,263–265</sup> Der Mantel der Faser schützt den Kern vor Mikroorganismen und enzymatischem Abbau.

Der fibrilläre Faserkern, welcher die mechanischen Eigenschaften des Fadens vermittelt, wird durch ein Drei-Phasen-Modell beschrieben.<sup>263,266</sup> Demnach besteht er aus zwei Phasen von  $\beta$ -Faltblattstrukturen unterschiedlicher Größe, eingebettet in eine amorphe Phase. Die  $\beta$ -Faltblattstrukturen bilden eine homogene Phase aus Nanokristallen (2-3 nm) und eine Phase größerer, nicht periodischer Kristalle (70-500 nm).<sup>259–261</sup> Die Nanokristallphase vermittelt die hohe Zugfestigkeit, die Phase größerer Kristalle die Druckfestigkeit und die amorphe Phase die Elastizität des Abseilfadens.<sup>234,263,267</sup>

#### 1.2.5.6 Artificielle Spinnenseide

Da Webspinnen aufgrund ihres territorialen Verhaltens und kannibalischen Charakters schwer auf dichtem Raum zu züchten sind, eignen sie sich nicht zur Seidengewinnung. Darüber hinaus bestehen die Spinnenfäden aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Stoffen, sodass die Spidroine von Lipiden und Glykoproteinen getrennt werden müssen, um Spidroine als Reinstoff zu gewinnen. Durch die biotechnologische Produktion lassen sich gewünschte Strukturproteine wie Seiden gezielt rekombinant herstellen und frei von anderen Bestandteilen gewinnen (Abbildung 1.15).<sup>68</sup>

Dazu wird die genetische Information für den Aufbau eines Strukturproteins, beispielsweise eines Spidroins, aus dem produzierenden Organismus entnommen und in einen Vektor kloniert.<sup>269</sup> Der Vektor, beispielsweise eine zyklische DNA (Plasmid), welche als Genfähre dient, kann von Bakterien (bspw. *E. coli*) aufgenommen werden und ermöglicht so die Produktion von rekombinanten Proteinen. Zu berücksichtigen ist die unterschiedliche *Codon usage* von Prokaryoten und Eukaryoten.<sup>269,270</sup> Plasmide bein-



**Abbildung 1.15: Schematische Darstellung der rekombinanten Seidenproduktion.** Eigene Abbildung nach Hardy *et al.* erstellt.<sup>268</sup>

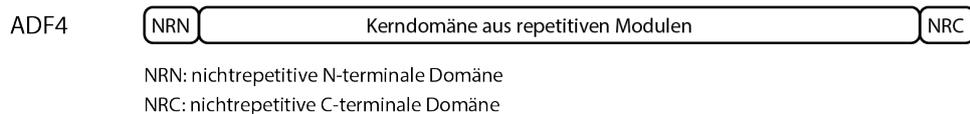
halten oft Antibiotikaresistenzen und Promotoren, die eine Selektion der Bakterien und gezielte Produktion der gewünschten Proteine ermöglichen.

Nach der Fermentation, in der die Zellmasse und die Produktion des Zielproteins maximiert wird, werden die Zellen aufgeschlossen und das gewünschte Protein durch proteinspezifische Reinigungsverfahren von den Zelltrümmern und anderen gelösten Stoffen getrennt. Durch die Gefriertrocknung (Lyophilisierung) wird letztlich das reine Protein als Feststoff gewonnen und kann mit verschiedenen Verfahren in unterschiedlichste Morphologie verarbeitet werden.<sup>271</sup> Nanofasern aus rekombinantem Spinnenseidenprotein finden unter anderem in der Gewebekonstruktion,<sup>272,273</sup> als Wirkstoffdepots<sup>274</sup> und in Filtersystemen<sup>9,46,54</sup> Anwendung.

Die Sequenz des in dieser Arbeit verwendeten artifiziellen Spinnenseidenproteins entstammt einem Spidroin der Klasse MaSp2, welches von *Araneus diadematus* in der Großen Ampullendrüse für die Herstellung des Abseilfadens produziert wird (Abbildung 1.16). Es wurde entsprechend der Reihenfolge seiner Entdeckung als *Araneus diadema-*

*tus* Fibroin 4 benannt (ADF4). In der Kerndomäne des natürlichen Vorbilds wurde ein repetitives Sequenzmotiv identifiziert. Die Konsensussequenz dieses Motivs wurde als sogenanntes C-Modul hergestellt und danach durch Klonierung multimerisiert, sodass ein Vektor mit 16 Wiederholungen des C-Moduls entwickelt (*engineered*) wurde. Dieser ermöglicht die Produktion des artifiziellen 47,7 kDa großen Spidroins *engineered Araneus diadematus* Fibroin 4 (eADF4(C16)).<sup>269,275,276</sup>

natürliches Spinnenseidenprotein:



artifzielles Spidroin:



**Abbildung 1.16: Schematische Darstellung des rekombinanten Spinnenseidenproteins *engineered Araneus diadematus* Fibroin 4 (eADF4(C16)).** Die Sequenz des eADF4(C16) leitet sich von der repetitiven Kerndomäne eines Spidroins des Abseilfadens von *A. diadematus* (ADF4) ab. Das natürliche Spidroin besteht aus einer hochrepetitiven Kernsequenz und nicht-repetitiven Termini (NRN, NRC). eADF4(C16) besteht aus 16 Wiederholungen der Konsensussequenz der repetitiven Kerndomäne (C-Modul), welche 35 Aminosäuren umfasst. Eigene Abbildung nach Vorlage von Blühhm erstellt und ergänzt.<sup>275</sup>



## 2 Zielsetzung

Mikro- und Nanomaterialien sind von großer Bedeutung für eine Vielzahl von Anwendungen als Hochleistungstextilien, Filtermaterialien, Faserverbundwerkstoffe, Gerüststrukturen für Katalysatoren und der medizinischen Gewebekonstruktion. Aufgrund der Nachhaltigkeit ihrer Herstellung sowie ihrer Biokompatibilität und Bioabbaubarkeit stellen viele Biopolymere, interessante Kandidaten für deren Herstellung dar. Die Biokompatibilität und Bioabbaubarkeit von Mikro- und Nanomaterialien sind neben deren mechanischen Verhalten nicht nur bei medizinischen Anwendungen von besonderer Wichtigkeit. Aufgrund der Feinheit der Materialien können Fragmente dieser beim Verarbeiten leicht als Aerosol eingeatmet werden. Dies ist beispielsweise beim Zuschneiden oder starker mechanischer Belastung von Textilien und Vliesen aus Mikro- und Nanomaterialien zu erwarten. Daher sind biokompatible und bioabbaubare Polymere zum Schutz des Anwenders für die Herstellung solcher Materialien besonders geeignet.

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von Mikro- und Nanofasern aus Biopolymeren. Als Ausgangsstoffe wurden Celluloseacetat (CA), Polyethylenoxid (PEO), Polymilchsäure (PLA) und rekombinantes Spinnenseidenprotein (eADF4(C16)) gewählt. Für die Herstellung von Mikrofasern sollte das Nassspinnverfahren verwendet werden. Nach ihm sollten CA-Filamente hergestellt werden, die als Präkursor für die Herstellung von Carbonfasern dienen. Auf diese Weise sollte geprüft werden, ob CA eine geeignete Alternative zu erdölbasierten Ausgangsmaterialien ist und damit einen nachwachsenden Rohstoff darstellt, der in einem nachhaltigen Prozess zu Carbonfasern verarbeitet werden kann. Durch die Evaluation geeigneter Prozessparameter sollten zunächst CA-Endlosfasern gesponnen werden, diese gebündelt und deacetyliert werden, bevor die entstandenen Cellulosefasern carbonisiert werden. In mehreren Iterationen sollte herausgestellt werden, ob durch Variation der Nassspinn-, Deacetylierungs oder Carboni-

sierungsbedingungen die Eigenschaften der Carbonfasern verbessert werden können und ob sich so aus CA biogene Carbonfasern mit Anwendungspotential herstellen lassen.

Nanofasern können durch Elektrospinnverfahren hergestellt werden. Je nach verwendetem Polymer, gewünschtem Faserdurchmesser und -ausrichtung sowie Polymerdurchsatz, eignen sich unterschiedliche Spinnverfahren. Aufgrund der Limitierung der Verfahren hinsichtlich ihrer Produktivität im Bereich von Nanofasern ( $\varnothing \leq 100$  nm), sollte das Zentrifugalelektrospinnen für die Herstellung von Nanofasern eingeführt werden. Auf diese Weise sollte die produktive Bereitstellung von Nanofasern auf Biopolymerbasis in einem skalierbaren Prozess ermöglicht werden. Der Prozess sollte so ausgelegt werden, dass Vliese mit möglichst geringen Faserdurchmessern bei gleichzeitig hohen Produktionsraten hergestellt werden können. Da die Filtertechnik ein potentielles Einsatzgebiet von Nanofaservliesen darstellt, sollten anschließend die Filtereigenschaften dieser potentiellen Nanofaservliese geprüft werden und so das Anwendungspotential des Zentrifugalelektrospinnens zur Feinstaubfilterherstellung eingeordnet werden. Folgende Polymere sollten versponnen werden:

**Polyethylenoxid** als wasserlösliches, bioabbaubares Polymer wurde gewählt, um beispielhaft an ihm Prozessbedingungen zu schaffen, die eine Herstellung von Nanofasern aus einer wässrigen Polymerlösung mit hoher Produktivität erlauben.

**Polymilchsäure** ist ein Biopolymer, löslich in organischen Lösungsmitteln und wurde herangezogen, um das produktive Spinnen von Nanofasern aus einer organischen Polymerlösung beispielhaft zu realisieren.

**Artifizielle Spinnenseide** kann sowohl in wässriger als auch organischer Lösung aufgenommen werden. Durch Zentrifugalelektrospinnen sollten Bedingungen geschaffen werden, die eine produktive Herstellung von Spinnenseidenvliesen aus eADF4(C16)-Lösung ermöglichen.

Zur Charakterisierung der hergestellten Fasern und Vliese sollten bildgebende und mechanische Untersuchungen erfolgen. Potentielle Filtermaterialien sollten durch verschiedene Filter- und Luftdurchlässigkeitstests analysiert werden. Zusätzlich sollten die Einflüsse von Nachbehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften bzw. die Sekundärstrukturanteile von eADF4(C16)-Fasern herausgestellt werden.

# 3 Materialien und Methoden

## 3.1 Materialien

### 3.1.1 Polymere und Proteine

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Polymere und Proteine

<b>Protein/Polymer</b>	<b>Molekulargewicht [kDa]</b>	<b>Hersteller</b>
Celluloseacetat	20	Sigma-Aldrich, St. Louis, USA
Celluloseacetat	50	Sigma-Aldrich, St. Louis, USA
Celluloseacetat	100	Thermo Fisher Scientific, USA
eADF4(C16)	48	AMSilk, Martinsried, Deutschland
Polyethylenoxid	20	Sigma-Aldrich, St. Louis, USA
Polyethylenoxid	35	Sigma-Aldrich, St. Louis, USA
Polyethylenoxid	100	Sigma-Aldrich, St. Louis, USA
Polyethylenoxid	400	Sigma-Aldrich, St. Louis, USA
Polymilchsäure	39	Toray, Düsseldorf, Germany
Polymilchsäure	100	Sigma-Aldrich, St. Louis, USA

### 3.1.2 Chemikalien

Tabelle 3.2: Übersicht der verwendeten Chemikalien

<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller</b>
1,1,1,3,3,3 Hexafluor-2-Propanol (HFIP)	ABCR, Karlsruhe, Deutschland
2-Propanol	VWR, Fontenay-sous-Bois, Frankreich
Aceton	Sigma Aldrich, St. Louis, USA
Ethanol	Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland
Glycerin	Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland
Methanol	Sigma Aldrich, St. Louis, USA
Natriumhydroxid	Sigma Aldrich, St. Louis, USA

### 3.1.3 Fasern und Textilien

Tabelle 3.3: Übersicht der verwendeten Fasern und Textilien

<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller</b>
Carbonfaser Torayca T700SC	Toray, Tokio, Japan
Gewebe aus Polyamid	BSH, Bad Neustadt, Deutschland
MLBevo-Luftfilter-Mikrofaservlies	MANN&HUMMEL, Marklkofen, Deutschland
Vliesstoff aus Polypropylen	Sandler, Schwarzenbach/Saale, Deutschland

## 3.1.4 Geräte

Tabelle 3.4: Übersicht der verwendeten Geräte

<b>Gerät</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller</b>
Aufwickeleinheit	ELUB 0845	Universität Bayreuth, Deutschland
Differenzkalorimeter	TGA/SDTA 861e	Mettler Toledo, Columbus, USA
Dremel	3000	DREMEL Europe Bosch Power Tools Breda, Niederlande
Exsikkator	DN 300	DWK Life Sciences, New Jersey, USA
Elektrospinnanlage	ELUB 0788	Universität Bayreuth, Deutschland
Feinwaage	CPA225D	Satorius, Göttingen, Deutschland
Feinwaage	Discovery	Ohaus, Pine Brook, USA
Feuchtigkeitsregelung	FR 400	Mytrom, Heiligenstadt, Deutschland
Filterprüfstand	MFP 2000	Palas, Karlsruhe, Deutschland
FTIR-Mikroskop	Hyperion	Bruker, Ettlingen, Deutschland
FTIR-Spektrometer	Confocheck	Bruker, Ettlingen, Deutschland
Kammerofen (bis 2200 °C)	FCT FH W 400	FCT, Frankenblick, Deutschland
Klimaschrank	KBF ICH 720 (E2)	Binder, Tuttlingen, Deutschland
Lichtmikroskop	DMI 3000	Leica, Wetzlar, Deutschland
Luftbefeuchter	Modell 5462	ETS, Glenside, USA
Luftdurchlässigkeitsprüfer	Akustron	Rycobel, Uffenheim, Deutschland
Magnetrührer	RCT basic	IKA, Staufen, Deutschland
Nassspinnanlage	Spezialanfertigung	DIENES, Overath, Deutschland
Polarisationsfilter	–	Leica, Wetzlar, Deutschland
Pumpencontroler	Eigenbau	Universität Bayreuth, Deutschland
Rasterelektronenmikroskop	Sigma 300 VP	Zeiss, Jena, Deutschland
Reinstwasseranlage	Q-POD	Merck, Darmstadt, Deutschland
Rohrofen (bis 1400 °C)	RHTC 80/710/15	Nabertherm, Lilienthal, Deutschland
Schrittmotor	QSH6018-45-28-110	Trinamic, Hamburg, Deutschland
Spritzenkolbenpumpe	Eigenbau	Universität Bayreuth, Deutschland

Gerät	Bezeichnung	Hersteller
Spritzenpumpe	Pump 33	Harvard Apparatus, Edenbridge, Großbritannien
Sputter Coater	EM ACE600	Leica, Wetzlar, Deutschland
Thermogravimeter	STA 449 F5 Jupiter	Netzsch, Selb, Deutschland
Thermometer	Glas	Lantelme, Kilsheim, Deutschland
Trockenofen	SS-00AB	MIT, Richmond, USA
Überkopfschüttler	RM-2S	VWR International, Radnor, USA
Vortexer	VV3S40	VWR International, Radnor, USA
Zentrifugal-Elektrospinnanlage	NFSM	DIENES, Mühlheim am Main, Deutschland
Zugmaschine	ElectroForce 3200	Bose, Bloomington, USA

### 3.1.5 Verbrauchsmaterialien

Tabelle 3.5: Übersicht der Verbrauchsmaterialien

Material	Bezeichnung	Hersteller
Aluminiumklebeband	Scotch Brand	3M, St. Paul, USA
Graphit-Klebflächen,	12 mm	Agar Scientific, Stansted, England
Doppelseitiges Klebeband	tesafix 64620	Tesa, Hamburg, Deutschland
Gewebe aus Polyamid		BSH, Bad Neustadt, Deutschland
Glasobjektträger		Roth, Karlsruhe, Deutschland
graues Tonpapier	Cellulose	Bähr, Kassel, Deutschland
Kapillaren	G 21/G 22/G 24	B. Braun, Melsungen, Deutschland
Kreppklebeband	tesakrepp 4309	Tesa, Hamburg, Deutschland
REM-Proben-träger		Agar Scientific, Stansted, England
Teflon-Streifen		VWR International, Radnor, USA
Teststaub	Arizona fine dust A2 0,2 – 8,9 $\mu\text{m}$ , ISO 12103-1	PTI Powder Technology, Arden Hills, USA
Wägeschälchen		VWR International, Radnor, USA

## 3.2 Software

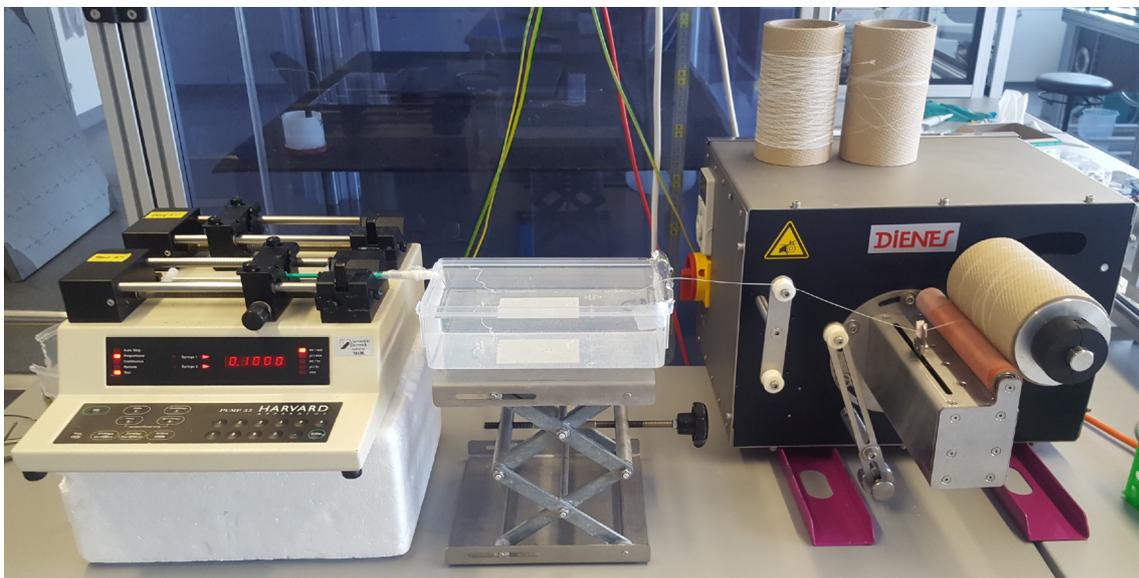
Tabelle 3.6: Übersicht der verwendeten Software

<b>Software</b>	<b>Hersteller</b>
Adobe Creative Suite 5	Adobe, San Jose, USA
Creo Parametric 5.0	PTC, Needham, USA
EndNote X4	Thomson Reuters, New York City, USA
IGOR Pro 6.1	WaveMetrics Inc., Lake Oswego, USA
ImageJ Fiji 1.52p	National Institutes of Health, Bethesda, USA
Leica Application Suite V4.3	Leica, Wetzlar, Deutschland
Microsoft Office Professional 365	Microsoft, Redmond, USA
NanoPhotometer Pearl	SERVA, Heidelberg, Deutschland
Office Professional 2010	Microsoft, Redmond, USA
OPUS Software	Bruker AXS Inc., Madison, USA
OPUS/QUANT	Bruker AXS Inc., Madison, USA
Origin 2018 9.5	OriginLab, Northampton, USA
PALAS Filterprüfsoftware	Palas, Karlsruhe, Deutschland
ProtParam	Swiss Institute of Bioinformatics, Lausanne, Schweiz
Wintest 4.1	Bose, Eden Prairie, USA

### 3.3 Verarbeitende Methoden

#### 3.3.1 Vorversuche

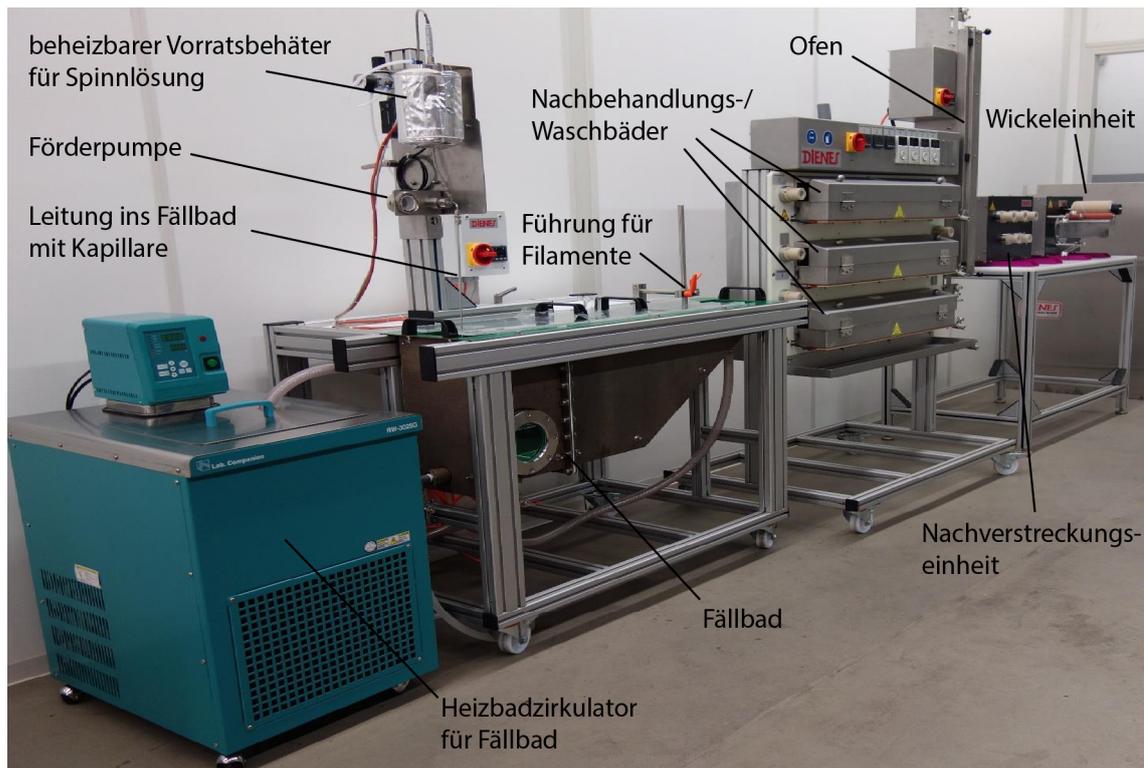
Für die Durchführung von Vorversuchen mit geringen Spinnlösungs- und Fällbadvolumina wurde ein Vorversuchsaufbau zum Nassspinnen von Filamenten realisiert (Abbildung 3.1). Die Vorversuche zur Evaluation geeigneter Präzipitationsbedingungen bestanden aus einer Spritzenpumpe mit Spritze, Fallrohr und Kapillare (G 21), einem Fällbad (11) und einer Aufwickleinheit. Als Fällbad wurden deionisiertes Wasser, Ethanol, Isopropanol und Aceton verwendet.



**Abbildung 3.1: Aufbau des Vorversuchs zur Evaluation des Koagulationsverhaltens von Spinnlösungen.** Die Vorversuche wurden mit einer Spritzenpumpe mit Spritze, Fallrohr und Kapillare sowie einem Fällbad und einer Aufwickleinheit durchgeführt.

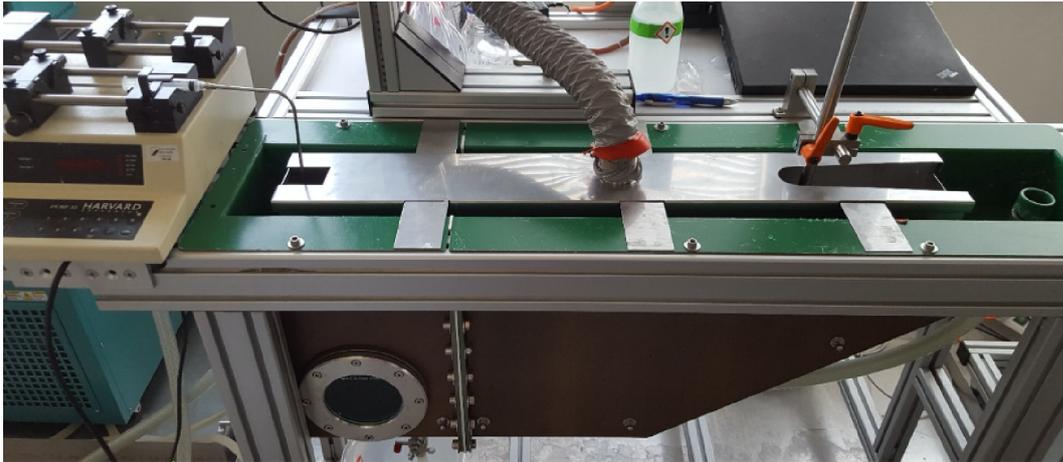
#### 3.3.2 Nassspinnen

Die Celluloseacetatlösungen wurden in den Vorratsbehälter der Mikrozahnringpumpe gefüllt und bei Raumtemperatur versponnen. Mit der Mikrozahnringpumpe wurden die Spinnlösungen mit einem Volumenstrom im Bereich von 100 - 200  $\mu\text{l}/\text{min}$  durch die Zuleitung in das Fällbad geleitet (Abbildung 3.2). Die Zuleitung war am unteren Ende um  $90^\circ$  gebogen, sodass die Kapillare horizontal montiert werden konnte. Es wurden für Einzelfilamente 1 cm lange G 21 und G 24 Kapillaren und für Multifilamente (Aufsatz mit vier Kapillaren) 2,5 cm lange G 24 Kapillaren verwendet. Das Fällbad wurde



**Abbildung 3.2: Anordnung der Komponenten der Nassspinnanlage.** Mit einer Mikrozahlringpumpe mit beheizbarem Vorratsbehälter und einer Rohrleitung mit Luer-Lock-Adapter für die Montage von Kapillaren, wurde die Spinnlösung in das durch einen Heizbadzirkulator temperierbare Fällbad gepumpt. Drei Bäder schlossen sich an das Fällbad an und konnten zum Waschen oder Nachbehandeln der gefällten Filamente genutzt werden. Die Drehrichtung und -zahl der Umlenkrollen zwischen den Bädern konnten individuell gesteuert werden. Ein vertikaler Ofen mit Umlenkrolle im oberen Bereich ermöglichte das Trocknen der Filamente. Durch eine Nachverstreckungseinheit konnten die Filamente zusätzlich gestreckt werden, bevor sie mit der Wickereinheit auf Rollen gewickelt wurden.

durch den Heizbadzirkulator im Bereich von 15-35 °C temperiert. Eine Rollenführung wurde genutzt, um die Filamente aus dem Fällbad aufzunehmen und zu den Wasch-/Nachbehandlungsbädern zu leiten. Da die Drehrichtung und -zahl der Rollen der Antriebsgruppen zwischen den Bädern individuell gesteuert werden konnte, war es möglich die Filamente während der Nachbehandlung zu strecken. Ein Ofen konnte genutzt werden, um die erzeugten Filamente zu trocknen und verbleibende Lösungsmittelreste aus dem Inneren zu entfernen. Eine Umlenkrolle im oberen Bereich des vertikal montierten Ofens ermöglichte die Rückführung der Filamente. Bevor die Filamente mit einer Aufwickleinheit mit Tänzerarm aufgenommen wurden, konnte eine Nachverstreckungseinheit eingesetzt werden, um die Filamente zusätzlich nachzustercken. Da das Fällbad der Anlage ein Volumen von etwa 25 l umfasste und der verwendete Heizbadzirkulator nur für die Verwendung von wässrigen Lösungen zugelassen war, wurde für Fällbäder aus Aceton, Ethanol und Isopropanol ein Edelstahlbehälter konstruiert (Abbildung 3.3).



**Abbildung 3.3: Fällbadeinsatz mit Spritzenpumpe für Nassspinnanlage.** Durch das geringe Volumen des Einsatzes und die Digestorvorrichtung konnten organische Fällbäder realisiert werden. Aufgrund der Verwendung von Edelstahl konnten diese trotzdem durch das umgebende Wasserbad temperiert werden. Die Spritzenpumpe erlaubte das Verspinnen von kleinen Lösungsmengen.

Der Einsatz konnte in die ursprüngliche Fällbadvorrichtung eingehängt und durch das umgebende Wasserbad temperiert werden. So konnten Fällbäder mit Flüssigkeitsvolumen  $< 1\text{ l}$  realisiert werden. Zusätzlich ermöglichte eine Digestorvorrichtung Dämpfe von flüchtigen Bädern sicher abzuführen. Um das Verspinnen von kleinen Lösungsmengen zu ermöglichen wurde eine Spritzenpumpe mit angepasster, s-förmiger Fällbadzuleitung herangezogen. So konnte das Totvolumen von etwa  $5\text{ ml}$  auf  $< 1\text{ ml}$  reduziert werden. Zusätzlich war die Schrittweite der verwendeten Spritzenpumpe im Vergleich zur Mikrozahnringpumpe geringer, sodass bei kleinen Volumenströmen ein beständigerer Materialfluss realisiert werden konnte. Durch die Verwendung beider Kolben konnten mit zwei Multikanülen gleichzeitig acht Filamente gesponnen werden. Zur Herstellung von Bündeln mit höherer Filamentzahl wurden die produzierten Filamentrollen auf die Nachverstreckungseinheit gesteckt, die Filamente zusammengeführt und gemeinsam auf eine Rolle aufgewickelt (Abbildung 3.4). Allerdings mussten dazu Rollen mit geringeren Durchmessern (Innendurchmesser  $5,6\text{ mm}$ ) verwendet werden, damit sie auf die Nachverstreckungseinheit montiert werden konnten.

Deshalb wurden die frischgesponnenen Fasern zunächst auf PVC-Rollen gesammelt. Die Nachstreckeinheit erlaubte ein Bündeln von gleichzeitig fünf Rollen. Auf diese Weise wurden in einem Schritt, ausgehend von Bündeln mit acht Filamenten, Bündel mit 40 Filamenten hergestellt. Der Tänzerarm sorgte für genügend Spannung, damit alle Fasern im Bündel gerade und parallel laufen.

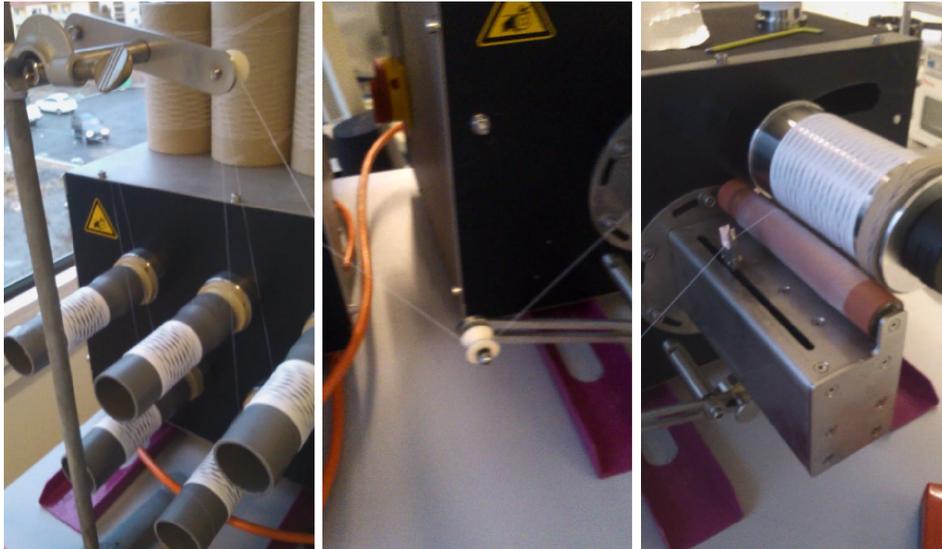


Abbildung 3.4: Konstruktion zum Bündeln von Filamenten.

### 3.3.2.1 Nassspinnen von Celluloseacetatfasern

#### Herstellen von Spinnlösung

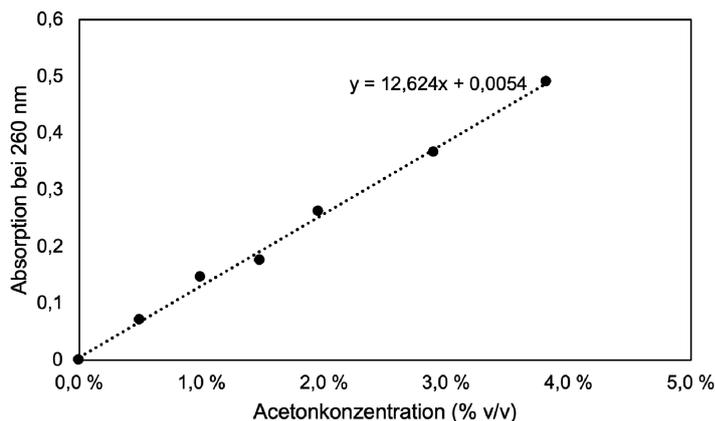
Die verwendeten Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Massenkonzentration der Spinnlösungen (w/v). Zur Herstellung der Spinnlösungen mit 10; 12,5; 15; 17,5 und 20 % wurde 50 und 100 kDa Celluloseacetat eingewogen und mit Aceton aufgefüllt. Anschließend wurde die Suspension auf dem Magnetrührer in einer geschlossenen Flasche gerührt bis das Polymer vollständig gelöst war.

#### Der Nassspinnprozess

Die verschiedenen Spinnlösungen wurden mit konstanten Volumenströmen zwischen 100 und 200  $\mu\text{l}/\text{min}$  versponnen. Einzelfilamente wurden mit der Spritzenpumpe erzeugt. Falls nicht anders angegeben wurden Kapillaren der Größe 24 G (550  $\mu\text{m}/280 \mu\text{m}$  Außen-/Innendurchmesser) verwendet. Von jeder beprobten Parameterkombination wurden mindestens 10 m Filament auf einer Rolle aufgenommen, um 10 Proben in einem Abstand von 1 m lichtmikroskopisch und im Zugversuch untersuchen zu können. Die Acetonkonzentration im Koagulationsbad wurde zwischen 0 und 30 % (v/v) und die Temperatur des Koagulationsbads zwischen 15 und 35 °C variiert. Es wurden zwei unterschiedliche Aufnahmegeschwindigkeiten (1,89 und 3,14 m/min) verwendet. Die Filamente wurden in den Waschbädern mit Milli-Q-Wasser bei 25 °C gewaschen und mit Faktoren von 1,1 und 1,25 nachverstreckt. Zusätzlich wurden die Auswirkungen einer

Trocknung der Filamente im Durchlaufofen bei 30 °C untersucht. Aufgewickelt wurden die Filamente, abhängig von der Aufnahmegeschwindigkeit aus dem Fällbad und dem Streckungsfaktor, mit einer Geschwindigkeit von 2,1; 2,4; 3,5 und 3,9 m/min.

Durch den hohen Dampfdruck des Acetons wurde erwartet, dass die Konzentration des Acetons in Aceton/Wasser-Fällbädern kontinuierlich sinkt. Daher wurde die Acetonkonzentration im Fällbad regelmäßig spektroskopisch bestimmt und bei Bedarf erneut eingestellt. Aceton absorbiert bei einer Wellenlänge von 260 nm. Daher kann aus spektroskopischen Messungen von Aceton/Wasser-Mischungen bekannter Konzentrationen der lineare Zusammenhang von Konzentration und Absorption ermittelt werden. Durch das Erstellen einer Eichgerade kann anschließend nach einer spektroskopischen Untersuchung des Fällbads die aktuelle Fällbadzusammensetzung ermittelt werden. (Abbildung 3.5).



**Abbildung 3.5: Absorptionsverhalten von Aceton-Wasser-Gemischen bei 260 nm.** Dargestellt ist das Absorptionsverhalten des Aceton-Wasser-Gemisches in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration. Gemessen wurden relative Absorptionseinheiten bei einer Wellenlänge von 260 nm.

### Nachbehandlung und Deacetylierung

Um Cellulosefilamente zu erhalten, mussten die aus Cellulose-Acetat gesponnenen Filamente vor der Pyrolyse deacetyliert werden. Cellulose-Acetat schmilzt bei etwa 200 °C und ist entsprechend nicht zur Graphenisierung geeignet. Die Fasern wurden, falls nicht anders angegeben, für 48 h in Ethanol (EtOH) gelöstem NaOH (0,05 M) deacetyliert. Dazu wurden die Filamente auf für diesen Einsatz hergestellten Edelstahlrollen aufgenommen. Anschließend erfolgte eine Waschphase in Milli-Q-Wasser für 24 h. Das Wasser

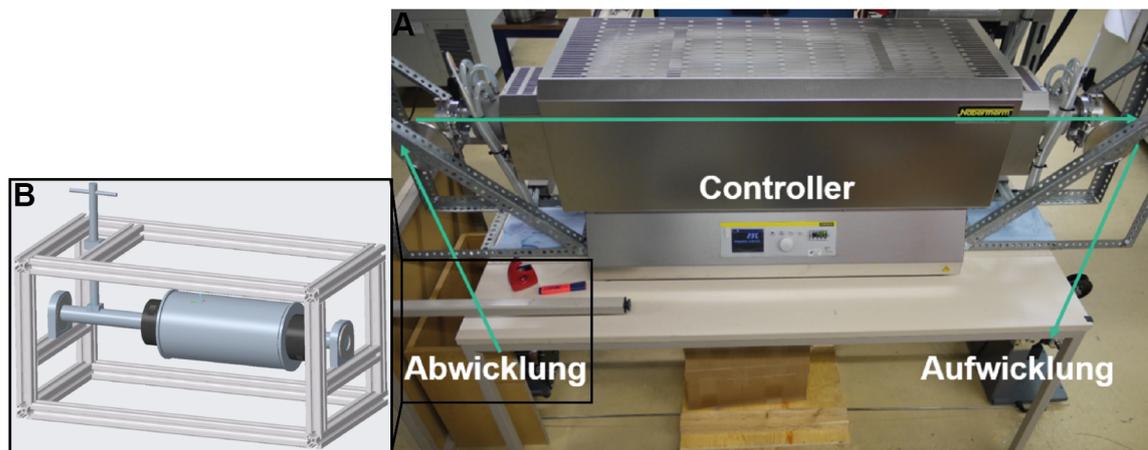
wurde nach zwei und sechs Stunden gewechselt. Die erfolgreiche Deacetylierung wurde durch DSC-Messungen überprüft.

### 3.3.3 Carbonisierung von Cellulosefasern

Zur Pyrolyse der Präkursoren wurden zwei unterschiedliche Öfen verwendet. Ein Rohrofen der eine kontinuierliche Pyrolyse der Präkursoren bei bis zu 1400 °C ermöglichte und ein Kammerofen der die Graphitierung der Präkursoren bei bis zu 2200 °C ermöglichte.

#### 3.3.3.1 Carbonisierung von Cellulosefasern im Rohrofen

Die kontinuierliche Pyrolyse der Cellulosefasern zu Kohlenstofffasern (C-Fasern) erfolgte in einem Rohrofen des Lehrstuhls Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth (Abbildung 3.6). Der Rohrofen konnte bis zu einer maximalen Temperatur von 1400 °C



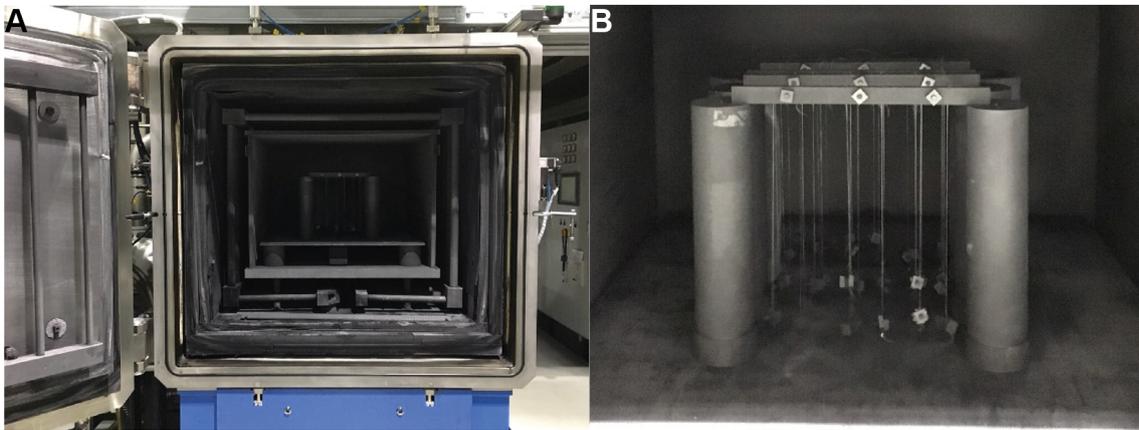
**Abbildung 3.6: Rohrofen für die kontinuierliche Carbonisierung von Cellulosefilamentbündeln.** A) Die Cellulose-Präkursorbündel wurden kontinuierlich von einer Wickeleinheit durch den Rohrofen, welcher Temperaturen bis 1400 °C unter Strickstoffatmosphäre realisieren kann, gezogen. B) Eine konstruierte Abwickeleinheit erlaubte es, durch das Anlegen eines Widerstandes, die Filamentbündel während der Carbonisierung einer Zugspannung auszusetzen.

betrieben werden. Zur Carbonisierung im Rohrofen wurden die auf Rollen gelagerten Filamentbündel durch den Ofen geführt und mit einer motorgetriebenen Aufwickel-einheit aufgenommen. Nach dem Einspannen eines Filamentbündels wurde der Ofen eingeschaltet und aufgeheizt. Nachdem die Zieltemperatur erreicht war, wurde die Wickeleinheit gestartet und das Filamentbündel gleichmäßig durch den Ofen gezogen. Die Aufnahmegeschwindigkeit war 1 cm/min. Durch die speziell konstruierte Abwickeleinheit konnte ein Schleifwiderstand an der Achse angelegt werden, der die Justage der

dem Filamentbündel angelegten Zugspannung ermöglichte. Diese Spannung sollte die Orientierung der molekularen Umstrukturierung während der Pyrolyse begünstigen.

### 3.3.3.2 Carbonisierung von Cellulosefasern im Kammerofen

Um höhere Prozess-Temperaturen zu realisieren, wurde das Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau HTL Bayreuth beauftragt. Das Zentrum verfügt über einen Kammerofen, der Temperaturen bis 2200 °C erreichen kann (Abbildung 3.7A). Da es sich um einen Kammerofen handelte, musste hier ein anderer Aufbau realisiert werden, um eine Zugspannung entlang der Faserachse anlegen zu können (Abbildung 3.7B).



**Abbildung 3.7: Kammerofen für die Hochtemperatur-Carbonisierung von Cellulosefilamentbündeln.** A) Die Cellulose-Präkursorbündel wurden im Inneren des Kammerofens bei Temperaturen von bis zu 2200 °C unter Argonatmosphäre carbonisiert. B) Eine konstruierte Probenhalterung erlaubte das Anlegen einer Zugspannung durch Graphitgewichte.

Beim Brennen im Kammerofen mussten alle Aufbauten innerhalb des Ofens platziert werden. Eine Möglichkeit Filamentbündel einer Zugspannung auszusetzen war die Verwendung von Graphitaufbauten, in die die Filamentbündel eingespannt wurden. Durch das Ankleben von Graphitteilen, konnte dann eine Zugspannung angelegt werden. Graphit war für diese Anwendung geeignet, weil es erst bei Temperaturen oberhalb von 3500 °C schmilzt. In einem Versuch wurden Gewichte von 4,65; 6,51 und 8,37 g an die Bündel, welche jeweils aus 40 Filamenten bestanden, angehängt, sodass pro Filament ein Gewicht von 116, 163 bzw. 209 mg anlag. Im zweiten und dritten Versuch wurden die Gewichte auf 0,5; 1 und 2 g pro Bündel mit jeweils 80 Filamenten reduziert, sodass das anliegende Gewicht pro Filament 6,25; 12,5 bzw. 25 mg betrug. Der Aufbau wurde realisiert indem die Filamentbündel zwischen zwei identische Graphitplat-

ten (300 x 20 x 5 mm) geklemmt wurden. Die parallel nebeneinander platzierten Platten wurden durch Graphitschrauben aneinandergedrückt. Am unteren Ende jedes Bündels wurde ein Gewicht aus Graphit platziert, das aus mindestens zwei Muttern und einer Gewindeschraube bestand.

### **3.3.4 Klassisches Elektrosponnen**

#### **3.3.4.1 Herstellung von Spinnlösungen**

Die verwendeten Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Massenkonzentration der Lösungen (w/v). Lösungen mit Konzentrationen von 2,5; 5,0; 7,5 und 10,0 % von 400 kDa PEO wurden durch Einwiegen des Polymers und anschließender Zugabe von Wasser hergestellt. Lösungen von 39 kDa PLA wurden mit Konzentrationen von 2,5; 5,0; 7,5 und 10,0 % durch Einwiegen des Polymers und anschließender Zugabe von Chloroform hergestellt. Die Lösungen wurden vor dem Versponnen für 24 Stunden auf einem Überkopfschüttler geschwenkt.

#### **3.3.4.2 Elektrosponnen**

Die Spinnlösungen wurden in Spritzen (1 ml) aufgenommen. Kanülen mit stumpfen Enden (G 22) wurden auf die Spritzen aufgesteckt und dienten als Spinnelektrode. Nach dem Einsetzen einer Spritze in die Spritzenpumpe der Elektrosponnanlage und dem Kontaktieren der Kanüle wurde die Spinnlösung mit einem Volumenstrom von 4,4 µl/min extrudiert. Das Potential der Kanüle lag beim Versponnen von PEO-Lösungen bei 25 und PLA-Lösungen bei 10 kV. Das Potential des Kollektors betrug -2,5 kV. Als Trägermaterial wurde Aluminiumfolie und Polyamidvlies verwendet. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug 50 %.

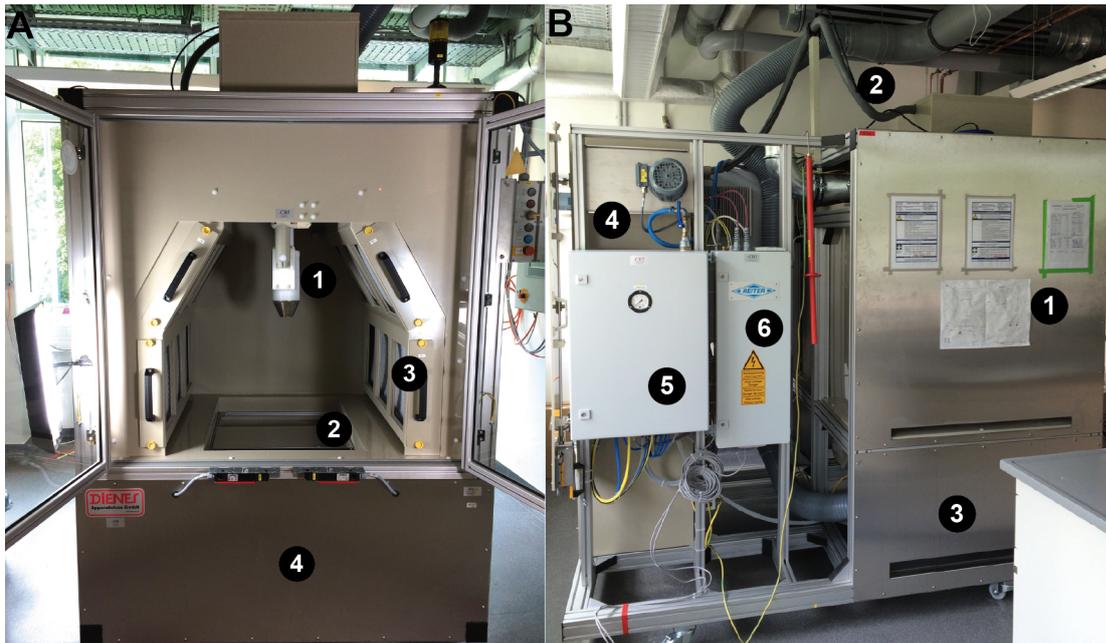
### **3.3.5 Zentrifugalelektrosponnen**

#### **3.3.5.1 Anlagenbeschreibung**

In diesem Abschnitt wird auf die wesentlichen Bauteile der Anlage und ihre Steuerung eingegangen. Zu diesen gibt es jeweils ein Datenblatt sowie zum Teil eine Bauteilbe-

beschreibung des Herstellers, allerdings soll hier im Wesentlichen auf die Funktion, Steuerung und das Zusammenspiel der einzelnen Bauteile innerhalb der Anlage eingegangen werden.

Den Rahmen, in den die verschiedenen Komponenten und Bauteile der Zentrifugalelektrospinnanlage eingebaut wurden, bildet ein fahrbares Gestell aus Aluminium-Profilen. Die Maße betragen 2690 x 1710 x 2510 mm (H x B x T). Die Gesamtmasse liegt bei etwa 1100 kg. Zentraler Bestandteil der Anlage ist die Spinnkammer mit einer Abmessung von 800 x 900 x 1000 mm, in welcher der Spinnkopf und die Kollektorelektrode montiert wurden (Abbildung 3.8). Unterhalb der Spinnkammer wurde ein Digestorium installiert, um Lösungsmitteldämpfe zu evakuieren und einen konstanten Unterdruck in der Spinnkammer aufrecht erhalten zu können. Ein Materialversorgungsschrank, in dem die Pumpen und ihre Materialversorgungsbehälter zur Beschickung der Anlage untergebracht sind, wurde an der Rückseite der Spinnkammer eingerichtet.



**Abbildung 3.8: Zentrifugalelektrospinnanlage.** A) Frontansicht der Zentrifugalelektrospinnanlage mit Spinnkopf (1), Kollektor (2), Filtereinheiten der Zuluft (3) und Abluftsystem (4). B) Seitenansicht mit Spinnkammer (1), Material- und Hochspannungsleitungen (2), Abluftsystem (3), Material- (4), Pneumatik- (5) und Hochspannungsversorgungsschrank (6).

Weitere elementare Komponenten der Anlage waren Steuerschrank, in welchem sämtliche elektronischen Steuereinheiten und Bauteile enthalten waren, ein Pneumatikschrank, welcher sämtliche Druckluft getriebenen und gesteuerten Bauteile regelte, sowie ein Hochspannungsschrank, für die Unterbringung der Hochspannungsgeneratoren.

Des Weiteren ermöglichte eine *MultiModeBox*, welche als Steuerungseinheit unabhängig vom Hauptmodul platziert ist, über ein *Panel* die Steuerung und Überwachung der verschiedenen Komponenten und Sensoren. Neben der Steuerungseinheit wurden zwei Tastenblöcke verbaut, welche im Zusammenspiel mit dieser zur Bedienung von Türen, Spinnlocke und Hochspannungsgenerator dienten. Diese waren frontal am Rahmen der Spinnkammer montiert. Damit die Bedingungen des Spinnprozesses kontrolliert werden konnten, wurde eine Vielzahl von Sensoren zur Überwachung von Spannung, Rotationsgeschwindigkeit, Luft- und Materialdruck sowie Temperatur und Luftfeuchtigkeit der Spinnkammer verbaut. Die Messwerte wurden in der Steuerungseinheit zusammengeführt und auf einem Display als Funktion der Zeit ausgegeben.

### **Steuerung des Spinnprozesses**

Das Bedienpanel der Steuerungseinheit diente als Schnittstelle zwischen Nutzer und Anlage. Seine Software führte sämtliche Informationen der in der Anlage verbauten Sensoren zusammen und ermöglichte es, die jeweiligen Komponenten zu konfigurieren. Durch sie wurde der Druck und Volumenstrom der Materialzuleitung, die Umdrehungsgeschwindigkeit und Spannung der Spinnlocke konfiguriert. Sicherheitsmechanismen der Steuerungseinheit erfassten Werte, die außerhalb des Normalbereichs lagen und meldeten diese bzw. schalteten je nach Konfiguration die Anlage ab. Zusätzlich wurde ein Störungsmeldeprotokoll angelegt. Die verschiedenen Regler- und Steuerkarten, die im Schaltkasten der Anlage verbaut sind, wurden durch die Steuerungseinheit angesprochen. Die Reglerkarten leiten die erhaltenen Informationen an die entsprechenden Regler elektrisch weiter. Sämtliche Ventile und Schalter der Zuleitungen, aber auch die Lager und Ventile im Spinnkopf, wurden pneumatisch gesteuert. Diese wurden durch die Regler- bzw. Steuerkarten entsprechend angesprochen.

### **Materialversorgung**

Für die Förderung der Spinnlösung wurde eine Zahnraddosierpumpe und eine Spritzenpumpe eingesetzt und so ein Volumenstrom von 0,1-75 ml/min realisiert. Die Zahnraddosierpumpe wurde über einen Elektromotor und einen zusätzlichen Frequenzmesser gesteuert. Beide waren außerhalb des Materialversorgungsschranks platziert, da alle Komponenten innerhalb des Materialversorgungsschranks mit demselben Potential wie

der Spinnkopf versehen wurden. Entsprechend durften keine elektrischen Bauteile im Materialversorgungsschrank platziert werden und alle leitenden Materialführungen wurden bis 120 kV isoliert.

Die Fördermenge der Dosierpumpe wurde über die Steuerungseinheit zwischen 8,5 und 75 ml/min eingestellt. Ihr Fördermaterial bezog die Dosierpumpe aus den Materialdruckbehältern. Die Materialdruckbehälter dienten dazu, Polymerlösung bzw. Lösungsmittel über ein Steigrohr durch die Dosierpumpe zum Spinnkopf zu fördern. Durch Druckluft wurde in den Materialdruckbehältern an die Spinnlösung ein gewünschter Materialdruck angelegt. Die Materialdruckbehälter verfügten über einen entsprechenden Druckregler. Maximal waren 6 bar zulässig. Druckschalter ermöglichten es den Materialfluss der verschiedenen Materialbehälter freizugeben bzw. zu stoppen. Alternativ konnte auch in einem der Materialdruckbehälter Lösungsmittel zu Reinigungszwecken vorgelegt werden. Dem Druckschalter ist ein Materialdruckregler nachgeschaltet. Durch diesen konnte der Druck der Polymerlösung, welche in das System geführt wurde, angepasst werden. Er ermöglichte es über die Steuerungseinheit, ihm nachfolgend einen gewünschten Druck pulsationsfrei einzustellen. Dieser musste unter dem Ausgangsdruck im Druckbehälter liegen. Der Betriebsdruck musste zwischen 0,6 und 16 bar, der Steuerluftdruck zwischen 1 und 8 bar liegen. Dabei wurde der Materialdruck 1:1 mit dem Steuerluftdruck geändert. Ein Drucksensor gab den anliegenden Druck in der Steuerungseinheit aus.

Nach dem Druckregler war eine Dosierpumpe verbaut. Diese ermöglichte es, neben dem gewünschten Druck auch den gewünschten Volumenstrom, mit dem die Spinnlocke beschickt wurde, einzustellen. Ein Bypass vom Lösungsmitteldruckbehälter zur Spinnlocke wurde genutzt, um während des Betriebs Lösungsmittel mit hohem Druck und ohne Volumenstrombegrenzung durch die Pumpe in die Spinnlocke zu führen. In den Materialdruckbehältern konnte jeweils ein Volumen von 2 l vorgelegt werden.

Zusätzlich wurde eine Spritzenpumpe in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt der Universität Bayreuth gebaut. Diese wurde über eine Kunststoffwelle mit einem außerhalb des Materialversorgungsschranks platzierten Elektromotor angetrieben und ermöglichte es eine Spritze mit einem Volumen von 50 ml einzuspannen. Sie eignete sich für das Vorlegen kleinerer Volumina und Volumenströmen zwischen 0,1 und 50 ml/min.

Um HFIP als Lösungsmittel verwenden zu können wurde eine zusätzliche Materialzuleitung aus VA-Stahl ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ) von den Pumpen zum Spinnkopf gelegt und nach Außen bis 120 kV isoliert.

### Hochspannungsgeneratoren

Zwei Hochspannungsnetzteile wurden genutzt, um ein unabhängiges elektrisches Potential an der Spinnlocke (0 bis +90 kV) und dem Kollektor (0 bis -30 kV) anzulegen. Die Hochspannungsgeneratoren dienten dazu, ein elektrisches Feld zwischen der Spinnlocke und der Kollektorelektrode zu erzeugen. Die maximale Stromstärke wurde auf  $350 \mu\text{A}$  eingestellt. Ein Hochspannungs-Entladeschalter wurde genutzt, um nach dem Spinnprozess einen Potentialausgleich durchzuführen.

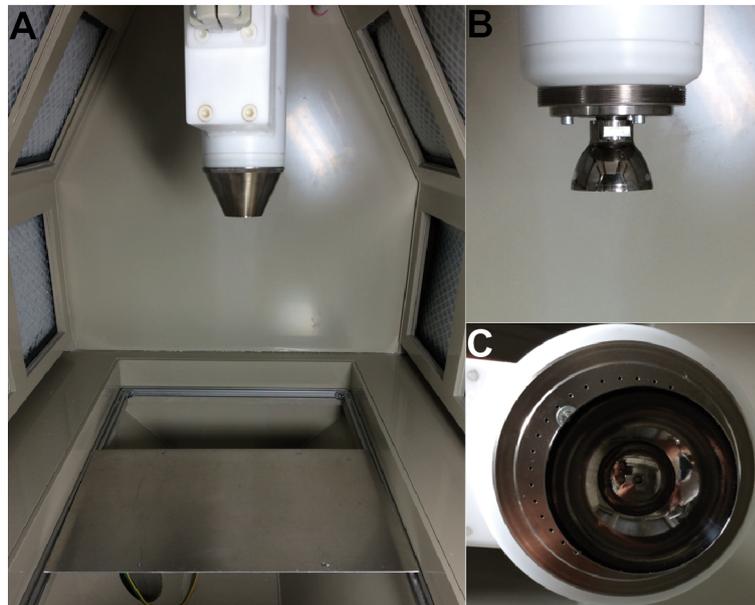
### Pneumatik

Mit den im Pneumatikschrank verbauten Reglern wurde die Turbinen- und Freihalteluft, sowie die Luftbrause und der Materialdruck gesteuert. Die Regelung erfolgte über Druckregler, welche von Hand und elektronisch vom Steuerschrank angesprochen werden konnten.

### Spinnkammer

Der Spinnkopf stellte zusammen mit der Kollektorelektrode die zentralen Bauteile der Zentrifugalelektrospinnanlage dar. Dieses aus der Lackiertechnik stammende Bauteil verfügte über eine luftgelagerte Edelstahlglocke, welche mit einem Druckluftstrom durch eine Turbine in Rotation versetzt wurde (Abbildung 3.9). Es konnten Fliehkräfte von bis zu 70000 G bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 50 krpm realisiert werden. Die Rotationsgeschwindigkeit der Spinnlocke wurde über einen Drehzahlmesser, welcher die Messdaten über Lichtleiter an den Steuerungseinheit weitergab, bestimmt und geregelt. Die Spinnlocke wurde durch die einströmende Freihalteluft auf einem Luftpolster gelagert, sodass der Reibungswiderstand sehr klein gehalten werden konnte. Durch eine Bohrung in der Mitte von Spinnlocke und Welle wurde mittels der Pumpen, über Versorgungsleitungen aus Edelstahl, die Spinnlösung auf ein im oberen Bereich der Spinnlocke befindliches Plateau geführt. Diese wurde durch die Zentrifugalkraft an der Innenseite der rotierenden Glocke radial bis zum Glockenrand nach außen geführt.

Analog wurde durch die Bohrung in der Welle Lösungsmittel zur Reinigung der Glocke geführt.



**Abbildung 3.9: Spinnkopf der Zentrifugalektrospinnanlage.** A) Spinnkammer mit Spinnkopf und Kollektor. B) Frontansicht des Spinnkopfes und der Spinnlocke ohne Gehäuse. C) Blick von unten in die Spinnlocke.

Der Druckluftstrom, welcher orthogonal zur Rotationsebene mit 0,5 bis 3 bar entlang der Glocke ausgerichtet war, ermöglichte es, Polymerlösungsstrahlen aus ihrer radialen Ausbreitung auszulenken und diese in Richtung eines Kollektors, welcher unterhalb der Glocke positioniert ist, zu treiben. So konnten Fasern, welche aus den Strahlen entstanden, zusätzlich gedehnt und getrocknet werden.

Aufgrund der durch das Anlegen der Hochspannung in der Spinnlösung auftretenden Repulsion, konnte die Ausbildung von Taylor-Koni zusätzlich begünstigt werden. Durch die Abstoßung der Ladungen wurde eine zusätzliche Beschleunigung und Dehnung der auftretenden Lösungsstrahlen erwirkt. Die Beschleunigung sowie die damit einhergehende Dehnung der Strahlen wurde durch ein unabhängiges negatives Potential am Kollektor, welches die positiven Ladungen anzog, zusätzlich erhöht.

### 3.3.5.2 Herstellung von Spinnlösungen

Die verwendeten Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Massenkonzentration der Lösungen (w/v). Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen von Polyethylenoxid

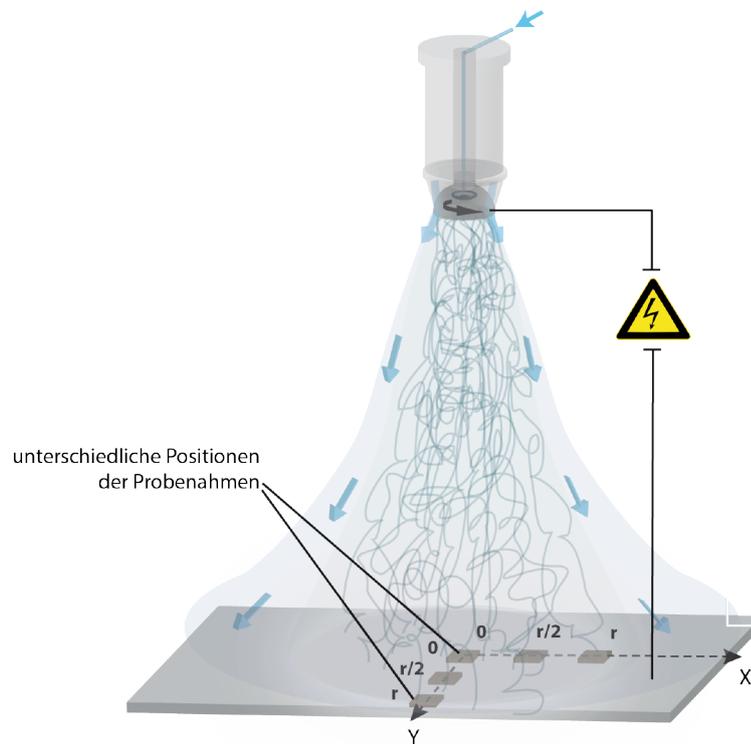
(PEO) wurden durch Einwiegen des Polymers und anschließender Zugabe von Milli-Q-Wasser hergestellt, Polymilchsäurelösungen (PLA) wurden durch Einwiegen des Polymers und anschließender Zugabe von Chloroform hergestellt. Es wurden Lösungen aus PEO mit dem Molekulargewicht 20, 35, 100 und 400 kDa hergestellt. Die Konzentrationen waren 500 g/l (20 kDa), 300 und 500 g/l (35 kDa), 200 g/l (100 kDa) und 25, 50 und 75 g/l (400 kDa). PLA-Lösungen wurden aus PLA mit Molekulargewichten von 39 und 100 kDa hergestellt. Die Konzentrationen waren 25, 50, 75 und 100 g/l (39 kDa) sowie 25 und 50 g/l (100 kDa).

Ebenso wurden Lösungen mit Konzentrationen von 10, 20, 30, 40 und 80 g/l des Spinnenseidenproteins eADF4(C16) in Hexafluorisopropanol (HFIP) hergestellt und unter ständigem Rühren für 24 Stunden gelöst. Der Erfolg des Lösens wurde durch eine Zentrifugation der Lösung bei 5000 x g bei 20 °C für 10 min überprüft. Falls erforderlich wurden die Lösungen bei 4 °C gelagert.

### 3.3.5.3 Evaluation von geeigneten Spinnparametern

Zur Evaluation des Einflusses der verschiedenen Parameter wurden der Volumenstrom der Spinnlösung, die elektrische Feldstärke zwischen Spinnlocke und Kollektor, die Rotationsgeschwindigkeit der Spinnlocke und der Druck des Mantelstroms variiert. Auf diese Weise wurde nach geeigneten Bedingungen zum Verspinnen von Lösungen aus PEO, PLA und artifizieller Spinnenseide gesucht. Die Variation der elektrischen Feldstärke geschah durch die Veränderung des elektrischen Potentials an Spinnlocke bzw. Kollektor und durch die Veränderung der Distanz von Spinnlocke und Kollektor. Die Änderung der Distanz zwischen Spinnlocke und Kollektor hatte wiederum Einfluss auf die Flugstrecke der Fasern und die Dauer, bis sich diese am Kollektor ablegten. Der Volumenstrom wurde im Bereich von 1 - 16 ml/min variiert. Der Einfluss des elektrischen Potentials an der Spinnlocke wurde im Bereich zwischen 0 und +90 kV und das Potential des Kollektors zwischen 0 und -30 kV beprobt. Die Distanz zwischen Spinnlocke und Kollektor wurde im Bereich von 20 bis 50 cm verändert. Der Einfluss der Rotationsfrequenz wurde im Bereich von 10 - 50 krpm und der des Mantelstroms zwischen 0,5 und 3 bar untersucht. Wenn nicht anders angegeben wurden zur Probennahme PA-Vlieszuschnitte mit den Maßen 35 x 35 cm, die den Kollektor gänzlich bedeckten, be-

sponnen. Die Vlieszuschnitte wurden nach Abbildung 3.10 beprobt und anschließend licht- bzw. rasterelektronenmikroskopisch untersucht.



**Abbildung 3.10: Prinzip der Probenahmen zur Evaluation der Qualität zentrifugalektrogesponnener Vliese.** Die Probenahme erfolgte im Zentrum der Zuschnitte, sowie an orthogonal zueinander liegenden Positionen am Rand und jeweils einer mittig dazwischen liegenden Position. Eigene Abbildung nach Vorlage von Jokisch erstellt und ergänzt.<sup>46</sup>

### 3.3.6 Herstellung von Filtermaterialien mit einer Feinfilterlage aus artifizierter Spinnenseide

Zur Beschichtung des Mikrofaser-Trägermaterials mit einer Vliesschicht aus artifizierter Spinnenseide durch Zentrifugalektrospinnen wurden Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentration im elektrischen Hochspannungsfeld versponnen. Wie zuvor herausgestellt wurde, sind die wesentlichen Parameter, die den Prozess beeinflussen, die Konzentration der Spinnlösung, der Volumenstrom der eingebrachten Spinnlösung, die elektrische Feldstärke, die sich aus der angelegten Spannung und der Distanz zwischen Spinnkopf und Kollektor ergibt, sowie die Rotationsgeschwindigkeit der Spinnlocke. Diese Parameter beeinflussen das Entstehen von Fasern hinsichtlich ihrer Morphologie und Durchmesser. Daher wurden diese Parameter variiert, um Vliese mit bestmöglichen Filtereigenschaften herzustellen.

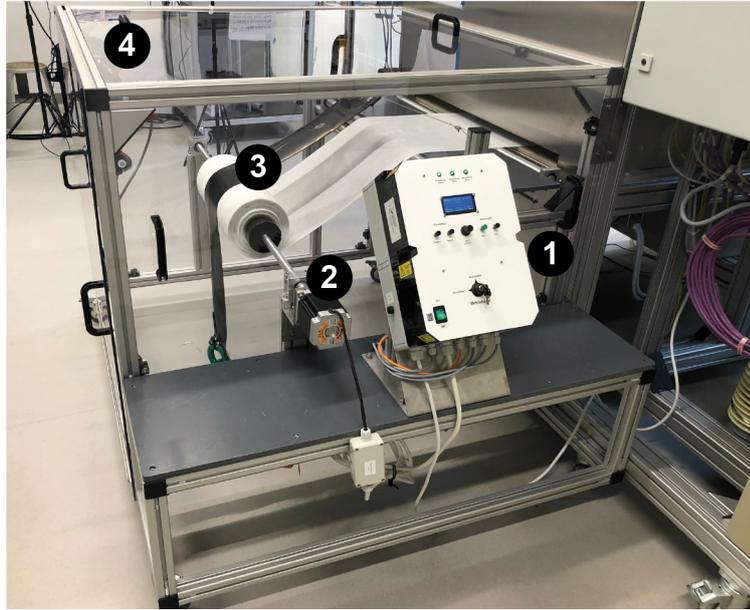
Wurde ein Trägermaterial in den Bereich zwischen Spinnkopf und Kollektor gebracht, konnten die entstehenden Fasern auf diesem als Vlies gesammelt werden. Es wurde analysiert, inwieweit das eingebrachte Material das elektrische Feld beeinflusste. So konnte ein Vlies aus Spinnenseide auf das bereitgestellte Polyamid-Mikrofaservlies, welches als Rollenware mit einer Breite von 40 cm von der Firma MANN+HUMMEL bereitgestellt wurde, aufgebracht werden. Dazu wurde das Filtermaterial flächig auf den Kollektor aufgelegt. Um den Einfluss des Mikrofaservlieses auf die Faserbildung und -ablegung zu analysieren, wurden Zuschnitte in der Größe 35 x 35 cm (Kollektor vollständig bedeckt) bei unterschiedlichen Prozessparameterkonfigurationen besponnen.

Zusätzlich wurde die Spindauer in die Beobachtungen einbezogen. Es wurde für jede Parameterkombination eine Probe mit 30, 60 und 120 Sekunden Spindauer erstellt. Darüber hinaus wurden quadratische Zuschnitte mit Seitenlängen von 5, 10, 15, 20, 25 und 30 cm besponnen, um zu ermitteln ob die Größe des Trägermaterials bei gleichbleibender Kollektorgeometrie (100 x 40 cm) durch elektrostatische Abschirmung einen Einfluss auf die Eigenschaften des Vlieses und dessen Ablegung hat. Des Weiteren wurde jede der besponnenen Geometrien hinsichtlich der Belegungshomogenität des Vlieses untersucht. Dazu wurden jeweils Proben im Zentrum eines jeden Zuschnitts, an der Außenkante und mittig zwischen den beiden Punkten entnommen und analysiert (Abbildung 3.10).

### 3.3.7 Entwicklung und Realisierung eines *Roll-to-Roll*-Prozesses für die Vliesproduktion

Für die Konstruktion der Anbauten der Zentrifugalektrospinnanlage zur Realisierung eines *Roll-to-Roll*-Prozesses wurde die CAD-Software Creo Parametric 5.0 verwendet. Bei der Bemaßung der Anbauten wurde sich an der Zentrifugalektrospinnanlage und den Normen für Rollenwaren orientiert, wobei die Länge der Linie möglichst gering gehalten wurde. Für die verschiedenen Komponenten (Wellen, Lager, Motor, Sensoren und Steuerung) wurde ein Rahmen aus ITEM-Profilsystem (ITEM, Solingen, Deutschland; Profil 8, 40 x 40 mm) gefertigt. Wesentliche Entscheidungsgründe für die Wahl von ITEM-Profilen waren die geringe Dichte des Materials (Aluminium), einfache Verarbeitung und Flexibilität hinsichtlich nachträglicher Umbauten. Die Bemaßung erfolgte

anhand der mit Creo erstellten Baupläne. Dazu wurden die ITEM-Profile als CAD-Datei in Creo importiert und extrudiert. Anhand der Baupläne wurden die Profile, Verbindungselemente, Abdeckungen, Rollen, etc. beschafft und zusammengebaut (Abbildung 3.11).



**Abbildung 3.11: Konstruierte Wickeleinheit zur kontinuierlichen Aufnahme von zentrifugalektrogesponnenen Vliesen.** Mit der Steuerungseinheit (1) wurde der Schrittmotor (2) betrieben. Sie ermöglichte die Aufnahmerichtung und -geschwindigkeit des Materials als Rollenware (3) einzustellen. Ein Ultraschallsensor (4) diente zur Bestimmung des Radius der Rolle, sodass mit der Steuereinheit der Umfang der Rolle und daraus ein Korrekturfaktor für die Rotationsfrequenz des Motors bestimmt wurde. Dies ermöglichte die kontinuierliche Aufnahme des Materials mit gleichbleibender Geschwindigkeit.

In Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt der Universität Bayreuth wurde eine Steuerungseinheit entwickelt und realisiert, die es erlaubt die Rotationsrichtung und -frequenz des verbauten Schrittmotors, welcher die Aufnahmwelle antreibt, anzupassen. Zusätzlich wurden Magnetschalter an den verschiedenen Abdeckungen installiert, die den Motor stoppen, sobald eine der Abdeckungen geöffnet wird. Ein Ultraschallsensor bestimmte permanent den Durchmesser der Rolle auf der Aufnahmwelle. Die Steuereinheit berücksichtigte diesen Wert und korrigierte die Umdrehungsgeschwindigkeit der Aufnahmwelle, sodass das Vlies mit der eingestellten Fördergeschwindigkeit aufgenommen wurde.

## 3.4 Analytische Methoden

### 3.4.1 Lichtmikroskopie (LM)

Die Untersuchungen wurden an einem Leica DMI 3000 mit Halogenlampe (100 W, 2900 K) durchgeführt. Für die Untersuchung der Filamente und Vliese wurde die Software LAS AF auf einem, an das Mikroskop angeschlossenen Computer, genutzt. Diese ermöglichte zum einen die Aufnahme von Bildern und zum anderen das Ausmessen der Proben.

#### 3.4.1.1 Lichtmikroskopische Untersuchung von Filamenten

Die Bestimmung der Durchmesser nassgesponnener Filamente erfolgte mit zehn Proben, die an jeweils drei Positionen, orthogonal zur Filamentachse vermessen wurden. Dazu wurde beachtet, dass das Filament unmittelbar auf dem Objektträger auflag.

#### 3.4.1.2 Lichtmikroskopische Untersuchung von Vliesen

Vliese wurden auf größere Fehlstellen, Beschädigungen oder Verunreinigungen (Staub) lichtmikroskopisch untersucht. Trotz dessen, dass Nanofasern im Lichtmikroskop nicht dargestellt werden konnten, erlaubte die Lichtmikroskopie eine rasche erste Einschätzung des Zustandes der erzeugten Vliese vorzunehmen.

### 3.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM)

#### 3.4.2.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Filamenten

Die Bestimmung der Morphologie der Oberfläche und des Querschnitts von Filamenten wurde durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen realisiert. Die Proben wurden in einem Exsikkator getrocknet und anschließend mit Kohlenstoff-Klebescheiben auf einem REM-Objektträger fixiert. Zusätzlich wurden die Proben mit Aluminiumband auf dem Objektträger eingerahmt. Anschließend wurden die Versuchsproben vor der Untersuchung mit einer Schicht von 2 nm Platin besputtert, um die Leitfähigkeit zu erhöhen und die Proben darstellbar zu machen. Die Untersuchung der Filamente erfolg-

te bei 2 kV. Auf diese Weise wurde die Beschaffenheit der Oberfläche der Filamente und deren Porosität im Querschnitt an Bruchkanten untersucht. Zum Brechen der Fasern wurden diese zuvor mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

#### 3.4.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Vliesen

Zur Bestimmung der Morphologie der Vliese wurden diese rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Dazu wurden die Proben aus den Vliesen ausgestanzt, mit Graphitklebepunkten und Aluminiumband auf REM-Probenhaltern fixiert und mit einer 1,3 nm Platin-Schicht besputtert. Die Untersuchung der Vliese erfolgte bei 2 kV. Es wurde die Ausrichtung der Fasern begutachtet und geprüft, ob in der Beschichtungsebene eine isotrope Verteilung herrschte oder ob eine Orientierung vorlag. Des Weiteren wurden die Durchmesser der Fasern bestimmt, wodurch die Faserdickenverteilung und der mittlere Faserdurchmesser bestimmt werden konnte. Anhand derer wurde die Homogenität der Fasern charakterisiert. Die Faserdurchmesser-Verteilung wurde mittels des Programms ImageJ Fiji bestimmt. Neben dem Durchmesser wurde auch die Form der Fasern, insbesondere an Schnittkanten, betrachtet. So wurde analysiert, ob runde, flache oder anders geformte Fasern vorlagen. Darüber hinaus wurde ein Eindruck über die Homogenität des Vlieses innerhalb der Probe ( $r = 1 \text{ cm}$ ) gewonnen. Durch die systematische Beprobung der verschiedenen Zuschnitte konnte die Homogenität näherungsweise über den gesamten Zuschnitt charakterisiert werden.

#### 3.4.3 Doppelbrechungsmikroskopie (*Birefringence*)

Die Sekundärstrukturanalyse durch Doppelbrechung beruht auf dem Phänomen, dass der Brechungsindex von hochgradig geordneten nicht-kubischkristallinen Strukturen oft von der Polarisation und Richtung des einfallenden Lichts abhängig ist.<sup>277,278</sup> Dieser Effekt von optisch anisotropen Medien wird als Birefringence oder Doppelbrechung bezeichnet, da der Lichtstrahl von dem Material in eine parallel und eine orthogonal polarisierte Komponente geteilt wird, welche unterschiedliche Wege durch das Material nehmen und daher zu einer Verschiebung der Polarisationsebene führen.<sup>223</sup> Passiert polarisiertes Licht eine Probe, welche hohe Anteile an nicht kubisch-kristallinen Struktu-

ren aufweist, kann die Doppelbrechung des Lichts mit einem weiteren Polarisationsfilter veranschaulicht werden.

Das Licht, welches durch einen Polarisationsfilter polarisiert wird und durch solche Strukturen scheint, wird gebrochen. Diesen Effekt kann man mit einem Polarisationsfilter zwischen der Probe und dem Betrachter darstellen. Dieser zeigt, dass durch die Doppelbrechung des Materials die Polarisationssebene des Lichts geneigt wird. Das Licht, welches nicht von der Probe gebrochen wird, kann den gegen die Schwingungsebene des eingestrahlten Lichts verschobenen Polarisationsfilter nicht passieren. Durch die Brechung des Lichts wird die Polarisationssebene gedreht, sodass von kristallinen Strukturen gebrochenes Licht den Polarisationsfilter passieren kann. Daher erscheinen Strukturen bei dieser Mikroskopietechnik weiß vor einem schwarzen Hintergrund. Aufgrund dieses Phänomens kann die Doppelbrechungsmikroskopie genutzt werden, um Materialien aus Proteinen<sup>279–281</sup> wie beispielsweise Spinnenseiden bezüglich ihrer Kristallinität zu analysieren.<sup>278,282</sup>

Die Untersuchungen wurden an einem Leica DMI 3000 mit Halogenlampe (100 W, 2900 K) durchgeführt. Für die Untersuchung der Vliese wurde die Software LAS AF verwendet. Die Hellfeldaufnahmen wurden als Durchlichtmikroskopie erstellt. Für die Doppelbrechungsaufnahmen wurden 90° verschobene Polarisationsfilter zwischen Lampe und Probe sowie Probe und Kamera hinzugefügt.

#### 3.4.4 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Sekundärstrukturanteile von eADF4(C16)-Materialien wurden mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie bestimmt. Die FTIR-Analyse erlaubt es durch elektromagnetische Strahlen die kovalenten Bindungen einer Probe anzuregen und in Schwingung zu versetzen. Zur Analyse wurde ein FTIR-Spektrometer mit Michelson-Interferometer verwendet, welches durch polychrome Interferenz die Absorption der verschiedenen Wellenlängen bestimmt. Die Fourier-Transformation zerlegt das Interferenzmuster in die spektralen Beiträge. Dadurch wird das Signal/Rausch-Verhältnis stark verbessert, die Anzahl der Messungen verringert und somit die Messdauer verkürzt.

Zur Sekundärstrukturanalyse von Proteinen wird die Anregung der C=O-Streckschwingung der Peptidbindung (Amid I-Bande) genutzt, die im mittleren Infrarotbereich absorbiert ( $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ). Da die Sekundärstruktur von Proteinen durch Wasserstoffbrückenbindungen über die C=O-Bindung des Peptidrückgrats vermittelt wird, hat die Art der Sekundärstruktur durch die Wasserstoffbrückenbindungen Auswirkungen auf die Streckschwingung der C=O-Bindung. Daher kann durch das Absorptionsverhalten der C=O-Bindung auf die Sekundärstruktur geschlossen werden. Die Fourier-Selbstentfaltung (*Fourier self-deconvolution*, FSD) ermöglicht es das Überlagerungsspektrum in die Beiträge der einzelnen Schwingungen zu zerlegen.<sup>283</sup>

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der gerätezugehörigen Software OPUS (Bruker, Ettlingen, Deutschland). Es wurden für jede Probe drei Spektren aus jeweils 60 Einzelmessungen im Wellenzahlenbereich von  $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$  akkumuliert. Zur Durchführung der FSD wurde mit OPUS eine Grundlinienkorrektur durchgeführt, über fünf Punkte geglättet und die Rauschunterdrückung der Software auf 0,3 eingestellt. Das Spektrum wurde anschließend auf den Bereich von  $1705 - 1590 \text{ cm}^{-1}$  zugeschnitten. Die Ermittlung der Beiträge der einzelnen Schwingungsbanden (Tabelle 3.8) zum Spektrum wurde nach der Methode von Hu *et al.* durchgeführt.<sup>284</sup>

Die Bestimmung der Einzelbeiträge zur Amid I-Bande wurde nach dem *local least square*-Verfahren mit Gauß- und Levenberg-Marquardt-Algorithmen interpoliert. Abschließend wurden die Einzelspektren mit Origin 2018 9.5 integriert. Die Bestimmung der Sekundärstrukturanteile erfolgte durch die Division der Flächen der den jeweiligen Sekundärstrukturen zugeordneten Einzelspektren durch die Gesamtfläche aller Einzelspektren. Die Beiträge der Tyrosin-Spektren ( $1605 - 1615 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden aufgrund ihres geringen Anteils ( $< 5\%$ ) vernachlässigt.

Tabelle 3.8: Schwingungsbandzuordnungen der Amid I-Bande von Strukturproteinen.

Wellenzahlenbereich [cm <sup>-1</sup> ]	Maximum des Bereichs [cm <sup>-1</sup> ]	zugeordnete Sekundärstruktur
1605 - 1615	1611	Tyrosin-Seitenketten
1616 - 1621	1619	β-Faltblätter
1622 - 1627	1624	β-Faltblätter
1628 - 1637	1630	β-Faltblätter
1638 - 1646	1640	<i>Random coil</i>
1647 - 1655	1650	<i>Random coil</i>
1656 - 1662	1659	α-Helices
1663 - 1670	1666	β-Schleifen
1671 - 1685	1680	β-Schleifen
1686 - 1696	1691	β-Schleifen
1697 - 1703	1698	β-Faltblätter

### 3.4.5 Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Beurteilung des Deacetylierungsgrades, wurden die verschiedenen nachbehandelten Filamente mittels dynamischer Differenzkalorimetrie betrachtet. Die DSC erlaubt es u.a. Phasenübergänge durch die Darstellung des Energieeintrags als Funktion der Proben temperatur zu messen. Da Celluloseacetat schmelzbar ist, Cellulose hingegen nicht, kann durch DSC dieser Phasenübergang dargestellt und damit die Umsetzung von Celluloseacetat zu Cellulose beschrieben werden. Daher stellt sie eine geeignete Methode dar, um die vollständige Deacetylierung nachzuweisen. Für Referenzmessungen wurde Cellulose- und Celluloseacetatpulver verwendet. Die Analyse wurde im Temperaturbereich von 10 °C bis 450 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die Messungen wurden jeweils ca. 50 mg Filament in einem Aluminiumtiegel eingewogen.

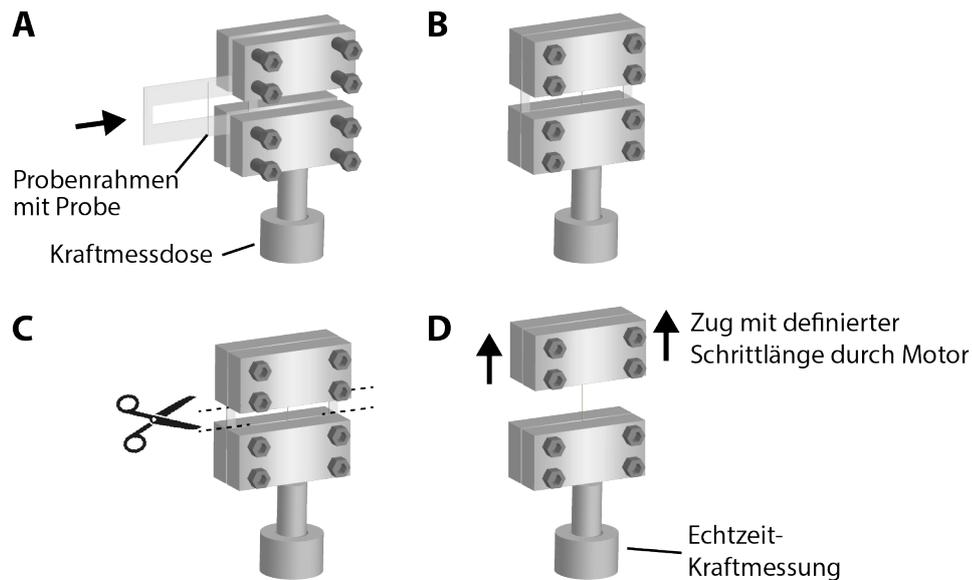
### 3.4.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Der thermische Massenverlust der Cellulosefilamente wurde mittels thermogravimetrischer Analyse als Funktion der Temperatur bestimmt. Je höher hierbei der relative Massenverlust ausfällt, desto geringer ist die Ausbeute an Kohlenstoff. Für die Messungen wurden ca. 25 mg Filament in einem Aluminiumoxidtiegel eingewogen und von 20 auf 1000 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min unter Stickstoffatmosphäre geheizt.

### 3.4.7 Zugversuche

Die mechanischen Eigenschaften der Celluloseacetat-, Cellulose-, Carbon- und eADF4-(C16)-Filamente wurden durch Zugversuche untersucht. Die Zugversuche liefern Spannungs-Dehnungskurven aus denen sich die Elastizität, die Zugfestigkeit, das Elastizitätsmodul (E-Modul) und die Zähigkeit der Filamente ablesen bzw. errechnen lässt. Beim Zugversuch wurde jeweils ein Filament, dessen Durchmesser zuvor mikroskopisch bestimmt wurde, für die bessere Handhabbarkeit zwischen zwei aufeinander liegenden Kunststoff-Rahmen gegeben und durch Klebstoff zwischen den Rahmen fixiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Klebstoff nicht mit der Probe in Berührung kam. Die Probenhalterung wurde zwischen zwei Klemmbacken der Zugmaschine eingespannt (Abbildung 3.12). Der Abstand zwischen den Klemmbacken betrug 2 mm ( $l_0$ ). Anschließend wurden die Stege der Rahmen seitlich zerschnitten, sodass die beiden Klemmbacken lediglich durch das Filament verbunden waren.

Für den eigentlichen Zugversuch wurde die obere Klemmbacke kontinuierlich (quasistatischer Zugversuch) mit definierter Geschwindigkeit (100  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) nach oben bewegt und so das eingespannte Filament gezogen. Gleichzeitig wurde die auftretende Kraft durch die an der unteren Klemmbacke montierten Kraftmessdose gemessen. Die Proben wurden bis zum Zerreißen gezogen. Die Probenahmen erfolgten in großen Abständen (ca. 1 m) entlang der Filamente. Von jedem Filament wurden zehn Proben getestet ( $n = 10$ ). Die Messungen fanden mit trockenen Fasern bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit in der Messkammer von 30 % statt. Die in Abhängigkeit von der Zugfestigkeit der Filamente verwendeten Kraftmessdosen hatten eine Nennkraft von 0,49 und 2,45 N. Die Messfrequenz lag bei 500 ms. Durch die Kraftmessung konnte



**Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Zugversuchs.** A) Die im Probenrahmen fixierte Faser wird zwischen die Klemmbacken der Zugmaschine geführt. B) Durch das Anziehen der Schrauben wird die Probe zwischen den Klemmbacken fixiert. C) Nach dem Zerschneiden der seitlichen Stege des Probenrahmens sind die beiden Klemmbacken nur noch durch die eingespannte Faser verbunden. D) Ein Schrittmotor zieht die Faser mit definierter Geschwindigkeit während die auftretenden Kräfte gemessen werden.

die auftretende Kraft  $F$  in Abhängigkeit von der Dehnung des Filaments dargestellt werden. Die bei Beginn der Zugmessung auftretende initiale Spannung  $\varepsilon_i$  und Dehnung  $\sigma_i$  der Probe ergibt sich nach Formel 3.1 bzw. Formel 3.2. Die Querschnittsfläche ( $A_0$ ) der Filamente wurde aus dem lichtmikroskopisch bestimmten Durchmesser eines jeden Filaments berechnet.

$$\sigma_i = \frac{F}{A_0} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.2)$$

Da die Probe durch den Zug deformiert wird, verringert sich ihr Durchmesser und ihre Länge  $l$  nimmt zu. Diese Veränderung der Probengeometrie, die mit zunehmender Dehnung weiter steigt, wird nach Formel 3.4 berücksichtigt. Dabei wird zur Berechnung der tatsächlichen Spannung ein konstantes Probenvolumen und eine gleichmäßige Reduktion des Durchmessers einer zylindrischen Probe angenommen (Formel 3.3).

$$A \cdot L = A_0 \cdot l_0 \quad (3.3)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_0} \cdot \frac{l}{l_0} = \sigma_i(1 + \varepsilon_i) \quad (3.4)$$

Die tatsächliche Dehnung des Filaments ergibt sich aus der Bewegung der oberen Klemmbacke, die als infinitesimale kleine Dehnungen  $d\varepsilon$  infolge der Längenänderungen  $dl$  der vorherigen Probenlänge  $l$  angenommen werden.

$$d\varepsilon = \frac{dl}{l} \quad (3.5)$$

Die tatsächliche Dehnung kann durch Integration von Formel 3.4, mit der Ausgangslänge  $l_0$  und der finalen Probenlänge  $l_f$  als Randbedingungen, bestimmt werden.

$$\varepsilon = \int d\varepsilon = \int_{l_f}^{l_0} \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l_f}{l_0}\right) = \ln\left(\frac{l_0 + \Delta l}{l_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon_i) \quad (3.6)$$

Diese Ermittlung der tatsächlichen auftretenden Spannung und Dehnung wurde in der Literatur insbesondere bei Materialien mit hohen Bruchdehnungswerten wie Spinnenseide angewandt.<sup>285–288</sup>

### 3.4.8 Luftpermeabilitätsmessung

Die Permeabilitätsprüfung der Filterproben wurde mit einem AKUSTRON Luftdurchlässigkeitsmessgerät durchgeführt. Dieses bestimmt die Luftdurchlässigkeit von Textilien nach der Norm ASTM D737. Dazu wurden die Filtermaterialproben, um Delamination ausschließen zu können, so in das Gerät eingebracht, dass die Nanofaserschicht anströmseitig auf dem Träger orientiert war. Die für die Probenherstellung gewählten Parameterkombinationen sind in Tabelle 3.9 dargestellt.

### 3.4.9 Filtereffizienzmessung

Die Filtereffizienz (*particle deposition efficiency*) der Filterproben wurde in erster Instanz an einem Filterprüfstand nach ISO 12103-1 durchgeführt. Dazu wurde Staub nach ISO 12103-1 A2 mit Korngrößen von 0,2 bis 9 µm verwendet. Es wurde die Menge und Größe der Partikel, welche den Filter passierte mithilfe eines Lichtstreuungsspektrometers bestimmt und mit der eingesetzten Menge der jeweiligen Partikel ins Verhältnis gesetzt. Dazu wurde jeweils eine Messung ohne und anschließend mit Filterprobe durchgeführt. Analog wurde mit dem unbeschichteten Trägermaterial verfahren. Der Filter wurde, um eine Delamination auszuschließen, mit der Feinfilterlage anströmseitig angeordnet. Daher trafen Luftstrom und Staub direkt auf das Seidenvlies, sodass eine Filtration durch das Trägermaterial ausgeschlossen wurde. Die für die Probenherstellung gewählten Parameterkombinationen sind in Tabelle 3.9 dargestellt. Ausgehend von den Testergebnissen nach ISO 12103-1 A2, wurden einzelne Filterproben ausgewählt und an die Firma MANN+HUMMEL für weitere Filtereffizienztests gesandt (Tabelle 3.10). Hintergrund ist, dass der Test nach ISO 12103-1 A2 auf der Filterung von Quarzstaub basiert. Zusätzlich konnten so Filtereffizienzbestimmungen auf der Basis von NaCl-Aerosol in die Beurteilung einbezogen werden. Die Berechnung der Filtereffizienz wurde nach Gleichung 3.7 durchgeführt.

$$PD = \frac{n_{w/o Filter} - n_{Filter}}{n_{w/o Filter}} \quad (3.7)$$

$PD$  entspricht der Filtereffizienz,  $n_{w/o Filter}$  der Anzahl der Partikel einer jeweiligen Partikelgröße, die ohne einen in den Prüfstand eingesetzten Filter in einem definierten Prüfintervall detektiert wurde. Hingegen ist  $n_{Filter}$  die Anzahl der Partikel einer jeweiligen Korngröße, die mit eingesetztem Filter in einem definierten Prüfintervall den Detektor erreichte, also den Filter passiert hat.

### 3.4.10 Berechnung des Filterqualitätsfaktors

Da bei den Filtereffizienzmessungen zusätzlich der Anströmdruck bzw. der Druckabfall entlang des Filters gemessen wurde, konnte aus der Filtereffizienz und dem Druckabfall auch die Filterqualität für die verschiedenen Korngrößen bestimmt werden. Durch

den Luftwiderstand des Filters entstand bei dem kontinuierlich anliegenden Volumenstrom ein Druck, welcher auf dem Filter lastete. Der eingesetzte Volumenstrom betrug 42,5 l/min. Der Druckanstieg ist ein Indikator für die Permeabilität des Filters und wurde zu Beginn und nach jedem Filtertest ausgegeben. Anhand der Ergebnisse wurde die Permeabilität mit und ohne Filterkuchen in Abhängigkeit von der Filtereffizienz betrachtet. Der Qualitätsfaktor  $QF$  wurde nach Gleichung 3.8 bestimmt. Dabei ist  $PD$  die Filtereffizienz (*particle deposition efficiency*) bei entsprechender Korngröße und  $\Delta p$  der Druckabfall entlang des Filters.

$$QF = \ln[(PD^{-1})\Delta p^{-1}] \quad (3.8)$$

Tabelle 3.9: Übersicht über die Parameterkombinationen zur Herstellung von Proben für Luftdurchlässigkeits- und Filtereffizienzmessungen mit Quarzstaub.

Probe #	Konzentration <sup>a</sup> [g/l]	Volumenstrom <sup>a</sup> [ml/min]	Spannung <sup>b</sup> [kV]	Rotationsfrequenz <sup>b</sup> [krpm]	Spinddauer [min]
1	30	4	50	10	1
2	30	4	90	10	1
3	30	4	90	30	1
4	30	4	90	50	1
5	30	4	70	10	1
6	30	4	70	30	1
7	30	4	70	50	1
8	20	8	90	10	0,5
9	20	8	90	10	1
10	20	8	90	10	2
11	20	4	90	10	0,5
12	20	4	90	10	1
13	10	4	30	10	1
14	10	4	50	10	1
15	10	4	70	10	1

<sup>a</sup>Konzentration bzw. Volumenstrom der eingesetzten eADF4(C16)-Lösung. <sup>b</sup>Elektrisches Potential bzw. Rotationsfrequenz der Spinnlocke. Die Distanz zwischen Spinnkopf und Kollektor betrug 45 cm. Die Abmessungen der Träger-Zuschnitte waren 35 x 35 cm. Der Druck des Mantelluftstroms lag bei 1 bar.

Tabelle 3.10: Übersicht über die Parameterkombinationen zur Herstellung von Proben für Luftdurchlässigkeits- und Filtereffizienzmessungen mit NaCl-Aerosol.

Loop #	Konzentration <sup>a</sup> [g/l]	Volumenstrom <sup>a</sup> [ml/min]	Spannung <sup>b</sup> [kV]	Rotationsfrequenz <sup>b</sup> [krpm]	Spinddauer [min]	Mantel- luftstrom [bar]
I	10	4	70	10	2	1
	10	4	80	10	2	1
	10	4	90	10	2	1
	10	4	95	10	2	1
II	10	1	90	10	16	0,5
	10	1	90	10	60	0,5
	10	1	90	10	16	1
	10	1	90	20	16	0,5
III	10	1	+90 / -20 <sup>c</sup>	10	30	0,5

<sup>a</sup>Konzentration bzw. Volumenstrom der eingesetzten eADF4(C16)-Lösung. <sup>b</sup>Elektrisches Potential bzw. Rotationsfrequenz der Spinnlocke. Die Distanz zwischen Spinnkopf und Kollektor betrug 45 cm.

<sup>c</sup>Bei dieser Probe wurde das übliche Potential am Kollektor von -5 kV auf -20 kV erhöht. Die Abmessungen der Träger-Zuschnitte waren 35 x 35 cm.



## 4 Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden Mikro- und Nanofasern aus Biopolymeren hergestellt. Mikrofasern aus Celluloseacetat als Präkursoren für nachhaltigere Carbonfasern wurden mit dem Nassspinnverfahren hergestellt und nach anschließender Deacetylierung pyrolysiert. Die mechanischen Eigenschaften der Präkursoren sowie der produzierten Carbonfasern wurden durch Zugversuche bestimmt und denen von erdölbasierten Carbonfasern gegenübergestellt. Nanofaservliese und -garne aus Polyethylenoxid (PEO), Polymilchsäure (PLA) und rekombinantem Spinnenseidenprotein eADF4(C16) wurden zunächst durch klassisches Elektrosponnen produziert. Anschließend wurde eine neue Zentrifugalelektrosponn-Methode eingeführt, um aus denselben Biopolymeren Nanofaservliese mit erheblich gesteigerter Produktivität zu spinnen. Mit dem Zentrifugalelektrosponnen wurde ein hinsichtlich der Produktivität skalierter Prozess zur Nanofaserherstellung vorgestellt, der die kontinuierliche und durchsatzstarke Herstellung von Nanofaservlies-Flachware aus Biopolymeren für unterschiedlichste Anwendungen ermöglicht. Beispielhaft wurde das Anwendungspotential der aus eADF4(C16) hergestellten Nanofaservliese als Feinstaub-Filtermaterial demonstriert.

### 4.1 Celluloseacetatfilamente als Carbonfaserpräkursoren

Die Herstellung von Carbonfasern aus Celluloseacetat (CA) lässt sich in drei Teilschritte unterteilen. Zunächst wurde das CA mit Aceton in Lösung aufgenommen und zu Filamenten versponnen. Anschließend erfolgte die Deacetylierung der CA-Filamente zu unerschmelzbaren Cellulose(CE)-Filamenten als Rollenware. Abschließend wurden die CE-Filamente durch Carbonisierung im Kammer- oder Rohrofen zu Carbonfasern verarbeitet.

### 4.1.1 Nassspinnen von Celluloseacetatfilamenten

Die Herstellung von Mikrofaser-Filamenten wurde durch Nassspinnen realisiert (Abbildung 3.2). Durch das Extrudieren von CA mit einer Präzisionspumpe, welche die Polymerlösung über eine Edelstahlleitung durch eine Kapillare in ein temperiertes Fällbad extrudierte, konnten kontinuierlich Filamente hergestellt werden. Durch das Verwenden einer einzelnen Kapillare wurden Einzelfilamente und durch das Verwenden einer Multikapillare wurden Multifilamente gesponnen. Durch Führungen wurden die entstandenen Filamente aufgenommen und aus dem Fällbad geleitet. Die Filamente wurden anschließend durch drei temperierbare Nachbehandlungsbäder geleitet, um diese zu waschen und/oder nachzubehandeln. Ebenfalls wurden Filamente durch einen Durchlaufofen geleitet, um den Einfluss einer Trocknung zu analysieren. Für einige Experimente wurde eine Streckeinheit genutzt, um die Filamente zusätzlich entlang der Filamentachse zu dehnen. Mit einer Wickeleinheit konnten die verschiedenen Filamente erfolgreich aufgenommen und auf Papp-, Kunststoff- und Edelstahlrollen für die Analytik und die Weiterverarbeitung bereitgestellt werden. Da die Anlage das Nachfüllen von Polymerlösung ermöglichte und die Rollen der Wickeleinheit getauscht werden konnten, ließen sich kontinuierlich Filamente herstellen. Darüber hinaus konnten die verschiedenen Komponenten der Anlage und deren Aufreihung individuell auf das zu prozessierende Filament eingestellt werden.

#### 4.1.1.1 Evaluation geeigneter Spinnparameter

Zur Evaluation geeigneter CA-Lösungen, die im Nassspinnprozess stabile und homogene Filamente ausbilden, wurden Vorversuche mit vereinfachtem Versuchsaufbau aus Spritzenpumpe mit Spritze, Fällbad und Wickeleinheit durchgeführt. Die Ergebnisse von geeignet erscheinenden Lösungen wurden anhand von Filamenten, die nachfolgend mit der Nassspinnanlage gesponnen wurden, verifiziert. Anschließend wurde die Wirkung der Prozessparameter der Nassspinnanlage evaluiert. Es wurde der Einfluss von Volumenstrom, Koagulationstemperatur, Zusammensetzung des Fällbads, Abzugsgeschwindigkeit aus dem Fällbad, Nachbehandlungsart, Streckung in der Waschstraße und der Trocknungseinheit auf die nassgesponnenen Filamente untersucht. Die genannten Parameter wurden nacheinander schrittweise variiert und für jede Parameterkombina-

tion Filamentproben genommen. Die Eigenschaften der Filamente wurden anschließend mit Zugversuchen ermittelt, ausgewertet und miteinander verglichen. Für alle durchgeführten Versuche wurde eine Kapillare mit der Größe 24 G (550  $\mu\text{m}$ /280  $\mu\text{m}$  Außen-/Innendurchmesser) verwendet.

### Konzentration des Celluloseacetats

Um eine CA-Spinnlösung zu ermitteln, die sich zu dünnen und uniformen Filamenten mit guten mechanischen Eigenschaften verspinnen lässt, wurde CA mit 20 und 50 kDa in unterschiedlichen Konzentrationen in Aceton aufgenommen. Anschließend wurden diese mit einer Spritzenpumpe durch eine 24 G Kapillare in ein wassergefülltes Fällbad versponnen und mit einer Wickeleinheit versucht aufzunehmen (Abbildung 3.1). Die Temperatur des Koagulationsbads betrug 15 °C, die Abzugsgeschwindigkeit aus dem Koagulationsbad 1,89 m/min. Aus Lösungen von 20 kDa CA mit Konzentrationen im Bereich von 5-20 % konnten keine homogenen Filamente gesponnen werden. Dies war ebenfalls bei niedrigen Konzentrationen (5-7,5 %) von 50 kDa CA-Lösungen der Fall. Diese Filamente zerrissen bereits bei leichtem Zug während des Herausführens aus dem Fällbad. Es wurde festgestellt, dass die Filamente etwa 20 cm nach dem Austritt aus der Spinnkapillare noch sehr fluid waren und eine vollständige Fällung deutlich mehr Zeit in Anspruch nehmen würde. Entsprechend der geringen Konzentration wiesen die entstandenen Filamente einen kleineren Durchmesser als der Innendurchmesser der Spinnkapillare auf. Der Durchmesser der Filamente unterlag starken Schwankungen. Aus Lösungen mit Konzentrationen von 7,5-15 % CA (50 kDa) konnten Filamente gesponnen werden, deren Durchmesser mit zunehmender Konzentration weniger Schwankungen unterlag. Bei Konzentrationen von 15-20 % konnten aus 50 kDa CA-Lösungen Filamente mit gleichmäßigem Durchmesser und Oberflächenbeschaffenheit gesponnen werden (Tabelle 4.1).

Filamente aus Lösungen höherer Konzentration fielen rascher aus und es entstanden an der Spitze der Kapillare teilweise Aggregate, sodass das Filament sich krümmte und nicht mehr als geradlinig verlaufender Strang in das Fällbad einsank. Durch die deutlich höhere Konzentration des CAs wurde die Fällung derart stark beschleunigt, dass die beim Verlassen der Kapillare entstandene Verkrümmungen der Filamente trotz des anliegenden Zuges größtenteils erhalten blieben und die Filamente sich nicht

Tabelle 4.1: Einfluss der Konzentration der Spinnlösung auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente.

MW [kDa]	Konz. d. Spinnlösung [%]	Filament- durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	max. Dehnung [%]	max. Zugspannung [MPa]	E-Modul [MPa]	Zähigkeit [MJ/m <sup>3</sup> ]
50	10	81,5 $\pm$ 11,9	18,5 $\pm$ 12,4	17,6 $\pm$ 3,2	98,2 $\pm$ 58,6	4,9 $\pm$ 1,6
50	15	142,0 $\pm$ 6,9	80,5 $\pm$ 15,2	14,2 $\pm$ 2,9	200,0 $\pm$ 82,9	11,1 $\pm$ 2,6
50	20	175,2 $\pm$ 7,4	58,5 $\pm$ 13,8	13,1 $\pm$ 2,3	65,7 $\pm$ 31,1	5,7 $\pm$ 1,1

Die erzeugten Filamente wurden mit einem Volumenstrom von 100  $\mu\text{l}/\text{min}$  extrudiert und einer Geschwindigkeit von 1,89 m/min aus dem Fällbad aufgenommen.

mehr gleichmäßig strecken ließen. Darüber hinaus waren bei den Filamenten, gesponnen aus höherer Konzentration ( $>20\%$  (w/v)), zunehmend Inhomogenitäten im Filamentdurchmesser zu beobachten. Es konnten ebenfalls tropfenartige Einschlüsse und in sich verdrillte Bereiche beobachtet werden. Daher erwiesen sich für das Spinnen von stabilen und homogenen Filamenten, Lösungen mit Konzentrationen im Bereich von 10-20% (w/v) 50 kDa CA als am geeignetsten.

Zusätzlich wurde der Einfluss von Dimethylacetamid auf die Filamentbildung untersucht. Dazu wurde CA in Aceton sowie einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Dimethylacetamid aufgenommen und versponnen. Durch den geringeren Dampfdruck des Dimethylacetamids (3,3 hPa bei 20 °C) im Vergleich zu dem des Acetons (246 hPa bei 20 °C) wird das Verflüchtigen des Lösungsmittels verringert, sodass die Konzentration der Lösungen über längere Zeiträume stabilisiert werden. Bezüglich des Lösungsverhaltens von CA in Aceton und Aceton/Dimethylacetamid-Gemischen konnte im Bereich der verwendeten Konzentrationen kein Unterschied festgestellt werden. Auch ein Einfluss auf die Filamentbildung durch die Zugabe von Dimethylacetamid konnte nicht beobachtet werden. Die hergestellten Filamente unterschieden sich in ihren mechanischen Eigenschaften nicht. Deshalb wurde auf die Verwendung von Dimethylacetamid in den weiteren Versuchen verzichtet.

### Volumenstrom der Spinnlösung

Um den Einfluss des Extrusions-Volumenstroms auf die Filamenteigenschaften zu evaluieren, wurde eine 20%ige (w/v) 50 kDa CA-Lösung mit unterschiedlichen Volumenströmen versponnen. Die Temperatur des Koagulationsbads wurde auf 15 °C, die Abzugsge-

schwindigkeit aus dem Koagulationsbad auf 1,89 m/min (15 rpm) und der Streckungsfaktor der Waschstraße auf 1,1 eingestellt. Der Streckungsfaktor von 1,1 beschreibt, dass die letzte Antriebsgruppe der etwa 4 m langen Waschstraße die Filamente 10 % schneller fördert als die erste Antriebsgruppe, sodass das Filament gestreckt wird.

Der Streckungsfaktor von 1,1 stellte sich als kleinster geeigneter Wert heraus, da geringere Werte zu einem Verlust der Spur und infolgedessen zu einem Abrutschen des Filaments von den Antriebsgruppen führten. Um die entstehenden Filamente mit der gleichen Geschwindigkeit zu extrudieren, wie diese aufgenommen werden, muss bei einer Aufnahmegeschwindigkeit von 1,89 m/min und einem Innendurchmesser der Kapillare von 280  $\mu\text{m}$  ein Volumenstrom von 232  $\mu\text{l}/\text{min}$  angelegt werden. Da der Durchmesser der Filamente jedoch geringer als 280  $\mu\text{m}$  sein sollte, wurde die Spinnlösung mit 100, 150 und 200  $\mu\text{l}/\text{min}$  gefördert, um eine zusätzliche Streckung des Filaments zu begünstigen.

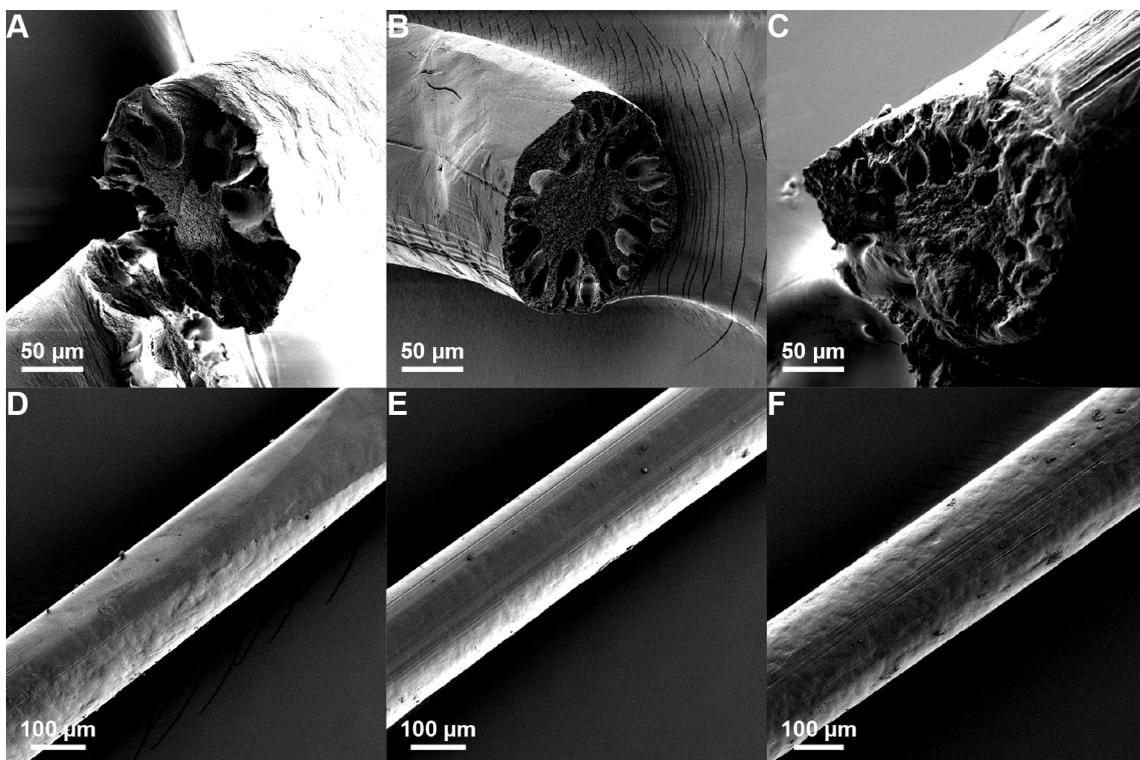
Die lichtmikroskopische Untersuchung der Filamente ergab, dass die mit einem Volumenstrom von 150  $\mu\text{l}/\text{min}$  gesponnenen Filamente einen geringeren Durchmesser ( $175,8 \pm 14,5 \mu\text{m}$ ), als Filamente, die mit einem Volumenstrom von 200  $\mu\text{l}/\text{min}$  gesponnen wurden ( $193,3 \pm 8,8 \mu\text{m}$ ), aufwiesen (Tabelle 4.2). Im Gegensatz dazu verringerte sich der Filamentdurchmesser bei einer Reduktion des Volumenstroms auf 100  $\mu\text{l}/\text{min}$  nicht erheblich ( $175,2 \pm 7,5 \mu\text{m}$ ). Ebenfalls verschlechterten sich die mechanischen Eigenschaften gegenüber dem mit 150  $\mu\text{l}/\text{min}$  gesponnenen Filament. Daher ist davon auszugehen, dass das Volumen von Kavitäten an der Oberfläche und/oder im Inneren des Filaments zunahm. Die mit einem Volumenstrom von 150  $\mu\text{l}/\text{min}$  aus 20 %iger CA-Lösung gesponnenen Filamente zeigten die besten mechanischen Eigenschaften und erreichen eine Zähigkeit von  $8,1 \pm 1,8 \text{ MJ}/\text{m}^3$ .

Tabelle 4.2: Einfluss des Volumenstroms auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente gesponnen aus 20%iger Lösung.

Volumenstrom [ $\mu\text{l}/\text{min}$ ]	Filament- durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	max. Dehnung [%]	max. Zugspannung [MPa]	E-Modul [MPa]	Zähigkeit [ $\text{MJ}/\text{m}^3$ ]
100	$175,2 \pm 7,5$	$58,5 \pm 13,8$	$13,1 \pm 2,3$	$65,7 \pm 31,1$	$5,8 \pm 1,2$
150	$175,8 \pm 14,5$	$74,7 \pm 30,1$	$15,7 \pm 2,8$	$84,4 \pm 36,9$	$8,1 \pm 1,9$
200	$193,3 \pm 8,8$	$65,6 \pm 11,8$	$11,4 \pm 1,3$	$65,6 \pm 11,8$	$5,3 \pm 1,2$

Die erzeugten Filamente wurden aus einer 20%igen Celluloseacetatlösung (50 kDa) gesponnen und mit einer Geschwindigkeit von 1,89 m/min aus dem Fällbad aufgenommen.

Um die Morphologie der Filamente zu analysieren, wurden von den bei unterschiedlichen Volumenströmen gesponnenen Filamenten und deren Querschnitten REM-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 4.1). In allen drei Filamenten traten Kavitäten auf, deren Größe mit zunehmendem Volumenstrom abnahm. Trotz einer höheren Anzahl von Kavitäten im Vergleich zu dem mit 100  $\mu\text{l}/\text{min}$  gesponnenen Filamenten, erschienen, durch die geringere Größe der Einschlüsse, das Gesamtvolumen der Hohlräume bei den höheren Volumenströmen kleiner. Des Weiteren zeigten die Kerne der Filamente keine Kavitäten, wobei deren Ausprägung mit steigendem Volumenstrom zunahm. Der Volumenstrom wurde für weitere Versuche auf 0,15 ml/min festgelegt.



**Abbildung 4.1: Einfluss des Volumenstroms der Spinnlösung auf die Fasermorphologie.** REM-Aufnahmen von Querschnitten (oben) der Filamente (unten) gesponnen aus 20%iger Celluloseacetatlösung gelöst in Aceton. Der Volumenstrom der Spinnlösungen war A,D) 100, B,E) 150 und C,E) 200  $\mu\text{l}/\text{min}$ . Die Fällbadtemperatur betrug 20 °C und die Aufnahmegeschwindigkeit der Filamente aus dem Fällbad 1,89 m/min.

Um den Filamentdurchmesser weiter zu reduzieren, wurde anschließend eine 50 kDa CA-Lösung mit einer Konzentration von 10% (w/v) versponnen. Es wurden ebenfalls Filamente mit den Volumenströmen 100, 150 und 200  $\mu\text{l}/\text{min}$  hergestellt. Die lichtmikroskopische Untersuchung der Filamente zeigte, dass mit steigendem Extrusionsvolumenstrom und gleichbleibender Aufnahmegeschwindigkeit der Filamentdurchmesser ebenfalls zunahm (Tabelle 4.3). Eine Verringerung des Volumenstroms von 200  $\mu\text{l}/\text{min}$

auf 150  $\mu\text{l}/\text{min}$  führte hinsichtlich der Dehnbarkeit der gesponnenen Filamente zu einer leichten Zunahme von  $60,1 \pm 9,0\%$  auf  $70,1 \pm 27,9\%$ . Eine weitere Reduktion des Volumenstroms auf 100  $\mu\text{l}/\text{min}$  führte jedoch zu einer signifikanten Abnahme der Dehnbarkeit der Filamente ( $18,5 \pm 12,4\%$ ).

Tabelle 4.3: Einfluss des Volumenstroms auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente gesponnen aus 10%iger Lösung.

Volumenstrom [ $\mu\text{l}/\text{min}$ ]	Filament- durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	max. Dehnung [%]	max. Zugspannung [MPa]	E-Modul [MPa]	Zähigkeit [MJ/m <sup>3</sup> ]
100	$81,5 \pm 11,9$	$18,5 \pm 12,4$	$17,6 \pm 3,2$	$98,2 \pm 58,6$	$4,9 \pm 1,6$
150	$132,0 \pm 22,3$	$70,1 \pm 27,9$	$14,9 \pm 1,7$	$189,9 \pm 63,7$	$6,6 \pm 2,2$
200	$173,1 \pm 9,0$	$60,1 \pm 9,0$	$24,3 \pm 9,2$	$82,3 \pm 29,6$	$14,9 \pm 11,8$

Die erzeugten Filamente wurden aus einer 10%igen Celluloseacetatlösung (50 kDa) gesponnen und mit einer Geschwindigkeit von 1,89 m/min aus dem Fällbad aufgenommen.

Diese Umkehr des Trends zieht sich durch alle betrachteten Größen und ist hier stärker ausgeprägt als bei den Filamenten gesponnen aus 20%iger CA-Lösung. Der Elastizitätsmodul der verschiedenen Filamente liegt in derselben Größenordnung. Die Trendumkehr deutet möglicherweise auf eine, durch den Volumenstrom beeinflusste, Veränderung der Morphologie der Filamente hin, welche sich beispielsweise in deren Porosität zeigt und sich in den mechanischen Eigenschaften widerspiegelt.

### Temperatur des Fällbads

Um den Einfluss der Koagulationsbadtemperatur auf die Filamentbildung und die resultierenden mechanischen Eigenschaften des Filaments zu untersuchen, wurde das Koagulationsverhalten von 10 und 20%iger CA-Lösung (50 kDa) bei unterschiedlichen Fällbadtemperaturen untersucht. Die Koagulationstemperatur wurde dazu zwischen 10 und 35 °C in Schritten à 5 °C variiert, der Volumenstrom betrug 150  $\mu\text{l}/\text{min}$ . Erzeugte Filamente wurden lichtmikroskopisch untersucht und im Anschluss Zugmessungen unterzogen (Tabelle 4.4 und 4.5). Die Durchmesser der Filamente wurden durch die Fällbadtemperatur beeinflusst, jedoch konnte keine lineare Abhängigkeit von Temperatur und Durchmesser ermittelt werden.

Bei einer Koagulationsbadtemperatur von 15 °C gesponnene Filamente zeigten eine geeignete Kombination von geringem Durchmesser und guten mechanischen Eigen-

Tabelle 4.4: Einfluss der Fällbadtemperatur auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente gesponnen aus 10%iger Lösung.

Temperatur	Filament- durchmesser	max. Dehnung	max. Zugspannung	E-Modul	Zähigkeit
[°C]	[ $\mu\text{m}$ ]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MJ/m <sup>3</sup> ]
10	138,9 $\pm$ 5,9	55,8 $\pm$ 12,1	7,1 $\pm$ 1,9	132,7 $\pm$ 23,1	1,0 $\pm$ 0,8
15	162,8 $\pm$ 14,5	48,3 $\pm$ 16,3	16,3 $\pm$ 1,7	100,5 $\pm$ 27,4	6,7 $\pm$ 1,9
20	159,8 $\pm$ 7,5	18,9 $\pm$ 4,2	12,5 $\pm$ 2,3	128,7 $\pm$ 24,1	4,4 $\pm$ 2,0
25	146,3 $\pm$ 7,0	14,1 $\pm$ 9,5	9,9 $\pm$ 5,3	152,0 $\pm$ 27,8	1,7 $\pm$ 0,4
30	203,4 $\pm$ 5,4	14,6 $\pm$ 4,0	9,5 $\pm$ 1,6	125,5 $\pm$ 23,1	1,0 $\pm$ 0,4
35	193,3 $\pm$ 8,3	16,0 $\pm$ 5,7	11,0 $\pm$ 2,0	119,6 $\pm$ 34,4	1,2 $\pm$ 0,5

Die erzeugten Filamente wurden aus einer 10 %igen Celluloseacetatlösung (50 kDa) mit einem Volumenstrom von 150  $\mu\text{l}/\text{min}$  gesponnen und mit einer Geschwindigkeit von 1,89 m/min aus dem Fällbad aufgenommen.

Tabelle 4.5: Einfluss der Fällbadtemperatur auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente gesponnen aus 20%iger Lösung.

Temperatur	Filament- durchmesser	max. Dehnung	max. Zugspannung	E-Modul	Zähigkeit
[°C]	[ $\mu\text{m}$ ]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MJ/m <sup>3</sup> ]
10	215,4 $\pm$ 23,5	46,3 $\pm$ 16,3	12,3 $\pm$ 2,2	78,6 $\pm$ 25,9	4,3 $\pm$ 1,3
15	175,8 $\pm$ 14,5	74,7 $\pm$ 30,0	15,7 $\pm$ 2,7	84,3 $\pm$ 36,9	8,1 $\pm$ 1,8
20	193,6 $\pm$ 22,0	59,8 $\pm$ 28,8	13,6 $\pm$ 2,8	94,0 $\pm$ 48,1	6,1 $\pm$ 2,8
25	231,7 $\pm$ 9,7	46,4 $\pm$ 16,4	12,0 $\pm$ 1,9	81,8 $\pm$ 27,5	4,2 $\pm$ 1,2

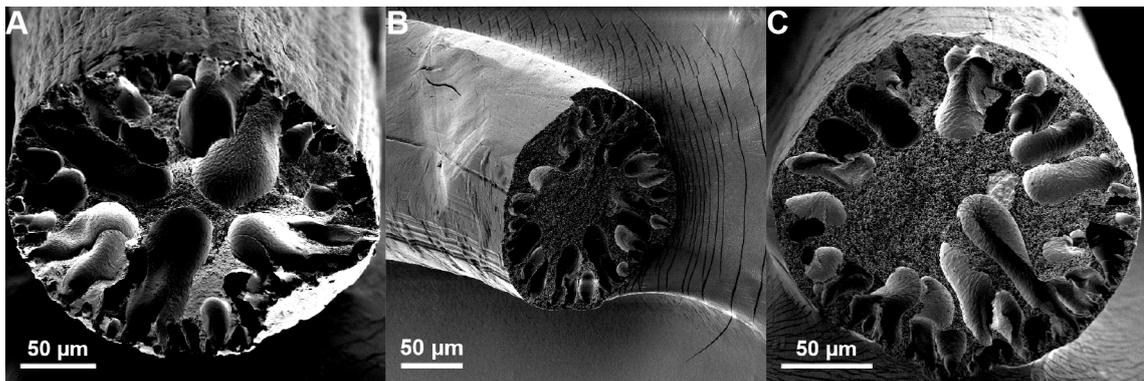
Die erzeugten Filamente wurden aus einer 20 %igen Celluloseacetatlösung (50 kDa) mit einem Volumenstrom von 150  $\mu\text{l}/\text{min}$  gesponnen und mit einer Geschwindigkeit von 1,89 m/min aus dem Fällbad aufgenommen.

schaften. Bei höheren Temperaturen nahm der Filamentdurchmesser tendenziell zu und die Zähigkeit der Filamente ab. Filamente, die aus 20 %iger CA-Lösung bei 30 beziehungsweise 35 °C gefällt wurden, fielen ungleichmäßig aus und wiesen extrem große und ungleichmäßige Durchmesser auf, sodass auf die mechanische Charakterisierung verzichtet wurde. Niedrigere Fällbadtemperaturen (10 °C) führten ebenfalls, hinsichtlich des Durchmessers beziehungsweise der mechanischen Belastbarkeit, zu schlechteren mechanischen Eigenschaften.

Bei Filamenten, gesponnen aus 10 %iger CA-Lösung, sank bei einer Reduktion der Fällbadtemperatur von 15 auf 10 °C die Zähigkeit von 6,7  $\pm$  1,9 auf 1,0  $\pm$  0,8 MJ/m<sup>3</sup>. Die Senkung der Koagulationstemperatur von 15 auf 10 °C führte bei Filamenten, ge-

spinnen aus 20%iger CA-Lösung, zu einer Abnahme der Zähigkeit von  $8,1 \pm 1,8$  auf  $4,3 \pm 1,3$  MJ/m<sup>3</sup>. Daher erschien eine Fällbadtemperatur von 15 °C am geeignetsten.

Unterstützend wurden REM-Aufnahmen von Querschnitten nassgesponnener Filamente bei Koagulationsbadtemperaturen von 10, 20 und 25 °C angefertigt (Abbildung 4.2). Erneut traten erhebliche Kavitäten im Filamentquerschnitt auf. Bei einer Fällbadtemperatur von 10 °C erstreckten sich diese bis in den Kern des Filaments, sodass sich die verringerten mechanischen Eigenschaften erklären ließen. Beim Vergleich der REM-Aufnahmen fällt auf, dass bei Filamenten, gesponnen bei Fällbadtemperaturen von 10 und 25 °C, einige große Kavitäten bis in die Mitte des Filaments ragten. Ein solider Filamentkern war nicht beziehungsweise kaum ausgeprägt. Das Filament gesponnen bei 20 °C zeigte einen stärker ausgeprägten Kern, frei von Kavitäten. Auf dies wurden die besseren mechanischen Eigenschaften zurückgeführt.



**Abbildung 4.2: Einfluss der Fällbadtemperatur auf die Fasermorphologie.** REM-Aufnahmen von Filamentquerschnitten gesponnen aus 20%iger Celluloseacetatlösung gelöst in Aceton. Der Volumenstrom der Spinnlösungen war 150 µl/min und die Fällbadtemperatur A) 10, B) 20 und C) 25 °C. Die Aufnahmegeschwindigkeit der Filamente aus dem Fällbad betrug 1,89 m/min.

### Streckung der Filamente

Um Filamente mit möglichst geringen Durchmessern zu produzieren, wurde der Einfluss der Streckung in den Waschbädern auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Hintergrund hierfür war, dass für eine anschließende Pyrolyse Filamente mit einem möglichst geringen Durchmesser benötigt wurden, um Carbonfasern mit Durchmessern von  $< 10$  µm erzeugen zu können. Die Streckung der Filamente bezieht sich auf den Bereich, in dem diese die Nachbehandlungsbäder durchliefen und wurde durch eine sukzessive Erhöhung der Fördergeschwindigkeit der verschiedenen Antriebsgruppen realisiert. Zu berücksichtigen ist, dass die entstehenden Filamente abhängig vom Volumenstrom der

Polymerlösung und der Aufnahmegeschwindigkeit aus dem Fällbad bereits unmittelbar nach der Extrusion eine Streckung erfuhren.

Die Distanz zwischen Kapillare und der ersten Antriebsgruppe war zwei Meter. Die Strecke, auf denen die Filamente die Waschbäder durchliefen und eine weitere Streckung erfuhren, betrug vier Meter. Der anfängliche Wert von 1,1, welcher sich auf das Verhältnis der Fördergeschwindigkeit der letzten zur ersten Antriebsgruppe bezieht, wurde zunächst auf 1,25 und anschließend auf 1,5 erhöht. Bei einer Aufnahmegeschwindigkeit der Filamente von 1,89 m/min und einem Faktor von 1,5 betrug die Fördergeschwindigkeit der vierten Antriebsgruppe 2,84 m/min. Dabei wurden die Filamente auf einer Strecke von vier Metern um 50 % gestreckt.

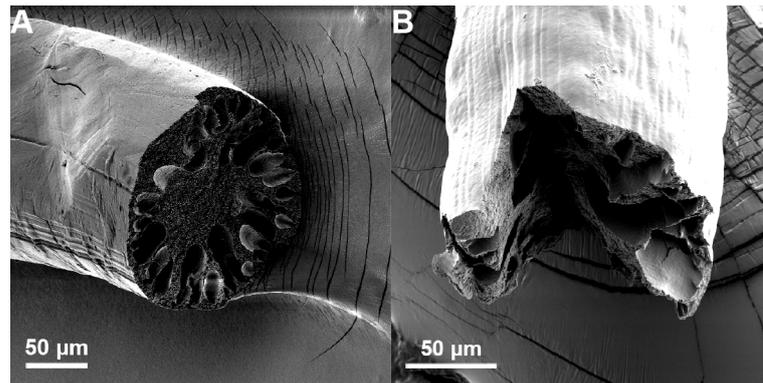
Bei einem Streckungsfaktor von 1,5 war es jedoch nicht mehr möglich kontinuierlich Filamente zu erzeugen, da diese in der Waschstraße zwischen den Antriebsgruppen aufgrund der starken Streckung abrissen. Die Erhöhung des Streckungsfaktors von 1,1 auf 1,25 führte zu einer Erhöhung der Filamentdurchmesser (Tabelle 4.6), wobei es sich um eine Zunahme der Filamentbreiten handelte (Abbildung 4.3). Die erhöhte Streckung führte zu einer Deformation der Filamente, sodass diese keinen kreisrunden Querschnitt mehr aufwiesen.

Tabelle 4.6: Einfluss der Nachverstreckung auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente.

Streckungsfaktor	Filament- durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	max. Dehnung [%]	max. Zugspannung [MPa]	E-Modul [MPa]	Zähigkeit [MJ/m <sup>3</sup> ]
1,1	175,8 $\pm$ 14,5	74,7 $\pm$ 30,1	15,7 $\pm$ 2,8	84,4 $\pm$ 36,9	8,1 $\pm$ 1,9
1,25	184,8 $\pm$ 4,2	29,1 $\pm$ 9,6	12,5 $\pm$ 9,6	98,2 $\pm$ 44,9	2,5 $\pm$ 0,9

Die erzeugten Filamente wurden aus einer 20 %igen Celluloseacetatlösung (50 kDa) mit einem Volumenstrom von 150  $\mu\text{l}/\text{min}$  bei 15 °C gesponnen und mit einer Geschwindigkeit von 1,89 m/min aus dem Fällbad aufgenommen.

Die Zähigkeit des Filaments nahm mit höherem Streckungsfaktor von 8,1  $\pm$  1,9 auf 2,5  $\pm$  0,9 MJ/m<sup>3</sup> deutlich ab. Die Nachverstreckung der Filamente hatte außerdem eine Reduktion der maximalen Dehnbarkeit der produzierten Filamente zur Folge. Bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen (Abbildung 4.3) wird deutlich, dass neben der aufgetretenen Deformation die Fläche von Kavitäten im Querschnitt zunahm und die Größe des einschussfreien Filamentkerns abnahm. Damit konnten durch die Nachverstreckung



**Abbildung 4.3: Einfluss des Streckungsfaktors auf die Fasermorphologie.** REM-Aufnahmen von Filamentquerschnitten gesponnen aus 20%iger Celluloseacetatlösung gelöst in Aceton und mit einem Streckungsfaktor von A) 1,1 und B) 1,25 nachverstreckt. Der Volumenstrom der Spinnlösungen betrug  $150 \mu\text{l}/\text{min}$ , die Fällbadtemperatur  $15^\circ\text{C}$  und die Aufnahmegeschwindigkeit der Filamente aus dem Fällbad  $1,89 \text{ m}/\text{min}$ .

Einschlüsse nicht aus dem Filament entfernt werden. Da die Erhöhung der Nachverstreckung den Filamentdurchmesser nur unwesentlich verringerte, jedoch die mechanischen Eigenschaften erheblich verminderte, wurde von einer Erhöhung des Streckungsfaktors abgesehen.

### Thermische Nachbehandlung

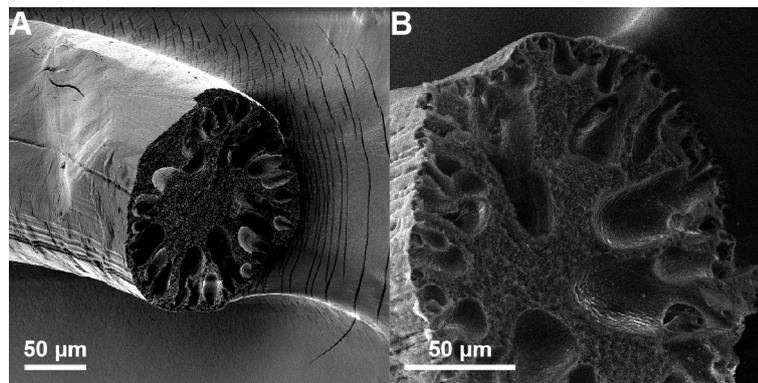
Um den Einfluss der Trocknungseinheit zu evaluieren, die das Verdampfen von oberflächlichen Waschbadrückständen oder Lösungsmittel aus dem Inneren des Filaments begünstigen sollte, wurden Filamente untersucht, die den Ofen mit einer Länge von einem Meter zweimalig durchliefen. Die Filamente wurden mit einem Volumenstrom von  $150 \mu\text{l}/\text{min}$  aus einer 20%igen CA-Lösung bei  $15^\circ\text{C}$  gesponnen. Der Ofen wurde bei  $30^\circ\text{C}$  betrieben, um ggf. noch vorhandenes Lösungsmittel schonend aus dem Filament zu entfernen. Jedoch zeigten die Ergebnisse, dass die Filamente durch das Trocknen sehr spröde wurden und dass sich ihre mechanischen Eigenschaften selbst bei geringen Trocknungstemperaturen ( $30^\circ\text{C}$ ) drastisch verschlechterten (Tabelle 4.7).

Die Zähigkeit des Filaments verringerte sich nach der thermischen Behandlung von  $8,1 \pm 2,0 \text{ MJ}/\text{m}^3$  auf  $3,7 \pm 0,7 \text{ MJ}/\text{m}^3$ . Höhere Trocknungstemperaturen ( $> 60^\circ\text{C}$ ) führten zu einem Abreißen der Filamente. Die Filamentbreite erhöhte sich durch die Nachbehandlung von  $175,8 \pm 14,5 \mu\text{m}$  auf  $202,4 \pm 5,9 \mu\text{m}$ . Dies war auf eine Deformation des Filaments durch Aufblähen zurückzuführen, wie die REM-Aufnahmen zeigten (Abbildung 4.4).

Tabelle 4.7: Einfluss der aktiven Trocknung auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente.

Trocknung	Filament- durchmesser	max. Dehnung	max. Zugspannung	E-Modul	Zähigkeit
[°C]	[ $\mu\text{m}$ ]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MJ/m <sup>3</sup> ]
RT	175,8 $\pm$ 14,5	74,7 $\pm$ 30,1	15,7 $\pm$ 2,8	84,4 $\pm$ 36,9	8,1 $\pm$ 1,9
30	202,4 $\pm$ 5,9	42,7 $\pm$ 6,8	10,5 $\pm$ 3,4	74,3 $\pm$ 25,3	3,7 $\pm$ 0,7

Die erzeugten Filamente wurden aus einer 20 %igen Celluloseacetatlösung (50 kDa) mit einem Volumenstrom von 150  $\mu\text{l}/\text{min}$  bei 15 °C gesponnen und mit einer Geschwindigkeit von 1,89 m/min aus dem Fällbad aufgenommen.



**Abbildung 4.4: Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die Filamentmorphologie.** REM-Aufnahmen von Filamentquerschnitten gesponnen aus 20 %iger Celluloseacetatlösung gelöst in Aceton, A) ohne und B) nach aktiver Trocknung im Ofen bei 30 °C. Der Volumenstrom der Spinnlösungen betrug 150  $\mu\text{l}/\text{min}$ , die Fällbadtemperatur 15 °C und die Aufnahmegeschwindigkeit der Filamente aus dem Fällbad 1,89 m/min.

Es ist zu erkennen, dass vermehrt Poren am Rand des Filamentquerschnitts entstanden, die bis an die Oberfläche reichten. Zusätzlich erhöhte sich durch das Trocknen des Filaments das Volumen der bis zur Mitte des Filaments reichenden Kavitäten. So ist zu erklären, dass die mechanischen Eigenschaften der Filamente deutlich beeinträchtigt wurden. Insgesamt konnte mit der Verwendung der Trocknungseinheit keine Verbesserung der Filamenteigenschaften erzielt werden. Daher wurde fortan auf dessen Verwendung verzichtet.

### Aufnahmegeschwindigkeit des Filaments

Da eine Nachver Streckung der Filamente zu einer mechanischen Destabilisierung führte und sich daher nicht zur Reduktion des Durchmessers eignete, wurde analysiert, wie sich eine Erhöhung der Aufnahmegeschwindigkeit auf die Filamenteigenschaften auswirkt. Deshalb wurde die Abzugsgeschwindigkeit der ersten Antriebsgruppe zur Streckung der

Filamente im Fällbad in Betracht gezogen. Eine frühe Streckung der Filamente wurde aufgrund des höheren Anteils an Lösungsmittel in den Filamenten, welcher zu einer verminderten Beschädigung des entstehenden Filamentmantels führte, als geeignet angenommen. Dazu wurde die Aufnahmegeschwindigkeit der Filamente aus dem Fällbad von 1,89 m/min (15 rpm) sukzessiv auf 3,14 m/min (25 rpm) erhöht. Höhere Abzugsgeschwindigkeiten (30 rpm) führten zu einem Abreißen der Filamente im Bereich nahe der Kapillare.

Durch die Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit war es möglich die Filamentdurchmesser von  $175,0 \pm 14,5 \mu\text{m}$  auf  $137,0 \pm 5,5 \mu\text{m}$  (22 % Verringerung) zu senken (Tabelle 4.8). Neben dem Einfluss der Aufnahmegeschwindigkeit auf die Filamentdurchmesser, wurde auch dessen Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften der Filamente untersucht. Die Erhöhung der Aufnahmegeschwindigkeit führte zu einer Erhöhung der Zähigkeit der Filamente von  $8,1 \pm 2,0 \text{ MJ/m}^3$  auf  $16,0 \pm 6,9 \text{ MJ/m}^3$ . Insgesamt konnte die gesamte Filamentmechanik, bei gleichzeitiger Verringerung des Durchmessers, verbessert werden.

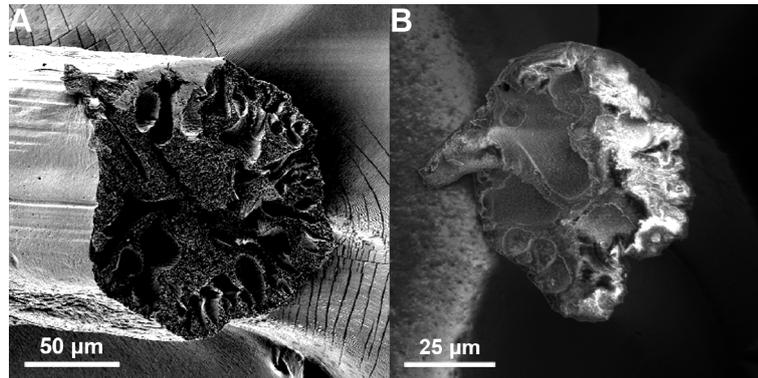
Tabelle 4.8: Einfluss der Aufnahmegeschwindigkeit aus dem Fällbad auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente.

Abzugsgeschwindigkeit [m/min]	Filamentdurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	max. Dehnung [%]	max. Zugspannung [MPa]	E-Modul [MPa]	Zähigkeit [ $\text{MJ/m}^3$ ]
1,89	$175,0 \pm 14,5$	$74,7 \pm 30,1$	$15,7 \pm 2,8$	$84,4 \pm 36,9$	$8,1 \pm 1,9$
3,14	$137,0 \pm 5,5$	$96,3 \pm 39,2$	$21,9 \pm 7,9$	$139,8 \pm 61,5$	$16,0 \pm 6,9$
3,14 + Streckung	$67,0 \pm 15,3$	$80,3 \pm 27,1$	$41,4 \pm 15,3$	$66,3 \pm 59,7$	$19,6 \pm 4,8$

Die erzeugten Filamente wurden aus einer 20 %igen Celluloseacetatlösung (50 kDa) mit einem Volumenstrom von  $150 \mu\text{l/min}$  bei  $15^\circ\text{C}$  gesponnen.

Zusätzlich wurde der Einfluss einer Kombination aus erhöhter Abzugsgeschwindigkeit der Filamente aus dem Fällbad und einer Nachverstreckung von 25 % analysiert. Während sich die Nachverstreckung bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1,89 m/min nur unwesentlich auf die Durchmesser und negativ auf die mechanischen Filamenteigenschaften auswirkte, konnten bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 3,14 m/min die Filamenteigenschaften erheblich verbessert werden. Die Filamentdurchmesser verringerten sich durch die Nachverstreckung erheblich und die maximale Zugspannung nahm deutlich zu, was sich ebenfalls in der erhöhten Zähigkeit der Filamente widerspiegelte.

Die Verringerung der Filamentdurchmesser kann durch REM-Aufnahmen nachvollzogen werden (Abbildung 4.5A).



**Abbildung 4.5: Einfluss der Aufnahmegeschwindigkeit und des Streckungsfaktors auf die Filamentmorphologie.** REM-Aufnahmen von Filamenten gesponnen aus 20%iger Celluloseacetatlösung in Aceton, aufgenommen aus dem Fällbad mit einer Geschwindigkeit von A) 3,14 m/min und B) mit anschließender Nachverstreckung. Der Volumenstrom der Spinnlösungen betrug 150 µl/min und die Fällbadtemperatur 15 °C.

Ferner ist zu erkennen, dass es bei der Streckung der Filamente im Fällbad, im Gegensatz zu einer späteren Nachverstreckung, nicht zu einer Reduktion des Filamentkerns kam. Dieser wurde stärker ausgebildet und das Volumen der Kavitäten, welche vornehmlich an der Oberfläche des Filaments auftraten, verringerte sich. Trotz der deutlich erhöhten Anteile der Kavitäten im Querschnitt (Abbildung 4.5B), erwies sich die Nachverstreckung der Filamente bei höheren Abzugsgeschwindigkeiten als geeignet, um bessere mechanische Eigenschaften zu erzielen.

### Molekulargewicht des Celluloseacetats

Um das Spinnen von möglichst dünnen Filamenten zu realisieren, wurde initial CA mit einem Molekulargewicht von 20 und 50 kDa verwendet. Da sich aus Lösungen von 20 kDa CA keine stabilen Filamente spinnen ließen, wurden alle weiteren Versuche mit 50 kDa CA-Lösungen durchgeführt. Um zu evaluieren, ob Filamente gesponnen aus CA-Lösungen mit höherem Molekulargewicht, durch verbesserte Wechselwirkungen und daraus resultierende verbesserte mechanische Eigenschaften noch stärker gestreckt werden können, wurden Lösungen mit 100 kDa CA versponnen. Die Lösungen zeigten, hinsichtlich der Filamentbildung, dieselben Trends wie 50 kDa CA-Lösungen.

Der Volumenstrom konnte von 150 µl/min auf 65 µl/min reduziert werden, sodass der Filamentdurchmesser weiter reduziert werden konnte. Im Bereich von 10-15 % führ-

ten die CA-Lösungen zu einer sehr stabilen Filamentbildung mit homogenen Durchmessern, wobei 12,5 und 15 %ige Lösungen als besonders geeignet erschienen. Dem gegenübergestellt wurden Filamente gesponnen aus 12,5 %iger 50 kDa CA-Lösung (Tabelle 4.9).

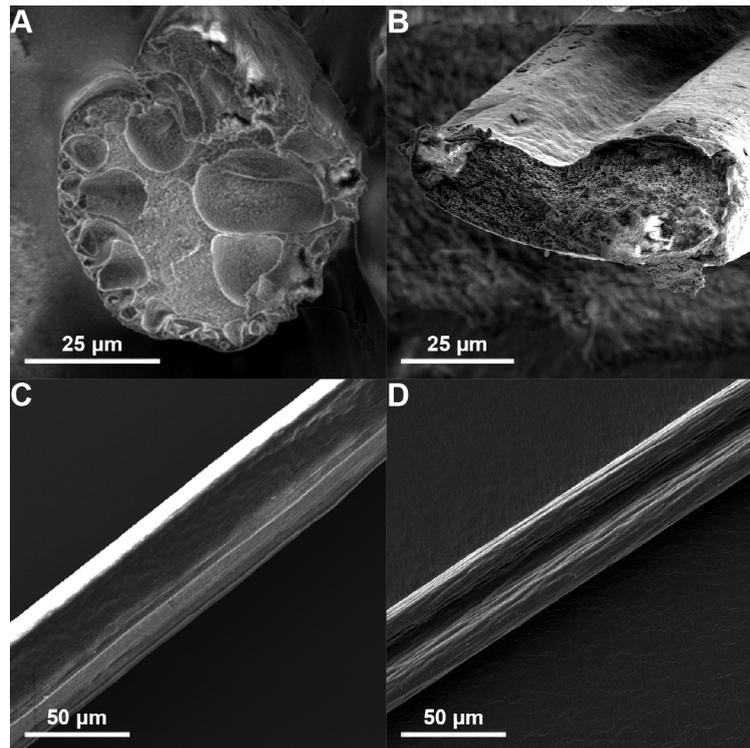
Tabelle 4.9: Einfluss des Molekulargewichts auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente.

MW [kDa]	Konz. d. Spinnlösung [%]	Filament- durchmesser [µm]	max. Dehnung [%]	max. Zugspannung [MPa]	E-Modul [MPa]	Zähigkeit [MJ/m <sup>3</sup> ]
50	12,5	48,0 ± 1,7	15,2 ± 6,0	42,6 ± 8,1	1136,7 ± 117,3	5,0 ± 2,5
100	12,5	40,0 ± 5,2	35,1 ± 8,2	55,4 ± 15,4	1411,1 ± 392,3	14,4 ± 5,0
100	15	42,5 ± 5,2	31,3 ± 8,6	62,0 ± 26,6	1515,0 ± 651,0	14,8 ± 7,8

Die erzeugten Filamente wurden mit einem Volumenstrom von 65 µl/min bei 15 °C extrudiert und mit einer Geschwindigkeit von 3,14 m/min aus dem Fällbad aufgenommen und um 25 % nachverstreckt.

Durch die Verringerung der Konzentration und des Volumenstroms der 50 kDa CA-Lösung konnten die Filamentdurchmesser verringert werden. Infolgedessen verringerte sich die maximale Dehnung des Filaments ebenfalls und dessen E-Modul stieg erheblich. Die aus 100 kDa CA-Lösung gesponnenen Filamente wiesen geringere Durchmesser und erheblich bessere mechanische Eigenschaften auf, als die bei gleicher Konzentration aus 50 kDa gesponnenen Filamente.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, dass Filamente gesponnen aus 100 kDa CA erheblich weniger Poren und Kavitäten aufwiesen, als solche die aus 50 kDa CA gesponnen wurden (Abbildung 4.6). Mit dieser deutlichen Reduktion der Fehlstellen ging die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften einher. Auffällig war, dass mit der Erhöhung des Molekulargewichts sich eine Furche entlang der Filamente ausbildete. Diese wies auf die erhebliche Reduktion des Filamentvolumens infolge der Acetoneleminierung hin und führte zu einem nierenförmigen Filamentquerschnitt.



**Abbildung 4.6: Einfluss des Molekulargewichts des Celluloseacetats auf die Filamentmorphologie.** REM-Aufnahmen von Querschnitten (oben) der Filamente (unten) gesponnen aus 12,5 %iger A) 50 und B) 100 kDa Celluloseacetatlösung in Aceton. Der Volumenstrom der Spinnlösungen betrug  $65 \mu\text{l}/\text{min}$ , die Fällbadtemperatur  $15^\circ\text{C}$  und die Aufnahmegeschwindigkeit der Filamente aus dem Fällbad  $3,14 \text{ m}/\text{min}$ .

### Fällbadzusammensetzung

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass die Eigenschaften der entstehenden Filamente stark von der Polymerlösung, aus der sie gesponnen werden, und den Bedingungen im Fällbad abhängen. Um eine gleichmäßigere Filamentmorphologie zu realisieren, wurde der Einfluss von Aceton im Fällbad untersucht. Erhöhte Anteile von Aceton im Fällbad erlaubten, durch den verringerten Aceton-Gradienten, die rasche Ausbildung eines Filamentmantels zu vermeiden und so eine höhere Verdichtung der entstehenden Filamente während des Spinnprozesses zu realisieren.

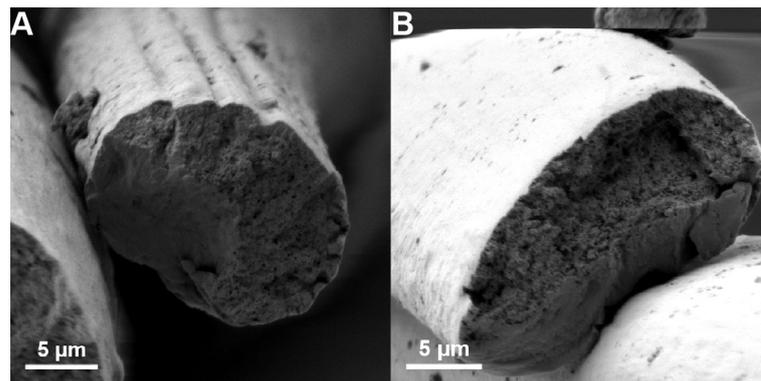
Die stärkere Verdichtung der Filamente zeigte sich in der Verringerung der Durchmesser, welche mit zunehmender Acetonkonzentration ebenfalls abnahmen (Tabelle 4.10). Ab einer Konzentration von 20 % Aceton im Fällbad nahm die maximale Zugfestigkeit der Filamente und deren Zähigkeit signifikant zu. Die Bruchdehnung der Filamente sank mit zunehmender Acetonkonzentration im Fällbad leicht. Die Verminderung der Bruchdehnungszahl ist auf den, durch erhöhte Streckung der Filamente

resultierenden, geringeren Durchmesser und die damit einhergehende Minderung der Querschnittsfläche der Filamente zurückzuführen.

Tabelle 4.10: Einfluss der Fällbadzusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente.

MW	Konz. d. Spinnlösung	Acetonant. im Fällbad	Filamentdurchmesser	max. Dehnung	max. Zugspannung	E-Modul	Zähigkeit
[kDa]	[%]	[%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MJ/m <sup>3</sup> ]
100	12,5	0	40,0 $\pm$ 5,2	35,9 $\pm$ 8,2	55,4 $\pm$ 15,4	1411 $\pm$ 392	14,3 $\pm$ 5,0
100	15	0	42,5 $\pm$ 5,2	31,4 $\pm$ 8,4	62,0 $\pm$ 26,6	1515 $\pm$ 652	14,7 $\pm$ 7,8
100	12,5	10	40,9 $\pm$ 1,2	27,6 $\pm$ 15,8	44,1 $\pm$ 11,6	1082 $\pm$ 193	9,6 $\pm$ 6,6
100	15	10	42,7 $\pm$ 5,5	20,4 $\pm$ 10,4	59,5 $\pm$ 24,1	1586 $\pm$ 599	9,7 $\pm$ 7,8
100	12,5	20	36,2 $\pm$ 5,6	31,8 $\pm$ 12,0	70,6 $\pm$ 35,7	1685 $\pm$ 678	17,7 $\pm$ 11,6
100	15	20	37,5 $\pm$ 4,8	13,1 $\pm$ 10,4	54,6 $\pm$ 18,0	1730 $\pm$ 476	6,9 $\pm$ 5,1
100	15	30	31,8 $\pm$ 1,9	25,6 $\pm$ 10,1	90,5 $\pm$ 15,9	2600 $\pm$ 338	18,1 $\pm$ 8,9

Die erzeugten Filamente wurden mit einem Volumenstrom von 65  $\mu\text{l}/\text{min}$  bei 15  $^{\circ}\text{C}$  extrudiert, mit einer Geschwindigkeit von 3,14 m/min aus dem Fällbad aufgenommen und um 25 % nachverstreckt.



**Abbildung 4.7: Einfluss der Fällbadzusammensetzung auf die Filamentmorphologie.** REM-Aufnahmen von Filamenten gesponnen aus 15%iger 100 kDa Celluloseacetatlösung in Aceton in ein wässriges Fällbad mit einem Acetonanteil von A) 0 und B) 20%. Der Volumenstrom der Spinnlösungen betrug 65  $\mu\text{l}/\text{min}$ , die Fällbadtemperatur 15  $^{\circ}\text{C}$  und die Aufnahme-geschwindigkeit der Filamente aus dem Fällbad 3,14 m/min.

Filamente gesponnen bei 30% Acetonanteil im Fällbad erschienen durch hohe Bruchdehnungs- und Bruchspannungswerte, bei gleichzeitiger Verminderung der Filamentdurchmesser, besonders stabil. Aus dem verbesserten Bruchdehnungsverhalten, bei gleichzeitiger Erhöhung der Bruchspannung, resultierte die erhöhte Zähigkeit der Filamente. Darüber hinaus war ein kontinuierlicher Anstieg des E-Moduls, mit steigender Acetonkonzentration, zu verzeichnen. Bei einer Konzentration von 30% Aceton im Fällbad wurde das Material, den mechanischen Kennwerten nach zu urteilen, deutlich homogenisiert und Hohlräume reduziert. Diesen Trend untermauerten auch die REM-

Aufnahmen der Filamentquerschnitte (Abbildung 4.7). Sowohl Poren an der Oberfläche als auch Kavitäten im Inneren wurden durch Zugabe von Aceton ins Fällbad minimiert.

#### 4.1.1.2 Implementierung eines Multikanülen-Spinnkopfs

Nach der Evaluation geeigneter Prozessparameter für das Verspinnen von CA wurde die Einzelkapillare durch einen neuen Spinnkopf mit vier Kapillaren (24 G) ersetzt. Dadurch war es möglich von Beginn an ein Garn aus vier Filamenten zu spinnen. Da die Größe der Kapillare unverändert blieb, wurden die Filamenteigenschaften nach einer Anpassung des Volumenstroms ( $260 \mu\text{l}/\text{min}$ ,  $65 \mu\text{l}/\text{min}$  pro Kapillare) nicht beeinträchtigt. Testweise wurden 200 m Garn (4 x 200 m Filament) ohne Unterbrechung gesponnen. Der Volumenstrom betrug dabei  $65 \mu\text{l}/\text{min}$  pro Kapillare, die Temperatur des 30 %igen Acetonbads  $15^\circ\text{C}$ , die Abzugsgeschwindigkeit der ersten Antriebsgruppe  $3,14 \text{ m}/\text{min}$  und der Streckungsfaktor 1,5. Nach der Extrusion aus der Multikapillare blieben die Filamente dauerhaft im Koagulationsbecken separiert und verklebten nicht miteinander (Abbildung 4.8).



**Abbildung 4.8: Herstellung von Multifilamenten durch Spinnköpfe mit mehreren Kapillaren.** Dargestellt ist der Gradient des ausfallenden CAs entlang der vier parallel produzierten Filamente (Pfeil). Der Volumenstrom der Spinnlösungen betrug pro Filament  $65 \mu\text{l}/\text{min}$ , die Fällbadtemperatur  $15^\circ\text{C}$  und die Aufnahmegeschwindigkeit der Filamente aus dem Fällbad  $3,14 \text{ m}/\text{min}$ .

Beim Abtragen der Filamente aus dem Koagulationsbecken über die erste Antriebsgruppe der Waschstraße wiesen die Filamente eine feste Oberfläche auf und verklebten auch nach dem Zusammenführen nicht. Sie konnten mit einem Streckungsfaktor von 1,5 gedehnt und anschließend wie zuvor auf einer Rolle aufgewickelt werden. Das Garn bestand über seine gesamte Länge (200 m) aus separaten und durchgängigen Filamenten. Kein einziges Filament war gebrochen oder mit einem anderen verklebt.

### 4.1.1.3 Herstellung von Multifilamentbündeln

Die Anzahl der Filamente wurde durch das Zusammenführen mehrerer Filamentbündel realisiert. Die Filamente oder Filamentbündel mehrerer Rollen wurden eingespannt und mit der Wickeleinheit zusammengeführt (Abbildung 3.4). Auf diese Weise wurden Garne bestehend aus 12, 36 und 108 Filamenten gewickelt.

### 4.1.2 Herstellung von Cellulosefilamenten als Carbonfaser-Rohlinge

Die aus CA gesponnenen Filamente wurden für die Carbonisierung deacetyliert, um Cellulosefilamente zu erhalten. CA schmilzt abhängig vom Acetylierungsgrad bei etwa 200 °C und ist entsprechend nicht zur Carbonisierung geeignet.

#### 4.1.2.1 Deacetylierung der Celluloseacetatfilamente

Da eine Deacetylierung gesamter Garnrollen leicht zu handhaben ist, wurden ganze Rollen (Stahl) mit jeweils 250 m Garn in ein Deacetylierungsbad gegeben und abhängig von der Verweilzeit der Einfluss auf die Filamente analysiert. Es wurde nach zwei unterschiedlichen Verweilzeiten (ein und sieben Tage) der Garnrollen im Deacetylierungsbad der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften analysiert (Tabelle 4.11). Die Garne wurden nach der Deacetylierung mit destilliertem Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Nach dem Trocknen wurden sie durch Zugversuche, entlang der gesamten Filamentlängen, untersucht.

Tabelle 4.11: Einfluss der Deacetylierung auf die mechanischen Eigenschaften der nassgesponnenen Celluloseacetatfilamente.

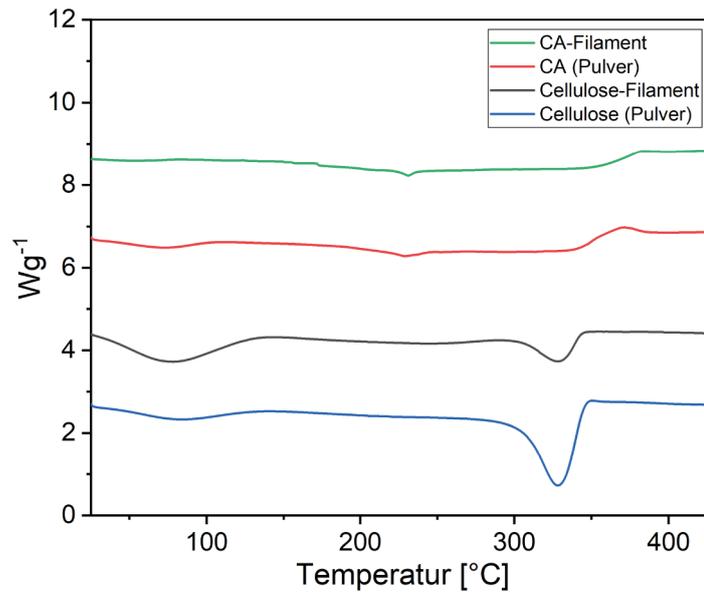
Verweilzeit [Tage]	Filament- Durchmesser [µm]	max. Dehnung [%]	max. Zugspannung [MPa]	E-Modul [MPa]	Zähigkeit [MJ/m <sup>3</sup> ]
-	137,0 ± 5,5	96,3 ± 39,2	21,9 ± 7,9	139,8 ± 61,5	16,0 ± 6,9
1	105,3 ± 12,8	56,7 ± 16,8	29,1 ± 5,6	106,0 ± 45,5	11,4 ± 4,0
7	104,2 ± 12,8	51,1 ± 7,5	22,8 ± 4,4	135,3 ± 24,7	9,1 ± 1,6

Die erzeugten Filamente wurden aus einer 20%igen Celluloseacetatlösung (50 kDa) mit einem Volumenstrom von 150 µl/min bei 15 °C gesponnen und mit einer Geschwindigkeit von 3,14 m/min aus dem Fällbad aufgenommen.

Nach der Deacetylierung besaßen die Filamente einen geringeren Durchmesser und die mechanischen Kennwerte nahmen ab. Nach einem Tag im Deacetylierungsbad reduzierte sich die Zähigkeit auf  $11,4 \pm 4,0 \text{ MJ/m}^3$  und nach einer Verweilzeit von sieben Tagen auf  $9,1 \pm 1,6 \text{ MJ/m}^3$ . Die Standardabweichungen nahmen dabei ab. Ebenfalls zeigten die Filamente eine wesentlich geringere Dehnbarkeit nach der Deacetylierung ( $56,7 \pm 16,8\%$  nach einem und  $51,1 \pm 7,5\%$  nach sieben Tagen). Die maximale Zugspannung der Filamente wurde leicht erhöht. Nach einem Tag Verweilzeit erreichten die Filamente eine maximale Zugspannung von  $29,1 \pm 5,6 \text{ MJ/m}^3$ , welche sich nach einer Woche Verweilzeit jedoch auf  $22,8 \pm 4,4 \text{ MJ/m}^3$  verringerte. Im Verlauf der Deacetylierung nahm die Zähigkeit, durch die Verminderung der maximalen Zugspannung, ab.

#### 4.1.2.2 Dynamische differenzkalorimetrische Analyse der Cellulosefilamente

Um eine vollständige Deacetylierung zu bestätigen, wurden dynamische Differenzkalorimetrische-Messungen (DSC) der Filamente durchgeführt (Abbildung 4.9). CA und CE zeigten ein unterschiedliches DSC-Spektrum wie die Messung von Cellulose- und CA-Pulver zeigte. Die charakteristischen Peaks von CA lagen bei 232 sowie 380 °C und die von CE bei 89 und 332 °C. Die im Verlauf der Deacetylierung genommenen Proben zeigten einen kontinuierlichen Übergang von einem dem CA-Pulver ähnlichen Spektrum hin zum Spektrum des CE-Pulvers. In Abbildung 4.9 sind die DSC-Spektren von CA und CE sowie CA-Filamenten und für 24 Stunden im Deacetylierungsbad gelagerten CA-Filamenten, gegenübergestellt. Auf diese Weise konnte die erfolgreiche Deacetylierung nach 24 Stunden bestätigt werden.



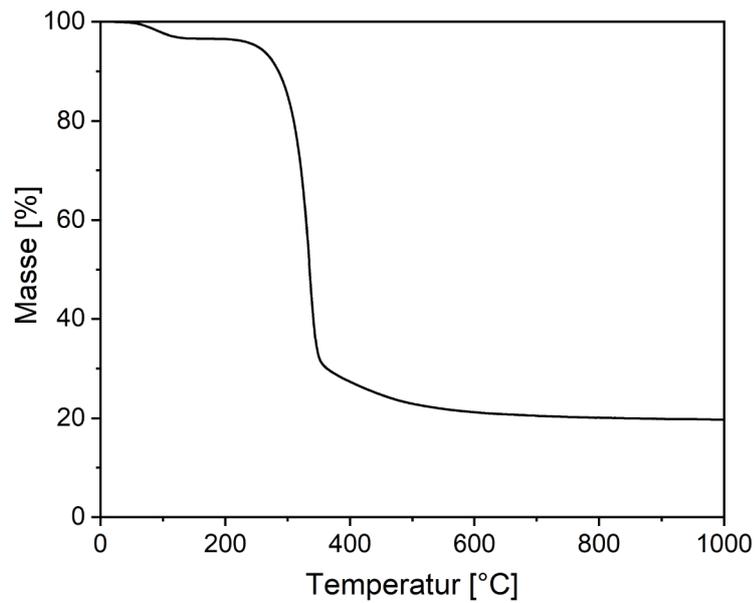
**Abbildung 4.9: Dynamische differenzkalorimetrische Analyse der Celluloseacetat- und Cellulosefilamente.** Zum Nachweis der erfolgreichen Deacetylierung wurden DSC-Spektren von Celluloseacetat (CA), Celluloseacetatfilamenten (CA-Filament), Cellulose und von 24 Stunden deacetylierten Cellulosefilamenten im Bereich von 25 bis 450 °C aufgenommen.

#### 4.1.2.3 Thermogravimetrische Charakterisierung der Cellulosefilamente

Die thermogravimetrische Analyse wurde mit verschiedenen Stichproben von Präkursor-Filamenten und -Bündeln durchgeführt. Diese zeigten jeweils identische und repräsentative Verläufe des Massenverlusts in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 4.10). Diese wurden randomisiert von den Rollen nach dem Deacetylieren entnommen.

Ab einer Temperatur von 250 °C war eine starke Massenabnahme der Präkursor zu erkennen. Beim Erreichen einer Temperatur von 350 °C war etwa 80 % der initialen Masse entfernt. Die ermittelten Ergebnisse deckten sich mit denen vorangegangener Arbeiten, denn der theoretische Massenverlust bei der Graphenisierung von CE beträgt über 55 %, da der Anteil des Kohlenstoffs in CE lediglich 44,5 % beträgt. Da der Massenverlust mit etwa 80 % deutlich über dem theoretischen Massenverlust lag, wurde ein Teil des Kohlenstoffs verloren.

Jedoch beinhaltet der Massenverlust auch einen erheblichen Anteil von Wasser (4 %), welches im Temperaturbereich zwischen 50 und 100 °C aus den Filamenten verdrängt wurde. Ein Vorteil des hohen Massenverlusts war die Reduktion des Durchmessers der Filamente bei der Pyrolyse, da Carbonfasern mit möglichst geringen Durchmessern gewünscht waren. Daher ermöglichte die Pyrolyse durch den hohen Massenverlust



**Abbildung 4.10: Thermogravimetrische Charakterisierung des Massenverlusts der Cellulosefilamente.** Der Massenverlust der Cellulosefilamente wurde im Temperaturbereich von 25 bis 1000 °C unter Stickstoffatmosphäre analysiert.

die Herstellung von Carbonfasern mit erheblich geringerem Durchmesser als die vorgelegten Präkursoren.

### 4.1.3 Carbonisierung von Cellulosefilamenten

Es wurden zwei unterschiedliche Öfen in Kooperation mit dem Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau in Wolfsburg und dem Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth für die Carbonisierung der CE-Präkursor-Filamentbündel eingesetzt. Ein Kammerofen mit einem Volumen von 500 l, der Temperaturen bis 2200 °C in einer Argonatmosphäre erzeugen kann, wurde für die diskontinuierliche Carbonisierung eingesetzt. Zur kontinuierlichen Carbonisierung wurde ein Rohrofen, der Temperaturen bis 1400 °C in einer Stickstoffatmosphäre erzeugen kann, eingesetzt. Aus 12,5 und 15 %iger 100 kDa CA-Lösung in 0–20 % Aceton gefällten Filamente ließen sich kontinuierlich Carbonfilamente herstellen. Die in 30 % Aceton gefällten Filamente ließen sich nicht kontinuierlich carbonisieren, da die Bündel beim Ziehen durch den Ofen rissen.

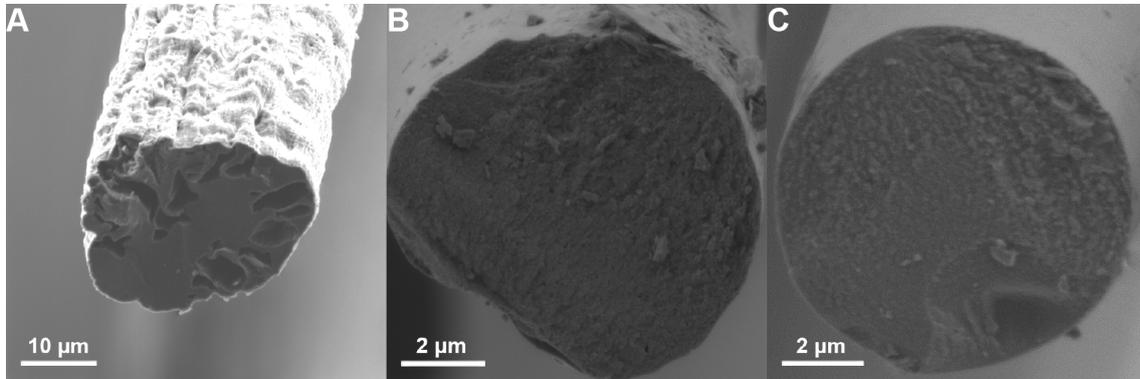
#### 4.1.3.1 Lichtmikroskopische Analyse der Carbonfasern

Die lichtmikroskopische Untersuchung der Filamente ergab, dass durch die diskontinuierliche Carbonisierung, abhängig von den gewählten Prozessparametern der Präkursorherstellung, Carbonfasern mit Durchmessern im Bereich von 11–17 µm erzeugt wurden (Tabelle 4.13). Durch die kontinuierliche Carbonisierung wurden Carbonfasern mit Durchmessern im Bereich von 8–10 µm erhalten (Tabelle 4.12). Die Standardabweichungen betragen wenige Mikrometer und wurden im Vergleich zu den Präkursoren erheblich verringert, sodass die Carbonfasern neben einem deutlich verringerten Durchmesser, im Vergleich zu den Präkursoren auch homogener in ihrer Erscheinung entlang der Faserachse waren.

#### 4.1.3.2 Rasterelektronenmikroskopische Analyse der Carbonfasern

Die Betrachtung der aus 100 kDa CA-Filamenten hergestellten Carbonfasern im Rasterelektronenmikroskop, zeigte glatte und gleichmäßige Filamentoberflächen (Abbildung 4.11). Bei der Betrachtung des Querschnitts war ersichtlich, dass keine Kavitäten gebildet wurden. Dies galt unabhängig von den jeweiligen Prozessparametern für alle aus CA mit einem Molekulargewicht von 100 kDa hergestellten Fasern. Bei Fasern, die durch die Deacetylierung und Carbonisierung von 50 kDa CA-Präkursoren hergestellt wurden,

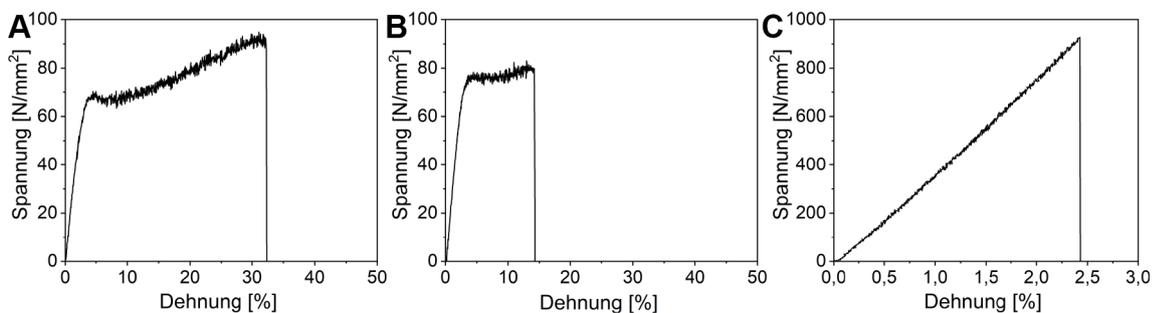
waren im Querschnitt ungleichmäßige Oberflächen und Hohlräume zu erkennen. Daher ist für die Morphologie der C-Faser das bei der Präkursorherstellung verwendete Molekulargewicht des CA sehr relevant. Der Querschnitt der aus 100 kDa CA hergestellten C-Faserfilamente, änderte sich durch die Carbonisierung von rund zu nierenförmig.



**Abbildung 4.11: Gegenüberstellung der REM-Aufnahmen von Carbonfaser-Filamenten.** Filamente von Carbonfasern hergestellt aus deacetylierten A) 50 und B) 100 kDa Celluloseacetat-Präkursoren im Vergleich zu einer C) kommerziellen Carbonfaser (Torayca T700SC). Die Präkursoren von (A) und (B) wurden aus 12,5%iger Celluloseacetatlösung mit einem Volumenstrom von 65  $\mu\text{l}/\text{min}$ , in einem 20%igem Acetonbad mit einer Fällbadtemperatur von 15  $^{\circ}\text{C}$  und einer Aufnahmegewindigkeit von 3,14 m/min gesponnen und bei 1400  $^{\circ}\text{C}$  carbonisiert.

#### 4.1.3.3 Mechanische Analyse der Carbonfasern

Der charakteristische Verlauf des Spannungs-Dehnungs-Diagramms von C-Faser-Filamenten verdeutlichte das spröde Verhalten der Carbonfasergarne, da bei Zugbelastung keine plastische Verformung eintrat (Abbildung 4.12). Stattdessen zeigt das Diagramm einen linearen Anstieg der Spannung, gefolgt von einem abrupten Abreißen des Filaments, sobald die Bruchspannung erreicht war.



**Abbildung 4.12: Zugversuche von Celluloseacetat-, Cellulose- und Carbonfilamenten.** Charakteristisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Filamenten A) eines Garns gesponnen aus 100 kDa Celluloseacetat, B) eines durch Deacetylierung erhaltenen Cellulosegarns und C) einer durch Carbonisierung hergestellten Carbonfaser.

Die Carbonisierung der Filamente führte zu einer drastischen Zunahme der Zugbelastbarkeit. Diese wurde von  $90,5 \pm 15,9$  MPa, um etwa den Faktor 10, auf  $909 \pm 318$  MPa erhöht (Tabelle 4.12 und 4.13). Ebenfalls wurde der E-Modul deutlich gesteigert, sodass die Fasern formstabiler waren. Ein Trend der mechanischen Eigenschaften der Filamente in Abhängigkeit von der Aceton-Konzentration des Fällbads konnte nicht herausgestellt werden. Jedoch zeigten Filamente gesponnen aus 15%iger CA-Lösung tendenziell bessere Eigenschaften als solche, die aus 12,5%iger CA-Lösung gesponnen wurden. Der Durchmesser der Filamente unterschied sich unwesentlich und lag im Bereich der Standardabweichung der unterschiedlichen Filamente. Ein Trend war nicht ersichtlich.

Tabelle 4.12: Mechanische Eigenschaften von Carbonfaser-Filamenten, carbonisiert im Rohrofen.

Ofen-temp. [°C]	Aceton im Fällbad [%]	Konz. d. Spinnlösung [%]	Filament- durchmesser [µm]	max. Dehnung [%]	max. Zugspannung [MPa]	E-Modul [GPa]	Zähigkeit [MJ/m <sup>3</sup> ]
1000	20	15	$10,6 \pm 1,4$	$7,9 \pm 2,2$	$522 \pm 171$	$7,4 \pm 5,7$	$18,8 \pm 3,6$
1400	0	15	$9,5 \pm 2,5$	$2,8 \pm 1,0$	$791 \pm 720$	$26,9 \pm 18,9$	$12,0 \pm 12,9$
1400	10	12,5	$9,4 \pm 1,3$	$2,8 \pm 0,3$	$656 \pm 269$	$22,8 \pm 8,9$	$9,2 \pm 4,2$
1400	10	15	$8,0 \pm 1,3$	$2,0 \pm 0,5$	$909 \pm 318$	$47,4 \pm 16,5$	$8,6 \pm 3,7$
1400	20	12,5	$9,7 \pm 2,4$	$2,9 \pm 0,7$	$825 \pm 493$	$28,8 \pm 15,4$	$12,2 \pm 9,9$
1400	20	15	$9,7 \pm 2,0$	$2,7 \pm 0,7$	$845 \pm 205$	$34,7 \pm 13,9$	$11,3 \pm 3,7$

Die Präkursorfilamente wurden mit einem Volumenstrom von 65 µl/min bei 15 °C aus 100 kDa CA-Lösung extrudiert, mit einer Geschwindigkeit von 3,14 m/min aus dem Fällbad aufgenommen und vor dem Aufwickeln um 25 % nachverstreckt.

Zum Vergleich wurden Filamente der Carbonfaser Torayca T700SC (Toray, Tokio, Japan) Zugmessungen unterzogen, um die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Carbonfasern denen einer kommerziell vertriebenen Carbonfaser gegenüberzustellen (Tabelle 4.14).

Tabelle 4.13: Mechanische Eigenschaften von Carbonfaser-Filamenten, carbonisiert im Kammerofen.

Aceton im Fällbad [%]	Konz. d. Spinnlösung [%]	Last [g]	Filament- durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	max. Dehnung [%]	max. Zugspannung [MPa]	E-Modul [GPa]	Zähigkeit [MJ/m <sup>3</sup> ]
0	12,5	1	12,8 ± 1,1	1,2 ± 0,8	228 ± 56	18,0 ± 6,2	1,3 ± 0,7
0	12,5	0,5	12,8 ± 1,5	1,9 ± 0,9	470 ± 200	24,9 ± 6,7	5,1 ± 4,2
0	12,5	0	–	–	–	–	–
0	15	1	–	–	–	–	–
0	15	0	17,5 ± 1,9	1,6 ± 0,9	224 ± 68	18,3 ± 5,9	1,7 ± 0,5
10	12,5	1	12,4 ± 1,6	2,3 ± 1,2	579 ± 218	27,4 ± 8,4	7,8 ± 5,8
10	12,5	0,5	11,8 ± 0,9	2,2 ± 0,8	516 ± 183	23,3 ± 6,0	6,0 ± 4,2
10	12,5	0	12,0 ± 0,2	2,9 ± 0,5	788 ± 40	23,5 ± 2,1	11,8 ± 0,8
10	15	1	–	–	–	–	–
10	15	0	–	–	–	–	–
20	12,5	1	11,3 ± 0,5	2,4 ± 0,8	819 ± 280	38,6 ± 8,0	11,2 ± 7,2
20	12,5	0	–	–	–	–	–
20	15	1	12,3 ± 1,8	1,7 ± 0,7	554 ± 293	33,0 ± 11,8	5,4 ± 4,3
20	15	0,5	12,1 ± 1,2	1,2 ± 0,6	313 ± 208	28,1 ± 9,6	1,7 ± 0,5
20	15	0	12,2 ± 0,9	2,3 ± 0,2	763 ± 126	34,3 ± 8,7	9,0 ± 0,6
30	12,5	1	–	–	–	–	–
30	12,5	0	–	–	–	–	–
30	15	1	12,4 ± 0,7	1,4 ± 0,4	551 ± 162	37,5 ± 4,2	4,3 ± 2,1
30	15	0	14,0 ± 1,8	1,6 ± 1,0	382 ± 229	23,3 ± 4,2	3,9 ± 4,0

Die Präkursorfilamente wurden mit einem Volumenstrom von 65  $\mu\text{l}/\text{min}$  bei 15 °C aus 100 kDa CA-Lösung extrudiert, mit einer Geschwindigkeit von 3,14 m/min aus dem Fällbad aufgenommen und vor dem Aufwickeln um 25 % nachverstreckt.

Tabelle 4.14: Mechanische Eigenschaften der Referenzfaser Torayca T700SC.

Produkt- Nr.	Filament- anzahl	Filament- durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	max. Dehnung [%]	max. Zugspannung [MPa]	E-Modul [GPa]	Zähigkeit [MJ/m <sup>3</sup> ]
T700SC-12000	12000	9,0 ± 1,0	4,9 ± 2,0	4063 ± 562	94,5 ± 29,2	108 ± 62

## 4.2 Nadelbasiertes Elektrosponnen von Biopolymerfasern

Die feinsten der im vorangegangenen Kapitel nach dem Nassspinnverfahren hergestellten Celluloseacetat-Filamente wiesen Durchmesser im Bereich von  $30\ \mu\text{m}$  auf. Durch die nachfolgende Deacetylierung und Carbonisierung wurden Carbonfasern mit Durchmessern von rund  $10\ \mu\text{m}$  erhalten. Für die Herstellung von Fasern mit deutlich geringeren Durchmessern im Bereich  $< 1\ \mu\text{m}$ , wie sie beispielsweise in der Filtertechnik benötigt werden, ist das Nassspinnverfahren jedoch ungeeignet.

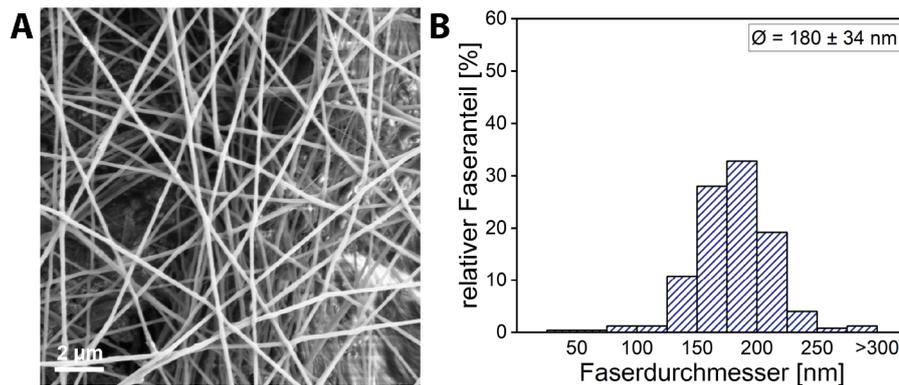
Deshalb wurde für das Spinnen von Nanofasern auf verschiedene Elektrospinnverfahren zurückgegriffen. Zunächst wurde das klassische nadelbasierte Elektrosponnen herangezogen. Für die Herstellung von Nanofasern aus Biopolymeren wurden PEO, PLA und rekombinantes Spinnenseidenprotein eADF4(C16) ausgewählt. PEO und PLA stellen etablierte und kostengünstige Vertreter von Biopolymeren dar. Anhand von PEO wurde beispielhaft das Verspinnen eines Biopolymers aus einer wässrigen Lösung und am Beispiel von PLA das Verspinnen aus einer organischen Lösung demonstriert. Anhand des rekombinanten Spinnenseidenproteins eADF4(C16) wurde abschließend das Verspinnen von Strukturproteinen zu Nanofasern gezeigt. Die nach dem klassischen Elektrospinn-Verfahren gesponnen Biopolymer-Vliese dienen als Referenzen zur Beurteilung der nachfolgend aus denselben Rohstoffen zentrifugalektrogesponnenen Vliese (Kapitel 4.3).

### 4.2.1 Vliese hergestellt durch nadelbasiertes Elektrosponnen

Aufgrund des simplen Aufbaus, der flexibleren Justage und dem deutlich geringeren Vorlagevolumens an Spinnlösung, wurde zunächst ein klassisches Elektrospinnverfahren eingesetzt. Nach diesem wurden Fasern aus den verschiedenen Biopolymer-Lösungen hergestellt und als Vliese am Kollektor aufgenommen. Es wurden Spinnlösungen aus PEO gelöst in Wasser, PLA gelöst in Chloroform und rekombinante Spinnenseide gelöst in Hexafluorisopropanol nach dem klassischen, nadelbasierten Elektrospinnverfahren versponnen. Die Ergebnisse sind nachfolgend anhand des verwendeten Biopolymers geordnet.

### Polyethylenoxidvliese

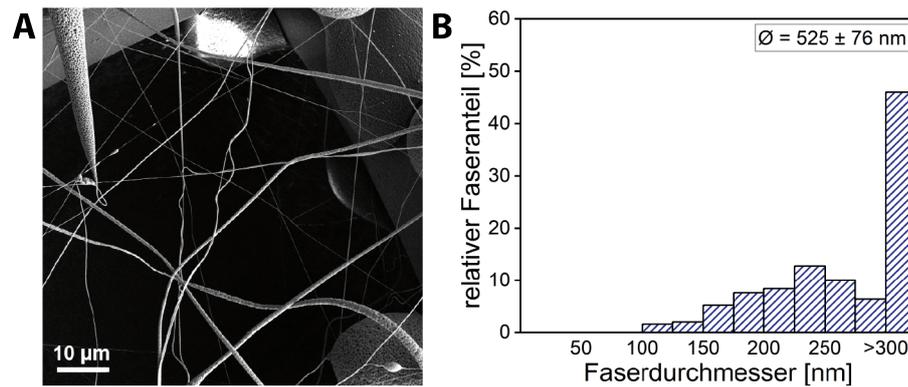
Die PEO-Vliese zeigten keine Beschädigungen oder Bruchstellen (Abbildung 4.13A). Da lediglich eine Kapillare genutzt wurde, konnte kein Verknöten oder Verknäulen des Vlieses erkannt werden. Das Filament schien sich flächig und isotrop auf dem Kollektor abzulegen und war in seinem Durchmesser sehr homogen. Der mittlere Faserdurchmesser betrug  $180 \pm 34$  nm (Abbildung 4.13B). Die Ergebnisse deckten sich mit den Literaturwerten und die Durchmesser lagen in der gleichen Größenordnung.<sup>85</sup>



**Abbildung 4.13: Nadelektrogesponnenes Polyethylenoxidvlies.** A) REM-Aufnahmen von klassisch nadelektrogesponnenem Vlies aus Polyethylenoxid (PEO, 400 kDa). B) Faserdickenverteilung des in (A) gezeigten Vlieses. Adapted with permission from F. Müller, S. Jokisch, H. Bargel and T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. Copyright © 2020 American Chemical Society.

### Polymilchsäurevliese

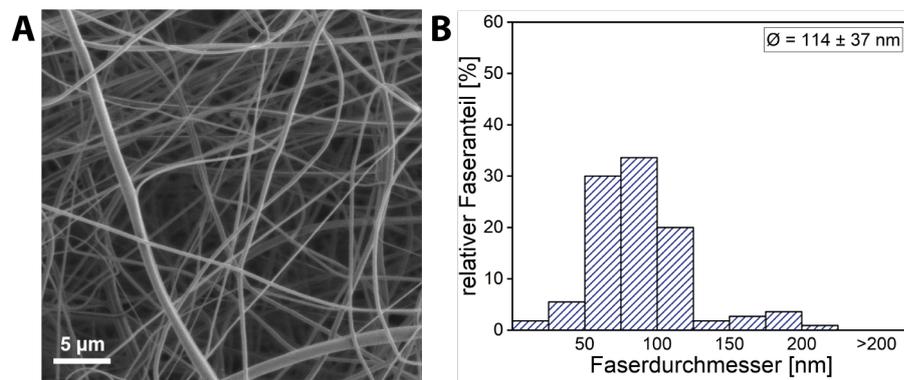
Die PLA-Vliese zeigten zwar keine Beschädigungen oder Bruchstellen, jedoch lagen einige Partikel den Vliesen auf und es konnten Spindeln entlang der Filamente erkannt werden (Abbildung 4.14A). Auch hier konnte kein Verknöten oder Verknäulen des Vlieses erkannt werden, jedoch legte sich das Filament stärker gewunden auf dem Kollektor ab. Der Durchmesser des Filaments wies erhebliche Schwankungen auf. Der mittlere Faserdurchmesser betrug  $525 \pm 76$  nm (Abbildung 4.14B) und lag damit über den von Casasola *et al.* publizierten Werten ( $210 \pm 36$ ).<sup>82</sup>



**Abbildung 4.14: Nadelektrogesponnenes Polymilchsäurevlies.** A) REM-Aufnahmen von klassisch nadelektrogesponnenem Vlies aus Polymilchsäure (PLA, 39 kDa). B) Faserdickenverteilung des in (A) gezeigten Vlieses. Adapted with permission from F. Müller, S. Jokisch, H. Bargel and T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. Copyright © 2020 American Chemical Society.

### Rekombinate Spinnenseidenvliese

Die Spinnenseiden-Vliese zeigten keine Beschädigungen oder Bruchstellen (Abbildung 4.15A). Da lediglich eine Kapillare genutzt wurde, konnte kein Verknoten oder Verknäulen des Vlieses erkannt werden. Das Filament schien sich flächig und in der Fläche isotrop auf dem Kollektor abzulegen und war in seinem Durchmesser sehr homogen. Anhand der REM-Aufnahmen wurde auch die Faserdickenverteilung des Vlieses bestimmt (Abbildung 4.15B). Die Faserdurchmesser lagen im Bereich von 32 - 300 nm, wobei die Mehrheit der Fasern einen Durchmesser im Bereich von 50 - 150 nm aufwies. Der mittlere Faserdurchmesser lag bei  $114 \pm 4 \text{ nm}$ . Die erhaltenen Werte entsprechen denen der Literatur.<sup>45,54</sup>



**Abbildung 4.15: Nadelektrogesponnenes Vlies aus rekombinantem Spinnenseidenprotein eADF4(C16).** A) REM-Aufnahmen von klassisch nadelektrogesponnenem Vlies aus rekombinantem Spinnenseidenprotein eADF4(C16). B) Faserdickenverteilung des in (A) gezeigten Vlieses. Adapted with permission from F. Müller, S. Jokisch, H. Bargel and T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. Copyright © 2020 American Chemical Society.

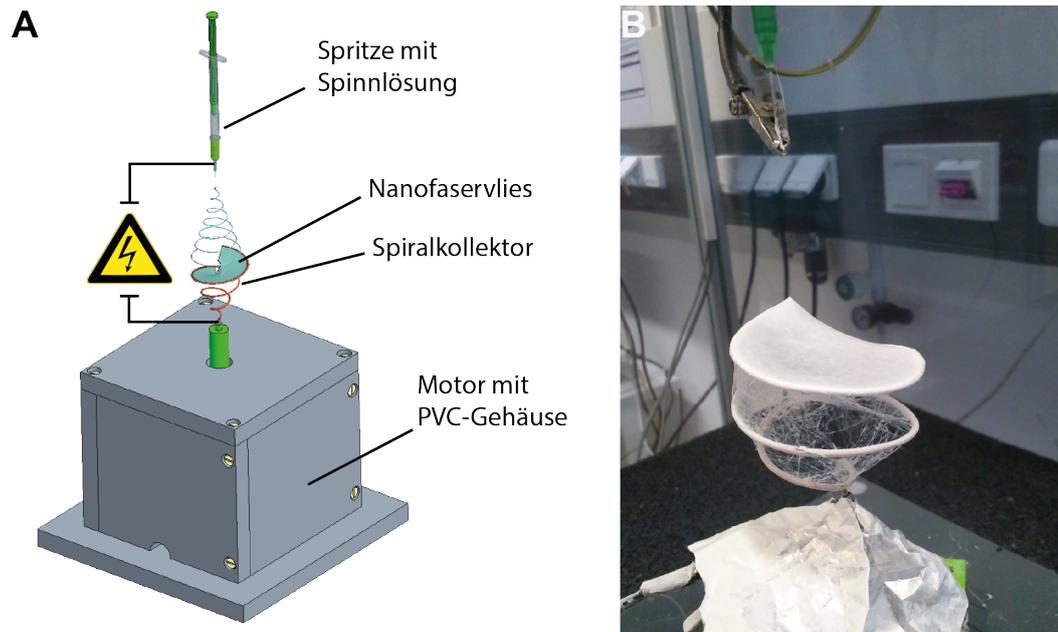
### 4.2.2 Kontinuierliche Herstellung von Nanofasergarnen

Nachdem die Biopolymere PEO, PLA und Spinnenseidenprotein eADF4(C16) erfolgreich zu Nanofaservliesen versponnen wurden, konnte die Herstellung eines Nanofaser-Spinnenseidengarns gezeigt werden. Garne weisen im Vergleich zu einem Filament gleichen Durchmessers oft verbesserte mechanische Eigenschaften und eine vergrößerte Oberfläche auf. Daher stellen sie häufig interessante Alternativen zu Filamenten dar.

Um analog zum Nassspinnverfahren Garne aus ausgerichteten Filamenten nach dem Elektrospleinverfahren herzustellen, wurde ein Kollektor eingesetzt, der es ermöglicht freihängende Nanofaservliese aufzunehmen. Aufgrund der erheblich geringeren Durchmesser, der verminderten mechanischen Eigenschaften sowie der Abstoßung der einzelnen entstehenden Filamente infolge der elektrostatischen Ladung, ist die Herstellung eines elektrospleinenden Garns im Vergleich zu einem nassgespleinenden Garn deutlich erschwert. Das Garn wurde kontinuierlich aus einem drehenden freihängenden Nanofaservlies gezogen, welches ununterbrochen nachgesplein wurde. Die Herstellung von Nanofasergarnen wurde bereits aus PAN-Nanofaservliesen realisiert, jedoch für rekombinante Spinnenseide noch nicht gezeigt.<sup>289</sup>

#### 4.2.2.1 Realisierung eines Kollektors zur Produktion von freihängenden Nanofaservliesen

Zur Herstellung eines Nanofasergarns aus rekombinanter Spinnenseide wurde nach dem Vorbild der Arbeit von Lee *et al.* ein Elektrosplein-Aufbau mit rotierendem Spiralkollektor realisiert (Abbildung 4.16).<sup>289</sup> Als rotierbarer Spiralkollektor, der es ermöglichte die elektrospleinenden Spinnenseiden-Nanofasern als freihängendes Vlies zu sammeln, wurde ein zur Spirale gebogener Kupferdraht auf einer Kunststoffwelle platziert. Die Kunststoffwelle ermöglichte das Drehen des Kollektors, durch einen elektrisch isoliert gelagerten Schrittmotor. Als Isolation wurden PVC-Platten und Nylon-Schrauben verwendet.



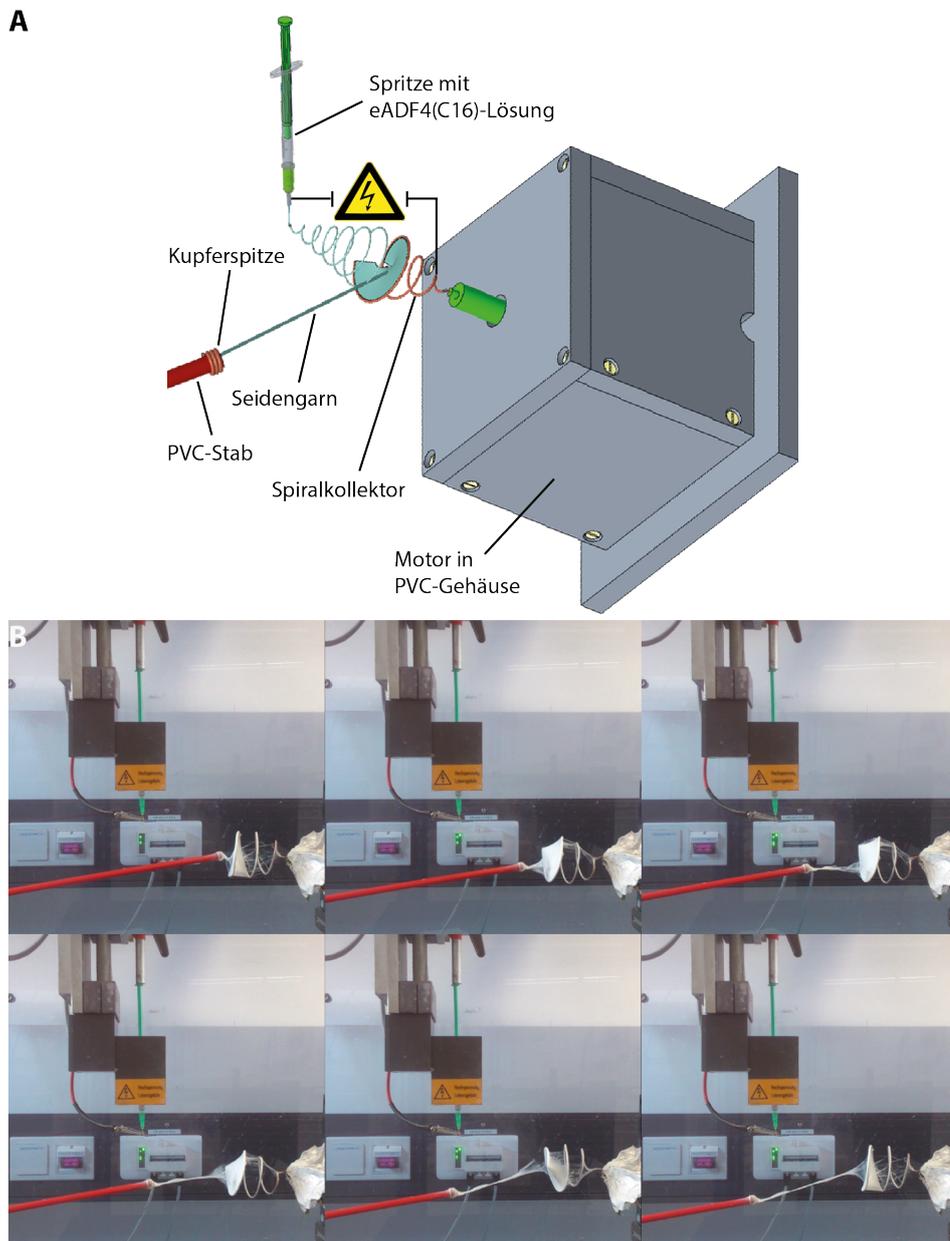
**Abbildung 4.16: Spiralkollektor zur Herstellung von freistehenden Nanofaservliesen.** A) Skizze des Elektrospinnprozesses mit Spiralkollektor zur Herstellung von freistehenden Nanofaservliesen. B) Fotografie eines mit Nanofaservlies aus rekombinantem Spinnenseidenprotein überzogenen Spiralkollektors.

#### 4.2.2.2 Produktion von Spinnenseidengarnen aus freihängenden Nanofaservliesen

Nanofasern konnten mit den Parametern des klassischen Elektrospinnens erzeugt und gesammelt werden. Bei Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 400 und 600 rpm wurde die oberste Windung der Spirale gleichmäßig besponnen (Abbildung 4.16). Bei geringeren Rotationsgeschwindigkeiten legten sich die Fasern entlang des Kupferdrahts oder in den Bereichen zwischen zwei Windungen ab und es wurde kein freistehendes Vlies erhalten. Sobald die oberste Windung des Spiralkollektors von einer geschlossenen Vlies-schicht überzogen war, wurde die Rotationsgeschwindigkeit auf 1 - 30 rpm reduziert und das Vlies mit einem metallischen Haken, welcher an der Spitze eines Polymerstabs befestigt war, vom Kollektor abgezogen (Abbildung 4.17).

Durch die neutrale Ladung des metallischen Hakens, sprangen einige geladene Fasern auf diesen über, sodass das Abziehen des Vlieses und dessen Drehung zu einem Garn einfach realisiert werden konnte. Die Reduktion der Rotationsgeschwindigkeit bewahrte das Garn vor der Zerstörung durch eine zu starke Garndrehung. Das Vlies konnte gleichmäßig vom Kollektor abgezogen werden ohne, dass dieses Risse oder Fehlstellen

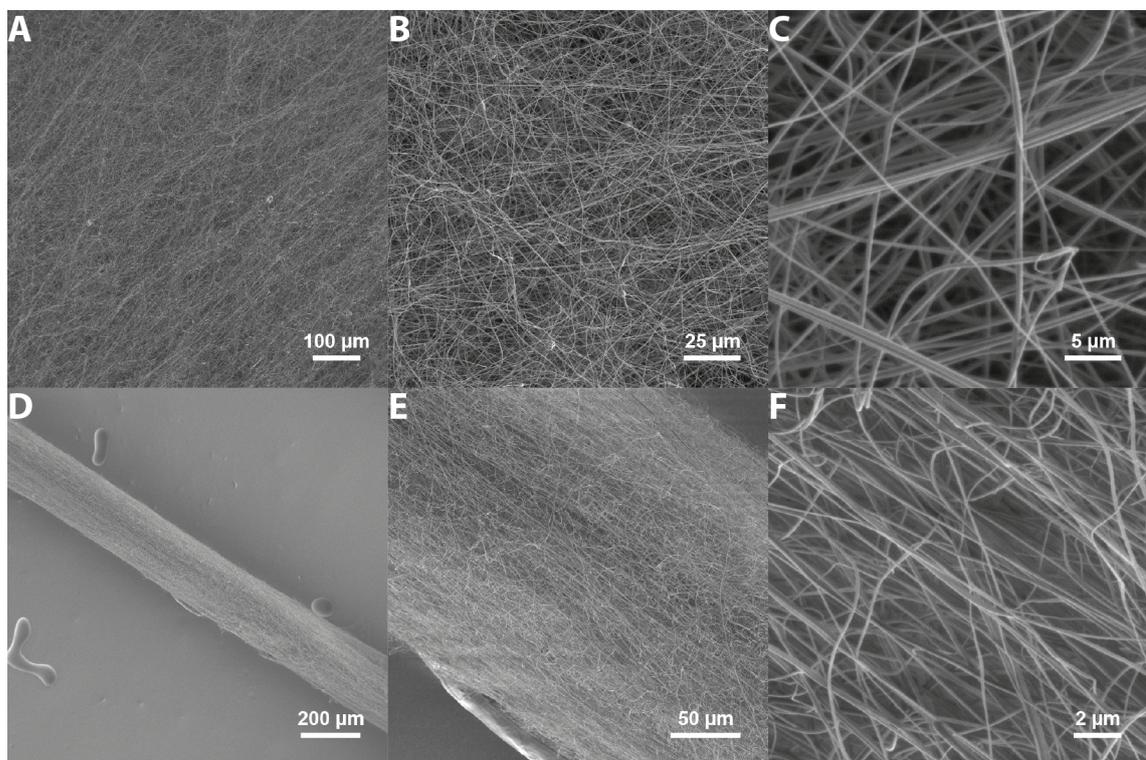
aufwies. Trotz der verringerten Rotationsgeschwindigkeit des Spiralkollektors, legten sich die neu entstehenden Nanofasern weiterhin im Entstehungsbereich des Garns ab, sodass dieses kontinuierlich weiter gezogen werden konnte (Abbildung 4.17B).



**Abbildung 4.17: Experimenteller Aufbau des Elektrospinnens mit Spiralkollektor zur Herstellung von Nanofasergarnen.** A) Skizze des Elektrospinnprozesses mit Spiralkollektor von dem aus das freistehende Nanofaservlies kontinuierlich als Garn abgezogen wird. B) Fotosequenz des kontinuierlichen Abziehens eines Nanofasergarns aus rekombinantem Spinnenseidenprotein vom Spiralkollektor.

### 4.2.2.3 Morphologische Analyse der Spinnenseidengarne

Die Garne erschienen bei der Betrachtung mit dem bloßen Auge weiß, glatt und homogen. Fehlstellen, Beschädigungen oder Schwankungen hinsichtlich des Durchmessers waren nicht zu erkennen. Einzelne Fasern sowie Windungen entlang der Garnachse konnten ebenfalls nicht erkannt werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, dass die Nanofasern freihängend und in der Ebene der obersten Windung der Spirale isotrop orientiert lagen (Abbildung 4.18A-C). Es wurde ein geschlossenes homogenes Vlies gebildet und keine Partikel oder Fehlstellen konnten beobachtet werden.



**Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen von Nanofasern aus eADF4(C16) am Spiralkollektor und im erzeugten Garn.** A-C) Nanofaservlies frei auf dem Spiralkollektor aufliegend. D-E) Nanofasern im erzeugten Garn.

Im Garn hingegen waren die Nanofasern größtenteils entlang der Garnachse orientiert (Abbildung 4.18D-F). Lediglich wenige Fasern lagen orthogonal zur Garnachse beziehungsweise unorientiert vor. Die Windung der Fasern um die Garnachse ist in den punktuellen Aufnahmen nicht zu erkennen. Anhand der REM-Aufnahmen wurde auch die Faserdickenverteilung der Garne bestimmt. Die Faserdurchmesser lagen im Bereich von 30 - 300 nm und der mittlere Faserdurchmesser lag bei  $114 \pm 4$  nm. Die hergestellten Garne waren stabil, leicht handhabbar und einfach aufzunehmen. Garne mit einem

Durchmesser von  $225\ \mu\text{m}$  konnten ohne Abreißen oder dem Auftreten von Fehlstellen gewonnen werden.

Durch das Elektrosponnen in Kombination mit einem Spiralkollektor konnten Garne aus Fasern hergestellt werden, deren Durchmesser mehrere Größenordnungen kleiner waren als bei Garnen hergestellt aus nassgesponnenen Filamenten.<sup>45</sup> Die eADF4(C16) Filamente der kontinuierlich hergestellten Garne wiesen auch kleinere Durchmesser auf, als Garne, hergestellt aus eADF4(C16) Filamente die diskontinuierlich auf einen Rollenkollektor gesponnenen wurden.<sup>45</sup> Die Faserdurchmesser waren mit rund  $114\ \text{nm}$  auch erheblich kleiner als die nach demselben Verfahren hergestellten PAN-Faser ( $250\ \text{nm}$ ).<sup>289</sup> Die Prozessbedingungen konnten dabei analog zum klassischen nadelbasierten Elektrosponnen angepasst werden.

### 4.3 Zentrifugalelektrospinnen von Biopolymervliesen

Damit die Herstellung von Nanofaserflachware beispielsweise für Filteranwendungen in einem industriellen Maßstab erfolgen kann, bedarf es eines kontinuierlichen und produktiven Prozesses. Diese produktive und kontinuierliche Herstellung von Nanofasern wird durch das Zentrifugalelektrospinnen realisiert. Klassisches Elektrospinnen ermöglicht die Herstellung von Nanofaservliesen mit einer Produktivität im Bereich von wenigen Milligramm pro Stunde. Elektrospinnmethoden mit höheren Produktivitätsraten liefern Fasern mit höheren Durchmessern. Die hier gezeigte Zentrifugalelektrospinn-Technik, zeichnet sich im Vergleich zu den übrigen Nanofaser-Spinntechniken durch eine erheblich gesteigerte Produktivität aus.

Beim Zentrifugalelektrospinnen (Abbildung 1.7) wurde der Spinnkopf oberhalb des metallischen Plattenkollektors montiert. Die Spinnlocke, welche auf dem Spinnkopf montiert ist, wurde durch eine Turbine in Rotation versetzt und mit einer Hochspannungsquelle elektrisch geladen. Polymerlösung wurde kontinuierlich durch die rotierende Welle in das Innere der rotierenden Spinnlocke gepumpt, wobei die Spinnlösung durch die auftretenden Fliehkräfte gleichmäßig radial zum Rand der Glocke getrieben wurde. Zusätzlich wurden durch das elektrische Potential an der Spinnlocke, bedingt durch ihre Geometrie, die Ladungen an deren spitz zulaufenden Rand konzentriert, sodass dort Fliehkraft und Coulombkraft gemeinsam der Oberflächenspannung der Spinnlösung entgegenwirkten.

Sobald Flieh- und Coulombkraft gemeinsam die Oberflächenspannung überstiegen, begannen sich feine Strahlen aus Polymerlösung entlang des Randes der Spinnlocke zu bilden. Sobald die Strahlen den Rand in radialer Ausbreitung verließen, wurden diese durch den orthogonal zur Rotationsebene ausgerichteten Druckluftstrom ausgelenkt, gedehnt, getrocknet und fokussiert. Daher erlaubte der Druckluftstrom gemeinsam mit dem elektrischen Feld die entstehenden Fasern in Richtung eines Kollektors oder zu beschichtenden Objekten zu treiben. Ein gegensätzliches elektrisches Potential am Kollektor führte zu einer gerichteten Anziehung der geladenen Fasern und zu einer zusätzlichen Dehnung dieser. Durch die Kombination von Fliehkraft, Coulombkraft und Luftdruck,

standen drei unabhängige Parameter zur Verfügung, durch die auf die Dehnung, Trocknung und den Ablegungsort der Fasern Einfluss genommen werden konnte.

Die extreme Dehnung, welche die Fasern erfuhren und der zusätzliche Luftstrom begünstigen das Verdampfen des Lösungsmittels derart, dass eine Herstellung von trockenen Nanofasern auch bei sehr geringen Kollektorabständen möglich war. Um die effiziente Produktion von Nanofasern aus unterschiedlichsten Polymeren zu ermöglichen, wurden die einzelnen Komponenten der Anlage aufeinander abgestimmt und geeignete Prozessparameter evaluiert.

#### **4.3.1 Konzeption und Umsetzung eines Zentrifugalektrospinn-Prozesses zur Herstellung von biopolymerbasierten Mikro- und Nanofasern**

Zentrifugalektrospinnen ist eine neue Methode zur produktiven Herstellung von Polymernanofasern. Die genutzte Spinnanlage wurde von der Firma DIENES Apparatebau (DIENES, Mühlheim am Main, Deutschland) für das Verspinnen von Biopolymeren entworfen. Neben der Fusion von Zentrifugal- und Elektrospinnen, wurde bei der Konzipierung der Anlage die Möglichkeit der Herstellung von Vliesen sowie die Realisierung einer kontinuierlichen Produktion berücksichtigt. Daher wurde der Kollektor unterhalb des Spinnkopfes positioniert und von der radialen Kollektorgeometrie des klassischen Zentrifugalektrospinnens abgesehen. Des Weiteren wurde ein Luftstrom realisiert, welcher unterstützend zum elektrischen Feld die entstehenden Fasern zum Kollektor treibt.

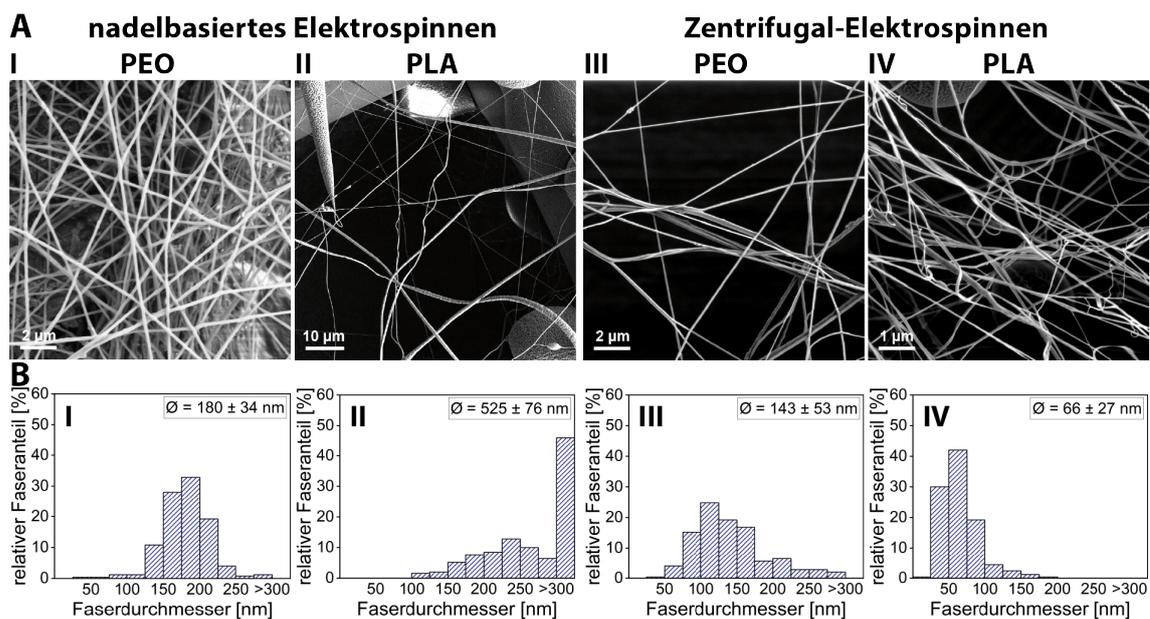
#### **4.3.2 Zentrifugalektrogesponnene Polymervliese**

Um eine kontinuierliche und reproduzierbare Produktion von Nanofaservliesen auf Basis von Biopolymeren wie PEO und PLA mit gleichbleibender Qualität in einem möglichst weiten Spektrum an Eigenschaften zu ermöglichen, ist es notwendig zu bestimmen, welcher Prozessparameter in welcher Art Einfluss auf das entstehende Produkt hat. Hierbei lag der Fokus auf der Realisierung der kontinuierlichen und möglichst produktiven Herstellung von homogenen Nanofaservliesen aus Polymerlösungen und der Anpassung der Faserdurchmesser in einer möglichst weiten Spanne hin zu besonders geringen Werten. Um die Vielseitigkeit der Methode darzustellen, wurden zunächst die kostengünstigen

Biopolymere PEO und PLA gelöst in Wasser beziehungsweise Chloroform zu Vliesen versponnen.

PEO und PLA können nach dem klassischen Elektrospinnverfahren bei einer Produktivität von 0,1 g/h zu Vliesen mit Faserdurchmessern von  $123 \pm 43$  nm beziehungsweise  $210 \pm 36$  nm versponnen werden. Andere Elektrospinnverfahren ermöglichen eine höhere Produktivität, erhöhen jedoch den Faserdurchmesser erheblich (Tabelle 1.1).

Die Vliese wurden auf einem nicht leitenden Polyamid-Mikrofilamentvlies, welches den metallischen Kollektor (40 x 40 cm) völlig bedeckte, gesammelt. Damit wurde so gleich die Möglichkeit nichtleitende Materialien zu beschichten gezeigt. Durch die Vielzahl der entstehenden Polymerlösungstrahlen, die Rotation der Spinnlocke und der Trägheit der entstehenden Fasern, zeigten die Vliese aus PEO und PLA einen hohen Grad an Vernetzung in Form von Verdrillung, Verknotung und Biegungen (Abbildung 4.19III und Abbildung 4.19IV).



**Abbildung 4.19: Vergleich von nadel- und zentrifugalektrogesponnenen Polyethylenoxid- und Polymilchsäurevliesen.** A) REM-Aufnahmen von klassischen nadel- und zentrifugalektrogesponnenen Vliesen aus Polyethylenoxid (PEO, 400 kDa) und Polymilchsäure (PLA, 39 kDa). B) Faserdickenverteilung der in (A) gezeigten Vliese I-IV. Adapted with permission from F. Müller, S. Jokisch, H. Bargel and T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. Copyright © 2020 American Chemical Society.

Des Weiteren wurden einige der Fasern beim Kontakt deformiert und hafteten aneinander, was auf einen sehr frühen Zeitpunkt des Zusammentreffens, an dem die

Fasern noch nicht völlig getrocknet waren, schließen lässt. Die Vliese legten sich flach als homogene Schicht aus zufällig orientierten Fasern ab und wiesen keine Löcher auf. Neben der stärkeren Verdrillung und Vernetzung wiesen die Vliese im Vergleich zu den konventionell elektrogesponnenen PEO- und PLA-Vliesen (Abbildung 4.19I und Abbildung 4.19II) einen deutlich geringeren mittleren Faserdurchmesser auf. Der mittlere Faserdurchmesser der PEO-Vliese lag bei  $143 \pm 53$  nm und bei den PLA-Vliesen bei  $66 \pm 27$  nm. Die Faserdurchmesserverteilung nahm bei den PEO-Vliesen etwas zu.

### **Abhängigkeit der Faserentstehung vom Volumenstrom**

Für die Herstellung von Feinstaub-Filtermaterialien werden homogene Vliese mit möglichst geringen Faserdurchmessern und frei von Beschädigungen benötigt. Die Möglichkeit der Herstellung feiner Vliese wurde zunächst beispielhaft mit den Biopolymeren PEO und PLA demonstriert. Um eine stabile Produktion von homogener Nanofaservliese zu realisieren, musste der Volumenstrom der Polymerlösung auf die Prozessbedingungen abgestimmt werden. Durch die Veränderung des Volumenstroms konnte Einfluss auf den Faserdurchmesser genommen werden. Der Faserdurchmesser nahm mit zunehmendem Volumenstrom ebenfalls zu, sodass sich besonders geringe Volumenströme für die Produktion von Nanofasern eigneten.

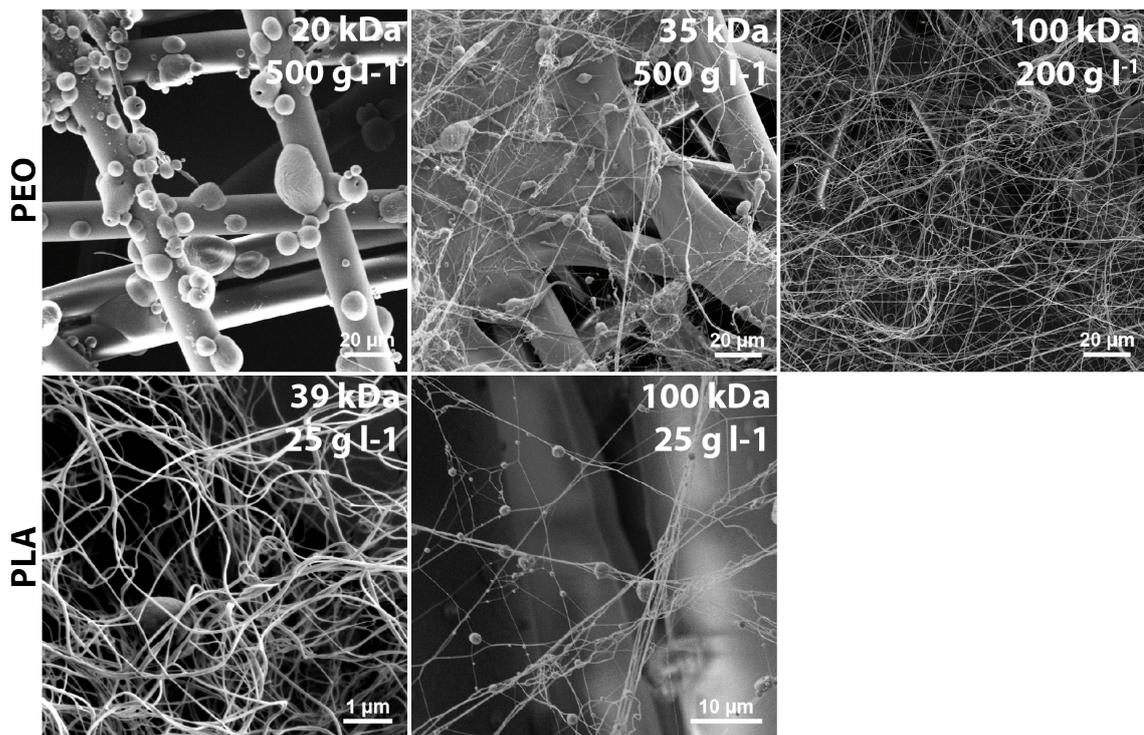
Jedoch konnte der Volumenstrom nicht beliebig reduziert werden, da, abhängig von der Viskosität und den Prozessparametern, ein zu geringer Materialfluss zu einem ungleichmäßigen Materialabgang von der Spinnlocke führte. Dies resultierte in Schwankungen des Faserdurchmessers, Abreißen der Faserbildung und Partikelbildung. Zu berücksichtigen war, dass geringe Volumenströme zusätzlich die Produktivität des Prozesses verringern. Der tatsächliche Materialdurchsatz des Zentrifugalektrospinnprozesses ist abhängig von der Konzentration und dem Volumenstrom der Spinnlösung. Es konnten Polymerlösungen mit Konzentrationen von 1-60 % bei Volumenströmen im Bereich von 8,5-16 ml/min erfolgreich versponnen werden.

### **Einfluss der Viskosität der Polymerlösung**

Neben der Anpassung des Volumenstroms wurde nach geeigneten Parametern der Polymerlösungen gesucht, um möglichst feine PEO- und PLA-Nanofaservliese herstellen zu können. Es wurden Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und Molekular-

gewichten, die infolgedessen auch unterschiedliche Viskositäten aufwiesen, versponnen. Die Viskosität einer Polymerlösung beeinflusst die Oberflächenspannung und daher die Ausbildung der Taylor-Koni, wodurch auch Morphologie und Durchmesser der entstehenden Fasern beeinträchtigt wurde. Sie ist abhängig von dem Lösungsmittel, sowie dem Molekulargewicht und der Konzentration des Polymers.

Um den Einfluss des Molekulargewichts des Polymers auf die Faserbildung und deren Morphologie herauszustellen, wurden wässrige Lösungen von PEO mit Molekulargewichten von 50, 60 und 100 kDa unter gleichen Bedingungen versponnen. Analog wurden Lösungen von PLA mit Molekulargewichten von 39 und 100 kDa versponnen (Abbildung 4.20).



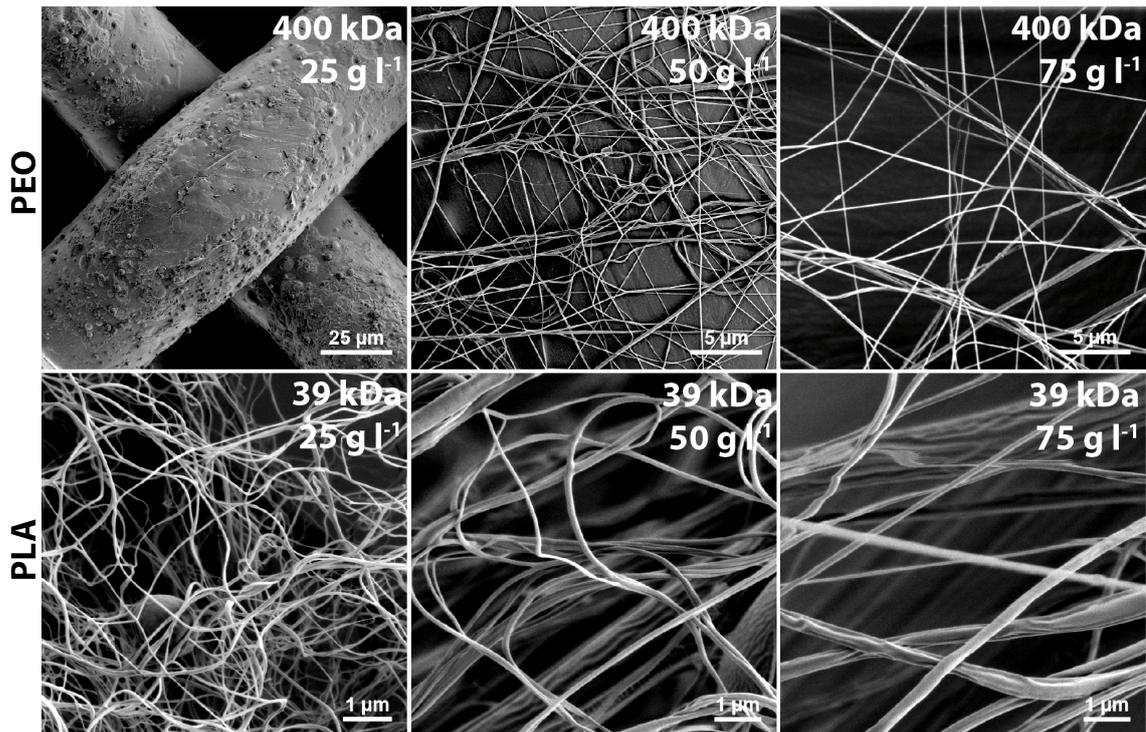
**Abbildung 4.20: Einfluss des Molekulargewichts auf die Entstehung von Nanofasern.** Die Spinnlösungen aus Polyethylenoxid (PEO) und Polymilchsäure (PLA) wurden auf ein Polyamid-Mikrofaservlies zentrifugalektrogesponnen. Spinnlösungen aus 20, 35 und 100 kDa PEO mit Konzentrationen von 500 g/l und 200 g/l wurden verglichen. Die an der Spinnlocke angelegte Spannung betrug 85 kV und die Rotationsgeschwindigkeit war 50 krpm. PLA-Spinnlösungen mit 39 und 100 kDa und einer Konzentration von 25 g/l wurden bei einer angelegten Spannung von 50 kV und einer Rotationsgeschwindigkeit von 10 krpm versponnen. Der Volumenstrom betrug für alle Polymerlösungen 8,5 ml/min. Der Abstand zwischen Spinnlocke und Kollektor war jeweils 50 cm. Adapted with permission from F. Müller, S. Jokisch, H. Bargel and T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. Copyright © 2020 American Chemical Society.

Geringere Molekulargewichte und Konzentrationen verringern die Viskosität der Polymerlösung und damit ihren Widerstand gegen Deformation und Dehnung, wodurch sich aus ihnen tendenziell Fasern mit geringen Durchmessern erzeugen ließen. War jedoch die Wechselwirkung der Polymere in der Lösung aufgrund zu geringer Konzentration oder Molekulargewicht zu niedrig, bildete diese keine kontinuierlichen Fasern, sondern stattdessen Partikel.

Aufgrund der geringen Wechselwirkung der Polymerketten resultierte das Verspinnen einer 50 %igen Lösung aus 20 kDa PEO ausschließlich in der Bildung von Tropfen und Partikeln, die sich auf dem Trägermaterial ablegen. Das Erhöhen des Molekulargewichts auf 35 kDa resultierte in der Bildung von einem Gemisch aus Fasern und Partikeln. Zusätzlich konnten Spindelstrukturen entlang der Fasern erkannt werden. Beides deutet darauf hin, dass unter diesen Bedingungen kein stabiler Faserbildungsprozess stattfand. Durch die Verwendung einer 100 kDa PEO-Lösung mit deutlich geringerer Konzentration (20 %) wurden beim Verspinnen ausschließlich Fasern erhalten.

Analog wurden, um den Einfluss der Konzentration zu zeigen, Lösungen von PEO (400 kDa) und PLA (39 kDa) mit den Konzentrationen 2,5; 5,0 und 7,5 wt% versponnen (Abbildung 4.21). Mit zunehmender Polymer-Konzentration der Spinnlösung nahmen die Faserdurchmesser ebenfalls zu. Zu geringe Konzentrationen von PEO (25 g/l) führten analog zu Abbildung 4.20 zur Bildung von Tropfen beziehungsweise Partikeln, die sich auf dem Träger ablegten.

Durch die Erhöhung der Konzentration wurde die Viskosität und damit die Wechselwirkung der Polymere in der Lösung erhöht, sodass die Dicke der Taylor-Koni sowie der Durchmesser der entstehenden Faser sich erhöhte. Zu hohe Viskositäten unterbanden die Ausbildung von Taylor-Koni und damit die Faserbildung, sodass diese in der Spinnlocke austrockneten und diese verstopften. Lösungen mit niedriger Viskosität, die geringe Konzentrationen von Polymeren mit moderatem Molekulargewicht enthielten, waren für die Herstellung von homogenen Fasern mit geringem Durchmesser am geeignetsten.

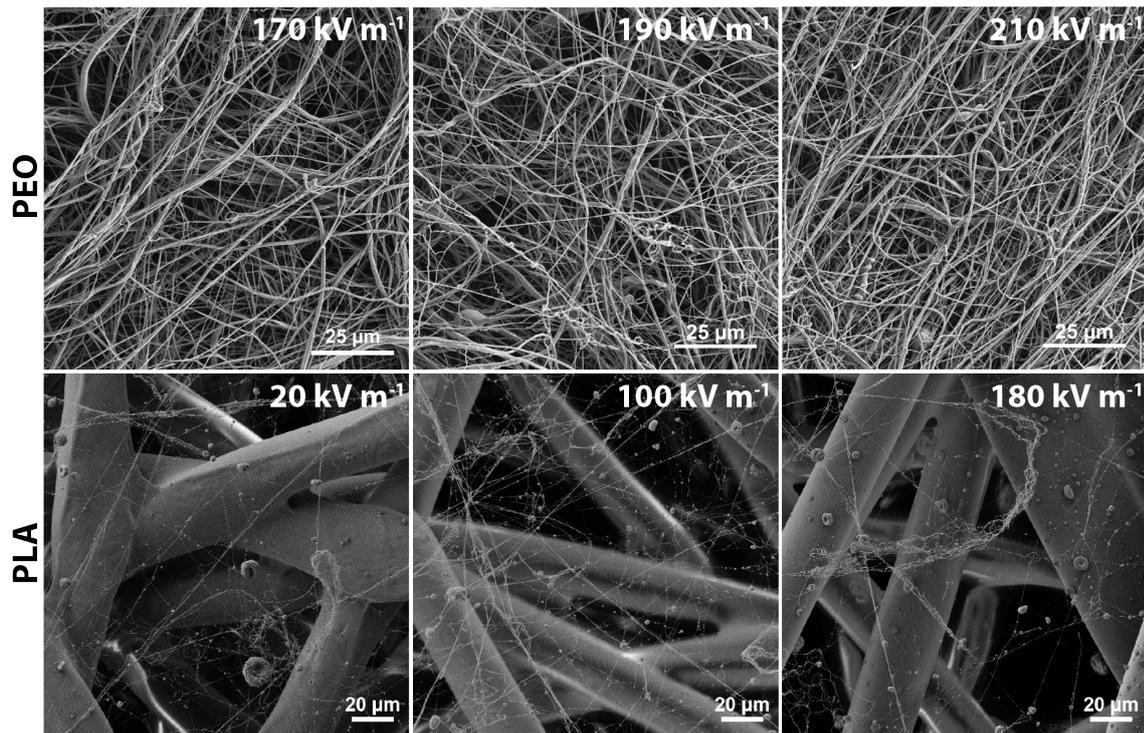


**Abbildung 4.21: Einfluss der Konzentration der Spinnlösung auf die Entstehung von Nanofasern.** Die Spinnlösungen aus Polyethylenoxid (PEO) und Polymilchsäure (PLA) wurden auf ein Polyamid-Mikrofaservlies zentrifugalelektrogesponnen. Spinnlösungen aus 400 kDa PEO mit Konzentrationen von 25, 50 und 75 g/l wurden verglichen. Die an der Spinnlocke angelegte Spannung betrug 90 kV und die Rotationsgeschwindigkeit 50 krpm. PLA-Spinnlösungen mit 39 kDa und einer Konzentration von 25, 50 und 75 g/l wurden bei einer angelegten Spannung von 50 kV und einer Rotationsgeschwindigkeit von 10 krpm versponnen. Der Volumenstrom betrug für alle Polymerlösungen 8,5 ml/min. Der Abstand zwischen Spinnlocke und Kollektor war jeweils 50 cm. Adapted with permission from F. Müller, S. Jokisch, H. Bargel and T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. Copyright © 2020 American Chemical Society.

### Relevanz des elektrischen Potentials

Zur Ausbildung von Taylor-Koni wurde beim Zentrifugalelektrospinnen ein elektrisches Potential an der Spinnlocke angelegt. Je höher das angelegte Potential war, desto größer war die Abstoßung der Ladungen in der Spinnlösung und damit die Wahrscheinlichkeit, dass sich Taylor-Koni entlang des elektrischen Feldes zwischen Spinnlocke und Kollektor ausbildeten. Durch die Erhöhung des Potentials nahm die Anzahl der Ladungen innerhalb der entstehenden Fasern zu, wodurch sich diese aufgrund der erhöhten Abstoßung stärker dehnten (Abbildung 4.22).

Die Dehnung des Filaments konnte durch das Anlegen eines entgegengesetzten Potentials am Kollektor, welches das elektrische Feld verstärkte und damit eine stärkere Beschleunigung der Ladungen in Richtung des Kollektors induzierte, zusätzlich



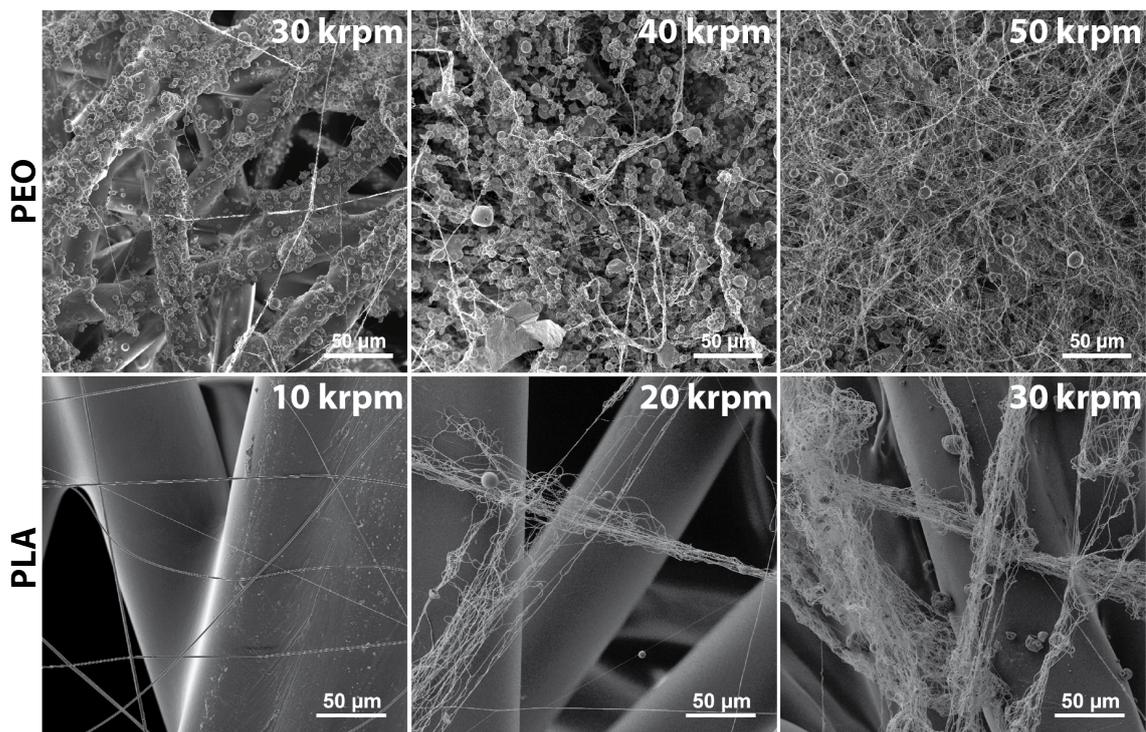
**Abbildung 4.22: Einfluss der Spannung am Spinnkopf auf die Entstehung von Nanofasern.** Die Spinnlösungen aus Polyethylenoxid (PEO) und Polymilchsäure (PLA) wurden bei unterschiedlichen Spannungen (angegeben ist die resultierende Feldstärke) auf ein Polyamid-Mikrofaservlies zentrifugalektrogesponnen. Die Konzentration der Spinnlösung aus 100 kDa PEO betrug 200 g/l und die Rotationsgeschwindigkeit der Spinnlocke 50 krpm. Die Konzentration der 100 kDa PLA-Spinnlösung war 50 g/l und die verwendete Rotationsgeschwindigkeit der Spinnlocke betrug 10 krpm. Der Volumenstrom war für alle Polymerlösungen 8,5 ml/min. Der Abstand zwischen Spinnlocke und Kollektor war jeweils 50 cm. Adapted with permission from F. Müller, S. Jokisch, H. Bargel and T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. Copyright © 2020 American Chemical Society.

verstärkt werden. Der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Faserbildung und deren Morphologie zeigte sich beim Verspinnen von wässriger PEO-Lösung bei unterschiedlichen Feldstärken. Der Effekt wurde bereits bei der Änderung der Feldstärke im Bereich zwischen 170 kV/m und 210 kV/m ersichtlich.

### Wirkweise der Rotationsgeschwindigkeit

Neben dem elektrischen Feld wirkt beim Zentrifugalektrospinnen die durch die Rotation der Spinnlocke hervorgerufene Fliehkraft zusätzlich der Oberflächenspannung entgegen und beeinflusst daher die Faserentstehung. Stärkere Rotationsgeschwindigkeiten führten zu größeren Fliehkräften und halfen die Oberflächenspannung der Polymerlösung zu überwinden. Höhere Fliehkräfte beschleunigten die Polymerlösung beziehungsweise die entstehenden Fasern in der Rotationsebene stärker, sodass eine stärkere

Dehnung der Fasern stattfand. Zusätzlich bewegte sich der Ursprungsort der Faserentstehung auf dem Rand der Spinnlocke mit einer höheren Winkelgeschwindigkeit, sodass die Fasern, die sich aufgrund ihrer Trägheit, radial in der Rotationsebene ausbreiteten, zusätzlich gedehnt wurden. Neben der stärkeren Dehnung stieg mit Zunahme der Rotationsgeschwindigkeit auch die Verdrillung, der durch den Luftstrom in Richtung Kollektor ausgelenkten Fasern (Abbildung 4.23). Ein zunehmender Abstand von Kollektor und Spinnlocke begünstigte zusätzlich die Verdrillung.



**Abbildung 4.23: Einfluss der Rotationsfrequenz der Spinnlocke auf die Entstehung von Nanofasern.** Die Spinnlösungen aus Polyethylenoxid (PEO) und Polymilchsäure (PLA) wurden bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten auf ein Polyamid-Mikrofaservlies zentrifugalelektrogesponnen. Die Spinnlösung aus 35 kDa PEO hatte eine Konzentration von 300 g/l und das elektrische Potential der Spinnlocke betrug 90 kV. Die 39 kDa PLA-Spinnlösung hatte eine Konzentration von 100 g/l und das elektrische Potential der Spinnlocke betrug 50 kV. Der Volumenstrom betrug für alle Polymerlösungen 8,5 ml/min. Der Abstand zwischen Spinnlocke und Kollektor war jeweils 50 cm. Adapted with permission from F. Müller, S. Jokisch, H. Bargel and T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. Copyright © 2020 American Chemical Society.

Durch das Erhöhen der Rotationsgeschwindigkeit der Spinnlocke bei einem Spinnlocke-Kollektor-Abstand von 50 cm von 10 auf 30 krpm, nahm bei einer Verringerung der Faserdurchmesser die Verdrillung der entstehenden Fasern erkennbar zu. Während bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 10 krpm ein flaches dünnes Vlies aus einzelnen Fasern erhalten wurde, waren bei 20 krpm neben einzelnen Fasern bereits verdrillte Fa-

serbündel zu erkennen. Bei 30 krpm Umdrehungsgeschwindigkeit lagen die deutlich dünneren Fasern fast ausschließlich in verdrehten Faserbündeln vor. Entsprechend musste die gewählte Rotationsgeschwindigkeit sowie der Abstand von Spinnlocke und Kollektor für die Herstellung von homogenen Vliesen berücksichtigt werden.

### **Produktivität des Spinnprozesses und Erscheinungsbild der Vliese**

Die Produktivität von lösungsbasierten Spinnverfahren ist abhängig von der Konzentration und dem Durchsatz der Polymerlösung. Mit den gewählten Parametern konnten geeignete Vliese aus PEO und PLA mit einer Produktionsrate von 38,3 g/h beziehungsweise 12,8 g/h hergestellt werden. Im Vergleich zu klassischen Elektrospleinmethoden, die üblicherweise wenige Milligramm pro Stunde durchsetzen, war der Durchsatz der vorgestellten Zentrifugalelektrospleinmethode bei der Produktion von Nanofaservliesen tausendfach höher (Tabelle 1.1).

Daher zeichnet sich die hier gezeigte Zentrifugalelektrosplein-Technik im Vergleich zu den übrigen Spinnverfahren, welche Nanofasern produzieren können, durch eine erheblich gesteigerte Produktivität aus. Durch die erhebliche Steigerung der Produktivität stellt das Zentrifugalelektrosplein eine geeignete Methode für die effiziente Herstellung von Nanofaserflächwaren im industriellen Maßstab dar. Andere Spinnverfahren, die einen entsprechend hohen Durchsatz ermöglichen, sodass diese für eine kontinuierliche Herstellung sinnvoll erscheinen, produzieren Fasern mit erheblich dickeren Durchmessern.

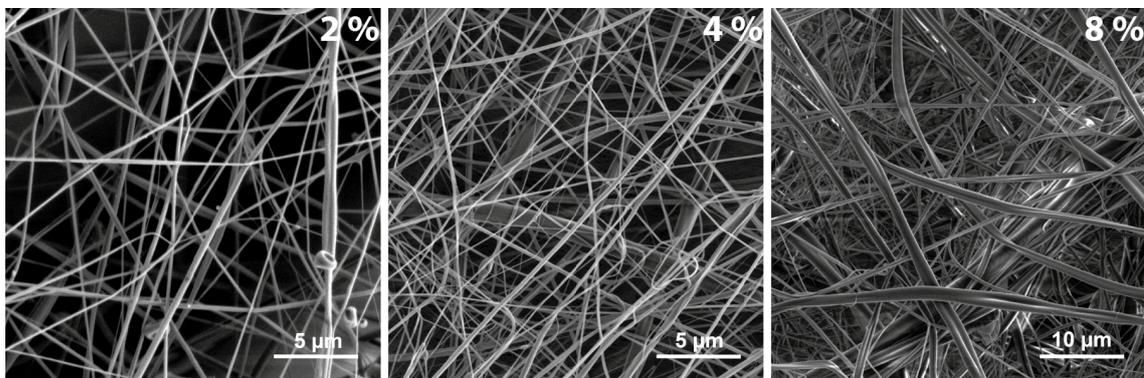
#### **4.3.3 Zentrifugalelektrogesponnene Spinnenseidenvliese**

Nanofaservliese aus rekombinantem Spinnenseidenprotein haben vielseitige Einsatzmöglichkeiten. Im Folgenden wurde der Fokus auf die Bereitstellung von Filtermaterialien gelegt. Deshalb wurde, nachdem die bereits vielseitig etablierten Polymere PEO und PLA erfolgreich mit hohen Produktivitätsraten zu Nanofaservliesen versponnen wurden, rekombinantes Spinnenseidenprotein durch Zentrifugalelektrosplein zu Nanofaservliesen versponnen. Künstliche Spinnenseidenvliese wurden durch das Versplein von Lösungen des rekombinanten Spinnenseidenproteins eADF4(C16) in Hexafluoropropanol (HFIP) hergestellt. Analog dem Versplein von PEO- und PLA-Lösungen

wurden zunächst, durch die Variation der Spinnlösungs- und Prozessparameter, geeignete Bedingungen ermittelt, um die biotechnologisch produzierte Spinnenseide zu verspinnen.

#### **Einfluss der Viskosität der Polymerlösung**

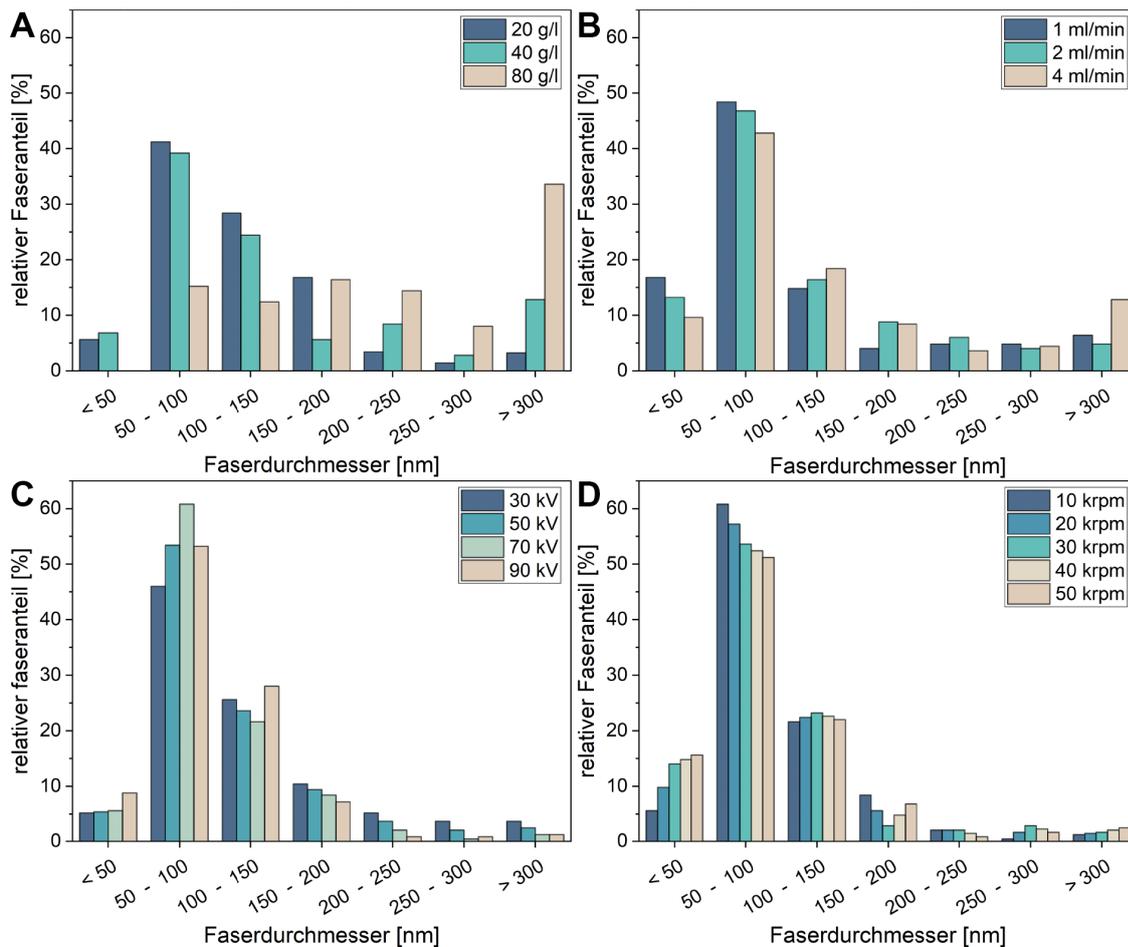
Um den Einfluss der Viskosität zu ermitteln, wurden Lösungen mit 2, 4 und 8 wt% eADF4(C16) verspinnen, wobei mit zunehmender Konzentration sich auch der Faserdurchmesser vergrößerte (Abbildung 4.24). Der Mittlere Faserdurchmesser stieg von  $122 \pm 5$  nm über  $183 \pm 17$  nm auf  $295 \pm 15$  nm (Abbildung 4.25).



**Abbildung 4.24: Einfluss der Konzentration der Spinnlösung auf die Nanofaserbildung.** REM-Abbildungen von Spinnenseidenvliesen, die aus Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen (% (w/v)) zentrifugalelektrogesponnen wurden. Der Volumenstrom betrug 8 ml/min, das elektrische Potential am Spinnkopf und am Kollektor +90 kV bzw. -5 kV, die Rotationsgeschwindigkeit der Spinnlocke 10 krpm und der Abstand zwischen Spinnkopf und Kollektor 50 cm bei der Herstellung der Vliese. Adapted with permission from F. Müller, S. Zainuddin and T. Scheibel, Roll-to-Roll Production of Spider Silk Nanofiber Nonwoven Meshes Using Centrifugal Electrospinning for Filtration Applications. *Molecules* (2020), 25 (23), 5540. Copyright © 2020 MDPI, Basel, Switzerland.

#### **Abhängigkeit von Volumenstrom und Produktivität**

Neben der Viskosität, respektive der Konzentration der Spinnlösung, zeigte auch der Volumenstrom einen großen Einfluss auf die Faserbildung und die mittleren Faserdurchmesser. Beim Verspinnen von Spinnenseidenlösung (2 %ig) mit den Volumenströmen 1, 2 und 4 ml/min verringerte sich der mittlere Faserdurchmesser mit abnehmendem Volumenstrom, bei sonst gleichen Bedingungen, von  $170 \pm 14$  über  $123 \pm 7$  auf  $109 \pm 5$  nm (Abbildung 4.25).



**Abbildung 4.25: Einfluss der Prozessparameter auf die Nanofaserbildung.** Faserdickenverteilungen von Spinnenseidenvliesen, die A) aus Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen (% (w/v)) und mit unterschiedlichen B) Volumenströmen, C) elektrischen Spannungen sowie D) Rotationsgeschwindigkeiten zentrifugalelektrogesponnenen wurden. Für jede Parameterkombination wurden jeweils 250 individuelle Fasern ausgezählt ( $n = 250$ ). Die übrigen Prozessparameter waren A)  $Q = 8$  ml/min,  $U = 90$  kV und  $\omega = 10$  krpm; C)  $c = 2$  % (w/v),  $U = 90$  kV und  $\omega = 10$  krpm; D)  $c = 2$  % (w/v),  $Q = 2$  ml/min und  $\omega = 10$  krpm; E)  $c = 2$  % (w/v),  $Q = 2$  ml/min und  $U = 70$  kV. Adapted with permission from F. Müller, S. Zainuddin and T. Scheibel, Roll-to-Roll Production of Spider Silk Nanofiber Nonwoven Meshes Using Centrifugal Electrospinning for Filtration Applications. *Molecules* (2020), 25 (23), 5540. Copyright © 2020 MDPI, Basel, Switzerland.

### Relevanz des elektrischen Potentials

Der Einfluss des elektrischen Feldes zeigt sich bei der Variation des elektrischen Potentials an der Spinnlocke. Der Faserdurchmesser der Vliese verringerte sich bei der Erhöhung des elektrischen Potentials. Vliese, die bei 30, 50, 70 und 90 kV gesponnen wurden, wiesen mittlere Faserdurchmesser von  $125 \pm 5$ ,  $96 \pm 4$ ,  $95 \pm 3$  und  $96 \pm 4$  nm auf (Abbildung 4.25).

### Wirkweise der Rotationsgeschwindigkeit

Die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit und die damit verbundene Erhöhung der Fliehkraft führte tendenziell zu einer weiteren leichten Verringerung der Faserdurchmesser in den produzierten Vliesen. Bei den Rotationsgeschwindigkeiten 10, 20, 30, 40 und 50 krpm wurden Vliese mit mittleren Faserdurchmessern von  $97 \pm 3$ ,  $96 \pm 3$ ,  $95 \pm 4$ ,  $94 \pm 4$  und  $95 \pm 4$  nm erhalten (Abbildung 4.25). Die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit hatte jedoch eine ungleichmäßigere Ablegung der Fasern und die Bildung von Verdrillungen zur Folge. Deshalb wurden niedrigere Rotationsgeschwindigkeiten für die Produktion von homogenen Vliesen verwendet.

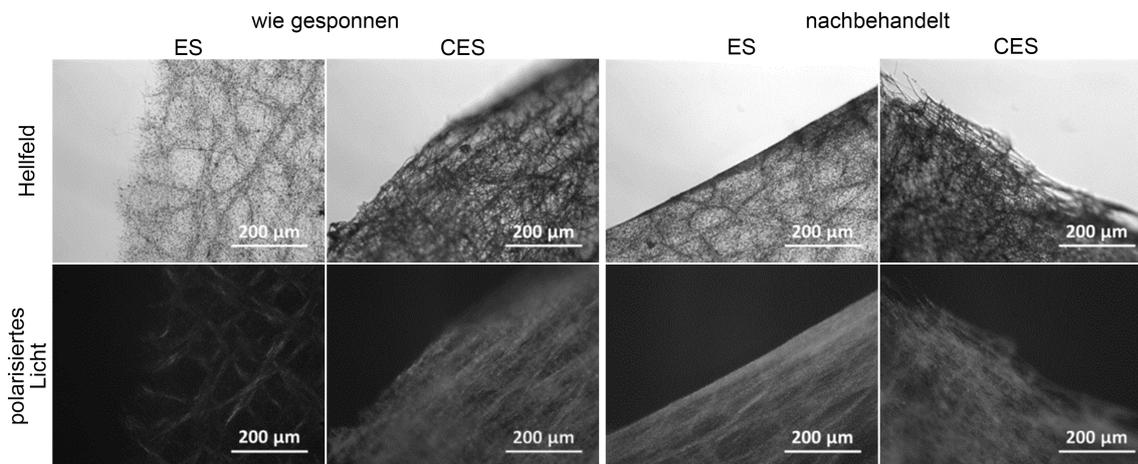
#### 4.3.3.1 Einfluss des Zentrifugalektrospinnens auf den Sekundärstrukturanteil von Spinnenseidenvliesen

Konformation und Kristallinität sind wichtige strukturelle Charakteristika, die mechanische und chemische Eigenschaften von seidenbasierten Materialien beschreiben. Hohe Anteile von  $\beta$ -Faltblattstrukturen weisen auf eine erhöhte Kristallinität hin, die aufgrund des geordneten Zusammenlagerns der  $\beta$ -Faltblatt-Bereiche der Seidenproteine entsteht und ein wesentlicher Grund für die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften der natürlichen Spinnenseidenfasern ist. Neben der Erhöhung der Zähigkeit führt eine hohe Kristallinität zu einer Wasserunlöslichkeit von Seidenfasern. Umgekehrt zeigen Filamente mit hohen  $\alpha$ -helikalen Strukturanteilen geringere Zähigkeit und sind tendenziell wasserlöslich. Daher müssen in Seidenfasern mit initial geringer Kristallinität im Anschluss an den Spinnprozess  $\beta$ -Faltblattstrukturen induziert werden, um diese mechanisch belastbarer und wasserunlöslich zu machen.

Spinnprozesse, die beispielsweise durch Scherung die Ausrichtung der Polymere begünstigen und damit höhere  $\beta$ -Faltblattanteile hervorrufen, verringern den Bedarf einer Nachbehandlung der Fasern. Um den Einfluss des Zentrifugalektrospinnens auf die Sekundärstruktur der Spinnenseidenfilamente zu analysieren und einzuordnen, wurden konventionell elektrogesponnene und zentrifugalektrogesponnene Seidenvliese unmittelbar nach dem Spinnen sowie einer Nachbehandlung auf ihre Sekundärstruktur überprüft. Die Induktion der  $\beta$ -Faltblattstrukturen erfolgte durch eine Behandlung mit Ethanol dampf.

### Kristallinitätsanalyse durch Polarisationsmikroskopie

Die polarisationsmikroskopische Analyse von artifiziellen Spinneseidenvliesen zeigte, dass zentrifugalektrogesponnene Vliese im Vergleich zu den nur schwach erkennbaren konventionell elektrogesponnenen Vliesen deutlicher und heller erschienen und daher eine ausgeprägtere optische Anisotropie aufwiesen, die auf einen höheren Anteil von  $\beta$ -Faltblattstrukturen hindeuteten (Abbildung 4.26). Nach der Ethanol-Dampf-Behandlung, mit welcher  $\beta$ -Faltblatt-Strukturen induziert wurden, waren beide Vliese im Polarisationsmikroskop hell zu erkennen.



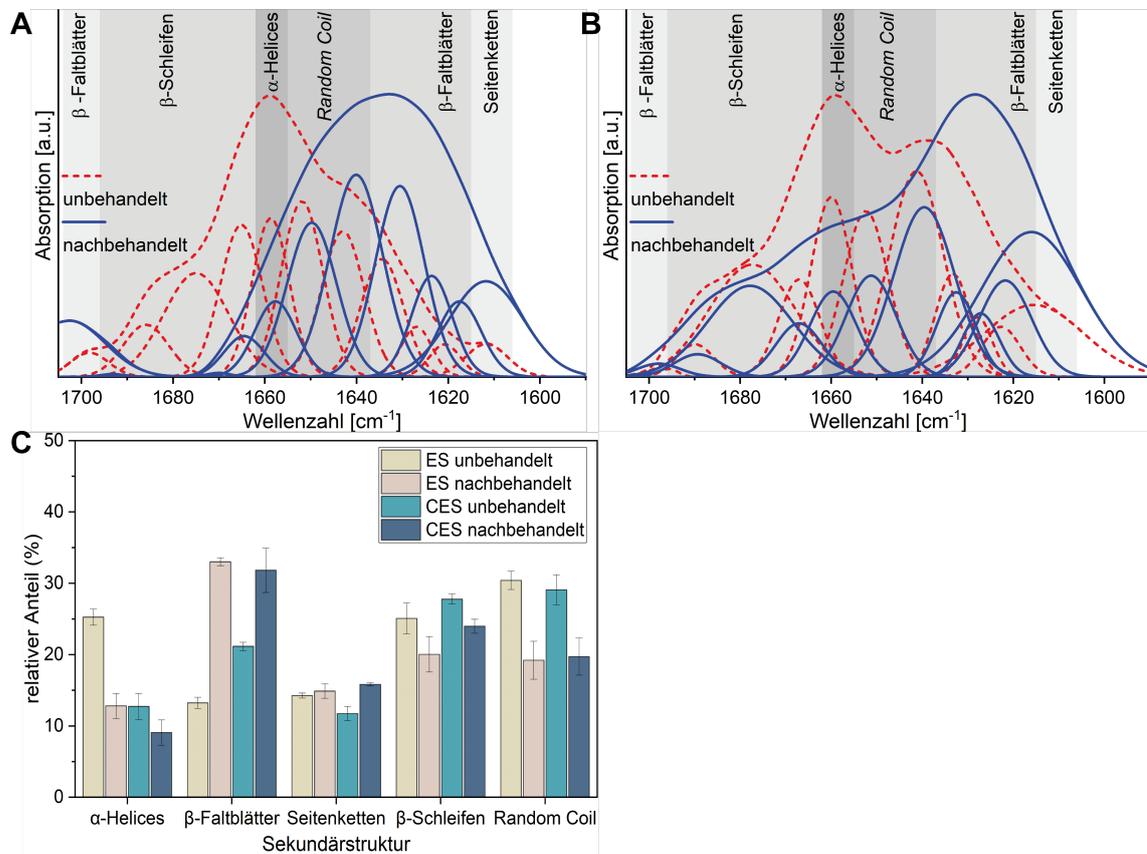
**Abbildung 4.26: Einfluss der Spinnmethode auf die Kristallinität der produzierten Spinneseidenvliesen.** Vergleich von Hellfeld- und Doppelbrechungsbildern von klassisch nadelektrogesponnenen (ES) und zentrifugalektrogesponnenen (CES) Spinneseidenvliesen vor (wie gesponnen) und nach Ethanol-Dampf-Behandlung (nachbehandelt). Adapted with permission from F. Müller, S. Zainuddin and T. Scheibel, Roll-to-Roll Production of Spider Silk Nanofiber Nonwoven Meshes Using Centrifugal Electrospinning for Filtration Applications. *Molecules* (2020), 25 (23), 5540. Copyright © 2020 MDPI, Basel, Switzerland.

So wurde qualitativ gezeigt, dass die zentrifugalektrogesponnenen im Vergleich zu konventionell elektrogesponnenen artifiziellen Spinneseidenvliesen einen höheren initialen  $\beta$ -Faltblatt-Strukturanteil aufwiesen. Das Ergebnis wurde anschließend durch eine Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie quantitativ bestätigt.

### Bestimmung der Sekundärstrukturanteile mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Die strukturellen Eigenschaften der Proteine und Anteile der jeweiligen Strukturen in den hergestellten Vliesen wurden durch die Analyse der Amide-I-Bande mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) quantifiziert.<sup>283</sup> Die FTIR-Analyse mit anschließender Dekonvolution von konventionell elektrogesponnenen artifiziellen Sei-

denvliesen zeigte Sekundärstrukturanteile von 25 %  $\alpha$ -Helices, 30 % unstrukturiert (*Random Coil*) und 13 %  $\beta$ -Faltblätter (Abbildung 4.27). Die übrigen Strukturanteile machten Schleifen und Seitenketten aus.



**Abbildung 4.27: Einfluss der Spinnmethode auf den  $\beta$ -Faltblattanteil der produzierten Spinnenseidenfasern.** Vergleich von FTIR-Spektren von klassisch nadelektrogesponnenen (A) und zentrifugalelektrogesponnenen (B) Spinnenseidenvliesen vor (unbehandelt) und nach Ethanoldampf-Behandlung (nachbehandelt). C) Durch FTIR-Analyse ermittelte Sekundärstrukturanteile von nadelektrogesponnenen und zentrifugalelektrogesponnenen Spinnenseidenvliesen vor (unbehandelt) und nach Nachbehandlung mit Ethanoldampf (nachbehandelt). Adapted with permission from F. Müller, S. Zainuddin and T. Scheibel, Roll-to-Roll Production of Spider Silk Nanofiber Nonwoven Meshes Using Centrifugal Electrospinning for Filtration Applications. *Molecules* (2020), 25 (23), 5540. Copyright © 2020 MDPI, Basel, Switzerland.

Im Vergleich dazu lieferte die analoge Analyse von zentrifugalelektrogesponnenen Vliesen einen Anteil von 13 %  $\alpha$ -Helices, 29 % *Random Coil* und 21 %  $\beta$ -Faltblätter. Die Strukturanteile von Seitenketten und Schleifen waren unverändert. Im Anschluss an die Nachbehandlung zeigten konventionell gesponnene Vliese Anteile von 13 %  $\alpha$ -Helices, 19 % *Random Coil* und 33 %  $\beta$ -Faltblätter und zentrifugalgesponnene Vliese Anteile von 9 %  $\alpha$ -Helices, 20 % *Random Coil* und 32 %  $\beta$ -Faltblätter.

Zusammenfassend zeigten Doppelbrechungs- und FTIR-Analyse im Vergleich zu unbehandelten klassisch elektrogesponnenen Vliesen jeweils einen höheren Anteil an

$\beta$ -Faltblattstrukturen in den unbehandelten zentrifugalektrogesponnenen Vliesen. Im Anschluss an die Nachbehandlung wiesen beide Vliestypen ähnliche Sekundärstrukturranteile auf.

### 4.4 Kontinuierliche Herstellung von Spinnenseidenvlies-Feinstaubfiltern

Nachdem mit dem vorgestellten Zentrifugalektrospinnverfahren eine Methode zur produktiven und skalierbaren Nanofaserproduktion demonstriert wurde, ist dessen Eignung zur kontinuierlichen Herstellung von Nanofaservlies-Flachwaren gezeigt worden. Dazu wurde die Zentrifugalektrospinnanlage mit Anbauten und einer Aufwickeleinheit ergänzt, die eine kontinuierliche Beschichtung von Flachware in einem *Roll-to-Roll*-Prozess (R2R-Prozess) erlauben. Anschließend wurde die Eignung der aus rekombinanten Spinnenseidenprotein eADF4(C16) bei unterschiedlichen Prozessbedingungen gesponnenen Vliese als Filtermaterial bestimmt. eADF4(C16) wurde zunächst im Batchbetrieb und darauffolgend kontinuierlich bei unterschiedlichen elektrischen Spannungen, Rotationsgeschwindigkeiten der Spinnlocke, Mantelströmen und Beschichtungsdauern auf ein Polyamid-Mikrofaservlies aufgesponnen, welches als Trägermaterial diente und die Aufnahme des Filtermaterials als Rollenware ermöglichte. Anschließend wurde das Material Filtertests unterzogen und so die Filtereffizienz und der Strömungswiderstand bzw. die Luftdurchlässigkeit gemessen. Aus diesen Werten wurde nachfolgend die Filterqualität bestimmt. Durch das kontinuierliche Beschichten des Mikrofaservlieses mit Nanofaservlies aus rekombinanten Spinnenseidenprotein eADF4(C16) in einem *Roll-to-Roll*-Prozess, wurden sehr effiziente Feinstaub-Filtermaterialien hergestellt, welche einen geringen Strömungswiderstand und daher eine hohe Filterqualität aufwiesen.

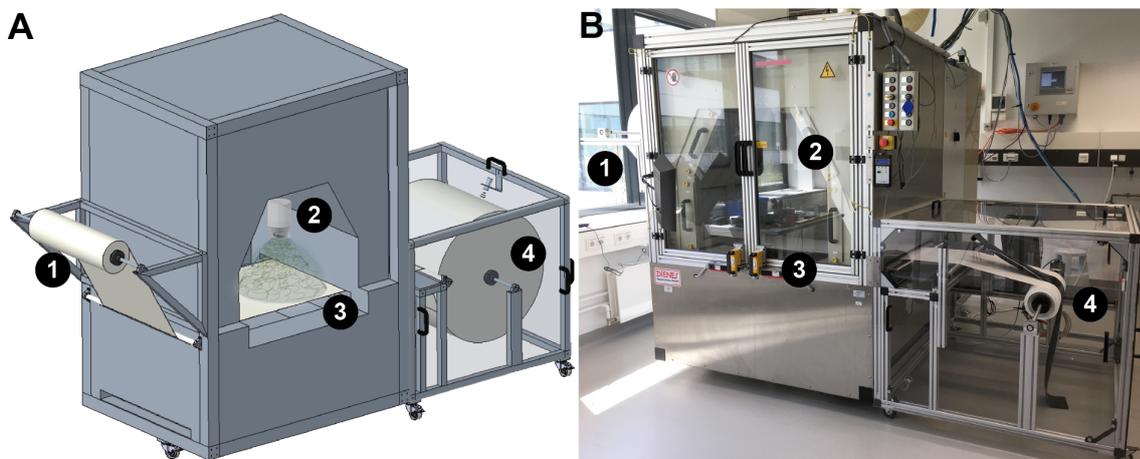
#### 4.4.1 Konzeption und Umsetzung einer kontinuierlichen Nanofaser- Beschichtung von Rollenware

Wird beim Zentrifugalektrospinnen ein Trägermaterial in den Bereich zwischen Spinnkopf und Kollektor gebracht, können die entstehenden Nanofasern auf diesem als Vlies gesammelt werden (Abschnitt 4.3.2). Dabei ist zu berücksichtigen, inwieweit das eingebrachte Material das elektrische Feld beeinflusst. Gegebenenfalls müssen die Prozessparameter auf den verwendeten Träger angepasst werden, um ein Vlies mit gleichen Eigenschaften auf ein Trägermaterial aufzuspinnen. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass das Trägermaterial flächig auf den Kollektor aufgelegt wird. Ist der Kollektor

nicht gänzlich vom Trägermaterial bedeckt, legen sich die Nanofasern, aufgrund der isolierenden Eigenschaft des Trägers, bevorzugt am Kollektor ab.

Die Verwendung von Trägermaterialien ist für die Handhabung von Nanofaservliesen von großer Bedeutung. In den verschiedenen Einsatzbereichen, wie Filtertechnologie, Katalyse, Biomineralisation etc., bietet es sich oft an, Trägermaterialien zu verwenden, um die Nanofasern makroskopisch handhaben und verarbeiten zu können. Daher wurde die bestehende Zentrifugalelektrospinnanlage um eine Trägerbeschichtungseinheit ergänzt und damit der erste Schritt vom Batchbetrieb hin zur kontinuierlichen Herstellung von Nanofaserprodukten realisiert (Abbildung 4.28).

Die Trägerbeschichtungseinheit ermöglichte es Textilien oder Folien als Rollenware mit einer Breite von bis zu 80 cm durch zwei Schlitze in den Seitenwänden der Spinnkammer zu führen und nach der Beschichtung kontinuierlich als Rollenware wieder aufzunehmen. Durch einen Schrittmotor und Umlenkwellen wurde eine gleichmäßige Aufnahme und Führung des Materials realisiert.



**Abbildung 4.28: Kontinuierliche Beschichtung mit Spinnseiden-Nanofaservlies im Roll-to-Roll-Verfahren (R2R).** A) Schematische Darstellung und B) Fotografie der Halterung für die Rollenware des Polyamid-Trägermaterials (1) und der Wickeleinheit, welche an die Zentrifugalelektrospinn-Anlage montiert wurde. Das Polyamid-Mikrofaser-Trägermaterial wurde mit einem an die Aufwickelwelle montierten Schrittmotor (4) durch die Spinnkammer und über den Kollektor gezogen. Dabei wurde das Material mit Spinnseiden-Nanofasern vom Spinnkopf (2) beschichtet. Adapted with permission from F. Müller, S. Zainuddin and T. Scheibel, Roll-to-Roll Production of Spider Silk Nanofiber Nonwoven Meshes Using Centrifugal Electrospinning for Filtration Applications. *Molecules* (2020), 25 (23), 5540. Copyright © 2020 MDPI, Basel, Switzerland.

Da grundsätzlich Rollenware beschichtet werden sollte, wurde an einer Seite der Spinnkammer eine Aufhängung für Rollenware mit einem Durchmesser von bis zu 80 cm realisiert. Eine ausbaubare Welle mit Fixierkeilen ermöglichte das Aufhängen und Aus-

tauschen von Rollenware auf Standardhülsen (Innendurchmesser: 76 mm). Eine Bremse ermöglichte das Fixieren der Welle beziehungsweise einen Rollwiderstand einzustellen.

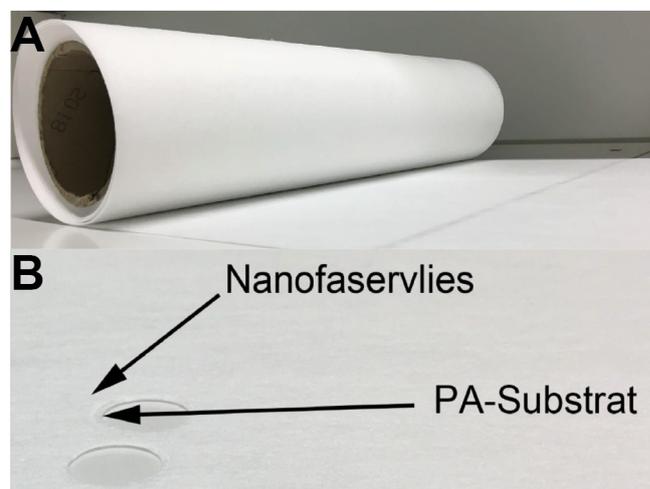
Das Material konnte über Umlenkwellen mit geringem Rollwiderstand in die Spinnkammer geführt werden. Dort wurde es über eine Kollektorvorrichtung geführt, in die Bleche, die der Breite des Materials entsprachen, eingespannt werden konnten. So wurde sichergestellt, dass Material und Kollektor ideal aufeinander abgestimmt waren. Anschließend wurde das Material auf der gegenüberliegenden Seite wieder aus der Spinnkammer herausgeführt. Eine Polymerplatte, die zwischen zwei Führungswellen montiert war, ermöglichte das Herausstanzen von Materialproben zur Qualitätsüberprüfung. Anschließend wurde das Material durch eine schrittmotorgetriebene Welle wieder auf eine Hülse aufgenommen.

Um eine gleichmäßige Materialförderung unabhängig vom Rollendurchmesser zu realisieren, wurde, in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt der Universität Bayreuth, eine Steuerungseinheit für den Schrittmotor entwickelt. Durch einen Ultraschallsensor, der auf den Mittelpunkt der Aufnahmewelle gerichtet war, wurde der Abstand von der Materialrolle zum Ultraschallsensor ermittelt. Da der Abstand von Ultraschallsensor und Mittelpunkt der Aufnahmewelle in der Steuerungseinheit programmiert war, konnte so der Durchmesser der Materialrolle in Echtzeit ermittelt werden. Anhand der Messwerte konnte die notwendige Umdrehungsgeschwindigkeit für eine gewünschte Materialfördergeschwindigkeit ermittelt werden. Die Fördergeschwindigkeit konnte mittels der Steuerungseinheit im Bereich von 0,1-10 m/min justiert werden. Anhand des aktuellen Rollendurchmessers passte die Steuerungseinheit die Rotationsgeschwindigkeit des Schrittmotors an und ermöglichte so, bei kontinuierlicher Zunahme des Rollendurchmessers, eine beständige Fördergeschwindigkeit und damit eine gleichbleibende Beschichtung des Materials.

Aufgrund der zu erwartenden elektrostatischen Aufladung des geförderten Materials, wurde der Materialaufnahmebereich mit magnetisch gelagerten, abnehmbaren Polycarbonat-Platten verkleidet. So wurde die Verschmutzung durch Staub etc. eingedämmt. Zusätzlich erhöhte das Gehäuse die Sicherheit des Prozesses und verhinderte, dass Personen oder Gegenstände unbeabsichtigt mit dem Fördermaterial oder der Aufnahmewelle in Berührung kamen. Elektrische Schalter an den abnehmbaren Verklei-

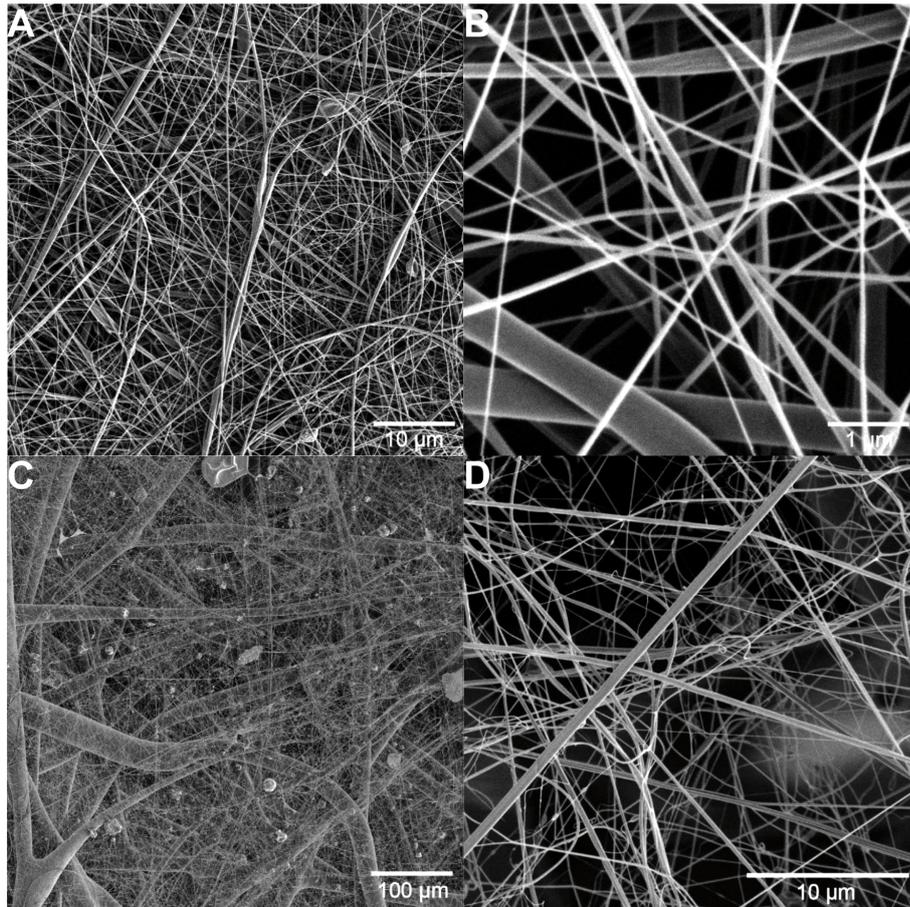
dungsteilen stoppten den Prozess, wenn diese abgenommen wurden oder nicht korrekt platziert waren.

Zunächst konnte gezeigt werden, dass das beschichtete Material als Rollenware aufgenommen werden konnte und nach mehrmaligem Auf- und Abrollen keine augenscheinliche Beschädigung oder Ablösen der Seidenschicht auftrat (Abbildung 4.29A). Beim Entnehmen der REM-Proben durch Ausstanzen, konnte die dünne Seidenschicht erkannt werden (Abbildung 4.29B). Die erfolgreiche Beschichtung des Materials wurde durch Proben, welche dem Material unmittelbar, nachdem dieses die Spinnanlage verließ, entnommen und rasterelektronen-mikroskopisch untersucht wurden, nachgewiesen (Abbildung 4.30).



**Abbildung 4.29: Kontinuierlich im R2R-Verfahren mit Spinnenseiden-Nanofaservlies beschichtete Rollenware.** A) Polyamid-Mikrofaservlies mit Nanofaserbeschichtung aus artifiziellem Spinnenseidenprotein. B) Die Nanofaserschicht war deutlich an der Kante der Probennahmestelle zu erkennen.

Die Morphologie von kontinuierlich produzierten eADF4(C16)-Vliesen zeigte bei der rasterelektronenmikroskopischen Analyse keine Unterschiede zu stationär gesponnenen Spinnenseidenvliesen. Das artifizielle Spinnenseidenvlies legte sich gleichmäßig auf dem Trägermaterial ab und wies keine Orientierung oder Veränderung hinsichtlich der Faserdurchmesser auf (Abbildung 4.30). Auffällig war, dass der Schicht mehr Partikel auflagen. Dies war vermutlich einer Verunreinigung durch Staub geschuldet, da die Produktion in keinem Reinraum erfolgte. Die elektrostatische Aufladung des Materials zog Staubpartikel zusätzlich aktiv an. Es konnten einzelne Partikel auf beiden Seiten des Materials festgestellt werden. Daher war anzunehmen, dass diese durch die elek-



**Abbildung 4.30: Vergleich von statisch und kontinuierlich aufgetragenen Spinnseiden-Nanofaservliesen.** REM-Aufnahmen von A,B) Polyamid-Mikrofaservlies mit statisch aufgetragener Nanofaserbeschichtung aus artifiziellem Spinnseidenprotein und C,D) Polyamid-Mikrofaservlies mit kontinuierlich aufgetragener Nanofaserbeschichtung aus artifiziellem Spinnseidenprotein. Die Probe ist mit den Prozessparametern  $c = 2\%$ ,  $Q = 1 \text{ ml/min}$ ,  $U = +90/-20 \text{ kV}$ ,  $\omega = 10 \text{ krpm}$ ,  $v = 2 \text{ m/h}$  mit Spinnseidenprotein besponnen worden.

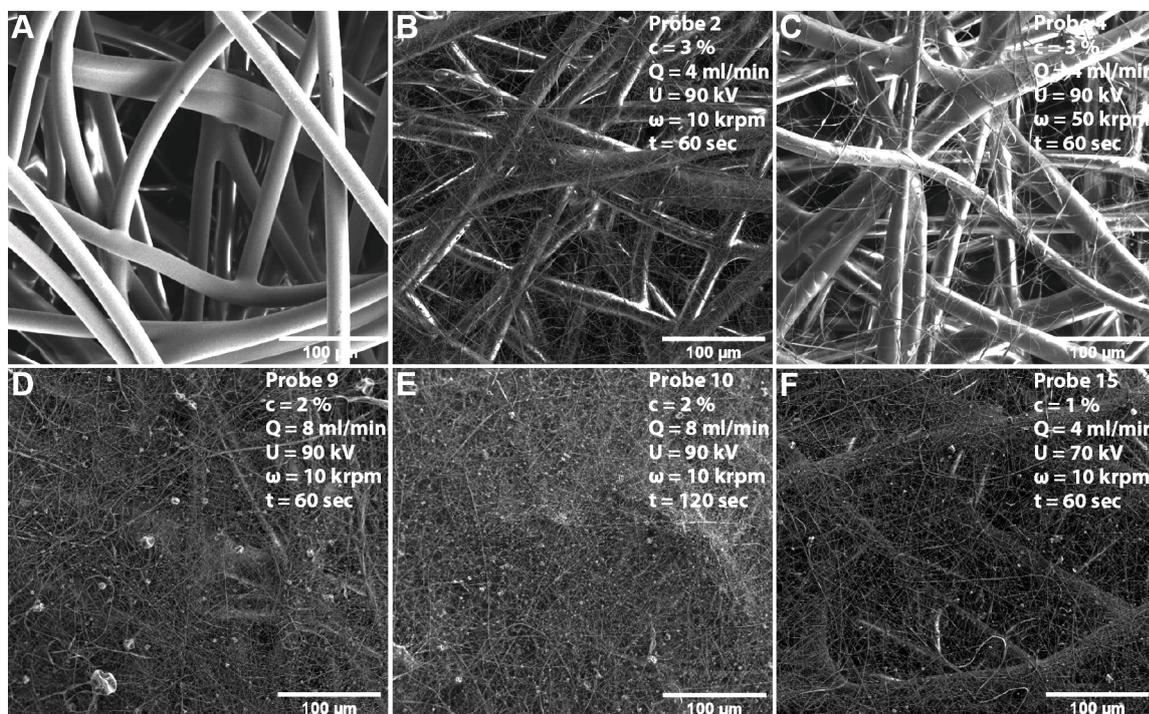
trostatische Aufladung vom beschichteten Vlies angezogen wurden und nicht auf eine Partikelbildung während des Spinnprozesses hindeuteten.

Die Verunreinigung durch Partikel konnte nach der Realisierung eines Potentialausgleichs der verschiedenen Wellen, durch das Anbringen von Schleifkontakten etwas eingedämmt werden. Im Gegensatz zur kontinuierlichen Förderung des Trägers durch die Spinnkammer, wurde bei der Batch-Beschichtung das Material nach dem Besspinnen, durch das Aufliegen auf dem Kollektor, gemeinsam mit diesem entladen und zeigte nur vereinzelt derartige Partikel. Die Menge der aufliegenden Partikel war jedoch so gering, dass keine Beeinflussung der Filtereigenschaften des Materials angenommen wurden. Eine Beschädigung des Materials konnte nicht festgestellt werden.

#### 4.4.2 Evaluation geeigneter Prozessparameter zur Beschichtung von Polyamidvliesen mit einer Nanofaserschicht als Feinstaubfilterlage

Der erste Schritt, um auf einem Mikrofaservlies eine Schicht aus Spinnenseidenproteinvlies aufzubringen, welche durch den geringeren Faserdurchmesser als Feinstaubfilterlage dienen soll, war die Realisierung einer gleichmäßigen Materialablegung. Die Beschichtung des Trägervlieses wurde im Batchbetrieb vorgenommen bis geeignete Filtereigenschaften erzielt waren. Die Rasterelektronenmikroskopie wurde zunächst als bildgebende Analysemethode herangezogen (Abbildung 4.31).

Die nach Tabelle 4.15 erstellten Filterproben wurden untersucht, um die Homogenität der Beschichtung und den jeweiligen Einfluss der Prozessparameter auf diese zu ermitteln. Das Trägervlies, welches einen mittleren Faserdurchmesser von  $21,2 \pm 1,4 \mu\text{m}$  aufwies (Abbildung 4.31A), konnte bei allen gewählten Prozessparametern flächig mit dem Spinnenseidenprotein eADF4(C16) besponnen werden (Abbildung 4.31B-F). Homogene Ergebnisse konnten bei moderaten Volumenströmen (4 ml/min), hohen Spannungen (70-90 kV) und geringen Rotationsfrequenzen (10 krpm) erzielt werden.



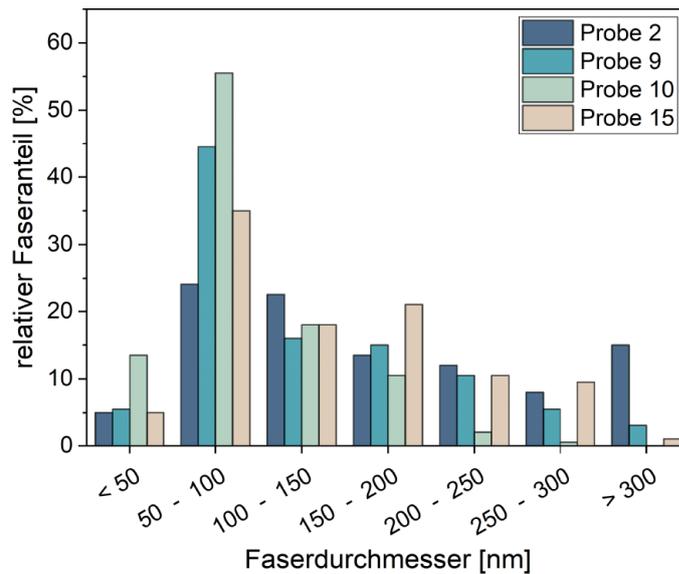
**Abbildung 4.31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vom Trägermaterial und ausgewählten Filterproben.** Die Prozessparameter Konzentration ( $c$ ), Volumenstrom ( $Q$ ), Spannung ( $U$ ), Rotationsfrequenz ( $\omega$ ) und Spindauer ( $t$ ) sind jeweils angegeben. Die Zuschnittgröße betrug 35 x 35 cm.

Tabelle 4.15: Übersicht über die Parameterkombinationen zur Herstellung von Proben für Luftdurchlässigkeits- und Filtereffizienzmessungen mit Quarzstaub.

Probe #	Konzentration <sup>a</sup> [g/l]	Volumenstrom <sup>a</sup> [ml/min]	Spannung <sup>b</sup> [kV]	Rotationsfrequenz <sup>b</sup> [krpm]	Spinddauer [min]
1	30	4	50	10	1
2	30	4	90	10	1
3	30	4	90	30	1
4	30	4	90	50	1
5	30	4	70	10	1
6	30	4	70	30	1
7	30	4	70	50	1
8	20	8	90	10	0,5
9	20	8	90	10	1
10	20	8	90	10	2
11	20	4	90	10	0,5
12	20	4	90	10	1
13	10	4	30	10	1
14	10	4	50	10	1
15	10	4	70	10	1

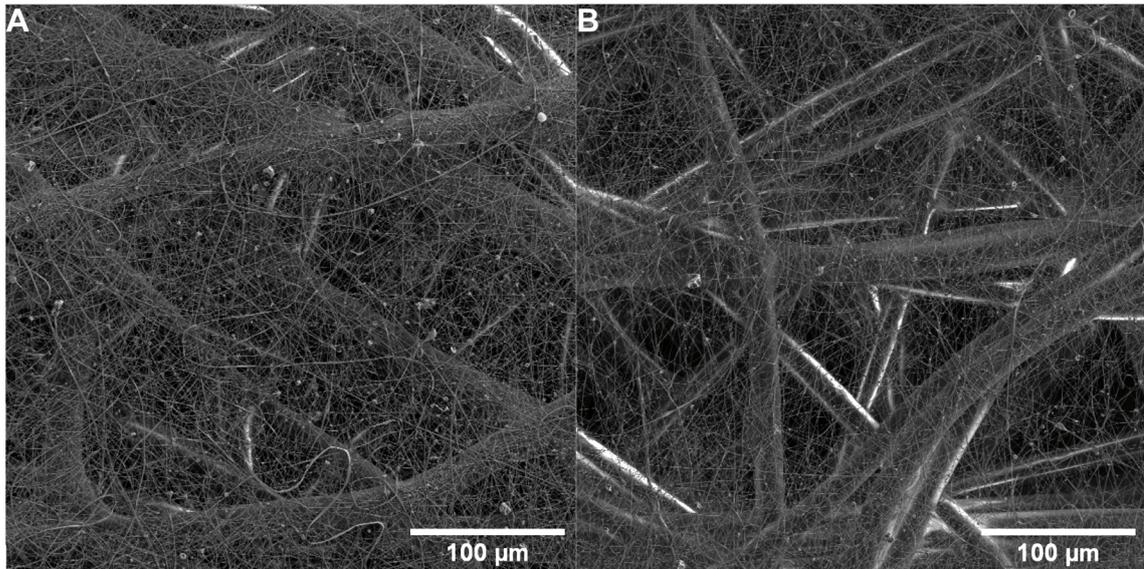
<sup>a</sup>Konzentration bzw. Volumenstrom der eingesetzten eADF4(C16)-Lösung. <sup>b</sup>Elektrisches Potential bzw. Rotationsfrequenz der Spinnlocke. Die Distanz zwischen Spinnkopf und Kollektor betrug 45 cm. Die Abmessungen der Träger-Zuschnitte waren 35 x 35 cm. Der Druck des Mantelluftstroms lag bei 1 bar.

Es ist für eine Auswahl der am geeignetsten erscheinenden Proben (Probe 2, 9, 10 und 15) anhand der REM-Aufnahmen die Faserdickenverteilung bestimmt worden (Abbildung 4.32). Geringe Konzentrationen und hohe Spannung führten erneut tendenziell zu geringeren Faserdurchmessern. Die Spinddauer hingegen bestimmte lediglich die Schichtdicke des entstehenden Vlieses, hatte aber auf die Morphologie der Fasern keinen Einfluss. Die Prozessbedingungen waren auch über Produktionszeiten von mehr als acht Stunden stabil.



**Abbildung 4.32: Faserdickenverteilung von ausgewählten Filterproben.** Die Faserdickenverteilung wurde jeweils anhand von 250 Messungen für die Proben 2, 9, 10 und 15 nach Tabelle 4.15 und Abbildung 4.31 bestimmt.

Es war keine Orientierung der Fasern oder ein bevorzugtes Anlagern dieser an die Trägerfasern zu beobachten, sodass eine, in der Fläche isotrope Ablagerung der Seidenfasern, vorlag. Die nach Abbildung 3.10 im Zentrum des Zuschnitts sowie an dessen Rand und mittig zwischen den beiden Punkten aufgenommenen REM-Bilder, zeigten keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Vliesmorphologie oder der Belegungsdichte (Abbildung 4.33). Sie zeigten ein gleichmäßig und dicht abgelegtes Vlies, welches in einer Ebene dem Trägermaterial auflag. Beiden Proben lagen auf der Oberfläche Partikel auf. Dabei handelte es sich wahrscheinlich um Staub, der sich, aufgrund der elektrostatischen Anziehung, die das Material unmittelbar nach dem Beschichten aufwies, auf der Oberfläche absetzte. Es waren jedoch keinerlei Defekte, die während des Prozesses, bei der Materialaufnahme oder bei der Vorbereitung für die REM-Analyse hätten auftreten können, zu erkennen.



**Abbildung 4.33: Rasterelektronenmikroskopische Belegungsanalyse.** Gezeigt sind zwei Positionen derselben Probe (Probe 15), welche mittig (A) und am Rand (B) des Zuschnitts aufgenommen wurden. Der Zuschnitt wurde mit den Prozessparametern  $c = 1\%$ ,  $Q = 4\text{ ml/min}$ ,  $U = 70\text{ kV}$ ,  $\omega = 10\text{ krpm}$ ,  $t = 60\text{ s}$  mit Spinnenseidenprotein besponnen. Zu berücksichtigen ist, dass der Fokus der beiden Aufnahmen nicht in derselben Ebene lag und daher der Hintergrund unterschiedlich stark hervorgehoben ist.

#### 4.4.3 Filtereffizienz und -qualitätsanalyse

Die Filtereffizienzanalyse nach ISO 12103-1 zeigte insbesondere bei geringen Korngrößen des Quarzstaubs erhebliche Unterschiede der Filtereigenschaften der verschiedenen hergestellten Vliese (Tabelle 4.16, Abbildung 4.34). Das Trägervlies zeigte bei Korngrößen um  $0,3\text{ }\mu\text{m}$  seine geringste Filtereffizienz. Hier lag der Kennwert lediglich bei 58 %. Die Zunahme der Filtereffizienz bei steigender Korngröße wurde auf den Sieb beziehungsweise den Trägheitseffekt zurückgeführt. Je größer die Partikel sind, desto wahrscheinlicher ist es, dass diese mechanisch aufgrund ihres Radius vom Filter zurückgehalten werden oder aufgrund ihrer Trägheit dem Luftstrom um die Fasern herum nicht folgen und deshalb beim Auftreffen an deren Oberfläche haften bleiben.

Die Zunahme der Filtereffizienz für Korngrößen  $< 0,3\text{ }\mu\text{m}$  war im Wesentlichen auf Adhäsionskräfte, vermittelt durch Elektrostatik und van-der-Waals-Kräfte, zurückzuführen. Mit zunehmender Menge der Seidenbeschichtung sowie der Verringerung der Faserdurchmesser der Seidenschicht, wurde die Filtereffizienz deutlich erhöht. Es wurden mit zwei Konfigurationen Filterlagen produziert, die für die kleinste Korngröße ( $0,2\text{ }\mu\text{m}$ ) eine Filtereffizienz  $> 90\%$  aufwiesen (Tabelle 4.16).

Aus den gemessenen Filtereffizienzwerten und der Permeabilität der Vliese, die zu unterschiedlichen Druckabfällen entlang der Vliese führte, wurde nach Formel 3.8 die Bestimmung der Filterqualität durchgeführt. Als unterer Grenzwert der geforderten Permeabilität wurden  $500 \text{ l/m}^2\text{s}$  gewählt. Dies ist ein typischer Anforderungswert für Filtermaterialien für Lüftungs- und Klimageräte, der nicht unterschritten werden darf.

Die berechneten Filterqualitäts-Werte für die Korngröße  $0,2 \mu\text{m}$  lagen zwischen 0,21 und 0,61. Damit reduzierte sich der Qualitätsfaktor im Vergleich zum Substrat um maximal die Hälfte. Der sehr hohe Qualitätsfaktor des Trägermaterials ergab sich aus der erheblich höheren Luftdurchlässigkeit des Mikrofaservlieses. Probe 11 zeigte sogar eine Erhöhung des Qualitätsfaktors.

Jedoch ist der Vergleich des Qualitätsfaktors nur unter Materialien sinnvoll, welche die geforderten Werte hinsichtlich der Filtereffizienz erfüllen. Der Hintergrund hierzu ist, dass das berechnete Ergebnis stark vom entstehenden Druck abhängt. Ein erheblich verringerter Strömungswiderstand gleicht hinsichtlich der Filterqualität mangelnde Filtereffizienz aus. Durch eine verbesserte Filteranordnung, bei der der Feinfiltrationsschicht eine grobe Filtrationsschicht vorgelagert ist, kann verhindert werden, dass der gesamte Filterkuchen inklusive großer Partikel dem Feinstaubfilter direkt aufliegt und so der Druckanstieg verringert werden.

Bemerkenswert ist, dass geringe Konzentrationen bei ebenfalls geringen Volumenströmen bereits nach kurzer Beschichtungszeit zu hoher Filtereffizienz und -qualität führte. Dies kann beispielhaft an den Proben 2, 10 und 15 gezeigt werden. Entsprechend Tabelle 4.16 wurden für die Produktion von Probe 2 120 mg, für die Probe 10 320 mg und für die Probe 15 lediglich 40 mg Spinnenseidenprotein eingesetzt. Insbesondere unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Permeabilitätsprüfung und des Materialeinsatzes, wurden den Proben 2, 10 und 15 die geeignetsten Filtereigenschaften zugesprochen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen, welche zeigten, dass eine flächige und gleichmäßige Beschichtung des Polyamidmaterials mit einem Spinnenseiden-Filtervlies erfolgreich war, wurde der Ausbau der Filtereffizienz dieser Feinstaubfilterschicht realisiert. Dazu wurden erneut durch Variation der Prozessparameter in dem zuvor eingegrenzten Bereich Proben erstellt und diese hinsichtlich der Filtereffizienz untersucht.

Tabelle 4.16: Filtereigenschaften in Abhängigkeit von den Parameterkombinationen zur Herstellung der Proben (Quarzstaub).

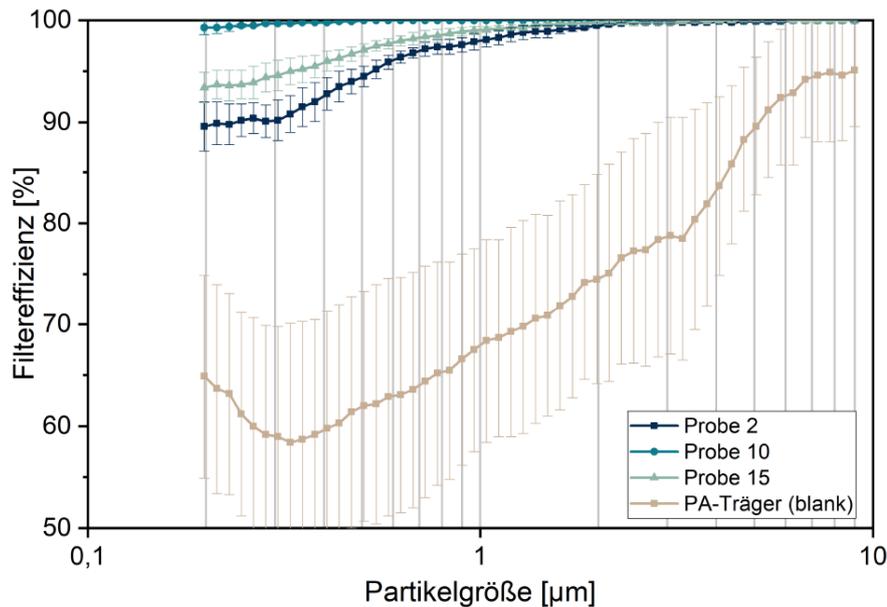
Probe #	Konz. <sup>a</sup> [g/l]	Volumenstrom <sup>a</sup> [ml/min]	Spannung <sup>b</sup> [kV]	Rotationsfrequenz <sup>b</sup> [krpm]	Spinn-dauer [min]	Effizienz (0,2 µm) [%]	Permeabilität [l/m <sup>2</sup> s]	Qualitätsfaktor (0,2 µm) [mPa <sup>-1</sup> ]
blank	–	–	–	–	–	64,9 ± 10,0	1830 ± 48	51 ± 13
1	30	4	50	10	1	64,3 ± 12,0	1562 ± 36	31 ± 13
2	30	4	90	10	1	89,6 ± 2,4	978 ± 33	27 ± 6
3	30	4	90	30	1	73,9 ± 4,7	1386 ± 34	26 ± 4
4	30	4	90	50	1	72,9 ± 11,2	1756 ± 56	50 ± 8
5	30	4	70	10	1	82,1 ± 7,0	1523 ± 17	35 ± 5
6	30	4	70	30	1	75,4 ± 5,0	1472 ± 61	45 ± 8
7	30	4	70	50	1	74,6 ± 14,1	1792 ± 38	58 ± 24
8	20	8	90	10	0,5	82,4 ± 2,0	1211 ± 18	30 ± 4
9	20	8	90	10	1	88,0 ± 4,0	862 ± 39	21 ± 4
10	20	8	90	10	2	99,3 ± 0,7	517 ± 30	25 ± 5
11	20	4	90	10	0,5	78,2 ± 4,5	1052 ± 51	61 ± 21
12	20	4	90	10	1	86,8 ± 9,6	498 ± 42	30 ± 11
13	10	4	30	10	1	73,1 ± 12,3	1071 ± 37	24 ± 5
14	10	4	50	10	1	83,1 ± 9,1	978 ± 33	26 ± 1
15	10	4	70	10	1	93,4 ± 1,5	1386 ± 34	27 ± 9

<sup>a</sup>Konzentration bzw. Volumenstrom der eingesetzten eADF4(C16)-Lösung. <sup>b</sup>Elektrisches Potential bzw. Rotationsfrequenz der Spinnlocke. Die Distanz zwischen Spinnkopf und Kollektor betrug 45 cm. Der Druck des Mantelluftstroms lag bei 1 bar. Die Abmessungen der Träger-Zuschnitte betragen 35 x 35 cm.

Diese Proben wurden auch zur Analyse an die Firma MANN+HUMMEL übergeben, da diese über Filterprüfstände verfügte, die im Bereich der Feinfiltration höher aufgelöste Ergebnisse lieferten. Da die Filtereffizienz der erstellten Proben das entscheidende Kriterium für deren Qualität ist, lag der Fokus auf dem Ausbau der Ergebnisse der Filtereffizienztests.

Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse, wurden in einem ersten Durchgang Proben mit den Parameterkombinationen  $c = 1\%$ ,  $Q = 4\text{ ml/min}$ ,  $t = 1\text{ min}$ ,  $\omega = 10\text{ krpm}$  und  $U = 70, 80, 90\text{ und }95\text{ kV}$  hergestellt. Diese wurden bei der Firma MANN+HUMMEL NaCl-Aerosol-basierten Filtertests unterzogen und zeigten den Einfluss der elektrischen Spannung auf den Spinnprozess beziehungsweise deren Einfluss auf die Filtereffizienz. Die Ergebnisse der Filtereffizienztests zeigten, dass mit zunehmender Spannung Filterzuschnitte mit höherer Filtereffizienz produziert werden können (Tabelle 4.17).

Dass die Werte im Allgemeinen unter denen in Tabelle 4.16 lagen, entsprach der Erwartungshaltung. Die Begründung liegt in der verwendeten Messmethode. Quarzstäube nach ISO 12103-1 lassen sich von den beprobten Materialien wesentlich leichter



**Abbildung 4.34: Filtereffizienz des auf das PA-Trägermaterial aufgebrachtten Spinnenseidenvlieses.** Dargestellt ist die Filtereffizienz ausgewählter Proben gemessen an einem Feinstaubgemisch nach ISO 12103-1 A2 mit Korngrößen von 0,2 bis 9 µm. Die Zuordnung der Proben entspricht Tabelle 3.9.

als NaCl-Aerosole filtern.<sup>290</sup> Da bei den Messungen, die bei Firma MANN + HUMMEL durchgeführt wurden, keine Bestimmung des Anströmdrucks durchgeführt wurde, konnte keine Filterqualität berechnet werden.

Hinsichtlich der Luftdurchlässigkeitswerte war festzustellen, dass diese deutlich über dem kritischen Wert von 5001/m<sup>2</sup>s lagen. Es war naheliegend, dass die Filtereffizienz durch eine Erhöhung der Dicke der Nanofaserschicht weiter erhöht werden kann. Daher wurde im zweiten Durchgang, neben den Parametern Rotationsgeschwindigkeit und Mantelstromdruck, auch eine höhere Beschichtungsdauer und deren Auswirkung auf die Filtereffizienz und die Luftdurchlässigkeit beprobt (Tabelle 4.17).

Die Messergebnisse aus Tabelle 4.17 (Loop II) zeigen, dass höhere Rotationsgeschwindigkeiten zu schlechteren Ergebnissen führten. Des Weiteren konnten mit geringerem Mantelluftstrom und höheren Beschichtungszeiten deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden (Tabelle 4.17). Die Beschichtung bei einem Volumenstrom von 1 ml/min für 16 min entsprach dem doppelten und bei einer Beschichtungsdauer von 60 min dem 7,5-fachen Materialeinsatz. Mit dem doppelten Materialeinsatz konnte die Filtereffizienz von 64,4% auf 77,23% und mit dem 7,5-fachen auf 84,1% erhöht werden. Der Materialeinsatz entsprach 160 mg beziehungsweise 600 mg Spinnenseidenprotein pro

#### 4.4 Kontinuierliche Herstellung von Spinnseidenvlies-Feinstaubfiltern 135

Zuschnitt. Die Luftdurchlässigkeitsprüfung ergab, dass alle erstellten Proben deutlich über dem Wert von  $500 \text{ l/m}^2\text{s}$  lagen (Tabelle 4.17).

Tabelle 4.17: Filtereigenschaften in Abhängigkeit von den Parameterkombinationen zur Herstellung der Proben (NaCl-Aerosol).

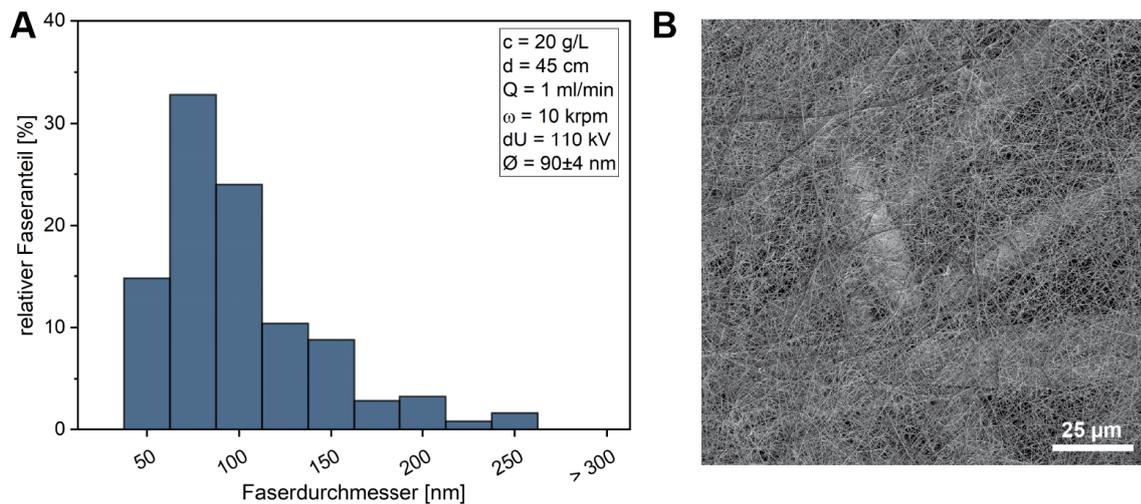
Loop #	Konz. <sup>a</sup> [g/l]	Volumenstrom <sup>a</sup> [ml/min]	Spannung <sup>b</sup> [kV]	Rotationsfrequenz <sup>b</sup> [krpm]	Spinn-dauer [min]	Mantel-luftstrom [bar]	Effizienz (0,2 $\mu\text{m}$ ) [%]	Permeabilität [ $\text{l/m}^2\text{s}$ ]
I	10	4	70	10	2	1	$60,1 \pm 1,7$	$1916 \pm 122$
	10	4	80	10	2	1	$62,9 \pm 2,6$	$1746 \pm 263$
	10	4	90	10	2	1	$64,4 \pm 1,6$	$1638 \pm 374$
	10	4	95	10	2	1	$67,3 \pm 8,9$	$1740 \pm 237$
II	10	1	90	10	16	0,5	$77,2 \pm 5,3$	$1192 \pm 265$
	10	1	90	10	60	0,5	$84,1 \pm 3,7$	$722 \pm 163$
	10	1	90	10	16	1	$72,1 \pm 4,9$	$1562 \pm 108$
	10	1	90	20	16	0,5	$46,9 \pm 4,0$	$2056 \pm 49$
III	20	1	+90 / -20 <sup>c</sup>	10	30	0,5	$84,2 \pm 3,9$	$1107 \pm 127$

<sup>a</sup>Konzentration bzw. Volumenstrom der eingesetzten eADF4(C16)-Lösung. <sup>b</sup>Elektrisches Potential bzw. Rotationsfrequenz der Spinnlocke. <sup>c</sup>Bei dieser Probe wurde das übliche Potential am Kollektor von -5 kV auf -20 kV erhöht. Die Konzentration der Spinnlösung betrug 1% (w/v). Die Distanz zwischen Spinnkopf und Kollektor betrug 45 cm. Der Druck des Mantelluftstroms lag bei 1 bar. Die Abmessungen der Träger-Zuschnitte betragen 35 x 35 cm.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde die Herstellung des Filtermaterials im kontinuierlichen Prozess durchgeführt (Tabelle 4.17, Loop III). Dazu wurden keine Zuschnitte mehr auf dem Kollektor platziert, sondern das Material mit der konstruierten Wickereinheit durch die Spinnanlage gezogen. Die Probenlänge lag jeweils bei mindestens 1 m. Darüber hinaus konnte eine zusätzliche Hochspannungsquelle herangezogen werden, um am Kollektor ein erhöhtes negatives Potential anzulegen. Diese sollte die entstehenden geladenen Nanofasern aktiv zum Kollektor ziehen und ein elektrisches Aufladen des Filtermaterials und damit Abstoßungseffekte verhindern. Auf die Faserbildung hatte das Potential nur geringen Einfluss. Eine zusätzliche Anziehung zum Kollektor spiegelte sich in dünneren Fasern wider.

Um den Durchsatz zu erhöhen, wurde die Konzentration auf 2% erhöht. Entsprechend wurden mit der Parameterkombination  $c = 2\%$ ,  $Q = 1 \text{ ml/min}$ ,  $v = 2 \text{ m/h}$ ,  $\omega = 10 \text{ krpm}$ ,  $U = +90 / -20 \text{ kV}$ ,  $p = 0,5 \text{ bar}$  Proben erstellt, durch REM-Analyse charakterisiert und zur Untersuchung nach der Filternorm DIN 71460 Teil 1 mit einem *Optical Particle Size Spectrometer* (OPSS) geprüft. Die „-20 kV“ entsprachen dem Potential des Kollektors.

Die REM-Aufnahmen des Filtermaterials zeigten, dass das Material erwartungsgemäß mit einer isotrop orientierten Vliesschicht überzogen war. Die Durchmesser der auftretenden Fasern lagen im Nanometerbereich, wobei Durchmesser deutlich unter 100 nm erzielt wurden (Abbildung 4.35A). Dass die Nanofaserschicht den Rollprozess unbeschadet überstand, konnte nach mehrmaligem Auf- und Abrollen des Materials, durch erneute rasterelektronenmikroskopische Analyse bestätigt werden (Abbildung 4.35B).



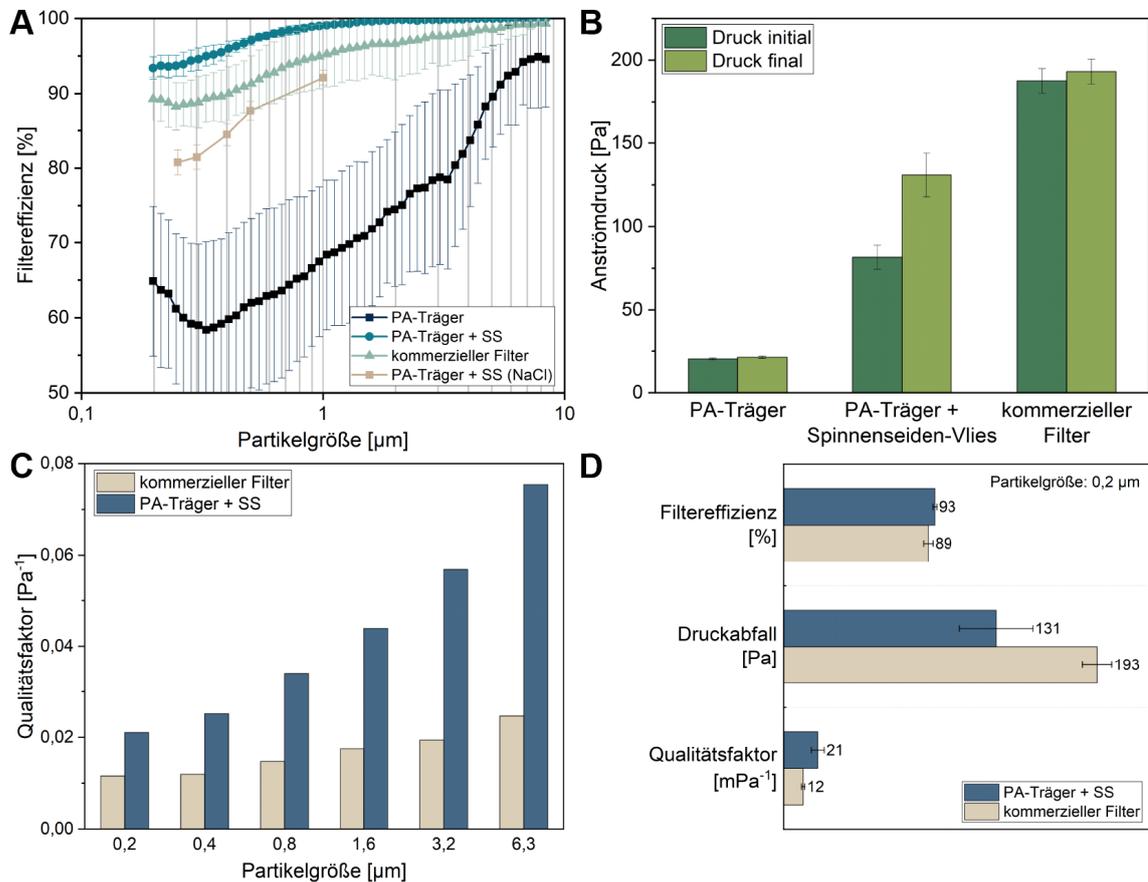
**Abbildung 4.35: Faserdickenverteilung des kontinuierlich auf das PA-Trägermaterial aufgebrauchten Spinnenseidenvlieses.** A) Faserdickenverteilung des durch kontinuierliches Zentrifugalektrospinnen auf das PA-Mikrofaservlies aufgebrauchten eADF4(C16)-Vlieses. B) REM-Aufnahme des auf Rollen aufgewickelten Filtermaterials. Es wurden 20 m des 40 cm breiten PA-Trägers besponnen, kontinuierlich aufgewickelt und anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Adapted with permission from F. Müller, S. Zainuddin and T. Scheibel, Roll-to-Roll Production of Spider Silk Nanofiber Nonwoven Meshes Using Centrifugal Electrospinning for Filtration Applications. *Molecules* (2020), 25 (23), 5540. Copyright © 2020 MDPI, Basel, Switzerland.

Das erzeugte Filtermaterial wurde einem kommerziell vertriebenen Filtermaterial gegenübergestellt, welches als Referenz diente. Aufgrund seiner Abmessungen konnten für den Referenzfilter keine NaCl-Aerosoltests durchgeführt werden, sodass die beiden Materialien zusätzlich am Quarzstaub-Filterprüfstand gegenübergestellt wurden.

Die Ergebnisse der Prüfung nach DIN 71460 Teil 1 mit einem *Optical Particle Size Spectrometer* (OPSS) zeigten, dass für den Spinnenseidenvlies-Filter eine Filtereffizienz bei einer NaCl-Partikelgröße von  $0,2 \mu\text{m}$  von durchschnittlich 84,2% erzielt wurde (Tabelle 4.17, Abbildung 4.36A). Für Quarzstäube wurde bei einer Partikelgröße von  $0,2 \mu\text{m}$  eine Filtereffizienz von 94,1% ermittelt. Diese lag beim Referenzfilter lediglich bei 89,1%. Mit einer Luftdurchlässigkeit von  $11071/\text{m}^2\text{s}$  liegt das Filtermaterial deutlich über dem Grenzwert von  $5001/\text{m}^2\text{s}$ . Der Anströmdruck betrug 81 Pa vor und 131 Pa

#### 4.4 Kontinuierliche Herstellung von Spinnenseidenvlies-Feinstaubfiltern 137

nach der Prüfung und lag damit erheblich niedriger als bei dem vergleichsweise getesteten kommerziellen Filter (Abbildung 4.36B). Diese erzeugte einen Anströmdruck von 188 Pa vor und 193 Pa nach dem Filtertest.



**Abbildung 4.36: Filtereigenschaften eines kontinuierlich auf das PA-Trägermaterial aufgebrauchten Spinnenseidenvlieses.** A) Faserdickenverteilung des durch kontinuierliches Zentrifugalelektrospinnen auf das PA-MikrofaserVLies aufgebrauchten eADF4(C16)-Vlieses. B) REM-Aufnahme des als Rollenware aufgewickelten Filtermaterials. Es wurden 20 m des 40 cm breiten PA-Trägers besponnen, kontinuierlich aufgewickelt und anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Adapted with permission from F. Müller, S. Zainuddin and T. Scheibel, Roll-to-Roll Production of Spider Silk Nanofiber Nonwoven Meshes Using Centrifugal Electrospinning for Filtration Applications. *Molecules* (2020), 25 (23), 5540. Copyright © 2020 MDPI, Basel, Switzerland.

Da der Spinnenseidenvlies-Filter im Vergleich zum Referenzfilter eine höhere Filtereffizienz und einen geringeren Luftwiderstand aufwies, ergab sich ein höherer Qualitätsfaktor für den in dieser Arbeit hergestellten Filter. Der Qualitätsfaktor der Filterware war analog zu dem des Referenzfilters bei größeren Partikel höher. Allerdings war der Anstieg des Qualitätsfaktors hin zu größeren Partikeln, im Vergleich zum Referenzfilter, deutlich stärker (Abbildung 4.36C und Abbildung 4.36D).

Der Materialbedarf für die Herstellung der Filterflachware lag für die kontinuierlich produzierte Rollenware bei 300 mg/lfm beziehungsweise 750 mg/m<sup>2</sup>. Im Vergleich dazu lag der Bedarf an Spinnenseidenprotein für die Herstellung eines vergleichbaren Filtermaterials, ohne den Einsatz einer zusätzlichen Hochspannungsquelle für den Kollektor, bei 600 mg für einen Zuschnitt (35 x 35 cm) und 4,89 g/m<sup>2</sup>.

## 5 Diskussion

Mikro- und Nanofasern stellen in der industriellen Fertigung wichtige Ausgangsmaterialien für die Herstellung vielfältiger Produkte unterschiedlichster Anwendungsbereiche dar, deren Bedeutung weiter zunimmt.<sup>1-4</sup> Biopolymere sind aufgrund ihrer Eigenschaften wie Regenerativität, besserer Umweltbilanz, Biokompatibilität und Bioabbaubarkeit interessante Rohstoffe für die Herstellung einer Vielzahl von Materialien. Durch die Verwendung von Biopolymeren können nicht nur nachhaltigere Alternativen zu etablierten Materialien hergestellt werden, sondern auch Materialien produziert werden, die beispielsweise bessere mechanische oder biochemische Eigenschaften aufweisen, als solche hergestellt aus erdölbasierten Polymeren.<sup>103-105,112-115</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden Mikro- und Nanofasern aus den Biopolymeren Celluloseacetat (CA), Polyethylenoxid (PEO), Polymilchsäure (PLA) und rekombinantem Spinnenseidenprotein (eADF4(C16)) hergestellt. Mit den vorgestellten Verfahren wurden sowohl die Möglichkeiten der Verarbeitung von nachhaltigen Rohstoffen erweitert als auch Methoden demonstriert die eine produktivere Herstellung neuer Materialien erlauben.<sup>56,99</sup>

Durch das Nassspinnen von CA-Filamenten, wurde die Produktion von Carbonfasern ausgehend von einem regenerativen Präkursormaterial realisiert. Hinsichtlich des Durchmessers und der morphologischen Eigenschaften unterschieden sich die hergestellten Carbonfasern von kommerziell erhältlichen Carbonfasern nicht.<sup>141,291</sup> Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften wurden die produzierten Carbonfasern von vielen am Markt verfügbaren PAN-basierten Carbonfasern übertroffen.<sup>291</sup> Dennoch wurden Filamente hergestellt, deren Zugbelastbarkeit im Bereich von ligninbasierten und kommerziell erhältlichen PAN-basierten Carbonfasern lagen, die sich für allgemeine Anwendungen eignen.<sup>59,291-293</sup>

Durch Elektrosinnen konnten Nanofasern aus PEO, PLA und eADF4(C16) gesponnen werden. Durch das Verwenden eines Spiralkollektors konnte erstmalig die kontinuierliche Herstellung eines Nanofaser-Spinnenseidengarns gezeigt werden. Die vorgestellte neuartige Zentrifugalelektrosinnmethode erlaubte es, die Produktivität der Nanofaserherstellung erheblich zu steigern und damit ihr Anwendungspotential in der industriellen Fertigung zu demonstrieren.<sup>99</sup> Die hergestellten hocheffizienten Feinstaubfilterlagen aus rekombinantem Spinnenseidenprotein unterstreichen das Anwendungspotential des Prozesses zusätzlich.<sup>56</sup>

## 5.1 Celluloseacetatmikrofilamente als Carbonfaserpräkursoren

Carbonfasern zeichnen sich aufgrund ihrer physikochemischen Beständigkeit sowie ihrer Zugfestigkeit in Kombination mit einer geringen Dichte des Materials aus. Die auf den Märkten verfügbaren Carbonfasern sind fast ausschließlich aus petrogenem PAN gefertigt.<sup>291</sup> Sie haben bereits Anwendung in Verbundmaterialien,<sup>137–139</sup> Textilien,<sup>140–142</sup> Filtersystemen,<sup>143–145</sup> Funktionsmaterialien,<sup>146–150</sup> Katalysatoren,<sup>151–153</sup> Sensoren,<sup>154–157</sup> Wundversorgungsmaterialien<sup>162–165</sup> und Geweberekonstruktion<sup>158–161</sup> gefunden.

Die Herstellung von nachhaltigeren Carbonfasern auf der Basis von biogenen Rohstoffen wurde bisher ausgehend von Lignin und Viskose gezeigt.<sup>59,291,293,294</sup> Durch die Herstellung von cellulosebasierten Carbonfasern im unteren Mikrometerbereich  $< 10 \mu\text{m}$  wurde das Spektrum der nachhaltigeren Carbonfasern erweitert. CA kann im Vergleich zu Viskose ohne den Einsatz von Schwefelverbindungen aus natürlicher Cellulose gewonnen werden. Nach einer vollständigen Pyrolyse unterscheiden sich polyacrylnitrilbasierte Carbonfasern hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von cellulosebasierten Carbonfasern, da lediglich der Kohlenstoff in der Faser zurückbleibt. Daher ist die nachhaltige Gewinnung von Cellulose als Rohstoff ein wesentlicher Vorteil der biobasierten Carbonfasern. Die gezeigte Herstellung von mechanisch stabilen cellulosebasierten Carbonfasern, die identische Durchmesser wie bereits kommerziell vertriebene PAN-basierte Carbonfasern aufweisen, eröffnet deren Anwendungspotential.<sup>141,291</sup> Da sich die biobasierten von den PAN-basierten Carbonfasern in ihrer chemischen Komposition nicht unterscheiden, bestimmen, neben den Produktionskosten und ihrer Umweltbilanz,

im Wesentlichen die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften der Fasern deren Anwendungspotential.

Bei Fasern, insbesondere Mikro- und Nanofasern, führen Fehlstellen und Einschlüssen zu großen Einflüssen bei den Eigenschaften des Materials. Daher ist beim Nassspinnen von Präkursoren die Homogenität des entstehenden Filaments von großer Bedeutung. Der gegenwärtige Stand der Theorie erlaubt es nicht, den Koagulationsprozess quantitativ in Form von fundamentalen Formeln zu beschreiben.<sup>295</sup> Ein Fällbad ist ein dynamisches System, sodass sich lokal ungleiche Bedingungen ergeben, welche die entstehenden Filamente durchlaufen. Die Bedingungen in den teilerstarrten Filamenten, die durch Temperatur- und Konzentrationsfelder der Spinnlösung und des Koagulationsbads getrieben werden, sind sehr komplex. Polymer, Lösungsmittel und Koagulationsmittel beeinflussen das Phasendiagramm und die Kinetik der Phaseninversion. Zusätzlich wird die Koagulation durch Deformation infolge von Zugspannung, Oberflächenspannung, Stoffaustausch und der sich ändernden Fluidität des Filaments beeinflusst.<sup>295</sup>

Da die Temperatur des Systems und die Polymerkonzentration in der Spinnlösung Einfluss auf die Fluidität der Spinnlösung haben, beeinflussen sie den Koagulationsprozess. Zusätzlich wird durch die Polymerkonzentration der Konzentrationsgradient des Lösungsmittels und damit der Massentransfer zwischen Spinnlösung und Koagulationsbad beeinflusst. Diese Dynamik ist ebenfalls von der Zusammensetzung des Koagulationsbads abhängig. Aufgrund dessen wurden zur Herstellung von Filamenten aus CA diese Prozessparameter des Nassspinnverfahrens experimentell variiert, um Einfluss auf die Triebkräfte der Phaseninversion zu nehmen, Trends zu charakterisieren und möglichst homogene Filamente zu erzeugen.

### 5.1.1 Einfluss der Spinn-, Deacetylierungs- und Pyrolyseparameter auf die mechanischen Eigenschaften der Filamente

Die kontinuierliche Produktion von Filamenten aus CA-Lösung in Aceton wurde durch Nassspinnen in ein wässriges Bad realisiert. Eine Verweilzeit der entstehenden Filamente im Fällbad von wenigen Sekunden war ausreichend, um diese erstarrt aufnehmen zu können. Dies zeigte die Eignung des Prozesses, um CA-Präkursoren im industriellen

Maßstab kontinuierlich zu produzieren. Abhängig von den gewählten Prozessbedingungen, zeigten die produzierten Filamente unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich ihrer Mechanik und Morphologie.

Durch die Änderung der Prozessbedingungen konnten die mechanischen Eigenschaften sukzessiv verbessert werden. Dies wurde im Wesentlichen auf die Reduktion der Faserdurchmesser sowie des Poren- und KavitätENVOLUMENS zurückgeführt. Die Kavitäten in den nassgesponnenen Filamenten können unterschiedlichen Ursprungs sein. Beispielsweise können durch Fällbadeinschlüsse, die durch Verwirbelungen beim Eintritt der Spinnlösung in das Fällbad entstehen, Kavitäten erzeugt werden.<sup>296,297</sup> Ebenfalls können Gaseinschlüsse oder Salze, die im Fällbad aus dem Filament herausgelöst werden, zu Poren führen. Jedoch wurde der wesentliche Anteil der entstandenen Hohlräume auf das abgehende Aceton zurückgeführt. Bei Lösungsmitteln mit hohem Dampfdruck, wie dem verwendeten Aceton, wird der Phasenübergang durch erhöhte Temperaturen zusätzlich begünstigt. Dies zeigte die Zunahme der Poren in Filamenten, die bei erhöhten Fällbadtemperaturen gesponnen wurden. Die Zunahme der Kavitäten in Filamenten, die im Durchlauföfen getrocknet wurden, kann auf denselben Effekt zurückgeführt werden. Ein langsames Entweichen des Acetons aus den Filamenten hingegen begünstigte die Entstehung von homogenen Vollmaterial-Filamenten.

Nach der Extrusion der Spinnlösung in das wässrige Fällbad diffundierte das Lösungsmittel Aceton in Richtung niedrigerer Konzentration und mischte sich mit dem Fällbad. Da das Volumen des Fällbads um drei Größenordnungen höher war als das der extrudierten Spinnlösung, wurde die Änderung der Konzentration des Acetons im Fällbad vernachlässigt (hartes Fällbad).<sup>298</sup> Das gelöste CA, welches nicht in Wasser löslich ist, fiel nach der Extrusion in das Fällbad in Form von Filamenten aus. Da ein Ausfällen des CA bei geringen Massenkonzentrationen der Spinnlösung die Anzahl von Defekten und Kavitäten erhöhte und ein sehr rasches Ausfällen des Polymers das Zusammenlagern der Polymere zu einem homogenen Verbund behinderte, wurde durch die Variation der Acetonanteile im Fällbad, Einfluss auf die Präzipitationsdynamik genommen (weiches Fällbad).<sup>295,298,299</sup>

Durch die Erhöhung der Acetonkonzentration im Fällbad und die damit einhergehende Verlangsamung der Präzipitationskinetik, konnten die mechanischen Eigenschaf-

ten der Präkursoren erfolgreich verbessert werden. Dies wurde auf eine Reduktion der in den Filamenten auftretenden Kavitäten und Poren zurückgeführt. Mit einer Verlangsamung des Fällens, bei gleichzeitiger Dehnung der Faser, konnte die Anzahl und das Volumen der Kavitäten zusätzlich reduziert werden. Dies wurde auf die dehnungsinduzierte Scherung der Polymerketten entlang der Filamentachsen zurückgeführt, die den Abgang des Acetons begünstigte.<sup>296,297</sup> Durch die Kombination von acetonhaltigem Fällbad, einer Abzugsgeschwindigkeit von 3,14 m/min und einer Streckung der Filamente um 25 %, konnten aus 12,5 %iger CA-Lösung (50 kDa) Filamente mit einem Durchmesser von  $48 \pm 2 \mu\text{m}$  gesponnen werden. Diese eigneten sich, unter der Berücksichtigung des bei der Pyrolyse auftretenden Massenverlusts (70,8 %), als potentielle Präkursoren zu Herstellung von Carbonfasern mit typischen Durchmessern  $< 10 \mu\text{m}$ .<sup>141,171,292</sup>

Die Variation des CA-Molekulargewichts hatte erheblichen Einfluss auf die morphologischen und mechanischen Eigenschaften der erzeugten Filamente. Die licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchung ergab, dass aus 100 kDa CA Filamente mit Durchmessern im Bereich von  $32 \pm 2$  bis  $43 \pm 6 \mu\text{m}$ , abhängig von den gewählten Prozessparametern, gesponnen werden konnten. Ebenso wurden die Filamente durch die Wahl von 100 kDa CA hinsichtlich der Homogenität ihres Durchmessers stabilisiert, sodass dessen Standardabweichung verringert wurde und nur wenige Mikrometer betrug. Die Filamentoberflächen wurden mit der Erhöhung des Molekulargewichts und der Reduktion der Filamentdurchmesser deutlich glatter und gleichmäßiger, was auf eine Verdichtung des CA durch erhöhte Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Bei der Betrachtung der Querschnitte wurde ersichtlich, dass auch die Anzahl der Kavitäten und deren Größe, durch die Wahl von 100 kDa CA und der Anpassung der Prozessparameter, erfolgreich reduziert wurde. Die Anzahl und Größe von Poren, wie sie 50 kDa CA-Filamente zeigten, konnten in Filamenten, gesponnen aus 100 kDa CA, nicht beobachtet werden, sodass durch die Verwendung von 100 kDa CA geeignete Präkursoren für die Carbonfaserherstellung erhalten wurden.<sup>141,292</sup>

Darüber hinaus ließ sich erkennen, dass die Form des Querschnitts von einer runden zu einer nierenförmigen übergegangen war. Die Begründung für den nierenförmigen Querschnitt wurde in der Verdichtung bei gleichzeitiger hoher Volumenreduktion der Filamente, durch das abgehende Lösungsmittel gesehen.<sup>300,301</sup> Wurde ein Filament

nassgesponnen, so verfestigten sich zunächst die äußeren Bereiche, während die inneren Bereiche noch im gelösten Zustand verblieben. Erst im weiteren Verlauf begann das Lösungsmittel vom Inneren nach außen zu diffundieren und der Kern der Faser verfestigte sich. Je größer das Verhältnis von Lösungsmittel zu Polymer war, desto weniger Feststoff blieb zurück, um dieses Volumen zu füllen. Dies führte bei 50 kDa CA-Filamenten zu einer porösen Struktur und bei 100 kDa CA-Filamenten, durch den stabileren Verbund der Polymere, tendenziell zu einer Verdichtung des Materials und einem Kollabieren der Filamentoberfläche zu einer Furche.

Durch die Abstimmung der Prozessparameter wurden die mechanischen Eigenschaften der erstellten Filamente deutlich verbessert. Filamente, gesponnen aus 100 kDa CA, erzielten die besten mechanischen Eigenschaften. Dies galt unabhängig von den jeweilig betrachteten Prozessparametern für alle aus CA mit einem Molekulargewicht von 100 kDa hergestellten Fasern. Die höhere Wechselwirkung der 100 kDa Polymere führte zu einem besseren Verbund des Materials, welcher sich bereits in der erheblichen Reduktion der Kavitäten bei den Präkursoren zeigte. Es ist anzunehmen, dass auch eine stärkere Orientierung der Polymerketten vorlag, die sich während der Pyrolyse positiv auf eine anisotrope Ausbildung des Kohlenstoffverbundes entlang der Filamentachse auswirken würde, sodass infolgedessen auch bessere mechanische Eigenschaften erzielt würden. Daher war für die Beschaffenheit der Präkursoren, von den in dieser Arbeit betrachteten Parametern, das Molekulargewicht am relevantesten. Es ist anzunehmen, dass durch das Nassspinnen von CA höheren Molekulargewichts ( $> 100$  kDa) Carbonfaser-Präkursoren mit weiter verbesserten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden können.

Das Etablieren von zwei Spinnköpfen mit je vier Kapillaren ermöglichte das Skalieren des Nassspinnprozesses und die gleichzeitige Produktion von acht Filamenten. Die Skalierung hatte hierbei keine negativen Auswirkungen auf den Prozess oder die Eigenschaften der produzierten Filamente. Es kam weder zum Abreißen eines Filaments noch zu Verwickelungen beziehungsweise Verschlingungen. Ausgehend von diesen Erkenntnissen kann davon ausgegangen werden, dass die Anzahl an parallel produzierten Filamenten weiter erhöht und damit der Prozess skaliert werden kann, ohne dass dies negativen Einfluss auf die Eigenschaften der einzelnen Filamente hat.

Nach der Deacetylierung konnte eine erfolgreiche Pyrolyse von Präkursorbündeln gezeigt werden. Die hergestellten Präkursoren hielten, sowohl den strengen thermischen Bedingungen im Kammerofen bis 2200 °C, als auch den mechanischen Belastungen beim Wickeln und Führen der Bündel, während der Pyrolyse im Rohrofen stand. Mit der Carbonisierung im Rohrofen wurde eine kontinuierliche Produktion von belastbaren Carbonfasern ermöglicht. Es wurde gezeigt, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einer Verbesserung der Bruchspannung führte, sich jedoch negativ auf die Bruchdehnung auswirkte. Die Bruchspannung der Fasern wurde soweit erhöht, dass bei entsprechend niedriger Bruchdehnung, trotzdem eine hohe Zähigkeit erzielt wurde. Durch die Reduktion der Kavitäten der Präkursoren sowie den Massenverlust im Verlauf der Pyrolyse, konnten Carbonfaserbündel mit Filamentdurchmessern von bis zu 8,0 µm hergestellt werden. Die Dimensionen von kommerziell erhältlichen Carbonfasern waren damit erreicht und der Durchmesser der Referenzfaser (8,9 µm) bereits unterschritten, sodass sich die hergestellten Carbonfasern hinsichtlich ihres Durchmessers für eine Vielzahl von Anwendungen eignen.<sup>141,171,292</sup>

Analog zu den Präkursoren wurden nach der Pyrolyse nierenförmige Filamentquerschnitte erhalten. Die Begründung für den nierenförmigen Querschnitt liegt in der Verdichtung der Faser bei gleichzeitigem hohem Massenverlust während der Carbonisierung. Durch die erhöhte Menge an gasförmig abgehenden Verbindungen verringerte sich das Faservolumen stark und die Faser kollabierte, wodurch sich die Faseroberfläche furchte. Aus 100 kDa CA hergestellte und in 30 % Aceton gefällte Filamente ließen sich nicht erfolgreich im Rohrofen carbonisieren. Die Faserbündel rissen stets und daher war ein Ziehen der Fasern durch den Ofen nicht möglich. Dies wurde auf die erhöhte Verdichtung des Materials zurückgeführt, welche dazu führte, dass entstehende Gase schlechter die Filamente verlassen konnten und diese stärker dadurch beeinträchtigten. Eine Vorbehandlung oder ein langsames Erhitzen der Filamente beziehungsweise eine geringere Zuggeschwindigkeit der Filamente durch den Rohrofen würden den Prozess voraussichtlich begünstigen. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften konnten die Carbonfilamente, durch den Einsatz von 100 kDa-CA-Präkursoren und weiche Fällbäder, deutlich verbessert werden.

### 5.1.2 Einordnung der mechanischen Eigenschaften der Carbonfasern

Die hergestellten biobasierten Carbonfasern entsprachen hinsichtlich ihrer Durchmesser und Morphologie kommerziell erhältlichen PAN-basierten Carbonfasern.<sup>141,171,292</sup> Die mechanischen Eigenschaften der produzierten Carbonfasern werden von einigen hochfesten PAN-basierten Carbonfasern, deren Zugfestigkeiten bei etwa 3–5 GPa liegen, deutlich übertroffen. Zu berücksichtigen ist, dass diese Werte sich auf die Zugfestigkeit des Garns beziehungsweise des Faserbündels beziehen. Die Abrissspannungen der einzelnen Filamente liegen deutlich niedriger. Die Zugfestigkeit der Einzelfilamente der Referenzfaser Torayca Toray T700SC lag mit  $4063 \pm 562$  MPa 17 % unter der angegebenen Zugfestigkeit des Garns (4900 MPa).

Das entscheidende Merkmal der Carbonfasern, ihre Zugbelastbarkeit, betrug im Fall der zugfestesten Faser  $909 \pm 318$  MPa. Die hohe Standardabweichung zeigt, dass die produzierten Fasern noch immer stark in ihren Eigenschaften schwanken, sodass der Produktionsprozess weiter stabilisiert werden sollte. Gleichzeitig wird hier aber auch das Potential der nachhaltigen Carbonfasern deutlich. Auch wenn die Filamente der Carbonfaser im Mittel eine Zugfestigkeit von  $909 \pm 318$  MPa aufwiesen, konnten einzelne Filamente dieser Faser Zugspannungen von 2 GPa standhalten. Dieser Wert liegt noch deutlich unter den 4 GPa Abrissspannung der PAN-basierten Referenzfaser, befindet sich aber durchaus im Bereich der Reißfestigkeit kommerziell erhältlicher PAN-, pech- und lignin-basierter Carbonfasern.<sup>141,171,292,293</sup>

Carbonfasern mit diesen Materialeigenschaften wie beispielsweise die pechbasierte Carbonfaser Mitsubishi DIALEAD<sup>®</sup> K63712 werden als Verbundwerkstoffe in Industriebauteilen, Fahrzeugkomponenten, Brückenteilen, Radioteleskopen und sogar Satelliten eingesetzt. Die Literaturrecherche ergab keine Publikationen bezüglich der Herstellung von cellulosebasierten Carbonfasern dieser Durchmesser und mechanischen Eigenschaften. (Angabe Mitsubishi Chemical Corporation und Lastenheft Mitsubishi DIALEAD<sup>®</sup> K63712)

Durch eine weitere Anpassung der Prozessbedingungen, sollten die mechanischen Eigenschaften weiter verbessert und Schwankungen in der Qualität verringert werden können. Anhand der mechanischen Charakterisierung der Präkursoren wird noch Po-

tential zur Erhöhung der Abrissspannung durch die Verwendung von CA mit höherem Molekulargewicht gesehen. Dieses sollte die Ausrichtung und Zusammenlagerung der Polymerketten durch Scherung erhöhen und zu einer weiteren Reduktion der Kavitäten beitragen.

Es wurde gezeigt, dass die Pyrolysebedingungen erheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der erzeugten Carbonfasern hatten. Durch die Wahl eines geeigneten Heizprogramms und das Anlegen einer geeigneten Zugspannung konnten aus selbigem Präkursor deutlich belastbarere Carbonfasern gebrannt werden. Daher wird in der Optimierung des Brennprozess-Programms weiteres Potential zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften gesehen. Hinsichtlich der Bruchdehnung lagen die hergestellten Carbonfasern mit etwa 2,0 % im Bereich der Kennwerte der Referenzfaser und anderer kommerziell vertriebener Carbonfasern.<sup>171,292,293</sup>

## 5.2 Klassisches Elektrosponnen von Biopolymerfasern

Elektrosponnen erlaubt es Vliese aus Polymer-Nanofasern zu spinnen.<sup>82,85</sup> Nach dem klassischen nadelbasierten Elektrosponnaufbau wurden Vliese aus PEO, PLA und rekombinantem Spinnenseidenprotein eADF4(C16) gesponnen. PEO gelöst in Wasser wurde stellvertretend als preiswertes wasserlösliches Biopolymer eingesetzt. PLA gelöst in Chloroform diente als kostengünstiger Vertreter von organisch-löslichen Biopolymeren. eADF4(C16) wurde repräsentativ für Seidenprotein versponnen. Die nadelbasiert aus PEO und PLA elektrogewonnenen Vliese wurden den nach dem zentrifugalelektrogewonnenen PEO- und PLA-Vliesen gegenübergestellt und dienten als Vergleich und zu deren Einordnung. Aus den nadelbasiert aus eADF4(C16) elektrogewonnenen Vliesen wurden kontinuierlich Garne erzeugt.

### 5.2.1 Vliese hergestellt durch nadelbasiertes Elektrosponnen

Es wurden durch nadelbasiertes Elektrosponnen PEO- und PLA-vliese hergestellt. Diese kostengünstigen Polymere wurden ebenfalls eingesetzt, um beispielhaft an einem wässrig und einem organisch gelöstem Biopolymer das Potential des Zentrifugalektrosponnens zu demonstrieren. Die Fasern der nach dem klassischen Elektrosponnverfahren erzeugten Vliese wiesen für elektrogewonnene Fasern typische Durchmesser und Morphologie auf (Tabelle 1.1).<sup>45,54,82,208</sup> Die Eigenschaften der nadelbasiert elektrogewonnenen Vliese werden in Abschnitt 5.3 den zentrifugalelektrogewonnenen PEO- und PLA-Vliesen gegenübergestellt.

### 5.2.2 Kontinuierliche Herstellung von Nanofasergarnen

Garne weisen aufgrund ihrer Morphologie Vorteile gegenüber Monofilamenten gleicher Durchmesser auf. Durch die Vielzahl der Filamente ist die Materialoberfläche erhöht. Die Windung der Filamente innerhalb des Garns verbessert die mechanische Belastbarkeit des Garns. Darüber hinaus können sich aufgrund der Vielzahl der einzelnen Filamente Risse, die bevorzugt bei mechanischer Belastung an Fehlstellen auftreten, im Vergleich zu einem Vollmaterial-Monofilament mit gleichem Durchmesser nicht so stark ausbreiten, denn der Riss setzt sich nicht in benachbarten Filamenten fort.

Nanofasern sind aufgrund ihres geringen Durchmessers und dem großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen sehr interessante Materialien.<sup>5-7</sup> Sie sind allerdings aufgrund ihres geringen Durchmessers oft sehr fragil und schwierig zu handhaben.<sup>5</sup> Daher stellt die Herstellung von Nanofasergarnen eine besondere Herausforderung dar.

Die Konstruktion eines Spiralkollektors ermöglichte im nadelbasierten Elektrosponnverfahren freistehende eADF4(C16) Vliese herzustellen. Die Konstruktion wurde von Lee *et al.* nachempfunden, die elektrogespinnene PAN-Filamente zu Garnen wickelten.<sup>289</sup> Die kontinuierliche Herstellung von elektrogesponnenen Nanofaser-Garnen aus rekombinantem Spinnenseidenprotein konnte jedoch bislang nicht gezeigt werden. Bislang sind beispielsweise diskontinuierlich und händisch gedrehte Garne aus Spinnenseidenprotein bekannt.<sup>45</sup>

Die Beschaffenheit der Fasern wurde durch die Wahl des Spiralkollektors im Vergleich zum Plattenkollektor nicht beeinflusst.<sup>45,54</sup> Durch das Abziehen des Vlieses in Kombination mit der Rotation des Spiralkollektors, wurde kontinuierlich ein Garn mit ausgerichteten Fasern erzeugt. Mit der Konstruktion dieses simplen Spiralkollektors wurde demonstriert, dass durch die Wahl eines geeigneten Kollektors aus eADF4(C16), neben Vliesen und ausgerichteten Fasern auf Trägermaterialien,<sup>45,54</sup> auch freistehende Vliese und Garne gesponnen werden können.

### 5.3 Zentrifugalelektrospinnen von Biopolymerfasern

Nanofaservliese werden vielfältig als Filtermaterialien, Katalysatoren, medizinische Produkte und zur Geweberekonstruktion verwendet.<sup>8–10,196,197,302–304</sup> Der wesentliche Nachteil von klassischen Elektrospinnmethoden zur Herstellung von Nanofaservliesen ist ihre geringe Produktivität, die bei nadelbasierten Elektrospinnverfahren bei einigen Milligramm Polymer pro Stunde und Nadel liegt. Neuere skalierte Elektrospinnmethoden ermöglichen es zwar den Durchsatz zu steigern, jedoch zu Lasten der geringen Faserdurchmesser (Tabelle 1.1).

Mit dem vorgestellten neuen Zentrifugalelektrospinnverfahren gelang die Herstellung von Nanofaservliesen mit verringerten Faserdurchmessern und im Vergleich zu bisher publizierten Methoden erheblich gesteigerter Produktivität. Die Parameter Rotationsgeschwindigkeit, elektrische Spannung und Mantelluftstrom erlaubten es die produktive Nanofaserherstellung zu kontrollieren. Da bei der Produktion, Handhabung und Anwendung von Nanofaservliesen einzelne Fasern zu kleinen Fragmenten brechen können und diese oft lungengängig sind, kommt den verwendeten Biopolymeren PEO, PLA und eADF4(C16) aufgrund ihrer nicht-toxischen Eigenschaften und Bioabbaubarkeit besondere Bedeutung zu.<sup>45,272,305–308</sup> Im Abschnitt 5.4 wird gesondert auf die bereits dargelegte Eignung der Nanofaservliese als Filtermaterial eingegangen.

#### 5.3.1 Einflüsse der Prozessparameter auf die Faserbildung

Die vorgestellte Zentrifugalelektrospinnmethode erlaubte es, Nanofaservliese aus PEO, PLA und artifiziellem Spinnenseidenprotein eADF4(C16) herzustellen. Die produzierten Vliese zeigten, aufgrund multipler bei dem Prozess entstehender Lösungsmittelstrahlen, einen hohen Vernetzungsgrad.<sup>46</sup> Die Fasern der hergestellten Vliese wiesen im Vergleich zu nadelbasiert elektrogewebenen Vliesen geringere Filamentdurchmesser auf, die auf das Zusammenspiel von Zentrifugalkraft, Strömungskräften des Mantelluftstroms und elektrostatischen Wechselwirkungen zurückgeführt werden können.<sup>54,82,85</sup>

Die Analyse der Einflüsse der verschiedenen Spinnparameter auf die Morphologie der produzierten Vliese zeigte, dass die unterschiedlichen Polymer-Lösungsmittelsysteme individuelle Prozessbedingungen erforderten, um diese zu verspinnen. Dies ist

auf physiko-chemischen Eigenschaften des Polymers (intermolekulare Wechselwirkung, Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel) sowie des Lösungsmittels (Fluidität, Dampfdruck) zurückzuführen. Es konnte gezeigt werden, dass höhere Molekulargewichte beim Verspinnen von PEO zu deutlich besseren Ergebnissen führten. Während aus 100 kDa PEO bereits bei einer Konzentration von 200 g/l ein homogenes Vlies gesponnen werden konnte, war dies aus 20 und 35 kDa PEO bei einer Konzentration von 500 g/l nicht möglich. Dies ist auf das erheblich reduzierte Scherverhalten der kürzeren PEO-Polymerketten zurückzuführen.

Homogene PLA-Vliese konnten aus 39 kDa PLA-Lösungen mit einer Konzentration von 25 g/l gesponnen werden. Die Verspinnbarkeit bei erheblich geringeren Konzentrationen ist auf den hohen Dampfdruck des Chloroforms zurückzuführen. Dieser führte zu einem wesentlich rascheren Verflüchtigen des Chloroforms, wodurch in der Spinnlocke die Polymerkonzentration, im Vergleich zu wässrigen Lösungen, erheblich stieg und die Faserbildung begünstigt wurde. Der an der Spinnlocke anliegende Mantelluftstrom begünstigte die Faserbildung durch die Verdrängung der Lösungsmitteldämpfe zusätzlich. Ebenfalls ist die Faserbildung abhängig von der jeweiligen Löslichkeit eines Polymers im verwendeten Lösungsmittel. Die Verwendung von 100 kDa PLA-Lösung bei gleicher Konzentration (25 g/l) führte zu der Bildung von Spindeln und Tropfen, die dem produzierten Vlies als Partikel anhafteten.

Die gleichzeitige Bildung von Fasern und Tropfen ist auf instabile Polymerlösungsstrahlen zurückzuführen. Das höhere Molekulargewicht spiegelte sich zunächst in größeren Filamentdurchmessern wider, welche auf eine durch stärkeres Scherverhalten begründete Viskosität zurückzuführen sind. Es kann angenommen werden, dass die erhöhten intermolekularen Wechselwirkungen, welche zu größeren Faserdurchmessern führten, zu einem verstärkten Massenstrom an Polymer in den jeweiligen auftretenden Polymerlösungsstrahlen führten. Eine Erhöhung der Filamentdurchmesser ist, bei gleichbleibenden Prozessparametern (Volumenstrom, Rotationsgeschwindigkeit, Mantelluftstrom, elektrisches Feld), auf eine Verdickung der Lösungsmittelstrahlen und dem damit verbundenen erhöhten Massenstrom zurückzuführen.

Ebenfalls erhöhte eine stärkere Scherung die Zugfestigkeit der entstandenen Fasern, die den streckenden Kräften entgegenwirkte. Durch den stärkeren Massenstrom

der einzelnen an der Spinnlocke entstandenen Polymerlösungsstrahlen kann, bei gleichbleibendem Volumenstrom der Spinnlösung, auf eine Verringerung der Anzahl von entstandenen Strahlen geschlossen werden. Die geringere Anzahl der Strahlen sowie die Zunahme des Massenstroms pro Strahl führten zu größeren Durchmessern und Massen. Es ist anzunehmen, dass aufgrund der resultierenden höheren Trägheit der Strahlen Instabilitäten entstanden. Diese Instabilitäten führten zu einem häufigeren Abreißen der Strahlen, infolgedessen der Lösungsstrahl teilweise zertropfte. Analog zum Strahl verdampfte das Lösungsmittel aus den Tropfen, sodass sich das Polymer als Partikel am Kollektor ablegte.

Neben dem Molekulargewicht hatte die Konzentration des Polymers Einfluss auf die Faserbildung. Zunehmende Polymerkonzentrationen erhöhten die intermolekularen Wechselwirkungen, welche sich in einer höheren Viskosität widerspiegelten. Dementsprechend stiegen mit zunehmender Polymerkonzentration die Faserdurchmesser. Unterschreitet die Polymerkonzentration einen kritischen Wert (25 g/l, 400 kDa) sind die Wechselwirkungen der Polymere zu gering, um eine Faser zu bilden, sodass der Lösungsstrahl aufgrund der Oberflächenspannung des Lösungsmittels und der Abstoßung der Ladungen zertropft und sich das Polymer als Partikel am Kollektor ablegt.

Durch das elektrische Potential an der Spinnlocke und dem Kollektor wurde ein elektrisches Feld zwischen diesen Komponenten erzeugt. Das Potential an der Spinnlocke führte, in Kombination mit der auftretenden Zentrifugalkraft, zu einer repulsionsbedingten Polymerlösungsstrahlbildung. Durch die in den entstandenen Strahlen enthaltenen Ladungen, wurden die Strahlen in Richtung des Kollektors beschleunigt. Durch Repulsion von in Polymerlösungsstrahlen enthaltenen Ladungen entstehen Biegeinstabilitäten entlang der Strahlen, die zur Ausbildung von Spiralen führen, infolgedessen der Strahl gestreckt wird.<sup>8,9,73</sup> Durch das Abgehen des Lösungsmittels und der damit einhergehenden Verringerung des Strahlvolumens wird die Repulsion zusätzlich erhöht. Die Erhöhung der elektrischen Feldstärke führte zu geringeren Faserdurchmessern, da die Polymerlösungsstrahlen infolge einer erhöhten Repulsion stärker gestreckt wurden.

Die Analyse des Einflusses der Rotationsgeschwindigkeit und der damit auftretenden Zentrifugalkraft zeigte, wie wichtig die Prozessparameter für eine stabile Faserbildung sind. Während beim Verspinnen von PEO eine Zunahme der Rotations-

geschwindigkeit die Bildung von Polymerlösungsstrahlen begünstigte, führte dies beim Verspinnen von PLA zu einer zunehmenden Verdrillung der entstandenen Fasern. Durch unterschiedliche Trägheiten infolge von verschiedenen Durchmessern und Massen der Fasern, werden diese bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit unterschiedlich weit in der Rotationsebene der Spinnlocke nach außen getrieben. Ebenfalls wirkt sich die Morphologie der entstehenden Fasern auf deren Strömungswiderstand und damit auf ihre radiale Ausbreitung aus. Ferner bestimmt auch dieser Strömungswiderstand die Wechselwirkung mit dem Mantelluftstrom und inwiefern dieser die Fasern in Richtung des Kollektors treibt. Da sich während des Spinnprozesses mehrere verdrillte Fasern gleichzeitig ablegten, ist anzunehmen, dass die Verdrillung entlang des Mantelstromkegels stattfand. Eine Verdrillung der Gesamtheit der entstehenden Fasern unterhalb der Spinnlocke hätte zum Ablegen der Fasern in Form eines einzigen Garns oder diffusen Knäuels geführt. Plausibler ist, dass die entstandenen Fasern auf dem Luftstromkegel aufgrund von auftretenden Turbulenzen verdrillt wurden, sodass sich mehrere verdrillte Faserbündel gleichzeitig am Kollektor ablegten.

Das artifizielle Spinnenseidenprotein eADF4(C16) zeigte beim Verspinnen ähnliche Tendenzen wie PEO und PLA. Vliese aus Spinnlösungen mit geringen Konzentrationen, die bei hohen Spannungen und Rotationsgeschwindigkeiten versponnen wurden, wiesen geringe Faserdurchmesser auf. Zusätzlich wurde evaluiert, dass der Volumenstrom, mit dem die Proteinlösung in die Spinnlocke gefördert wurde, Einfluss auf den Faserdurchmesser hat. Dies ist insofern zu erklären, als dass ein verminderter Volumenstrom zu einem ebenfalls verringerten Massenstrom in den einzelnen Proteinlösungsstrahlen führt, sodass Fasern mit geringeren Durchmessern entstehen. Analog zum Verspinnen von PLA-Lösung, zeigten die aus Proteinlösung gesponnenen Vliese bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten Verdrillungen. Dies ist vermutlich, analog zu den PLA-Fasern, auf die frühe Entstehung der Fasern infolge des hohen Dampfdrucks des Lösungsmittels HFIP zurückzuführen.

### 5.3.2 Einfluss des Zentrifugalektrospinnens auf den Sekundärstrukturanteil von Spinnenseidenvliesen

Die Sekundärstruktur von Spinnenseidenmaterialien ist von hoher Bedeutung für deren mechanische und physikochemische Eigenschaften.<sup>56,282,309</sup> Hohe Anteile von  $\beta$ -Faltblattstrukturen deuten auf eine hohe Kristallinität des Materials hin und führen zu hoher Zugfestigkeit und Wasserbeständigkeit.<sup>54,56,309</sup> Beim natürlichen Spinnprozess führt eine Vorassemblierung der Spidroine und die Änderung des chemischen Milieus im Spinnkanal sowie die Streckung des entstehenden Filaments, zur Ausbildung von  $\beta$ -faltblattreichen Phasen im Filament (Kapitel 1.2.5.5). Werden Materialien aus artifizialen Spinnenseidenproteinen wie Filme, Fasern und Vliese in technischen Prozessen hergestellt, sind die initialen Anteile an  $\beta$ -Faltblattstrukturen, im Vergleich zum natürlichen Vorbild, tendenziell geringer. Durch Nachbehandlungstechniken können die Anteile an  $\beta$ -Faltblattstrukturen erhöht und die mechanischen Eigenschaften der Materialien verbessert werden. Zur Nachbehandlung können, in Abhängigkeit vom Material, Bäder oder Dämpfe aus einwertigen Alkoholen und Nachverstreckungen angewendet werden.<sup>45,54,67</sup> Da die Nachbehandlung oft sehr aufwendig ist und mechanische Techniken wie Nachverstreckungen nur für anisotrope Materialien wie Filamente gezeigt wurden, ist ein initial hoher  $\beta$ -Faltblattanteil wünschenswert.

Der Vergleich der Sekundärstrukturanteile von nadelbasiert- und zentrifugal-elektrogesponnenen Vliesen aus eADF4(C16) zeigte, dass diese unterschiedlichen Anteile von  $\beta$ -Faltblattstrukturen aufwiesen. Zentrifugalelektrogesponnene Spinnenseidenvliese wiesen nach dem Spinnen bereits einen  $\beta$ -Faltblattanteil von 21 % auf, nadelbasiert elektrogesponnene Vliese hingegen nur 13 %. Die Anteile der  $\alpha$ -helikalen Strukturen der nadelbasiert-elektrogesponnenen Vliesen betragen 25 % und die der zentrifugalelektrogesponnenen Vliese 13 %. Durch anschließendes Nachbehandeln, wurden die Anteile der  $\beta$ -Faltblattstrukturen auf 33 % beziehungsweise 32 % für nadelbasiert- und zentrifugalelektrogesponnenen Vliese erhöht. Im natürlichen Spinnprozess führt die Scherung der Spidroine zur Ausbildung kristalliner Strukturen, sodass der initial höhere  $\beta$ -Faltblattanteil von zentrifugalelektrogesponnenen Vliesen auf höhere Scherung der Proteine in der Spinnlocke und durch das Strecken der Fasern im Spinnprozess zurückzuführen ist. Da zentrifugalelektrogesponnene Vliese unmittelbar nach dem Spin-

nen, im Vergleich zu den nadelbasiert elektrogewebenen Vliesen, bereits hinreichende Kristallinität und Stabilität aufwiesen, konnten diese direkt als Flachware gehandhabt und auf eine Nachbehandlung verzichtet werden.

### 5.3.3 Produktivität des Prozesses und Qualität der hergestellten Vliese

Sehr gute Vlies-Qualitäten wurden bei der Produktion von PEO- beziehungsweise PLA-Vliesen mit Produktivitätsraten von 38 und 13 g/h, bezogen auf die verarbeitete Polymermasse, erzielt. Damit ist das vorgestellte Zentrifugalelektrospinnen um den Faktor 1000 produktiver als klassisches nadelbasiertes Elektrospinnen, bei dem wenige Milligramm Polymer pro Minute versponnen werden. Des Weiteren ermöglicht diese Methode die kontinuierliche Herstellung von Nanofasern in einem produktiveren und skalierbaren Prozess als dies bislang gezeigt wurde (Tabelle 1.1). Filamente von Vliesen, die nach anderen Methoden höherer Produktivität hergestellt wurden, wiesen ebenfalls deutlich höhere Durchmesser auf. Entsprechend eignet sich diese Methode für die Nanofaserherstellung im industriellen Maßstab.

Das Zentrifugalelektrospinnen ermöglicht durch den Einsatz von mehreren platzsparenden Spinnköpfen eine gute Skalierbarkeit des Spinnprozesses, welches sein Potential für die industrielle Nanofaserherstellung zusätzlich erhöht. Die zusätzlich eingeführten Parameter Fliehkraft und Luftdruck machen die Methode unabhängiger vom erzeugten elektrischen Feld und erhöhen die Einsatzmöglichkeiten der Technik. Die produzierten Nanofaservliese konnten auf dem Kollektor sowie auf nichtleitenden PA-Mikrofilamentvlies gesammelt werden, wodurch die Vielseitigkeit der Einsatzmöglichkeiten und die Unabhängigkeit von einem metallischen Substrat gezeigt wurde. Abhängig von den gewählten Prozessparametern konnten gezielt Fasern hergestellt werden, deren Durchmesser von wenigen Mikrometern bis hin zu zweistelligen Werten im Nanometer-Bereich reichten. Daher können durch die Wahl der Parameter in einem großen Bereich Fasern mit gewünschten Durchmessern erzeugt werden und der Prozess individuell auf Produktanforderungen angepasst werden. Die Faserdurchmesserverteilung war im Vergleich zu anderen Techniken klein (Tabelle 1.1). Ein weiterer positiver Aspekt des Zentrifugalelektrospinnens ist die Vernetzung der Einzelfasern, die die Wechselwirkungen bei mechanischer Belastung erhöhen, wodurch ein stabilerer Verbund im Vlies entsteht.

Aufgrund der Möglichkeit Nanofasern aus PEO, PLA und eADF4(C16) und in einem weiten Spektrum mit definierten Durchmessern produktiv herzustellen und diese auf unterschiedlichen Oberflächen abzulegen, ist das Zentrifugalektrospinnen unter anderem interessant für die Herstellung von Materialien die als Gerüststrukturen für die Gewebekonstruktion oder die Wirkstoffabgabe dienen. Nanofasern aus PEO, PLA und eADF4(C16) werden bereits für die Bereitstellung von Materialien für die Gewebekonstruktion,<sup>191–193,198</sup> und als Wirkstoffdepots<sup>194,195,199,310</sup> verwendet. Des Weiteren eignen sich Nanofaservliese aus artifiziellem Spinnenseidenprotein eADF4(C16) zur Herstellung von Wundauflagen.<sup>303,311</sup> Entsprechend ihrer Morphologie und biochemischen Eigenschaften dienen sie dazu das Migrations- und Proliferationsverhalten von Zellen zu kontrollieren.<sup>15,272,310,312</sup>

Mit dem Zentrifugalektrospinnprozess können unterschiedlichste Polymere und Lösemittel versponnen werden. Auch die Herstellung von Materialien aus Polymerblends und das Einbetten von Wirkstoffen in das versponnene Material sollte leicht zu realisieren sein. Dementsprechend sollte es die effiziente und bedarfsgerechte Produktion solcher Nanofasermaterialien für die biomedizinische Anwendung ermöglichen.

Das Zentrifugalektrospinnen ermöglichte es analog zu PEO und PLA rekombinantes Spinnenseidenprotein mit hoher Produktivität zu Vliesen zu verspinnen. Birefringence- und FTIR-Analysen zeigten in den unbehandelten zentrifugalektrogesponnenen Vliesen, im Vergleich zu unbehandelten nadelgesponnenen Spinnenseidenvliesen, jeweils einen höheren Anteil an  $\beta$ -Faltblattstrukturen. Diese sind auf die Ausrichtung der Polymere durch Scherung während des Spinnprozesses zurückzuführen und erhöhten die Stabilität der Vliese.<sup>45,46,132</sup> Abhängig von den Anforderungen an die Spinnenseidenvliese und deren Anwendung kann auf eine Nachbehandlung der Vliese, die bei klassisch elektrogesponnenen Vliesen notwendig wäre, verzichtet werden.<sup>45,219,313,314</sup>

Zusammenfassend wurde mit dem Zentrifugalektrospinnen, durch die Kombination der Vorteile des Zentrifugal- mit denen des Elektrospinnens, eine neue produktive und einfach zu skalierende Nanofaserspinnmethode demonstriert. Die Steigerung der Produktivität, um den Faktor 1000 bei gleichzeitigem Beibehalten der Faserdurchmesser und zusätzlicher Erhöhung des Vernetzungsgrades, im Vergleich zum konventionellen Elektrospinnen, ist einzigartig und macht die Technik interessant für die Anwendung im

industriellen Maßstab. Die Vielseitigkeit des Prozesses gepaart mit der Möglichkeit zur Verarbeitung verschiedenster Polymerlösung-Systeme, erhöht das Anwendungspotential zusätzlich.

## 5.4 Kontinuierliche Herstellung von Spinnenseidenvlies-Feinfilterlagen

Die herausragenden Filtrationseigenschaften von Nanofaservliesen aus artifiziellem Spinnenseidenprotein eADF4(C16) in Kombination mit deren Biokompatibilität wurden in der Literatur bereits dargestellt. Partikelfilter mit einer Feinstaubfilterlage gesponnen aus eADF4(C16) weisen gegenüber kommerziell erhältlichen Feinstaubfiltern eine erheblich höhere Filterqualität auf, da sie hohe Filtereffizienz mit geringem Strömungswiderstand vereinen.<sup>9,45,54</sup> Hintergrund ist, dass bereits bei deutlich geringeren Schichtdicken der Feinstaubfilterlage erheblich bessere Filtereffizienzen, insbesondere für Partikel im Submikrometerbereich (0,2–1  $\mu\text{m}$ ), erzielt werden.<sup>9</sup> Die Bioabbaubarkeit des eingesetzten Biopolymers sowie der durch die erhöhte Luftpermeabilität der Feinfilterlage reduzierte Energiebedarf zum Anströmen der zu filternden Luft, erhöhen die Nachhaltigkeit des Filters erheblich.<sup>9,46</sup>

Die in dieser Arbeit nach dem Zentrifugalektrospinnen hergestellten Vliese zeigten aufgrund weiter verbesserter Filtereffizienz und Luftpermeabilität höhere Filterqualitäten, sodass das Anwendungspotential weiter gesteigert wurde. Die höhere Filtereffizienz und -qualität wird auf die verringerten Faserdurchmesser der Nanofaservliese zurückgeführt.<sup>9,45,54,315</sup> Die gesteigerte Produktivität des Zentrifugalektrospinnens, demonstrierte die Skalierbarkeit des Elektrospinnprozesses bei gleichzeitiger Verringerung der Faserdurchmesser und erhöhte das Anwendungspotential der Feinstaubfilterlagen ergänzend.

### 5.4.1 Nanofaservliese als Feinstaubfilterlage

Das Zentrifugalektrospinnen ermöglichte es, auf ein bereitgestelltes Mikrofaser-Filtermaterial eine Vliesschicht aus artifizierlicher Spinnenseide aufzubringen. Dabei kam dem Filtermaterial, auf dem das filigrane Vlies aufliegt, die Funktion eines Trägers zu. Durch Rasterelektronenmikroskopie und Luftpermeabilitätsmessungen wurde das gleichmäßige Aufbringen des Spinnenseidenvlieses, welches in der späteren Anwendung als eine Feinstaubfilterlage diene, bestätigt. Das Nanofaservlies der hergestellten Feinstaubfil-

terschicht bestand zu 72 % aus Nanofasern (Durchmesser  $< 100$  nm) und wies einen mittleren Faserdurchmesser von  $90 \pm 4$  nm auf.

Der geringe Faserdurchmesser sowie die mechanische Stabilität des Spinnseidenvlieses zeichnen dessen Eignung als Feinstaubfilterlage aus. Vliese mit geringen Faserdurchmessern eignen sich besonders zur Herstellung von Feinstaubfilterlagen.<sup>9,46,54</sup> Die geringen Faserdurchmesser erlaubten es ein Vlies mit geringen Faserabständen zu spinnen, sodass auch Partikel im Submikrometerbereich effizient zurückgehalten werden konnten. Die vergrößerte Oberfläche des Vlieses erhöhte die Absorption von kleinen Partikeln ( $0,2 - 1 \mu\text{m}$ ) zusätzlich.<sup>9,46,316</sup> Darüber hinaus verringerte sich durch geringere Faserdurchmesser das Auftreten von Turbulenzen im Luftstrom, sodass sich der Strömungswiderstand des Vlieses ebenfalls verringerte. Dies spiegelt sich positiv in der Filterqualität wider.<sup>54,317</sup>

### 5.4.2 Umsetzung einer kontinuierlichen Nanofaser-Beschichtung von Rollenware

Die genannten Vorzüge des Zentrifugalektrospinnverfahrens, gepaart mit dessen hoher Produktivität, ließen eine kontinuierliche Produktion von Feinstaubfiltern mit Spinnseiden-Nanofaserschicht als Feinfiltrationslage sinnvoll erscheinen. Durch das Anfügen einer Materialaufhängung und einer Wickeleinheit, wurde eine kontinuierliche Produktion der Spinnseidenvliese in einem *Roll-to-Roll*-Verfahren realisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Trägervliese gleichmäßig beschichtet wurden und die kontinuierliche Produktion die Qualität des Nanofaservlieses nicht beeinträchtigte. Die Rollenware ließ sich handhaben (bspw. Auf- und Abrollen), ohne dass die Nanofaserschicht beschädigt wurde.

Damit wurde erfolgreich gezeigt, dass das Zentrifugalektrospinnen die kontinuierliche Produktion von beständiger und handhabbarer Filterflachware nach in der industriellen Fertigung gängigen Standards erlaubt. Es ist zu erwarten, dass die Nanofaserschicht sich durch das Aufbringen einer Abdeckschicht (zweite Mikrofaserschicht) zusätzlich schützen ließe. Dieses Produktionsverfahren wird beispielsweise bei der Filtermaterialienherstellung angewendet. Durch den Einsatz von Spinnlocken mit größe-

rem Durchmesser oder den Einsatz mehrerer Spinnköpfe könnte die Produktivität des Prozesses weiter gesteigert und die Breite der Filter-Flachware erhöht werden.

### 5.4.3 Feinstaubfiltertests

Elektrogesponnene Spinnenseiden-Nanofaservliese wurden bereits für die Herstellung von Feinstaubfiltern mit hohen Filterqualitätsfaktoren eingesetzt.<sup>9,46,54</sup> Die Filterqualität eines Filters ergibt sich aus seiner Filtereffizienz, welche die Fähigkeit beschreibt Körper eines Stoffs (bspw. Partikel bestimmter Größe) zurückzuhalten und der Permeabilität für das Medium, in dem die Körper den Filter durchströmen (Sauerstoff, Luft, Wasser, Kraftstoff, Öl).<sup>9</sup> Da der Qualitätsfaktor neben der Filtereffizienz auch den, aufgrund der eingeschränkten Permeabilität des Filters für das Medium, resultierenden Druckabfall und damit die Energieaufnahme des Filters berücksichtigt, ist er ein wichtiger Parameter zur Evaluation von Filtermaterialien.<sup>9</sup>

Durch Variation der Prozessparameter und der Beschichtungsdauer wurden Vliese mit unterschiedlicher Morphologie, Faserdurchmesser und Schichtdicke auf das Trägermaterial aufgebracht, woraus sich unterschiedliche Filtereigenschaften der erzeugten Flachware ergaben. Anschließend wurden Luftpermeabilität sowie Filtereffizienz und -qualität der verschiedenen Proben bestimmt und gegenübergestellt. Das Trägervlies zeigte erwartungsgemäß aufgrund der hohen mittleren Faserabstände und der geringen Oberfläche der Mikrofasern eine geringe Filtereffizienz (0,2  $\mu\text{m}$ : 58 %) und eine hohe Luftpermeabilität ( $1830 \pm 481/\text{m}^2\text{s}$ ). Der Druckunterschied lag bei 21 Pa.

Durch das Aufbringen eines dünnen Nanofaservlieses aus eADF4(C16) verringerte sich die Luftpermeabilität und die Filtereffizienz stieg an. Es konnten Filterlagen erzeugt werden, die durch die geringen Faserdurchmesser der Feinfiltrationsschicht und die damit vergrößerte Oberfläche des Filters, nach ISO 12103-1 Korngrößen von 0,2  $\mu\text{m}$  mit einer Effizienz von 99,3 % filtern und eine Luftpermeabilität von  $5171/\text{m}^2\text{s}$  aufwiesen. Der Druckunterschied lag bei 131 Pa und der entsprechende Qualitätsfaktor bei  $25 \text{ mPa}^{-1}$ .

Um eine präzisere Beurteilung der Filter mit sehr hohen Filtereffizienzwerten vorzunehmen, wurden diese Schwebstofffiltertests (HEPA, *High-Efficiency Particulate Air*)

mit NaCl-Aerosol nach DIN 71460 Teil 1 und einem *Optical Particle Size Spectrometer* (OPSS) unterzogen. Die Filtereffizienz der besten Probe des ersten Durchgangs lag bei 67,26 % und wies eine Luftdurchlässigkeit von 17401/m<sup>2</sup>s auf. Durch Verringerung von Volumen- und Mantelluftstrom sowie Erhöhung der Spindauer konnten im zweiten Durchgang Proben mit einer Filtereffizienz von 84,12 % und einer Luftdurchlässigkeit von 7221/m<sup>2</sup>s produziert werden.

In einem dritten Durchgang wurde die Filtereffizienz von Proben aus kontinuierlich produzierter Rollenware bestimmt. Diese wurden kontinuierlich beschichtet und mit einem erhöhten negativen Hochspannungspotential (-20 kV) am Kollektor produziert. Durch das erhöhte Potential am Kollektor wurde die Ablegung von Nanofasern auf dem Filtermaterial zusätzlich gesteigert. Die Ergebnisse der Prüfung nach DIN 71460 Teil 1 mit einem *Optical Particle Size Spectrometer* ergaben eine Filtereffizienz für NaCl-Aerosol mit einer Partikelgröße von 0,2 µm von durchschnittlich 84,22 % sowie eine Luftdurchlässigkeit von 11071/m<sup>2</sup>s. Die Filtereffizienz für Quarzstaub mit einer Partikelgröße von 0,2 µm lag bei 99,5 %.

Damit wurde ein Filtermaterial erzeugt, welches eine sehr hohe Filtereffizienz bei gleichzeitig hoher Luftpermeabilität aufwies. Der kommerziell erhältliche Filter wies im Vergleich eine erheblich geringere Filtereffizienz (Quarz, 88 %) und eine Permeabilität von lediglich 2501/m<sup>2</sup>s auf (Tabelle 5.1). Damit gelang es durch das Verwenden einer elektrogesponnenen Spinnenseiden-Nanofaserlage Filterflachware zu produzieren, die sowohl bessere Filtereffizienz als auch Luftpermeabilität aufweist, sodass die Filterqualität erheblich gesteigert werden konnte. Die besseren Filtereigenschaften sind bei feineren Vliesen auf die gesteigerte Wechselwirkung der Partikel mit dem Vlies und dessen vergrößerte Absorptionsfläche zurückzuführen. Durch die verringerten Faserdurchmesser wurden auftretende Turbulenzen und damit der Strömungswiderstand verringert, sodass die Permeabilität des Vlieses stieg und der Druckabfall entlang des Filters abnahm.

Das in dieser Arbeit hergestellte Filtermaterial wies im Gegensatz zu dem getesteten kommerziellen Filter, höhere Filtereffizienz bei ebenfalls höherer Luftpermeabilität auf, sodass sich bei allen getesteten Korngrößen bessere Filterqualitäten ergaben. Im Vergleich zu anderen publizierten Feinpartikelfiltermaterialien aus Polyacrylnitril und Polyamid wiesen die in dieser Arbeit hergestellten Filtermaterialien, insbesondere

Tabelle 5.1: Übersicht der Kennwerte verschiedener Filtermaterialien.

Filtermaterial	Partikelgröße μm	Effizienz [%]	Permeabilität [l/m <sup>2</sup> s]	Druckabfall [Pa]	Qualitätsfaktor [mPa <sup>-1</sup> ]	Referenz
PLA	0,3	99,9	–	165	65	Wang <i>et al.</i> <sup>318</sup>
PA6	0,3	99,5	–	500	10	Vitchuli <i>et al.</i> <sup>319</sup>
PA6	0,2	88	250	193	12	diese Arbeit
eADF4(C16)	0,2	99,3	517	131	25	diese Arbeit
eADF4(C16)	0,2	93,4	1386	112	27	diese Arbeit
eADF4(C16)	0,2	~ 93	~ 750	–	–	Lang <i>et al.</i> <sup>54</sup>
eADF4(C16)	0,2	83	1396	109	16	Jokisch <i>et al.</i> <sup>9</sup>
eADF4(C16)	0,2	89	757	163	14	Jokisch <i>et al.</i> <sup>9</sup>
eADF4(C16)	0,2	96	492	198	16	Jokisch <i>et al.</i> <sup>9</sup>
CryC1	0,2	66	1326	196	6	Jokisch <i>et al.</i> <sup>9</sup>
CryC1	0,2	78	1107	227	7	Jokisch <i>et al.</i> <sup>9</sup>
CryC1	0,2	88	877	320	7	Jokisch <i>et al.</i> <sup>9</sup>

im Submikrometerbereich, bessere Filterqualitäten auf.<sup>320–322</sup> Aus Polyamid und PLA konnten Filtermaterialien mit vergleichbaren Eigenschaften hergestellt werden (Tabelle 5.1).<sup>318,319</sup> Zu berücksichtigen ist, dass die Filtereffizienz und damit auch die Filterqualität für Korngrößen von 0,3 μm bestimmt wurden. Die Luftpermeabilität des aus Polyamid gefertigten Filtermaterials ist geringer als die der in dieser Arbeit gefertigten Filter, sodass auch deren Filterqualität geringer ausfällt.<sup>319</sup>

Lediglich die von Wang *et al.* hergestellten PLA-Vliese wiesen zu den eADF4(C16)-Filtern vergleichbare Effizienz- und Luft-Permeabilitätswerte auf. Zu berücksichtigen ist, dass die PA- und PLA-Filter nach dem klassischen nadelbasierten Elektrospleinverfahren hergestellt wurden.<sup>318,319</sup> Daher sind die Produktivitäten der Herstellungsverfahren nicht vergleichbar. Da die Luftpermeabilität der PLA-Filter geringer ist als die der eADF4(C16)-Filter, könnten durch eine dickere Lage aus eADF4(C16)-Nanofasern wahrscheinlich Filter mit gleichen Kennwerten erzeugt werden. Auch im Vergleich zu anderen elektrospleinerten Seidenfiltern wiesen die produzierten Filterwaren im selben Filtrationstestverfahren höhere Filtereffizienzen und Luftpermeabilitäten auf, sodass die Filterqualitäten dieser übertroffen wurden (Tabelle 5.1).<sup>9,54</sup>

Durch die Variation der Prozessparameter und der Schichtdicke der Spinnenseiden-Nanofaserschicht, können die Filtereigenschaften auf die Produktanforderungen angepasst werden. Die Luftdurchlässigkeit und die Filtereffizienz waren abhängig von der Menge des aufgesponnenen Nanofaservlieses und dem Durchmesser der Nanofasern. Es

konnten beispielsweise Filterlagen mit einer deutlich höheren Luftpermeabilität von  $1386 \text{ l/m}^2\text{s}$ , einer Filtereffizienz von 93,4 % und einem Qualitätsfaktor von  $27 \text{ mPa}^{-1}$  bei Korngrößen von  $0,2 \mu\text{m}$  produziert werden. Die Filtereffizienz der Filterwaren lag bei größeren Korngrößen stets höher.

Bei gleicher Menge Vlies pro Fläche wurden mit dünneren Fasern bessere Filtereffizienzen und höhere Luftpermeabilitätswerte gemessen, die sich in einer erhöhten Filterqualität zeigten. Mit der Erhöhung der Schichtdicke der Spinnseiden-Nanofaserschicht sowie der Zunahme der Faserdurchmesser der Vliesschicht, nahm der Strömungswiderstand des Vlieses zu, sodass dessen Luftpermeabilität sank und der Druckabfall entlang des Vlieses zunahm. Diese wird auf eine Zunahme an auftretenden Turbulenzen, welche mit einer Zunahme der Faserdurchmesser sowie der Vliesdicke steigt, zurückgeführt. Geringe Faserdurchmesser und eine Erhöhung der Vliesschichtdicke führte zu einer gesteigerten Oberfläche der Vliesschicht. Durch diese kann ein gesteigertes Rückhaltevermögen von Partikeln erklärt werden, welches sich in der erhöhten Filtereffizienz zeigte.

Die der Filtration zugrundeliegende Wechselwirkung von Filter und Partikeln ist abhängig von der Ladung und Größe der abzuscheidenden Partikel und der Fasern des Filtermaterials. Wird ein faseriges Filtermaterial, wie die produzierten Vliese, von einem Medium durchströmt, umlaufen die Stromlinien die Fasern des Filtermaterials. Je kleiner die Fasern sind, desto weniger werden die Stromlinien ausgelenkt. Der Strömungswiderstand sinkt daher mit abnehmendem Faserdurchmesser. Die Wechselwirkung, auf der die Abscheidung von im Medium enthaltenen Partikeln zurückgeführt wird, kann folgendermaßen unterschieden werden.<sup>45,316,323,324</sup>

**Größenausschluss:** Die Filterwirkung beruht, analog zu einem Sieb, darauf, dass der mittlere Faserabstand und die sich daraus ergebenden Poren kleiner sind, als die zurückgehaltenen Partikel.

**Einschlag:** Größere und dichte Partikel werden aufgrund ihrer Trägheit nur geringfügig von ihrer Flugbahn ausgelenkt. Daher folgen sie dem Medium im Filtermaterial beim Umströmen der Fasern nicht und schlagen in die Fasern des Filtermaterials ein.

**Abfangen:** Partikel in der Größenordnung der Fasern werden durch Wechselwirkungen mit den Fasern (Van der Waals) von diesen angezogen. Dadurch werden sie aus dem Strom des Mediums ausgelenkt und bleiben an den Fasern haften.

**Diffusion:** Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung bewegen sich sehr kleine Partikel ( $< 100$  nm) innerhalb des Mediums, während dieses die Fasern umströmt. Durch die Diffusion kollidieren sie mit den Fasern und werden abgeschieden. Niedrige Strömungsgeschwindigkeiten erhöhen die Abscheidung durch Diffusion.

**Elektrostatik:** Durch gegensätzliche elektrostatische Ladungen von Fasern und Partikeln werden die Partikel aktiv von den Fasern angezogen und absorbiert.

Die Effizienz der verschiedenen Abscheidemechanismen ist vom Durchmesser der Fasern abhängig. Mit Abnahme der Faserdurchmesser steigt die Filtereffizienz und das Effizienzminimum verschiebt sich zu kleineren Partikeldurchmessern.<sup>45,315</sup> Das Abscheideminimum der in dieser Arbeit produzierten Vliese lag, analog zu den Arbeiten von Lang *et al.*<sup>54</sup> und Jokisch *et al.*,<sup>9</sup> zwischen  $0,2$  und  $0,3\ \mu\text{m}$ . Da die Art des Filtermaterials sowie des Filtertests nicht grundlegend verändert wurde, wird elektrostatischen Effekten bei den Änderungen der Filtereigenschaften eine untergeordnete Rolle zugeschrieben. Entsprechend kann die gesteigerte Filtereffizienz durch die Verringerung der Faserdurchmesser der Vliese sowie die damit einhergehende Steigerung der Absorptionsrate durch Abfangen und Diffusion begründet werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] B.A. Newcomb, Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 91 (2016), 262.
- [2] C. Soutis, Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction. *Materials Science and Engineering: A* 412 (2005), 171.
- [3] T. Senthil Muthu Kumar, K. Senthil Kumar, N. Rajini, S. Siengchin, N. Ayrilmis und A. Varada Rajulu, A comprehensive review of electrospun nanofibers: Food and packaging perspective. *Composites Part B: Engineering* 175 (2019), 107074.
- [4] Kenry und C.T. Lim, Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in Polymer Science* 70 (2017), 1.
- [5] R. Dersch, A. Greiner, M. Steinhart und J.H. Wendorff, Nanofasern und Nanoröhrchen: Bausteine aus Polymeren. *Chemie in unserer Zeit* 39 (2005), 26.
- [6] J. Hu und K.Q. Zhang. Chapter 19 - Electrospun Nanofibers for Optical Applications. *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. William Andrew Publishing, 2019, Seiten 603–617.
- [7] E.P.S. Tan und C.T. Lim, Mechanical characterization of nanofibers – A review. *Composites Science and Technology* 66 (2006), 1102.
- [8] T.J. Sill und H.A. von Recum, Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* 29 (2008), 1989.
- [9] S. Jokisch, M. Neuenfeldt und T. Scheibel, Silk-Based Fine Dust Filters for Air Filtration. *Advanced Sustainable Systems* 1 (2017), 1700079.
- [10] S. Wen, M. Liang, R. Zou, Z. Wang, D. Yue und L. Liu, Electrospinning of palladium/silica nanofibers for catalyst applications. *RSC Advances* 5 (2015), 41513.
- [11] X. Li, N. Li, J. Xu, X. Duan, Y. Sun und Q. Zhao, Cellulose Fibers from Cellulose/ 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate Solution by Wet Spinning with Increasing Spinning Speeds. *Journal of Applied Polymer Science* 131 (2014), 40225.
- [12] A. Sutka, S. Kukle, J. Gravitis, R. Milašius und J. Malašauskienė, Nanofibre Electrospinning Poly(vinyl alcohol) and Cellulose Composite Mats Obtained by Use of a Cylindrical Electrode. *Advances in Materials Science and Engineering* 2013 (2013), 932636.
- [13] M.H. El-Newehy, S.S. Al-Deyab, E.R. Kenawy und A. Abdel-Megeed, Nanospider Technology for the Production of Nylon-6 Nanofibers for Biomedical Applications. *Journal of Nanomaterials* 2011 (2011), 626589.
- [14] J. Drabek und M. Zatloukal, Meltblown technology for production of polymeric microfibers/nanofibers: A review. *Physics of Fluids* 31 (2019), 091301.
- [15] A. Leal-Egaña, G. Lang, C. Mauerer, J. Wickinghoff, M. Weber, S. Geimer und T. Scheibel, Interactions of Fibroblasts with Different Morphologies Made of an Engineered Spider Silk Protein.

- Advanced Engineering Materials* 14 (2012), B67.
- [16] T. Gries, D. Veit und B. Wulfhorst: *Textile Fertigungsverfahren*, 2. Auflage. Hanser Verlag, 2014.
- [17] H. Eberle, E. Gonser, M. Hornberger, K. Kupke und W. Ring: *Fachwissen Bekleidung*, 11. Auflage. Europa-Lehrmittel, 2017.
- [18] A. Behr und T. Seidensticker: *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe*. Springer Spektrum, 2018.
- [19] H.G. Elias: *Makromoleküle Band 4: Anwendungen von Polymeren* 6. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [20] R. Hufenus, Y. Yan, M. Dauner und T. Kikutani, Melt-Spun Fibers for Textile Applications. *Materials* 13 (2020), 4298.
- [21] R. Nayak. Review of Literature: Melt Electrospinning. Polypropylene Nanofibers: Melt Electrospinning Versus Meltblowing. Springer International Publishing, Cham, 2017, Seiten 9–39.
- [22] Z. Wei, Research Process of Polymer Nanofibers Prepared by Melt Spinning. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 452 (2018), 022002.
- [23] T. O’Haire, S.J. Russell und C.M. Carr, Centrifugal melt spinning of polyvinylpyrrolidone (PVP)/triacontene copolymer fibres. *Journal of Materials Science* 51 (2016), 7512.
- [24] L. Larrondo und R. St. John Manley, Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 19 (1981), 909.
- [25] K. Li, Y. Xu, Y. Liu, M.M. Mohideen, H. He und S. Ramakrishna, Dissipative particle dynamics simulations of centrifugal melt electrospinning. *Journal of Materials Science* 54 (2019), 9958.
- [26] E.Z. Kipershlak und A.B. Pakshver, New developments in viscose research — a review. *Fibre Chemistry* 9 (1978), 458.
- [27] M.J. Lundahl, V. Klar, L. Wang, M. Ago und O.J. Rojas, Spinning of Cellulose Nanofibrils into Filaments: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 56 (2017), 8.
- [28] Y.E. El Mogahzy. Chapter 8 - Structure, characteristics and types of fiber for textile product design. *Engineering Textiles*. Woodhead Publishing, 2009, Seiten 208–239.
- [29] A. Algahtani, Manufacturing Of High Strength Kevlar Fibers. *Journal of King Kalid University - Science* 2 (2006), 1.
- [30] T. Tai, D.J. Rodini, J.C. Masson und R.L. Leonard, Wet spinning process for aramid polymer containing salts. Patent: US5667743 A, 1997.
- [31] T.I. Bair und L.W. Gulrich, Wet spinning from sulfuric acid solution. Patent: US4466935 A, 1984.
- [32] X.W. Zhang und Y. Lu, Centrifugal Spinning: An Alternative Approach to Fabricate Nanofibers at High Speed and Low Cost. *Polymer Reviews* 54 (2014), 677.
- [33] D.H. Reneker und I. Chun, Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* 7 (1996), 216.
- [34] M. Kancheva, A. Toncheva, N. Manolova und I. Rashkov, Advanced centrifugal electrospinning setup. *Materials Letters* 136 (2014), 150.

- [35] I. Brazinsky, A.G. Williams und H.L. LaNieve, The dry spinning process: Comparison of theory with experiment. *Polymer Engineering and Science* 15 (1975), 834.
- [36] K. Mimura, Y. Kawachi und A. Kawai, Process for producing acrylic fiber. Patent: US4347203, 1982.
- [37] K. Kuratani und K. Fukushima, Process for high speed wet spinning of acrylonitrile fibers. Patent: US3701820, 1972.
- [38] C. Hu, Y. Zhang, G. Bao, Y. Zhang, M. Liu und Z.L. Wang, Diameter-dependent voltammetric properties of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 418 (2006), 524.
- [39] O. de Lacharrière, C. Deloche, C. Misciali, B.M. Piraccini, C. Vincenzi, P. Bastien, I. Tardy, B.A. Bernard und A. Tosti, Hair diameter diversity: a clinical sign reflecting the follicle miniaturization. *Arch Dermatol* 137 (2001), 641.
- [40] B. Sundaray, V. Subramanian, T.S. Natarajan, R.Z. Xiang, C.C. Chang und W.S. Fann, Electrospinning of continuous aligned polymer fibers. *Applied Physics Letters* 84 (2004), 1222.
- [41] S. Sundarrajan, K. Tan, S. Lim und S. Ramakrishna, Electrospun Nanofibers for Air Filtration Applications. *Procedia Engineering* 75 (2014), 159.
- [42] P. Vass, B. Demuth, A. Farkas, E. Hirsch, E. Szabo, B. Nagy, S.K. Andersen, T. Vigh, G. Verreck, I. Csontos, G. Marosi und Z.K. Nagy, Continuous alternative to freeze drying: Manufacturing of cyclodextrin-based reconstitution powder from aqueous solution using scaled-up electrospinning. *Journal of Controlled Release* 298 (2019), 120.
- [43] H.T. Niu, T. Lin und X.G. Wang, Needleless Electrospinning. I. A Comparison of Cylinder and Disk Nozzles. *Journal of Applied Polymer Science* 114 (2009), 3524.
- [44] Y. Fang, A.R. Dulaney, J. Gadley, J. Maia und C.J. Ellison, A comparative parameter study: Controlling fiber diameter and diameter distribution in centrifugal spinning of photocurable monomers. *Polymer* 88 (2016), 102.
- [45] G. Lang, Herstellung und Charakterisierung von Fasern aus rekombinanten Spinnenseidenproteinen und deren potentielle Applikationen. Universität Bayreuth, Dissertation, 2015.
- [46] S. Jokisch, Novel Processing Technologies for Recombinant Spider Silk Proteins. Universität Bayreuth, Dissertation, 2020.
- [47] A. Padinjakkara, A. Thankappan, F. Souza und S. Thomas: Biopolymers and Biomaterials. Apple Academic Press New York, 2019.
- [48] J.M. Berg, J.L. Tymoczko, G.J.J. Gatto und L. Stryer: Stryer Biochemie 8. Auflage. Springer Spektrum, 2018.
- [49] Y. Mao, L. Zhang, J. Cai, J. Zhou und T. Kondo, Effects of Coagulation Conditions on Properties of Multifilament Fibers Based on Dissolution of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008), 8676.
- [50] J. Yan, G. Zhou, D.P. Knight, Z. Shao und X. Chen, Wet-Spinning of Regenerated Silk Fiber from Aqueous Silk Fibroin Solution: Discussion of Spinning Parameters. *Biomacromolecules* 11 (2010), 1.
- [51] E. Marsano, P. Corsini, C. Arosio, A. Boschi, M. Mormino und G. Freddi, Wet spinning of Bombyx mori silk fibroin dissolved in N-methyl morpholine N-oxide and properties of regenerated fibres. *International Journal of Biological Macromolecules* 37 (2005), 179.

- [52] M. Meyer, H. Baltzer und K. Schwikal, Collagen fibres by thermoplastic and wet spinning. *Materials Science and Engineering: C* 30 (2010), 1266.
- [53] J.A. Matthews, G.E. Wnek, D.G. Simpson und G.L. Bowlin, Electrospinning of Collagen Nanofibers. *Biomacromolecules* 3 (2002), 232.
- [54] G. Lang, S. Jokisch und T. Scheibel, Air Filter Devices Including Nonwoven Meshes of Electrospun Recombinant Spider Silk Proteins. *Jove-Journal of Visualized Experiments* (2013), e50492.
- [55] J. Song, J. Guo, Y. Liu, Q. Tan, S. Zhang und Y. Yu, A Comparative Study on Properties of Cellulose/Antarctic Krill Protein Composite Fiber by Centrifugal Spinning and Wet Spinning. *Fibers and Polymers* 20 (2019), 1547.
- [56] F. Müller, S. Zainuddin und T. Scheibel, Roll-to-Roll Production of Spider Silk Nanofiber Nonwoven Meshes Using Centrifugal Electrospinning for Filtration Applications. *Molecules* 25 (2020), 5540.
- [57] H.C. Kim, D. Kim, J.Y. Lee, L. Zhai und J. Kim, Effect of Wet Spinning and Stretching to Enhance Mechanical Properties of Cellulose Nanofiber Filament. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* 6 (2019), 567.
- [58] X. Zeng, J. Hu, J. Zhao, Y. Zhang und D. Pan, Investigating the jet stretch in the wet spinning of PAN fiber. *Journal of Applied Polymer Science* 106 (2007), 2267.
- [59] A.G. Dumanlı und A.H. Windle, Carbon fibres from cellulosic precursors: a review. *Journal of Materials Science* 47 (2012), 4236.
- [60] Y. He, N. Zhang, Q. Gong, H. Qiu, W. Wang, Y. Liu und J. Gao, Alginate/graphene oxide fibers with enhanced mechanical strength prepared by wet spinning. *Carbohydrate Polymers* 88 (2012), 1100–1108.
- [61] L. Li, B. Yuan, S. Liu, S. Yu, C. Xie, F. Liu, X. Guo, L. Pei und B. Zhang, Preparation of high strength chitosan fibers by using ionic liquid as spinning solution. *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), 8585.
- [62] G. Toskas, R. Bruenler, H. Hund, R.D. Hund, M. Hild, D. Aibibu und C. Cherif, Pure chitosan microfibrils for biomedical applications. *Autex Research Journal* 13 (2013), 134.
- [63] J.M. Caves, V.A. Kumar, J. Wen, W. Cui, A. Martinez, R. Apkarian, J.E. Coats, K. Berland und E.L. Chaikof, Fibrillogenesis in continuously spun synthetic collagen fiber. *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 93 (2010), 24.
- [64] S. Hirano, M. Zhang, M. Nakagawa und T. Miyata, Wet spun chitosan-collagen fibers, their chemical N-modifications, and blood compatibility. *Biomaterials* 21 (2000), 997.
- [65] Z. Zhu, Preparation and characterization of regenerated Bombyx mori silk fibroin fiber with high strength. *Express Polymer Letters* 2 (2008), 885.
- [66] S.W. Ha, A.E. Tonelli und S.M. Hudson, Structural studies of Bombyx mori silk fibroin during regeneration from solutions and wet fiber spinning. *Biomacromolecules* 6 (2005), 1722.
- [67] A. Heidebrecht, L. Eisoldt, J. Diehl, A. Schmidt, M. Geffers, G. Lang und T. Scheibel, Biomimetic Fibers Made of Recombinant Spidroins with the Same Toughness as Natural Spider Silk. *Advanced Materials* 27 (2015), 2189.
- [68] U. Slotta, N. Mouglin, L. Roemer und A. Leimer, Synthetic Spider Silk Proteins and Threads. *Chemical Engineering Progress* 108 (2012), 43.

- [69] A.E. Albertson, F. Teulé, W. Weber, J.L. Yarger und R.V. Lewis, Effects of different post-spin stretching conditions on the mechanical properties of synthetic spider silk fibers. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 29 (2014), 225.
- [70] S. Agarwal und A. Greiner, On the way to clean and safe electrospinning—green electrospinning: emulsion and suspension electrospinning. *Polymers for Advanced Technologies* 22 (2011), 372.
- [71] S. Agarwal und S. Jiang. Nanofibers and Electrospinning. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014, Seiten 1–15.
- [72] C.W. Kim, D.S. Kim, S.Y. Kang, M. Marquez und Y. Joo, Structural studies of electrospun cellulose nanofibers. *Polymer* 47 (2006), 5097.
- [73] D.H. Reneker und A.L. Yarin, Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* 49 (2008), 2387.
- [74] Y.M. Shin, M.M. Hohman, M.P. Brenner und G.C. Rutledge, Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Applied Physics Letters* 78 (2001), 1149.
- [75] M.M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge und M.P. Brenner, Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Physics of Fluids* 13 (2001), 2201.
- [76] M.M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge und M.P. Brenner, Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. *Physics of Fluids* 13 (2001), 2221.
- [77] J.H. He und Y.Q. Wan, Allometric Scaling and Instability in Electrospinning. *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation* 5 (2004), 243.
- [78] A.L. Yarin, S. Koombhongse und D.H. Reneker, Bending instability in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics* 89 (2001), 3018.
- [79] 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 (2000), 4531.
- [80] K. Ulubayram, S. Calamak, R. Shahbazi und I. Eroglu, Nanofibers Based Antibacterial Drug Design, Delivery and Applications. *Current pharmaceutical design* 21 (2015), 1930.
- [81] P. Dalton. Electrospun Fibers for Drug Delivery. Comprehensive Biomaterials. Elsevier, 2011, Seiten 445–462.
- [82] R. Casasola, N.L. Thomas, A. Trybala und S. Georgiadou, Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. *Polymer* 55 (2014), 4728.
- [83] T. Krishnamoorthy, M.Z. Tang, A. Verma, A.S. Nair, D. Pliszka, S.G. Mhaisalkar und S. Ramakrishna, A facile route to vertically aligned electrospun SnO<sub>2</sub> nanowires on a transparent conducting oxide substrate for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), 2166.
- [84] J.S. Varabhas, G.G. Chase und D.H. Reneker, Electrospun nanofibers from a porous hollow tube. *Polymer* 49 (2008), 4226.
- [85] F.L. Zhou, R.H. Gong und I. Porat, Three-jet electrospinning using a flat spinneret. *Journal of Materials Science* 44 (2009), 5501.
- [86] P.L. Soti, K. Bocz, H. Pataki, Z. Eke, A. Farkas, G. Verreck, E. Kiss, P. Fekete, T. Vigh, I. Wagner, Z.K. Nagy und G. Marosi, Comparison of spray drying, electroblowing and electrospinning

- for preparation of Eudragit E and itraconazole solid dispersions. *International journal of pharmaceuticals* 494 (2015), 23.
- [87] N.M. Thoppey, J.R. Bochinski, L.I. Clarke und R.E. Gorga, Edge electrospinning for high throughput production of quality nanofibers. *Nanotechnology* 22 (2011), 345301.
- [88] X. Wang, H.T. Niu, T. Lin und X.G. Wang, Needleless Electrospinning of Nanofibers With a Conical Wire Coil. *Polymer Engineering and Science* 49 (2009), 1582.
- [89] X.R. Yan, J. Marini, R. Mulligan, A. Deleault, U. Sharma, M.P. Brenner, G.C. Rutledge, T. Freyman und Q.P. Pham, Slit-Surface Electrospinning: A Novel Process Developed for High-Throughput Fabrication of Core-Sheath Fibers. *Plos One* 10 (2015), e0125407.
- [90] G.L. Yan, H.T. Niu, H. Shao, X.T. Zhao, H. Zhou und T. Lin, Curved convex slot: an effective needleless electrospinning spinneret. *Journal of Materials Science* 52 (2017), 11749.
- [91] G.J. Jiang, S. Zhang und X.H. Qin, High throughput of quality nanofibers via one stepped pyramid-shaped spinneret. *Materials Letters* 106 (2013), 56.
- [92] Y. Liu, J.H. He und J.Y. Yu, Bubble-Electrospinning: A Novel Method for Making Nanofibers. *Isnd 2007: Proceedings of the 2007 International Symposium on Nonlinear Dynamics, Pts 1-4* 96 (2008), 012001.
- [93] S.L. Liu, Y.Y. Huang, H.D. Zhang, B. Sun, J.C. Zhang und Y.Z. Long, Needleless electrospinning for large scale production of ultrathin polymer fibres. *Materials Research Innovations* 18 (2014), 833.
- [94] K.M. Forward und G.C. Rutledge, Free surface electrospinning from a wire electrode. *Chemical Engineering Journal* 183 (2012), 492.
- [95] X. Wang, H.T. Niu, X.G. Wang und T. Lin, Needleless Electrospinning of Uniform Nanofibers Using Spiral Coil Spinnerets. *Journal of Nanomaterials* (2012), 785920.
- [96] K. Molnar und Z.K. Nagy, Corona-electrospinning: Needleless method for high-throughput continuous nanofiber production. *European Polymer Journal* 74 (2016), 279.
- [97] Z.K. Nagy, A. Balogh, B. Demuth, H. Pataki, T. Vigh, B. Szabo, K. Molnar, B.T. Schmidt, P. Horak, G. Marosi, G. Verreck, I. Van Assche und M.E. Brewster, High speed electrospinning for scaled-up production of amorphous solid dispersion of itraconazole. *International journal of pharmaceuticals* 480 (2015), 137.
- [98] B.A. Lu, Y.J. Wang, Y.X. Liu, H.G. Duan, J.Y. Zhou, Z.X. Zhang, Y.Q. Wang, X.D. Li, W. Wang, W. Lan und E.Q. Xie, Superhigh-Throughput Needleless Electrospinning Using a Rotary Cone as Spinneret. *Small* 6 (2010), 1612.
- [99] F. Müller, S. Jokisch, H. Bargel und T. Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* 2 (2020), 4360.
- [100] Y. Lu, K. Fu, S. Zhang, Y. Li, C. Chen, J.D. Zhu, M. Yanilmaz, M. Dirican und X.W. Zhang, Centrifugal spinning: A novel approach to fabricate porous carbon fibers as binder-free electrodes for electric double-layer capacitors. *Journal of Power Sources* 273 (2015), 502.
- [101] Z.O.G. Schyns und M.P. Shaver, Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications* 42 (2021), 2000415.
- [102] T.D. Nielsen, J. Hasselbalch, K. Holmberg und J. Stripple, Politics and the plastic crisis: A review throughout the plastic life cycle. *WIREs Energy and Environment* 9 (2020), e360.

- [103] A. Chamas, H. Moon, J. Zheng, Y. Qiu, T. Tabassum, J.H. Jang, M. Abu-Omar, S.L. Scott und S. Suh, Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 8 (2020), 3494.
- [104] M. Nagalakshmaiah, S. Afrin, R.P. Malladi, S. Elkoun, M. Robert, M.A. Ansari, A. Svedberg und Z. Karim. Chapter 9 - Biocomposites: Present trends and challenges for the future. *Green Composites for Automotive Applications*. Woodhead Publishing, 2019, Seiten 197–215.
- [105] H.J. Endres und A. Siebert-Raths: *Engineering Biopolymers*. Hanser, 2011.
- [106] M. Berkel, H.P. Beck, F.C. Matthes, B. Pötter, D. Schulz, K. Schulz, J.P. Springmann und H.J. Ziesing, Energie und Umwelt. *Informationen zur politischen Bildung* 319 (2013).
- [107] K. Wagemann, Herstellung von Grundchemikalien auf Basis nachwachsender Rohstoffe als Alternative zur Petrochemie?. *Chemie Ingenieur Technik* 86 (2014), 2115.
- [108] A.W. Verla, C.E. Enyoh, E.N. Verla und K.O. Nwarnorh, Microplastic–toxic chemical interaction: a review study on quantified levels, mechanism and implication. *SN Applied Sciences* 1 (2019), 1400.
- [109] W. Wenfeng, J. Ge und Y. Xiangyang, Bioavailability and toxicity of microplastics to fish species: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 189 (2020), 109913.
- [110] J.R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan und K.L. Law, Marine pollution. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347 (2015), 768.
- [111] R. Verma, V. Shankarappa, M. Papireddy und A.N.S. Gowda, Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. *Procedia Environmental Sciences* 35 (2016), 701.
- [112] A. Soldo, M. Miletić und M.L. Auad, Biopolymers as a sustainable solution for the enhancement of soil mechanical properties. *Scientific Reports* 10 (2020), 267.
- [113] T. Nitkiewicz, M. Wojnarowska, M. Sottysik, A. Kaczmarek, T. Witko, C. Ingrao und M. Guzik, How sustainable are biopolymers? Findings from a life cycle assessment of polyhydroxyalkanoate production from rapeseed-oil derivatives. *Science of The Total Environment* 749 (2020), 141279.
- [114] S. Ortelli, A.L. Costa, C. Torri, C. Samorì, P. Galletti, C. Vineis, A. Varesano, L. Bonura und G. Bianchi. Innovative and Sustainable Production of Biopolymers. *Factories of the Future: The Italian Flagship Initiative*. Springer International Publishing, Cham, 2019, Seiten 131–148.
- [115] G. Meiners, M. Denneborg, F. Müller, A. Bergmann, F.A. Weber, E. Dopp, C. Hansen, C. Schüth, H. Gaßner, G. Buchholz, I. Sass, S. Homuth und R. Priebes, Umweltauswirkungen von Fracking bei der Aufsuchung und Gewinnung von Erdgas aus unkonventionellen Lagerstätten – Risikobewertung, Handlungsempfehlungen und Evaluierung bestehender rechtlicher Regelungen und Verwaltungsstrukturen (Langfassung). *Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit FKZ 3711 23 299* (2012), 351.
- [116] V. Hopp: *Wasser und Energie 2. Auflage*. Springer Spektrum, 2016.
- [117] G. Quarta, M. Giffoni, E. Braione und M. D’Elia, Determination of the Biobased Content in Plastics by Radiocarbon. *Radiocarbon* 55 (2013), 1834.
- [118] H. Dominghaus: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften 6. Auflage*. Springer-Verlag, 2005.
- [119] W. Beier: *Biologisch Abbaubare Kunststoffe*. Umweltbundesamt, 2009.

- [120] A. Detzel, B. Kauertz und C. Derreza-Greeven: Untersuchung der Umweltwirkungen von Verpackungen aus biologisch abbaubaren Kunststoffen. Umweltbundesamt, 2012.
- [121] R. Narayan. Biobased and Biodegradable Plastics: Rationale, Drivers, and Technology Exemplars. Degradable Polymers and Materials: Principles and Practice (2nd Edition), Band 1114 von *ACS Symposium Series*. American Chemical Society, 2012, Seiten 13–31.
- [122] D. Voet und J.G. Voet: Biochemistry. J. Wiley and Sons New York, 1995.
- [123] S.B. Smith und S.K. Atureliya, Process for shaping cellulose. Patent: GB2337990, 1999.
- [124] T. Rosenau, A. Potthast, I. Adorjan, A. Hofinger, H. Sixta, H. Firgo und P. Kosma, Cellulose solutions in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) – degradation processes and stabilizers. *Cellulose* 9 (2002), 283.
- [125] H. Jin, C. Zha und L. Gu, Direct Dissolution of Cellulose in NaOH/Thiourea/Urea Aqueous Solution. *Carbohydrate research* 342 (2007), 851.
- [126] S. Ghittori, L. Maestri, I. Contardi, P. Zadra, P. Marraccini und M. Imbriani, Biological monitoring of workers exposed to carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) in a viscose rayon fibers factory. *American Journal of Industrial Medicine* 33 (1998), 478.
- [127] J. Yang, C. Yern Chee und C.H. Chuah, Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin in Bioplastics: A Review. *Polymers* 11 (2019), 751.
- [128] N. Jabeen, I. Majid und G. Nayik, Bioplastics and Food Packaging: A review. *Cogent Food and Agriculture* 1 (2015), 1117749.
- [129] S. Kalia, A. Dufresne, B.M. Cherian, B.S. Kaith, L. Avérous, J. Njuguna und E. Nassiopoulos, Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review. *International Journal of Polymer Science* 2011 (2011), 837875.
- [130] A. Bengtsson, J. Bengtsson, C. Olsson, M. Sedin, K. Jedvert, H. Theliander und E. Sjöholm, Improved yield of carbon fibres from cellulose and kraft lignin. *Holzforschung* 72 (2018), 1007.
- [131] Q. Fan, C. Ma, L. Wu, C. Wei, H. Wang, Y. Song und J. Shi, Preparation of cellulose acetate derived carbon nanofibers by ZnCl<sub>2</sub> activation as a supercapacitor electrode. *RSC Advances* 9 (2019), 6419.
- [132] X. He, J.A. Lie, E. Sheridan und M.B. Hägg, Preparation and Characterization of Hollow Fiber Carbon Membranes from Cellulose Acetate Precursors. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50 (2011), 2080.
- [133] H.M. El-Dessouky und C.A. Lawrence, Ultra-lightweight carbon fibre/thermoplastic composite material using spread tow technology. *Composites Part B: Engineering* 50 (2013), 91.
- [134] K.S. Kim, K.M. Bae, S.Y. Oh, M.K. Seo, C.G. Kang und S.J. Park, Trend of Carbon Fiber-reinforced Composites for Lightweight Vehicles. *Elastomers and Composites* 47 (2012), 65.
- [135] H. Marsh und F. Rodríguez-Reinoso. Chapter 9 - Production and Reference Material. Activated Carbon. Elsevier Science Ltd, Oxford, 2006, Seiten 454–508.
- [136] R. Taherian. Chapter 7 - Application of Polymer-Based Composites: Bipolar Plate of PEM Fuel Cells. Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites. William Andrew Publishing, 2019, Seiten 183–237.
- [137] S. Chand, Review Carbon fibers for composites. *Journal of Materials Science* 35 (2000), 1303.

- [138] E. Fitzer, A. Gkogkidis und M. Heine, Carbon Fibers and their Composites (A Review). *High Temperatures-High Pressures* 16 (1984), 363.
- [139] M. Altin Karataş und H. Gökkaya, A review on machinability of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite materials. *Defence Technology* 14 (2018), 318.
- [140] H. Yang, H.C. Tu und I.L. Chiang, Carbon cloth based on PAN carbon fiber practicability for PEMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), 2791.
- [141] X. Huang, Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials* 2 (2009), 2369.
- [142] H. Yang, Research on application of carbon fiber heating material in clothing. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 81 (2017), 012042.
- [143] M. Jagtoyen, M.E. Tremblay, S.G. Fishter, D.I. Collias und F.J. Derbyshire, Carbon fiber filters. Patent: WO2000004977A2, 2000.
- [144] T. Hayashi, T. Lee, M. Hazelwood, E. Hedrick und P. Biswas, Characterization of Activated Carbon Fiber Filters for Pressure Drop, Submicrometer Particulate Collection, and Mercury Capture. *Journal of the Air and Waste Management Association* 50 (2000), 922.
- [145] P.H. Huang, C.C. Peng, C.I. Su und C.H. Wang, A new filter media of nonwoven composite with activated carbon fibers. *Journal of Advanced Materials* 36 (2004), 35.
- [146] A.E. Kolosov und E.P. Kolosova. Functional Materials for Construction Application Based on Classical and Nano Composites: Production and Properties. Recent Developments in the Field of Carbon Fibers. IntechOpen, 2018, Seiten 9–31.
- [147] F. Fu und Q. Yuan. Chapter 12 - Electricity functional composite for building construction. Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction. Woodhead Publishing, 2017, Seiten 287–331.
- [148] M.T. Stone und M. Kozlov, Separating Proteins with Activated Carbon. *Langmuir* 30 (2014), 8046.
- [149] S.J. Park und Y.M. Kim, Influence of anodic treatment on heavy metal ion removal by activated carbon fibers. *Journal of colloid and interface science* 278 (2004), 276.
- [150] S.J. Park und Y.M. Kim, Adsorption behaviors of heavy metal ions onto electrochemically oxidized activated carbon fibers. *Materials Science and Engineering: A* 391 (2005), 121.
- [151] V.Z. Radkevich, T.L. Sen'ko, S.G. Khaminets, K. Wilson und Y.G. Egiazarov, Catalytic systems based on carbon fiber materials for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Catalysis in Industry* 1 (2009), 348.
- [152] S. Sadjadi und S. Sadjadi. Chapter 6 - Electrospun carbon (nano) fibers for catalysis. Emerging Carbon Materials for Catalysis. Elsevier, 2021, Seiten 197–234.
- [153] A. Both Engel, Y. Holade, S. Tingry, A. Cherifi, D. Cornu, K. Servat, T.W. Napporn und K.B. Kokoh, Electrospun Carbon Fibers: Promising Electrode Material for Abiotic and Enzymatic Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), 16724.
- [154] K.T. Hsiao, Embedded carbon fiber sensor to monitor thermal expansion in a CFRP composite. *International SAMPE Technical Conference* (2013).
- [155] X. Wang, X. Fu und D. Chung, Strain Sensing Using Carbon Fiber. *Journal of Materials Research* 14 (1999), 790.

- [156] M. Sekar, M. Pandiaraj, S. Bhansali, N. Ponpandian und C. Viswanathan, Carbon fiber based electrochemical sensor for sweat cortisol measurement. *Scientific Reports* 9 (2019), 403.
- [157] N. Forintos und T. Czigany, Reinforcing carbon fibers as sensors: The effect of temperature and humidity. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 131 (2020), 105819.
- [158] K. Aoki, Y. Usui, N. Narita, N. Ogiwara, N. Iashigaki, K. Nakamura, H. Kato, K. Sano, N. Ogiwara, K. Kametani, C. Kim, S. Taruta, Y.A. Kim, M. Endo und N. Saito, A thin carbon-fiber web as a scaffold for bone-tissue regeneration. *Small* 5 (2009), 1540.
- [159] C. Das, L. Kang, G. Yang, D. Tian und K.T. Yong, Multifaceted Hybrid Carbon Fibers: Applications in Renewables, Sensing and Tissue Engineering. *Journal of Composites Science* 4 (2020), 117.
- [160] N. Saito, K. Aoki, Y. Usui, M. Shimizu, K. Hara, N. Narita, N. Ogihara, K. Nakamura, N. Ishigaki, H. Kato, H. Haniu, S. Taruta, Y. Kim und M. Endo, Application of carbon fibers to biomaterials: A new era of nano-level control of carbon fibers after 30-years of development. *Chemical Society reviews* 40 (2011), 3824.
- [161] E. Stodolak, E. Menaszek, P. Szatkowski, M. Aleksandra und B. Marta, Carbon nanofibers (CNF) as scaffolds for osteochondral tissue regenerative medicine. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 4 (2016).
- [162] L.G. Li, J.K. Chai, Z.R. Guo, H.M. Yang, X.M. Jia, M.H. Xu, F. Li, W.H. Cao, G. Feng und Z.Y. Sheng, Application of carbon fiber dressing on burn wounds. *Zhonghua Wai Ke Za Zhi* 44 (2006), 1047.
- [163] Y.H. Lin, J.H. Lin, S.H. Wang, T.H. Ko und G.C. Tseng, Evaluation of silver-containing activated carbon fiber for wound healing study: In vitro and in vivo. *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 100 (2012), 2288.
- [164] D. Stout, Recent Advancements in Carbon Nanofiber and Carbon Nanotube Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering. *Current pharmaceutical design* 21 (2015), 2037.
- [165] Z. Li, S. Mei, Y. Dong, F. She, Y. Li, P. Li und L. Kong, Functional Nanofibrous Biomaterials of Tailored Structures for Drug Delivery-A Critical Review. *Pharmaceutics* 12 (2020), 522.
- [166] K.P. De Jong und J.W. Geus, Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *Catalysis Reviews* 42 (2000), 481.
- [167] F.K. Ko, A. Goudarzi, L.T. Lin, Y. Li und J.F. Kadla. Chapter 9 - Lignin-Based Composite Carbon Nanofibers. *Lignin in Polymer Composites*. William Andrew Publishing, 2016, Seiten 167–194.
- [168] R.C. Bansal und J.B. Donnet. Chapter 16 - Pyrolytic Formation of High-performance Carbon Fibres. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*. Pergamon, Amsterdam, 1989, Seiten 501–520.
- [169] I. Karacan und L. Erzurumluoglu, The effect of carbonization temperature on the structure and properties of carbon fibers prepared from poly(m-phenylene isophthalamide) precursor. *Fibers and Polymers* 16 (2015), 1629.
- [170] E. Frank, F. Hermanutz und M. Buchmeiser, Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties. *Macromolecular Materials and Engineering* 297 (2012), 493.
- [171] S.J. Park und G.Y. Heo, Precursors and Manufacturing of Carbon Fibers. *Springer Series in Materials Science* 210 (2015), 31.

- [172] N. Salim, S. Edrington, E. Morris und M. Weisenberger, Analyses of closed porosity of carbon fiber precursors using a robust thermoporosimetric method. *Polymer Testing* 67 (2018), 151.
- [173] A. Oroumei und M. Naebe, Mechanical property optimization of wet-spun lignin/polyacrylonitrile carbon fiber precursor by response surface methodology. *Fibers and Polymers* 18 (2017), 2079.
- [174] S. Cho, Y.S. Yun und H.J. Jin, Carbon nanofibers prepared by the carbonization of self-assembled cellulose nanocrystals. *Macromolecular Research* 22 (2014), 753.
- [175] C. Rodríguez-Abreu, Y.V. Kolen'ko, K. Kovnir, M. Sanchez-Dominguez, R.G. Shrestha, P. Bai-ri, K. Ariga und L.K. Shrestha, 1D materials from ionic self-assembly in mixtures containing chromonic liquid crystal mesogens. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (2020), 23276.
- [176] Z. Yue, A. Vakili und J. Wang, Activated carbon fibers from meltblown isotropic pitch fiber webs for vapor phase adsorption of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal* 330 (2017), 183.
- [177] F. Watanabe, Y. Korai, I. Mochida und Y. Nishimura, Structure of melt-blown mesophase pitch-based carbon fiber. *Carbon* 38 (2000), 741.
- [178] E. Josef, R. Yan, R. Guterman und M. Oschatz, Electrospun Carbon Fibers Replace Metals as a Current Collector in Supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials* 2 (2019), 5724.
- [179] X. Mao, T. Hatton und G. Rutledge, A Review of Electrospun Carbon Fibers as Electrode Materials for Energy Storage. *Current Organic Chemistry* 17 (2014), 1390.
- [180] N. Byrne, R. De Silva, Y. Ma, H. Sixta und M. Hummel, Enhanced stabilization of cellulose-lignin hybrid filaments for carbon fiber production. *Cellulose* 25 (2018), 723.
- [181] C. Unterweger, A. Hinterreiter, D. Stifter und C. Fuerst: Cellulose-Based Carbon Fibers: Increasing Tensile Strength and Carbon Yield. The World Conference on Carbon, 2018.
- [182] O. Paris, D. Loidl, H. Peterlik, M. Müller, H. Lichtenegger und P. Fratzl, The internal structure of single carbon fibers determined by simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering. *J. Appl. Cryst* 33 (2000), 695.
- [183] R. Bacon und M.M. Tang, Carbonization of cellulose fibers—II. Physical property study. *Carbon* 2 (1964), 221.
- [184] M.M. Tang und R. Bacon, Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis. *Carbon* 2 (1964), 211.
- [185] F.E. Bailey und J.V. Koleske: Poly(ethylene oxide). Academic Press New York, 1976.
- [186] P.K. Working, M.S. Newman, J. Johnson und J.B. Cornacoff. Chapter 4 - Safety of Poly(ethylene glycol) and Poly(ethylene glycol) Derivatives. Poly(ethylene glycol), Band 680 von *ACS Symposium Series*. American Chemical Society, 1997, Seiten 45–57.
- [187] A. Atala, R. Lanza, J.A. Thomson und R.M. Nerem: Principles of Regenerative Medicine Second Edition. Academic Press, San Diego, 2008.
- [188] L.R. Schiller, M. Emmett, C.A. Santa Ana und J.S. Fordtran, Osmotic effects of polyethylene glycol. *Gastroenterology* 94 (1988), 933.
- [189] W.J. Walker, J.S. Reed und S.K. Verma. Polyethylene Glycol Binders for Advanced Ceramics. A Collection of Papers on Engineering Aspects of Fabrication of Ceramics: Ceramic Engineering and Science Proceedings. John Wiley and Sons, Ltd, 1993, Seiten 58–79.

- [190] H.J. Jang, C.Y. Shin und K.B. Kim, Safety Evaluation of Polyethylene Glycol (PEG) Compounds for Cosmetic Use. *Toxicol Res* 31 (2015), 105.
- [191] T. Uyar und F. Besenbacher, Electrospinning of cyclodextrin functionalized polyethylene oxide (PEO) nanofibers. *European Polymer Journal* 45 (2009), 1032.
- [192] G. Ma, D. Fang, Y. Liu, X. Zhu und J. Nie, Electrospun sodium alginate/poly(ethylene oxide) core-shell nanofibers scaffolds potential for tissue engineering applications. *Carbohydrate Polymers* 87 (2012), 737.
- [193] P. Basu, A. Repanas, A. Chatterjee, B. Glasmacher, U. NarendraKumar und I. Manjubala, PEO-CMC blend nanofibers fabrication by electrospinning for soft tissue engineering applications. *Materials Letters* 195 (2017), 10.
- [194] W. Chen, D. Li, A. Ei-Shanshory, M. El-Newehy, H.A. Ei-Hamshary, S.S. Al-Deyab, C. He und X. Mo, Dexamethasone loaded core-shell SF/PEO nanofibers via green electrospinning reduced endothelial cells inflammatory damage. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 126 (2015), 561.
- [195] S.M. Eskitoros-Togay, Y.E. Bulbul, S. Tort, F. Demirtas Korkmaz, F. Acartürk und N. Dilsiz, Fabrication of doxycycline-loaded electrospun PCL/PEO membranes for a potential drug delivery system. *International Journal of Pharmaceutics* 565 (2019), 83.
- [196] K.E. Perepelkin, Polylactide Fibres: Fabrication, Properties, Use, Prospects. A Review. *Fibre Chemistry* 34 (2002), 85.
- [197] O. Avinc und A. Khoddami, Overview of Poly(lactic acid) (PLA) Fibre: Part I: Production, Properties, Performance, Environmental Impact, and End-use Applications of Poly(lactic acid) Fibres. *Fibre Chemistry* 41 (2009), 391.
- [198] W. Xu, R. Shen, Y. Yan und J. Gao, Preparation and characterization of electrospun alginate/PLA nanofibers as tissue engineering material by emulsion eletrospinning. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 65 (2017), 428.
- [199] J.Y. Park und I.H. Lee, Controlled release of ketoprofen from electrospun porous polylactic acid (PLA) nanofibers. *Journal of Polymer Research* 18 (2011), 1287.
- [200] N.C. Abascal und L. Regan, The past, present and future of protein-based materials. *Open Biol* 8 (2018), 180113.
- [201] X. Hu, P. Cebe, A.S. Weiss, F. Omenetto und D.L. Kaplan, Protein-based composite materials. *Materials Today* 15 (2012), 208.
- [202] H.C. Schniepp, Protein-Based Structural Materials. *JOM* 71 (2019), 1245.
- [203] C. Park, M.J. Carlson und W.A. Goddard, Solvent Effects on the Secondary Structures of Proteins. *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000), 2498.
- [204] N. Hirota, K. Mizuno und Y. Goto, Cooperative alpha-helix formation of beta-lactoglobulin and melittin induced by hexafluoroisopropanol. *Protein Sci* 6 (1997), 416.
- [205] V. Cabra, R. Arreguin, R. Vazquez-Duhalt und A. Farres, Effect of temperature and pH on the secondary structure and processes of oligomerization of 19 kDa alpha-zein. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics* 1764 (2006), 1110.
- [206] X. Hu, K. Shmelev, L. Sun, E.S. Gil, S.H. Park, P. Cebe und D.L. Kaplan, Regulation of Silk Material Structure by Temperature-Controlled Water Vapor Annealing. *Biomacromolecules* 12 (2011), 1686.

- [207] J.H. Zhang, S. Li, X.Y. Li und J.Q. Fu, Effects of heat-moisture treatment on the secondary structure of silk protein. *Journal of Beijing Institute of Clothing Technology (Natural Science Edition)* 32 (2012), 20.
- [208] P. Zhou, X. Xie, D.P. Knight, X.H. Zong, F. Deng und W.H. Yao, Effects of pH and calcium ions on the conformational transitions in silk fibroin using 2D Raman correlation spectroscopy and  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR. *Biochemistry* 43 (2004), 11302.
- [209] F. Hagn, C. Thamm, T. Scheibel und H. Kessler, pH-dependent dimerization and salt-dependent stabilization of the N-terminal domain of spider dragline silk—implications for fiber formation. *Angew Chem Int Ed Engl* 50 (2011), 310.
- [210] J. Leclerc, T. Lefèvre, F. Pottier, L.P. Morency, C. Lapointe-Verreault, S. Gagné und M. Auger, Structure and pH-induced alterations of recombinant and natural spider silk proteins in solution. *Biopolymers* 97 (2012), 337.
- [211] W.A.t. Gaines und J. Marcotte, W. R., Identification and characterization of multiple Spidroin 1 genes encoding major ampullate silk proteins in *Nephila clavipes*. *Insect Mol Biol* 17 (2008), 465.
- [212] G. Askarieh, M. Hedhammar, K. Nordling, A. Saenz, C. Casals, A. Rising, J. Johansson und S.D. Knight, Self-assembly of spider silk proteins is controlled by a pH-sensitive relay. *Nature* 465 (2010), 236.
- [213] J.E. Garb, N.A. Ayoub und C.Y. Hayashi, Untangling spider silk evolution with spidroin terminal domains. *BMC Evol Biol* 10 (2010), 243.
- [214] I.K. Lednev, V.V. Ermolenkov, S. Higashiya, L.A. Popova, N.I. Topilina und J.T. Welch, Reversible Thermal Denaturation of a 60-kDa Genetically Engineered  $\beta$ -Sheet Polypeptide. *Biophysical Journal* 91 (2006), 3805.
- [215] L. Xu, M.L. Tremblay, K.E. Orrell, J. Leclerc, Q. Meng, X.Q. Liu und J.K. Rainey, Nanoparticle self-assembly by a highly stable recombinant spider wrapping silk protein subunit. *FEBS Letters* 587 (2013), 3273.
- [216] C. Rat, J.C. Heiby, J.P. Bunz und H. Neuweiler, Two-step self-assembly of a spider silk molecular clamp. *Nature Communications* 9 (2018), 4779.
- [217] B.I. Kurganov, A.E. Lyubarev, J.M. Sanchez-Ruiz und V.L. Shnyrov, Analysis of differential scanning calorimetry data for proteins Criteria of validity of one-step mechanism of irreversible protein denaturation. *Biophysical Chemistry* 69 (1997), 125.
- [218] W.H. Voigt, Zur funktionellen Morphologie der Fibroin- und Sericinsekretion der Seidendrüse von *Bombyx mori* L. *Zeitschrift für Zellforschung und Mikroskopische Anatomie* 66 (1965), 548.
- [219] D.N. Rockwood, R.C. Preda, T. Yücel, X. Wang, M.L. Lovett und D.L. Kaplan, Materials fabrication from *Bombyx mori* silk fibroin. *Nature Protocols* 6 (2011), 1612.
- [220] T.D. Sutherland, J.S. Church, X. Hu, M.G. Huson, D.L. Kaplan und S. Weisman, Single Honeybee Silk Protein Mimics Properties of Multi-Protein Silk. *PLOS ONE* 6 (2011), e16489.
- [221] R. Hepburn, H. und P. Kurstjens, S., The Combs of Honeybees as Composite-Materials. *Apidologie* 19 (1988), 25.
- [222] S. Weisman, S. Okada, S.T. Mudie, M.G. Huson, H.E. Trueman, A. Sriskantha, V.S. Haritos und T.D. Sutherland, Fifty years later: The sequence, structure and function of lacewing cross-beta silk. *Journal of Structural Biology* 168 (2009), 467.

- [223] F. Bauer und T. Scheibel, Artificial Egg Stalks Made of a Recombinantly Produced Lacewing Silk Protein. *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012), 6521.
- [224] S. Weisman, H.E. Trueman, S.T. Mudie, J.S. Church, T.D. Sutherland und V.S. Haritos, An unlikely silk: the composite material of green lacewing cocoons. *Biomacromolecules* 9 (2008), 3065.
- [225] T.D. Sutherland, J.H. Young, S. Weisman, C.Y. Hayashi und D.J. Merritt, Insect silk: one name, many materials. *Annu Rev Entomol* 55 (2010), 171.
- [226] F. Jeffery, C. La Mattina, T. Tuton-Blasingame, Y. Hsia, E. Gnesa, L. Zhao, A. Franz und C. Vierra, Microdissection of black widow spider silk-producing glands. *J Vis Exp* 47 (2011), e2382.
- [227] A. Rising und J. Johansson, Toward spinning artificial spider silk. *Nat Chem Biol* 11 (2015), 309.
- [228] A. Rising, G. Hjalm, W. Engstrom und J. Johansson, N-terminal nonrepetitive domain common to dragline, flagelliform, and cylindrical spider silk proteins. *Biomacromolecules* 7 (2006), 3120.
- [229] R.J. Challis, S.L. Goodacre und G.M. Hewitt, Evolution of spider silks: conservation and diversification of the C-terminus. *Insect Mol Biol* 15 (2006), 45.
- [230] F.G. Omenetto und D.L. Kaplan, New opportunities for an ancient material. *Science* 329 (2010), 528.
- [231] J.P. O'Brien, S.R. Fahnestock, Y. Termonia und K.H. Gardner, Nylons from nature: Synthetic analogs to spider silk. *Advanced Materials* 10 (1998), 1185.
- [232] T. Köhler und F. Vollrath, Thread Biomechanics in the 2 Orb-Weaving Spiders *Araneus-Diadematus* (Araneae, Araneidae) and *Uloborus-Walckenaerius* (Araneae, Uloboridae). *Journal of Experimental Zoology* 271 (1995), 1.
- [233] J.M. Gosline, P.A. Guerette, C.S. Ortlepp und K.N. Savage, The mechanical design of spider silks: from fibroin sequence to mechanical function. *J Exp Biol* 202 (1999), 3295.
- [234] A.C. MacIntosh, V.R. Kearns, A. Crawford und P.V. Hatton, Skeletal tissue engineering using silk biomaterials. *J Tissue Eng Regen Med* 2 (2008), 71.
- [235] H. Wendt, A. Hillmer, K. Reimers, J.W. Kuhbier, F. Schafer-Nolte, C. Allmeling, C. Kasper und P.M. Vogt, Artificial skin—culturing of different skin cell lines for generating an artificial skin substitute on cross-weaved spider silk fibres. *PLoS One* 6 (2011), e21833.
- [236] S. Wright und S.L. Goodacre, Evidence for antimicrobial activity associated with common house spider silk. *BMC Res Notes* 5 (2012), 326.
- [237] K. Augsten, P. Mühlig und C. Herrmann, Glycoproteins and skin-core structure in *Nephila clavipes* spider silk observed by light and electron microscopy. *Scanning* 22 (2000), 12.
- [238] T. Giesa, M. Arslan, N.M. Pugno und M.J. Buehler, Nanoconfinement of Spider Silk Fibrils Begets Superior Strength, Extensibility, and Toughness. *Nano Letters* 11 (2011), 5038.
- [239] M.B. Hinman, J.A. Jones und R.V. Lewis, Synthetic spider silk: a modular fiber. *Trends Biotechnol* 18 (2000), 374.
- [240] N.A. Ayoub, J.E. Garb, R.M. Tinghitella, M.A. Collin und C.Y. Hayashi, Blueprint for a high-performance biomaterial: full-length spider dragline silk genes. *PLoS One* 2 (2007), e514.

- [241] G.C. Candelas und J. Cintron, A spider fibroin and its synthesis. *Journal of Experimental Zoology* 216 (1981), 1.
- [242] C. Jackson und J.P. O'Brien, Molecular weight distribution of *Nephila clavipes* dragline silk. *Macromolecules* 28 (1995), 5975.
- [243] F. Hagn, L. Eisoldt, J.G. Hardy, C. Vendrely, M. Coles, T. Scheibel und H. Kessler, A conserved spider silk domain acts as a molecular switch that controls fibre assembly. *Nature* 465 (2010), 239.
- [244] D. Motriuk-Smith, A. Smith, C.Y. Hayashi und R.V. Lewis, Analysis of the conserved N-terminal domains in major ampullate spider silk proteins. *Biomacromolecules* 6 (2005), 3152.
- [245] M. Tian und R.V. Lewis, Molecular characterization and evolutionary study of spider tubuliform (eggcase) silk protein. *Biochemistry* 44 (2005), 8006.
- [246] J. Gatesy, C. Hayashi, D. Motriuk, J. Woods und R. Lewis, Extreme diversity, conservation, and convergence of spider silk fibroin sequences. *Science* 291 (2001), 2603.
- [247] D.P. Knight und F. Vollrath, Changes in element composition along the spinning duct in a *Nephila* spider. *Naturwissenschaften* 88 (2001), 179.
- [248] Z. Lin, W. Huang, J. Zhang, J.S. Fan und D. Yang, Solution structure of eggcase silk protein and its implications for silk fiber formation. *Proc Natl Acad Sci U S A* 106 (2009), 8906.
- [249] D. Huemmerich, T. Scheibel, F. Vollrath, S. Cohen, U. Gat und S. Ittah, Novel assembly properties of recombinant spider dragline silk proteins. *Curr Biol* 14 (2004), 2070.
- [250] M. Hedhammar, A. Rising, S. Grip, A.S. Martinez, K. Nordling, C. Casals, M. Stark und J. Johansson, Structural properties of recombinant nonrepetitive and repetitive parts of major ampullate spidroin 1 from *Euprosthenoops australis*: implications for fiber formation. *Biochemistry* 47 (2008), 3407.
- [251] S. Schwarze, F.U. Zwettler, C.M. Johnson und H. Neuweiler, The N-terminal domains of spider silk proteins assemble ultrafast and protected from charge screening. *Nat Commun* 4 (2013), 2815.
- [252] L. Eisoldt, C. Thamm und T. Scheibel, Review the role of terminal domains during storage and assembly of spider silk proteins. *Biopolymers* 97 (2012), 355.
- [253] H.J. Jin und D.L. Kaplan, Mechanism of silk processing in insects and spiders. *Nature* 424 (2003), 1057.
- [254] L. Eisoldt, A. Smith und T. Scheibel, Decoding the secrets of spider silk. *Materials Today* 14 (2011), 80.
- [255] D.P. Knight und F. Vollrath, Liquid crystals and flow elongation in a spider's silk production line. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* 266 (1999), 519.
- [256] J.H. Exler, D. Hummerich und T. Scheibel, The amphiphilic properties of spider silks are important for spinning. *Angew Chem Int Ed Engl* 46 (2007), 3559.
- [257] D.H. Hijirida, K.G. Do, C. Michal, S. Wong, D. Zax und L.W. Jelinski, <sup>13</sup>C NMR of *Nephila clavipes* major ampullate silk gland. *Biophysical journal* 71 (1996), 3442.
- [258] W.A. Gaines, M.G. Sehorn und J. Marcotte, W. R., Spidroin N-terminal domain promotes a pH-dependent association of silk proteins during self-assembly. *J Biol Chem* 285 (2010), 40745.

- [259] F. Vollrath und D.P. Knight, Liquid crystalline spinning of spider silk. *Nature* 410 (2001), 541.
- [260] J.D. van Beek, S. Hess, F. Vollrath und B.H. Meier, The molecular structure of spider dragline silk: Folding and orientation of the protein backbone. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99 (2002), 10266.
- [261] S. Keten und M. Buehler, Nanostructure and molecular mechanics of spider dragline silk protein assemblies. *Journal of The Royal Society Interface* 7 (2010), 1709.
- [262] M. Andersson, G. Chen, M. Otikovs, M. Landreh, K. Nordling, N. Kronqvist, P. Westermark, H. Jornvall, S. Knight, Y. Ridderstrale, L. Holm, Q. Meng, K. Jaudzems, M. Chesler, J. Johansson und A. Rising, Carbonic anhydrase generates CO<sub>2</sub> and H<sup>+</sup> that drive spider silk formation via opposite effects on the terminal domains. *PLoS Biol* 12 (2014), e1001921.
- [263] M. Heim, L. Romer und T. Scheibel, Hierarchical structures made of proteins. The complex architecture of spider webs and their constituent silk proteins. *Chem Soc Rev* 39 (2010), 156.
- [264] M. Andersson, L. Holm, Y. Ridderstrale, J. Johansson und A. Rising, Morphology and composition of the spider major ampullate gland and dragline silk. *Biomacromolecules* 14 (2013), 2945.
- [265] A. Sponner, W. Vater, S. Monajembashi, E. Unger, F. Grosse und K. Weisshart, Composition and hierarchical organisation of a spider silk. *PLoS One* 2 (2007), e998.
- [266] F. Vollrath, T. Holtet, H.C. Thøgersen und S. Frische, Structural organization of spider silk. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* 263 (1996), 147.
- [267] A.H. Simmons, C.A. Michal und L.W. Jelinski, Molecular orientation and two-component nature of the crystalline fraction of spider dragline silk. *Science* 271 (1996), 84.
- [268] J.G. Hardy, L.M. Römer und T.R. Scheibel, Polymeric materials based on silk proteins. *Polymer* 49 (2008), 4309.
- [269] C. Vendrely und T. Scheibel, Biotechnological production of spider-silk proteins enables new applications. *Macromol Biosci* 7 (2007), 401.
- [270] C. Vendrely, C. Ackerschott, L. Römer und T. Scheibel, Molecular Design of Performance Proteins With Repetitive Sequences. *Nanostructure Design: Methods and Protocols* 474 (2008), 3.
- [271] K. Spiess, A. Lammel und T. Scheibel, Recombinant Spider Silk Proteins for Applications in Biomaterials. *Macromolecular Bioscience* 10 (2010), 998.
- [272] J.P.M. Kramer, T.B. Aigner, J. Petzold, K. Roshanbinfar, T. Scheibel und F.B. Engel, Recombinant spider silk protein eADF4(C16)-RGD coatings are suitable for cardiac tissue engineering. *Scientific Reports* 10 (2020), 8789.
- [273] D. Steiner, G. Lang, L. Fischer, S. Winkler, T. Fey, P. Greil, T. Scheibel, S. Horch und A. Arkudas, Intrinsic Vascularization of Recombinant eADF4(C16) Spider Silk Matrices in the Arteriovenous Loop Model. *Tissue Engineering Part A* 25 (2019), 1504.
- [274] K. Numata und D.L. Kaplan, Silk-based delivery systems of bioactive molecules. *Advanced drug delivery reviews* 62 (2010), 1497.
- [275] C. Blühm, Partikel und Kapseln auf Basis des rekombinanten Spinnenseidenproteins eADF4(C16). Universität Bayreuth, Dissertation, 2014.
- [276] D. Huemmerich, C.W. Helsen, S. Quedzuweit, J. Oschmann, R. Rudolph und T. Scheibel, Primary structure elements of spider dragline silks and their contribution to protein solubility.

- Biochemistry* 43 (2004), 13604.
- [277] R.W. Work, Dimensions, Birefringences, and Force-Elongation Behavior of Major and Minor Ampullate Silk Fibers from Orb-Web-Spinning Spiders—The Effects of Wetting on these Properties. *Textile Research Journal* 47 (1977), 650.
- [278] K. Numata, R. Sato, K. Yazawa, T. Hikima und H. Masunaga, Crystal structure and physical properties of *Antheraea yamamai* silk fibers: Long poly(alanine) sequences are partially in the crystalline region. *Polymer* 77 (2015), 87.
- [279] A. Echaliier, R. Glazer, V. Fülöp und M.A. Geday, Assessing crystallization droplets using birefringence. *Acta crystallographica. Section D, Biological crystallography* 60 Pt 4 (2004), 696.
- [280] K. Katoh, K. Hammar, P.J. Smith und R. Oldenbourg, Birefringence imaging directly reveals architectural dynamics of filamentous actin in living growth cones. *Molecular biology of the cell* 10 (1999), 197.
- [281] R. Oldenbourg, E.D. Salmon und P.T. Tran, Birefringence of Single and Bundled Microtubules. *Biophysical Journal* 74 (1998), 645.
- [282] K. Yazawa, A.D. Malay, H. Masunaga, Y. Norma-Rashid und K. Numata, Simultaneous effect of strain rate and humidity on the structure and mechanical behavior of spider silk. *Communications Materials* 1 (2020), 10.
- [283] D.M. Byler und H. Susi, Examination of the secondary structure of proteins by deconvolved FTIR spectra. *Biopolymers* 25 (1986), 469.
- [284] X. Hu, D. Kaplan und P. Cebe, Determining beta-sheet crystallinity in fibrous proteins by thermal analysis and infrared spectroscopy. *Macromolecules* 39 (2006), 6161.
- [285] G.V. Guinea, J. Pérez-Rigueiro, G.R. Plaza und M. Elices, Volume Constancy during Stretching of Spider Silk. *Biomacromolecules* 7 (2006), 2173.
- [286] P. Jiang, N. Marí-Buyé, R. Madurga, M. Arroyo-Hernández, C. Solanas, A. Gañán, R. Daza, G.R. Plaza, G.V. Guinea, M. Elices, J.L. Cenis und J. Pérez-Rigueiro, Spider silk gut: Development and characterization of a novel strong spider silk fiber. *Scientific Reports* 4 (2014), 7326.
- [287] G.B. Perea, G.R. Plaza, G.V. Guinea, M. Elices, B. Velasco und J. Pérez-Rigueiro, The variability and interdependence of spider viscid line tensile properties. *The Journal of Experimental Biology* 216 (2013), 4722.
- [288] T.A. Blackledge und C.Y. Hayashi, Silken toolkits: biomechanics of silk fibers spun by the orb web spider *Argiope argentata* (Fabricius 1775). *The Journal of experimental biology* 209 (2006), 2452.
- [289] J.H. Lee, D.W. Shin, K. Nam, Y. Gim, H. Ko, D. Seo, G. Lee, Y. Kim, S.W. Kim, T. Oh und J. Yoo, Continuous bundles of aligned electrospun PAN nano-fiber using electrostatic spiral collector and converging coil. *Polymer* 84 (2015), 52.
- [290] D.B. Purchas und K. Sutherland. Chapter 5 - Air and Gas Filter Media. Handbook of Filter Media (Second Edition). Elsevier Science, Amsterdam, 2002, Seiten 153–200.
- [291] J. Kaur, K. Millington und S. Smith, Producing high-quality precursor polymer and fibers to achieve theoretical strength in carbon fibers: A review. *Journal of Applied Polymer Science* 133 (2016), 43963.

- [292] L.M. Steudle, Neue Präkursoren für Lignin-basierte Carbonfasern. Universität Stuttgart, Dissertation, 2015.
- [293] M. Inagaki. Chapter 4 - Carbon Fibers. *New Carbons - Control of Structure and Functions*. Elsevier Science, Oxford, 2000, Seiten 82–123.
- [294] H. Mainka, O. Täger, E. Körner, L. Hilfert, S. Busse, F.T. Edelman und A.S. Herrmann, Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. *Journal of Materials Research and Technology* 4 (2015), 283.
- [295] E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev, J.M. Spörl und M.R. Buchmeiser, Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014), 5262.
- [296] R. Dong, J. Zhao, Y. Zhang und D. Pan, Morphology Control of Polyacrylonitrile (PAN) Fibers by Phase Separation Technique. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 47 (2009), 261.
- [297] R.G. Quynn, Internal Volume in Fibers. *Textile Research Journal* 33 (1963), 21.
- [298] M.B. Radishevskii und A.T. Serkov, Coagulation Mechanism in Wet Spinning of Fibres. *Fibre Chemistry* 37 (2005), 266.
- [299] S. Simone. Coagulation Bath. *Encyclopedia of Membranes*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, Seiten 1–2.
- [300] F. An, P. Zhou, C. Lu und Y. Liu, Tuning the surface grooves of carbon fibers by dry-jet gel-spinning. *Carbon* 143 (2019), 200.
- [301] Y. Wang, Y. Tong, B. Zhang, H. Su und L. Xu, Formation of Surface Morphology in Polyacrylonitrile (PAN) Fibers during Wet-Spinning. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 13 (2018), 155892501801300208.
- [302] M. Lackowski, A. Krupa und A. Jaworek, Nanofabric nonwoven mat for filtration smoke and nanoparticles. *Polish Journal of Chemical Technology* 15 (2013), 48.
- [303] S. Salehi, K. Koeck und T. Scheibel, Spider Silk for Tissue Engineering Applications. *Molecules* 25 (2020), 737.
- [304] C. Li, C. Vepari, H.J. Jin, H.J. Kim und D.L. Kaplan, Electrospun silk-BMP-2 scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials* 27 (2006), 3115.
- [305] A.B. Kane, D. Jean, S. Knuutila und M.C. Jaurand. Malignant Mesothelioma: Mechanism of Carcinogenesis. *Occupational Cancers*. Springer International Publishing, Cham, 2020, Seiten 343–362.
- [306] S. Jevsevar, M. Kunstelj und V.G. Porekar, PEGylation of therapeutic proteins. *Biotechnol J* 5 (2010), 113.
- [307] J. Batra, J. Robinson, C. Mehner, A. Hockla, E. Miller, D.C. Radisky und E.S. Radisky, PEGylation extends circulation half-life while preserving in vitro and in vivo activity of tissue inhibitor of metalloproteinases-1 (TIMP-1). *PLoS One* 7 (2012), e50028.
- [308] F.M. Veronese, Peptide and protein PEGylation: a review of problems and solutions. *Biomaterials* 22 (2001), 405.
- [309] G. Lang, B.R. Neugirg, D. Kluge, A. Fery und T. Scheibel, Mechanical Testing of Engineered Spider Silk Filaments Provides Insights into Molecular Features on a Mesoscale. *ACS Appl Mater*

- Interfaces* 9 (2017), 892.
- [310] E. DeSimone, T.B. Aigner, M. Humenik, G. Lang und T. Scheibel, Aqueous electrospinning of recombinant spider silk proteins. *Materials Science and Engineering: C* 106 (2020), 110145.
- [311] I. Agapov, O. Pustovalova, M. Moisenovich, V. Bogush, O. Sokolova, V. Sevastyanov, V. Debabov und M. Kirpichnikov, Three-dimensional scaffold made from recombinant spider Silk protein for tissue engineering. *Doklady Biochemistry and Biophysics* 426 (2009), 127.
- [312] S. Wohlrab, S. Müller, A. Schmidt, S. Neubauer, H. Kessler, A. Leal-Egaña und T. Scheibel, Cell adhesion and proliferation on RGD-modified recombinant spider silk proteins. *Biomaterials* 33 (2012), 6650.
- [313] T. Dyakonov, C.H. Yang, D. Bush, S. Gosangari, S. Majuru und A. Fatmi, Design and Characterization of a Silk-Fibroin-Based Drug Delivery Platform Using Naproxen as a Model Drug. *Journal of Drug Delivery* 2012 (2012), 490514.
- [314] B.M. Min, G. Lee, S.H. Kim, Y.S. Nam, T.S. Lee und W.H. Park, Electrospinning of silk fibroin nanofibers and its effect on the adhesion and spreading of normal human keratinocytes and fibroblasts in vitro. *Biomaterials* 25 (2004), 1289.
- [315] K. Graham, M. Ouyang, T. Raether, T. Grafe, B. McDonald und P. Knauf, Polymeric Nanofibers in Air Filtration Applications. *Adv. in Filtration and Separation Tech.* 16 (2002).
- [316] J.H. Wendorff, S. Agarwal und A. Greiner: Electrospinning: Materials, Processing, and Applications 1. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [317] W.C. Hinds: Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles. 2. Auflage. John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 1999.
- [318] Z. Wang, C. Zhao und Z. Pan, Porous bead-on-string poly(lactic acid) fibrous membranes for air filtration. *Journal of Colloid and Interface Science* 441 (2015), 121.
- [319] N. Vitchuli, Q. Shi, J. Nowak, M. McCord, M. Bourham und X. Zhang, Electrospun ultrathin nylon fibers for protective applications. *Journal of Applied Polymer Science* 116 (2010), 2181.
- [320] C. Nam, S. Lee, M. Ryu, J. Lee und H. Lee, Electrospun nanofiber filters for highly efficient PM2.5 capture. *Korean Journal of Chemical Engineering* 36 (2019), 1565.
- [321] J.P. Feng, J. Wang, W.T. Hwang und Y.M. Jo, Characterization of filter media prepared from aligned nanofibers for fine dust screen. *Journal of Applied Polymer Science* 136 (2019), 48166.
- [322] E. Koh, H.M. Park und Y.T. Lee, Preparation and modification of an embossed nanofibrous materials for robust filtration performance of PM0.2 removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 93 (2021), 339.
- [323] Y. Wang, X. Zhao, X. Jiao und D. Chen. Electrospun Filters for Air Filtration: Comparison with Existing Air Filtration Technologies. *Filtering Media by Electrospinning*. Springer, Cham, 2018, Seiten 47–67.
- [324] A.L. Andrady: Science and Technology of Polymer Nanofibers 1. Auflage. Wiley-Interscience, 2008.



# Abkürzungsverzeichnis

A	Querschnittsfläche
<i>A. diadematus</i>	<i>Araneus diadematus</i>
a.u.	willkürlichen Einheiten einer Absolutmessung ( <i>arbitrary unit</i> )
<i>c</i>	Konzentration
°C	Grad Celsius
CA	Celluloseacetat
CES	Zentrifugalelektrospinnen ( <i>centrifugal electrospinning</i> )
cm	Zentimeter
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
d	Abstand ( <i>distance</i> )
Da	Dalton
DIN	Deutsche Industrienorm
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
$\epsilon$	Dehnung
$\epsilon_i$	initiale Dehnung
E	Elastizitätsmodul
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
eADF4	<i>engineered A. diadematus Fibroin 4</i>
ES	Elektrostatisches Spinnen
EtOH	Ethanol
F	Kraft
FA	Ameisensäure ( <i>formic acid</i> )
FSD	Fourier-Selbstentfaltung ( <i>fourier self-deconvolution</i> )
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
h	Stunde ( <i>hour</i> )
HFIP	Hexafluoroisopropanol
ISO	Standard der internationalen Organisation für Normung
kDa	Kilodalton
kg	Kilogramm

---

Konz.	Konzentration (w/v)
krpm	Kiloundrehungen pro Minute ( <i>kilorevolutions per minute</i> )
kV	Kilovolt
l	Liter
$l_0$	Ausgangslänge
$\Delta l$	Längenänderung
LM	Lichtmikroskop
ln	natürlicher Logarithmus
$\mu\text{m}$	Mikrometer
M	Molar
m	Meter
MaSp	<i>major ampullate spidroin</i>
MAA	Methacrylsäure
mg	Milligramm
min	Minute(n)
mJ	Millijoule
ml	Milliliter
mm	Millimeter
MPa	Megapascal
ms	Millisekunde
MW	Molekulargewicht ( <i>molecular weight</i> )
N	Newton
n	Gesamtzahl der Messungen
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
nm	Nanometer
OPSS	<i>optical particle size spectrometer</i>
Pa	Pascal
PAN	Polyacrylnitril
PD	Filtereffizienz ( <i>particle deposition efficiency</i> )
PEG	Polyethylenglycol/Polyethyloxid
PEO	Polyethyloxid/Polyethylenglycol
PLA	Polymilchsäure ( <i>polylactic acid</i> )
PLGA	Poly(lactid-co-glycolid)
PVA	Polyvinylacetat
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PVPVA	Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymer
Q	Volumenstrom

---

QF	Qualitätsfaktor
r	Radius
r.H.	Relative Luftfeuchtigkeit ( <i>relative humidity</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute ( <i>revolutions per minute</i> )
$\sigma$	Spannung
$\sigma_i$	initiale Spannung
s	Sekunde
SBE- $\beta$ -CD	Sulfobutylether- $\beta$ -cyclodextrin
T	Temperatur
t	Zeit
TFA	Trifluoressigsäure ( <i>trifluoroacetic acid</i> )
U	elektrische Spannung
$U_T$	Zähigkeit
UV	Ultra-Violett
V	Volt
v	Geschwindigkeit
w/v	Gewicht pro Volumen ( <i>weight per volume</i> )
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit
$\rho$	Dichte



## Publikationen

Fabian Müller, Stephan Jokisch, Hendrik Bargel und Thomas Scheibel, Centrifugal Electrospinning Enables the Production of Meshes of Ultrathin Polymer Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* (2020), 2 (11), 4360–4367. DOI: 10.1021/acsapm.0c00853

Fabian Müller, Shakir Zainuddin und Thomas Scheibel, Roll-to-Roll Production of Spider Silk Nanofiber Nonwoven Meshes Using Centrifugal Electrospinning for Filtration Applications. *Molecules* (2020), 25 (23), 5540. DOI: 10.3390/molecules25235540



# Danksagung

Die in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse sind das Resultat einer spannenden und lehrreichen Zeit am Lehrstuhl Biomaterialien der Universität Bayreuth. Daher bedanke ich mich in besonderem Maße bei meinem Doktorvater und Mentor Professor Dr. Thomas Scheibel für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit, dieses spannende Projekt bearbeiten zu dürfen! Während dieser Zeit waren mir seine Unterstützung und Ratschläge große Hilfe, die mich mein Ziel nicht aus den Augen verlieren ließen.

Ich bin außerordentlich froh, während des Promotionsstudiums Teil eines ehrgeizigen, kollegialen und sympathischen Teams gewesen zu sein. Daher bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern und Studierenden des Lehrstuhls Biomaterialien, mich auf diesem Weg begleitet zu haben. Professor Dr. Lang, Dr. Hendrik Bargel, Dr. Martin Humenik und Dr. Sahar Salehi danke ich für die Anregungen und Hilfestellungen die mich bei der Bearbeitung des Themas leiteten. Ebenfalls hebe ich die Promotionskandidaten Shakir Zainuddin und Kai Mayer für die gute Zusammenarbeit und Dr. Joschka Bauer, Dr. Christian Borkner, Dr. Tamara Aigner, Heike Herold, Anika Winkler, Merisa Saric, Annika Döbl, Vanessa Troßmann für ihre kollegiale Unterstützung besonderes hervor.

Johannes Diehl, Claudia Stemmann und Andreas Schmidt danke ich neben der Vielzahl von Tipps und praktischen Hilfestellungen im Labor für die gute Zeit und die vielen herzlichen Gespräche. Ich danke Dr. Thomas Gruhn, Dr. Joschka Bauer, Dr. Christian Borkner, Sarah Lentz und Vanessa Neubauer für die schöne, fordernde, lehrreiche und freundschaftliche Zeit im Administratoren-Team, die ich nicht missen möchte! Hinsichtlich aller Fragestellungen bezüglich Organisation und Verwaltung, die sich in den Jahren ergaben, ergeht ein großer Dank an Andrea Bodner und Sabrina Schwägerl, die mich stets geduldig und informiert berieten. Des Weiteren bedanke mich

bei Kim Köck, Anika Winkler, Merisa Saric, Dr. Stephan Jokisch und Kai Mayer für das Korrekturlesen meiner Dissertation.

Abschließend danke ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Sylvia und Helmut, meinem Bruder Philipp und meiner Partnerin Janina für die großartige Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen, dass mich in meinen Vorhaben stärkte und mich nicht verzagen ließ. Ihr gabt mir stets den Mut und das Selbstvertrauen diesen Weg zu gehen. Herzlichen Dank!

# Eidesstattliche Versicherungen

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (*vgl. Art. 64 Abs. 1 Satz 6 BayHSchG*).

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

(§ 9 Satz 2 Nr. 4 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

(§ 9 Satz 2 Nr. 7 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

(§ 9 Satz 2 Nr. 8 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

Hamburg, 30.06.2021

---

Ort, Datum

---

Fabian Müller

