

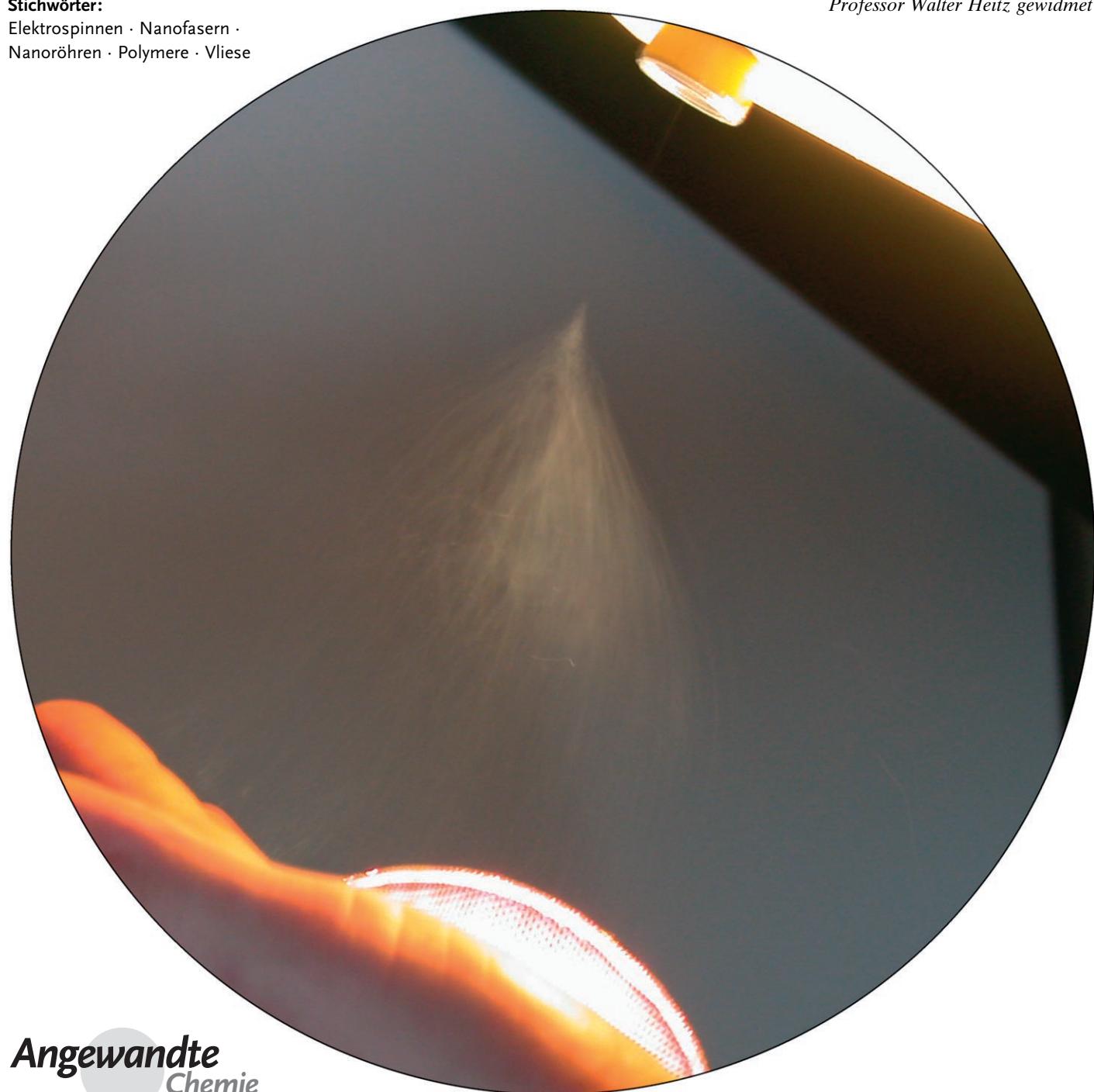
Elektrospinnen: eine faszinierende Methode zur Präparation ultradünner Fasern

Andreas Greiner* und Joachim H. Wendorff*

Stichwörter:

Elektrospinnen · Nanofasern ·
Nanoröhren · Polymere · Vliese

Professor Walter Heitz gewidmet



Das Elektrospinnen ist eine vielseitige Methode, um aus Lösungen und Schmelzen, vorwiegend von Polymeren, kontinuierliche Fasern mit Durchmessern von wenigen Mikrometern bis zu wenigen Nanometern herzustellen. Die Methode ist vielseitig anwendbar, da sich nahezu alle löslichen und schmelzbaren Polymere einsetzen lassen, die Polymere außerdem mit unterschiedlichsten Additiven – von einfachen Rußpartikeln bis zu komplexen Spezies wie Enzymen, Viren und Bakterien – ausgerüstet werden können und natürlich auch chemische Modifikationen möglich sind. Die Methode des Elektrospinnens erscheint einfach, ist aber ein äußerst komplexer Vorgang, der von einer Vielzahl von molekularen, Prozess- und apparativen Parametern beeinflusst wird, was natürlich auch Möglichkeiten für vollkommen neuartige Materialien mit komplexem chemischem Aufbau bietet. Das Elektrospinnen ist nicht nur eine Methode, die derzeit intensiv erforscht wird, sie findet auch bereits Anwendungen in vielen technischen Bereichen.

1. Einleitung

Das Elektrospinnen ist gegenwärtig die einzige Technik, die es ermöglicht, Endlosfasern mit Durchmessern bis hinab zu wenigen Nanometern kontinuierlich herzustellen. Die Methode ist anwendbar auf synthetische, aber auch auf natürliche Polymere, auf Polymerlegierungen, auf Polymere, die mit Chromophoren, Nanoteilchen oder Wirkstoffen beladen sind, und auch auf Nanofasern aus Metallen oder Keramiken. Komplexe Strukturen aus Kern-Schale-Fasern oder Hohlfasern und geordnete Faserstrukturen bis hin zu Einzelfasern können durch spezielle Elektrospinnverfahren erzeugt werden. Das Elektrospinnen wird nicht nur in Hochschul-laboratorien verwendet, sondern zunehmend auch in der Industrie. Das Spektrum der Anwendungen in so unterschiedlichen Bereichen wie Optoelektronik, Sensorik, Katalyse, Filtration bis hin zu vielfältigen Anwendungen in der Medizin ist extrem breit.

1.1. Nanofasern – ein Hauch von Nichts

Gewebe aus Fasern, die so dünn sind, dass man sie nicht einmal mit dem besten optischen Mikroskop erkennen kann, Gespinste auf Pflanzen, die in ihrer Feinheit Spinnengewebe bei Weitem übertreffen, Filter, die mit einem „Hauch von Nichts“ – so wie von J. C. Binzer einmal ausgedrückt – überzogen sind und dadurch ihre Effektivität gewaltig steigern, oder auch Wunden, die dank eines Überzugs mit hauchfeinen wirkstofftragenden Fasern schneller heilen: Wir erzählen hier kein Märchen von des Kaisers neuen Kleidern, sondern wir berichten von einem schnell wachsenden Bereich, dem Elektrospinnen. Elektrogesponnene Fasern sind um ein Vielfaches dünner als ein menschliches Haar (Abbildung 1). Um der Vorstellungskraft nachzuhelfen, ist es hilfreich, einige Beispielrechnungen für Fasern mit Durchmessern im Mikrometer- und im Nanometerbereich zu betrach-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5771
2. Elektrospinnprozesse	5773
3. Systemauswahl und Parameter	5777
4. Strukturbildung bei Fasern und Vliesen	5785
5. Mechanische Eigenschaften von Fasern und Vliesen	5789
6. Anwendungen von elektrogesponnenen Nanofasern	5790
7. Ausblick	5798

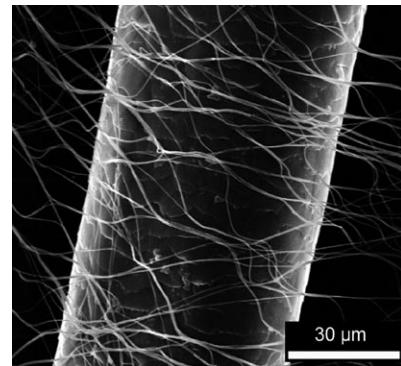


Abbildung 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) eines menschlichen Haares, umgeben von elektrisch gesponnenen Polyvinylalkoholfasern.

ten. Aus 1 g Polyethylen kann man Fasern mit einer Länge von etwa 13 km spinnen, wenn der Durchmesser 10 µm beträgt, während ein Durchmesser von 100 nm zu Fasern von 130 000 km Länge führt. Im ersten Fall beträgt die spezifische Oberfläche (die Oberfläche in m² pro g Faser) 0,4 m² g⁻¹, im zweiten Fall 40 m² g⁻¹. In der Fasertechnik bedient man sich der Einheit Denier als Maß für die Faserfeinheit. Diese Größe gibt an, wie groß die Masse einer Faser ist, deren Länge 9000 m beträgt. Für eine 10-µm-Faser ergibt sich eine Feinheit von etwa 1 Denier und für eine 100-nm-Faser von 10⁻⁴ Denier.

[*] Prof. Dr. A. Greiner, Prof. Dr. J. H. Wendorff
Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie
35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-5785 (A.G.)
Fax: (+49) 6421-282-8916 (J.H.W.)
E-Mail: greiner@staff.uni-marburg.de
wendorff@staff.uni-marburg.de

Nanofasern aus natürlichen oder auch synthetischen Polymeren können heute mit Abmessungen bis hinab zu wenigen Nanometern kontrolliert hergestellt, durch Zugabe von Wirkstoffen, Halbleiter- oder Katalysatornanopartikeln funktionalisiert und in vielfältigen Anwendungen mit großem Nutzen eingesetzt werden. Hybridfasern aus Metallen und Keramiken sind mit dieser Methode ebenfalls realisierbar, sowie auch Nanofasern mit einem festen oder fluiden Kern und einer festen Schale.

Das Elektrospinnen, auch elektrostatisches Spinnen genannt, basiert auf frühen Vorarbeiten. Bereits 1745 beschrieb Bose Aerosole, die durch Anwendungen hoher elektrischer Potentiale auf Flüssigkeitstropfen erzeugt wurden.^[1] Lord Rayleigh beschrieb 1882, wie viele Ladungen notwendig sind, um die Oberflächenspannung eines Tropfens zu überwinden.^[2] In der Folge wurden bereits 1902 und 1903 in Patenten von Cooley und Morton Apparaturen zum Versprühen von Flüssigkeiten mithilfe elektrischer Ladungen beschrieben.^[3-5] 1929 gelang Hagiwara et al. die Herstellung künstlicher Seide durch Einwirkung elektrischer Ladungen.^[6] Das entscheidende Patent, in dem zum ersten Mal Elektrospinnen von Kunststoffen beschrieben wurde (und das auf eine deutsche Patentanmeldung von 1929 zurückgeht), erschien 1934 mit Anton Formhals aus Mainz als Autor.^[7] Trotz dieser frühen Entdeckungen gelang eine kommerzielle Nutzung des Verfahrens zunächst nicht. Erst in den 70er Jahren patentierten Simm et al. die Bildung von Fasern mit Durchmessern unter 1 μm ,^[8] jedoch gerieten auch diese Arbeiten, denen noch eine Reihe weiterer Patente folgten, aus dem Blickfeld. Die erste Kommerzialisierung elektrogespinnener Fasern erfolgte offenbar für Filteranwendungen im Bereich der Vliesstoffindustrie.^[9] Wirklich große wissenschaftliche Aufmerksamkeit erreichte das Elektrospinnen in den 90er Jahren, ausgelöst unter anderem durch die Arbeiten der Gruppe um Reneker.^[10] Die Faszination des Gebiets beruht nicht zuletzt darauf, dass es Grundlagen- und anwendungsorientierte Forschung unterschiedlicher Disziplinen aus den Natur- und Ingenieurwissenschaften verknüpft. Die Entwicklungen zielen oftmals auf komplexe hochfunktionale Systeme, die durchaus auch für kommerzielle Anwendungen in Frage kommen. Von besonderem Interesse sind Fasersysteme, deren makroskopische Eigenschaften (spezifische chemische, physikalische oder biologische Eigenschaftskombinationen)

durch Modifikationen auf der molekularen Ebene gezielt eingestellt werden können.

Die Spannbreite der Möglichkeiten mit Elektrospinnverfahren umfasst eine große Vielfalt neuer interessanter Konzepte, die sich in rasantem Tempo entwickeln, was sich auch in einem sprunghaften Anstieg der wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Patente äußert (Abbildung 2).

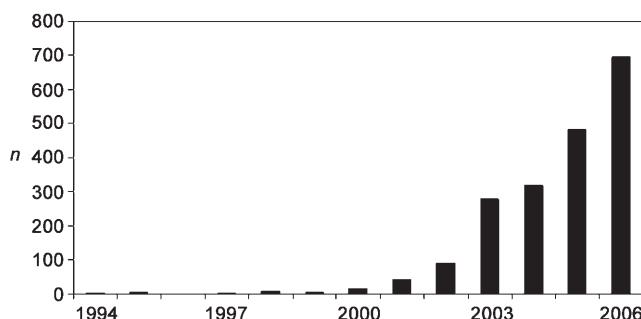


Abbildung 2. Zahl n der wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Patente jährlich (1994–2006) mit dem Stichwort „Electrospinning“ (Quelle: SciFinder Scholar).

Für Elektrospinnen werden im Deutschen und im Englischen verschiedene Schreibweisen/Ausdrücke verwendet. So findet man häufig auch die Bezeichnung elektrostatisches Spinnen und auch im Deutschen „Electrospinning“. Wir verwenden „Elektrospinnen“ als Substantiv und entsprechend „elektrospinnen“ als Verb.

Andere Techniken zur Herstellung ultradünner Polymerfasern umfassen vor allem das Schmelzblas- und das Mehrkomponentenverfahren.^[11] Beide Verfahren führen zu Fasern mit Durchmessern unter 500 nm und verwenden thermoplastische Polymere. Im Schmelzblasverfahren werden Polymerschmelzen unter relativ hohem Druck durch eine Batterie von Düsen gedrückt, wobei unter rascher Abkühlung im Gegenstrom eine Zerfaserung der Schmelze erreicht wird. Mehrkomponentenfasern bestehen aus Segmenten unterschiedlicher Polymere und werden durch Extrusionstechniken hergestellt. Ihre Zerfaserung gelingt z. B. durch Behandlung mit Wasserstrahlen. Beide Verfahren bieten zwar eine deutlich höhere Produktivität und ergeben aus der Schmelze feinere Fasern als das Elektrospinnverfahren, doch



Andreas Greiner, Jahrgang 1959, studierte Chemie an der Universität Marburg und promovierte dort 1988. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei D. Pearson und H.-W. Schmidt in Santa Barbara, Kalifornien, habilitierte er 1995 in Makromolekulärer Chemie ebenfalls in Marburg. 1999 folgte er einem Ruf auf eine C3-Professur an die Universität Mainz, 2000 wurde er Professor für Makromolekulare Chemie in Marburg. Zusammen mit W. Heitz und J. H. Wendorff leitet er das TransMIT-Zentrum für Kunststoff-Forschung und Nanotechnologie. Seine Forschungen gelten der klassischen Monomer- und Polymersynthese, der Synthese von Funktionspolymeren, der Nanotechnologie sowie Anwendungen von Polymeren in der Optik, Elektronik und Medizin.



Joachim H. Wendorff promovierte 1969 an der Universität Marburg bei F. H. Müller mit einer Arbeit über Polymerphysik. Nach einem Postdoc-Aufenthalt in Amherst bei F. P. Price wurde er wissenschaftlicher Assistent an der Universität Mainz bei E. W. Fischer und habilitierte dort 1982 in physikalischer Chemie. Von 1976 bis 1991 war er Abteilungsleiter für Physik am Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt. 1990 übernahm er eine Professur für Physik an der TH Darmstadt, 1991 wechselte er auf einen Lehrstuhl für physikalische Chemie an die Universität Marburg. Zu seinen Forschungsthemen gehören Funktionspolymere und Flüssigkristalle, Polymerlegierungen, molekulare Verstärkung, Nanostrukturierung und Elektrospinnverfahren.

ist letzteres viel flexibler hinsichtlich der einstellbaren Faserdurchmesser sowie der verarbeitbaren Polymere und Additive, sodass sich vielfältige Möglichkeiten zur Nanostrukturierung von Materialien ergeben.

Ziel dieses Aufsatzes ist keine erschöpfende Abhandlung der Literatur, vielmehr soll eine übersichtliche Darstellung der vielfältigen Aktivitäten und Forschungsrichtungen innerhalb des Gebiets gegeben werden. Es werden Trends herausgearbeitet, aber auch Lücken aufgezeigt, die der weiteren Erforschung bedürfen. Wir beschränken unseren Überblick weitgehend auf Zeitschriftenartikel und berücksichtigen Patente und Konferenzbeiträge nur in Ausnahmefällen. Bei der Durchsicht der Literatur fällt besonders auf, dass sehr viele neue Arbeiten zum Elektrospinnen nur in Konferenzbeiträgen veröffentlicht wurden. An dieser Stelle soll auch auf bislang erschienene Übersichtsartikel unterschiedlicher Zielsetzungen hingewiesen werden.^[12-23]

1.2. Nanostrukturierung – neue Eigenschaften und Anwendungen

Das besondere Interesse am Elektrospinnen wurde in den 90er Jahren durch die Möglichkeit ausgelöst, polymere Nanofasern unter Laborbedingungen herstellen zu können. Ein Prinzip der Nanotechnologie ist, dass bei kleiner werdenden Abmessungen eines Körpers neue Eigenschaften entstehen. Zum Beispiel treten bei Halbleiterpartikeln oder -filmen neue optoelektrische Funktionen auf (Quanteneffekte) und bei magnetischen Materialien wird Superparamagnetismus beobachtet.^[24] Bei katalytischen Metallpartikeln ist eine Verringerung des Durchmessers bis in den Bereich weniger Nanometer häufig mit Veränderungen in der Kristallstruktur und der Oberflächentopologie verbunden, aber auch mit Veränderungen der elektronischen Eigenschaften: das Fermi-Niveau und das Reduktionspotential werden verschoben.^[25] Dies hat unmittelbare Auswirkungen z.B. auf das Adsorptionsverhalten, auf die katalytische Aktivität und auf die Selektivität.

Bei der nanoskopischen Strukturierung von Oberflächen können besondere Effekte auftreten, z.B. der Lotuseffekt (Selbstreinigungseffekt).^[26] Die Nanometerskala ist auch für biologische Systeme von besonderer Relevanz, da Proteine, Viren und Bakterien diese Größenordnung haben (Abbildung 3). Der Vergleich dieser Objekte zeigt, dass elektrogesponnene Fasern einen relativ breiten Größenbereich überspannen.

Nanostrukturierte Systeme wecken Hoffnungen bei unterschiedlichen Anwendungen wie dem Transport von Wirkstoffen im Organismus und ihrer gezielten Freisetzung, dem Nachzüchten von Gewebe (Tissue Engineering), der Oberflächenmodifizierung von Implantaten, der Wundheilung und vielem mehr.^[27-29] Bei nahezu allen genannten Anwendungen, aber auch bei Anwendungen in der Mikroelektronik, der Energiespeicherung usw., stehen gegenwärtig vorrangig Nanopartikel und Kohlenstoffnanoröhren im Blickfeld. Erst in jüngster Zeit gewinnen Nanostäbe, z.B. aus Metallen, Metalloxiden, Halbleitern^[30,31] und Polymernanofasern, zunehmend an Bedeutung.

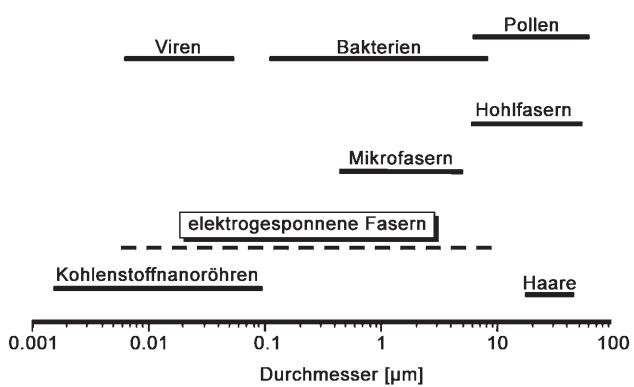


Abbildung 3. Durchmesser biologischer und technischer Objekte sowie elektrogesponnener Fasern.

2. Elektrospinnprozesse

2.1. Grundprinzipien

Das Elektrospinnen erweckt auf den ersten Blick den Eindruck, eine sehr einfache und damit leicht beherrschbare Technik zur Herstellung von Fasern mit Abmessungen bis in den Nanometerbereich zu sein. Betrachtet werden sollen zunächst Polymere als faserbildende Materialien, weiter unten werden wir auch auf Materialien wie Metalle, Keramiken, Gläser usw. eingehen. Beim Elektrospinnen wird eine Polymerlösung oder -schmelze in einem typischen Laborexperiment durch eine dünne Düse mit einem Innendurchmesser von einigen 100 μm gepumpt. Die Düse dient zugleich als Elektrode, an die eine Hochspannung (100–500 kV m⁻¹) angelegt wird (Abbildung 4), und der Abstand von der Düse zur Gegenelektrode beträgt bei Laboranlagen zwischen 10

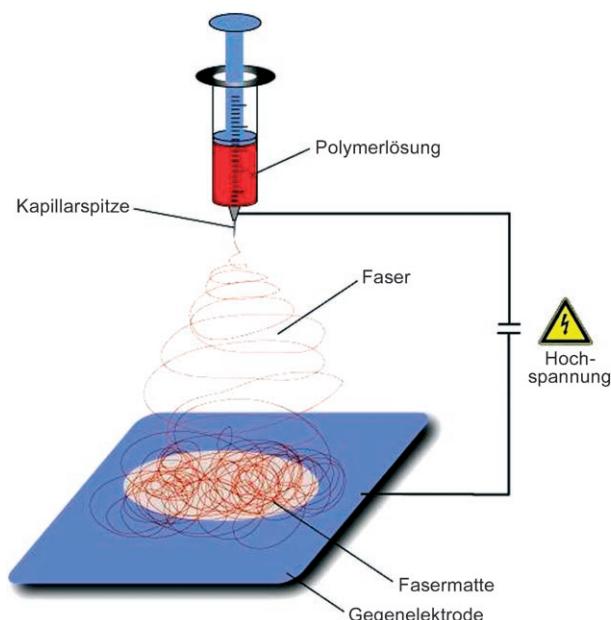


Abbildung 4. Aufbau eines Elektrospinnexperiments zur Faserherstellung mit senkrechter Anordnung der Elektroden.

und 25 cm. Beim Elektrospinnvorgang fließen Ströme von einigen 100 nA bis zu einigen μ A. Das Substrat zur Aufnahme der elektrogesponnenen Fasern wird gewöhnlich mit der Gegenelektrode in Kontakt gebracht. Die senkrechte Anordnung der Elektroden „von oben nach unten“ ist prozessbedingt nicht unbedeutend, aber prinzipiell kann man das Elektrospinnen auch von unten nach oben oder horizontal durchführen.

Die angelegte Spannung bewirkt eine konusförmige Verformung des Tropfens in Richtung auf die Gegenelektrode (Abbildung 5).^[32,33] Der Konuswinkel beträgt im Elektro-

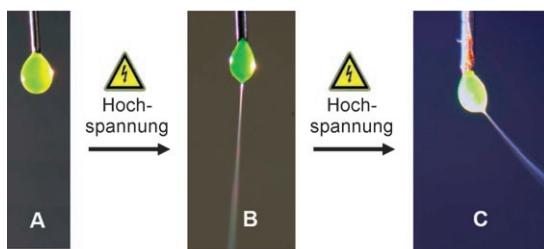


Abbildung 5. Tropfen einer 5-proz. Lösung von Polyethylenoxid in Wasser, angefärbt mit Fluorescein: A) ohne elektrische Spannung; B) bei angelegter Hochspannung (20 kV) und senkrecht zur Gegenelektrode ausgebildetem Jet; C) unter angelegter Hochspannung (20 kV) und schräg zur Gegenelektrode ausgebildetem Jet.

spinnverfahren etwa 30°. Bei höherer Spannung tritt aus dem deformierten Tropfen ein dünner Flüssigkeitsstrahl aus („Jet“), der sich auf die Gegenelektrode zubewegt und sich dabei verjüngt.^[34,35] Auf dem Weg zur Gegenelektrode verdunstet das Lösungsmittel (bzw. die Schmelze erstarrt), und auf der Gegenelektrode werden mit hoher Geschwindigkeit (um 40 m s^{-1} und mehr) feste Fasern mit Durchmessern von mehreren μm bis hinab zu wenigen nm abgeschieden (Abbildung 6). Ein genauerer Blick zeigt, dass der Elektro-

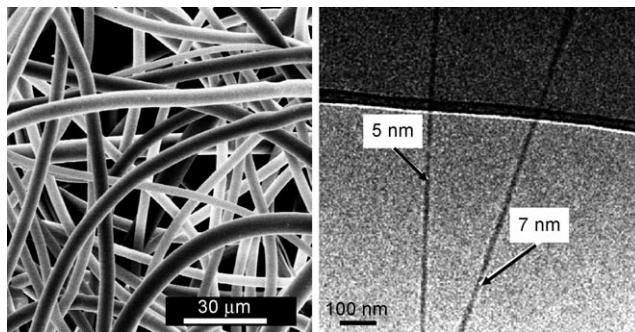


Abbildung 6. Links: REM-Aufnahme von Polyamidfasern, die durch Schmelzelektrospinnen hergestellt wurden. Rechts: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (TEM) von Polylactidfasern, die durch Lösungselektrospinnen hergestellt wurden.

spinnvorgang ein sehr komplexer Prozess ist. So verfolgt der Strahl nur über eine bestimmte Strecke einen direkten, geradlinigen Weg hin zur Gegenelektrode, dann ändert sich das

Erscheinungsbild deutlich. Der Strahl wird seitlich ausgelenkt und bildet eine Serie von Schleifen aus, deren Einhüllende eine Konusform annimmt (Abbildung 7).^[36,37]

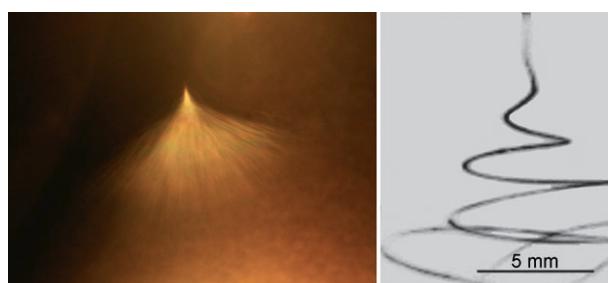


Abbildung 7. Photographie eines Jets einer Polyethylenoxidlösung beim Elektrospinnen (links) und Hochgeschwindigkeitsaufnahme der Jet-Instabilitäten (rechts).^[37]

Beim Elektrospinnen können auch Tropfen statt Fasern gebildet werden, und es können Fasern mit perlenschnurartig aufgereihten Tropfen entstehen. Die Fasern können in bestimmten Fällen als flache Bänder vorliegen, in anderen Fällen tritt eine breite Verteilung von Durchmessern auf (Abbildung 8). Die erhaltenen Formen und Abmessungen

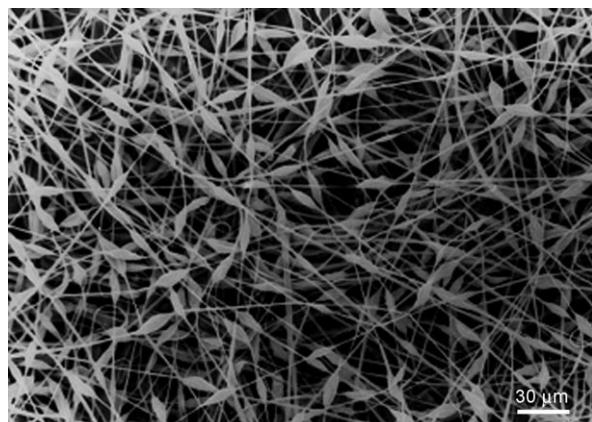


Abbildung 8. REM-Aufnahme elektrogesponnener ungleichförmiger Fasern von Polystyrol aus THF.

der Fasern hängen von einer ganzen Reihe von Parametern ab, z. B. von Polymereigenschaften wie dem Molekulargewicht, der Molekulargewichtsverteilung, dem Glaspunkt oder der Löslichkeit sowie auch von der Viskosität und Viskoelastizität der Lösungen, ihrer Konzentration, der Oberflächenspannung, der elektrischen Leitfähigkeit, dem Dampfdruck des Lösungsmittels und der relativen Feuchtigkeit der Umgebung. Ebenfalls eine große Rolle spielen die Eigenschaften des Substrats, die Vorschubgeschwindigkeit der Lösung, die Feldstärke und Elektrodengeometrien und damit die Form des elektrischen Feldes.

2.2. Theoretische Grundlagen

Der Elektrospinnvorgang ist wie erwähnt sehr komplex und lässt sich als Überlagerung mehrerer physikalischer Instabilitätsprozesse beschreiben.^[36–39] Dies ist nicht weiter erstaunlich, wenn man bedenkt, dass ein Flüssigkeitsfaden (Lösung oder Schmelze) bereits in Abwesenheit von elektrischen Feldern einen komplexen Strukturbildungsprozess durchläuft; er ist der so genannten Rayleigh-Instabilität unterworfen.^[40–43] Der Endzustand ist eine periodische, perlenkettenförmige Anordnung von Tröpfchen mit einem vorgegebenen Radius (Abbildung 9).

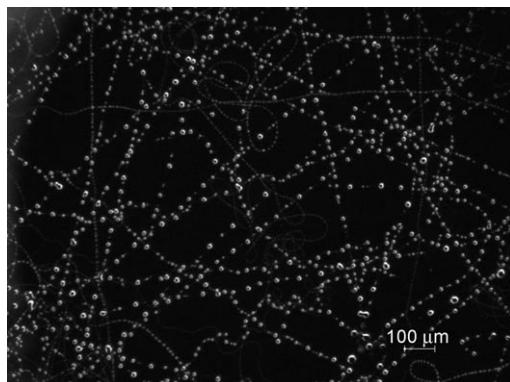


Abbildung 9. Optische Aufnahme des Zerfalls eines Schmelzfadens in Tröpfchen.

Weitere Instabilitäten werden über die Kopplung des Flüssigkeitsfadens mit dem elektrischen Feld induziert (durch den feldinduzierten Transport von Ladungen in den Flüssigkeitsfaden), insbesondere die so genannte axisymmetrische Instabilität und eine Biegungsinstabilität (whipping instability).^[36–39]

Bei der ladungsgetriebenen axisymmetrischen Instabilität führt eine statistische Schwankung des Radius des flüssigen Fadens zu einer Modulation der Oberflächenladungsdichte. Diese wiederum verursacht tangentiale Kräfte, die mit der Modulation des Radius koppeln und diese verstärken. Das Endergebnis einer solchen Kopplungsschleife ist die Bildung von Tropfen, die perlenkettenartig auf der Faser aufgereiht sind. Es besteht die Möglichkeit, die Tropfenbildung durch Verändern der Spinnparameter zu unterdrücken.

Bei der eigentlichen Faserbildung kommt die Biegungsinstabilität ins Spiel, deren Auftreten relativ einfach zu verstehen ist. Bereits eine einfache lineare Anordnung von drei gleichen Ladungen, die elastisch entlang einer Kette fixiert sind, wird instabil gegen seitliche Auslenkungen.^[36] Viskosität und elastische Kräfte wirken solchen Auslenkungen entgegen. Die Biegungsinstabilität tritt bei hohen Ladungsdichten und Feldern auf, und sie kann typischerweise durch eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Spinnlösung dominant werden. Dies geschieht z. B. durch die Zugabe von Additiven, die die Leitfähigkeit erhöhen.^[43] Ein gerader Abschnitt des Jets biegt sich seitwärts und bildet in der Horizontalen Schleifen, deren Durchmesser mit der Zeit und während der Bewegung auf die Gegenelektrode zu (mit Geschwindigkeiten im Bereich m s^{-1})

sehr schnell zunimmt (Abbildung 10). Dabei wird der Strahl sehr stark verstrekt und verjüngt. Entlang der verjüngten Fasern treten wiederum Biegungen auf, gefolgt von der Bil-

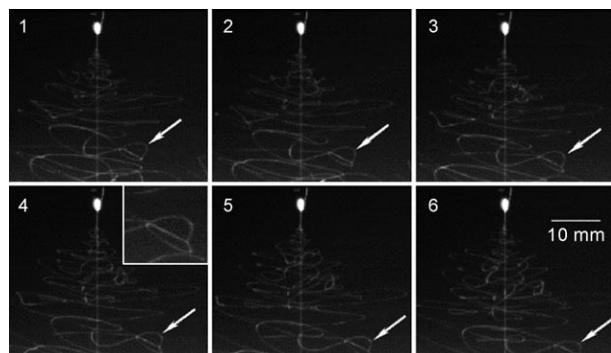


Abbildung 10. Hochgeschwindigkeitsaufnahme der Ausbildung von Instabilitätschleifen beim Elektrospinnen. Die Pfeile markieren Doppelschleifen.^[44]

dung einer neuen Folge von Schleifen. Dies wiederholt sich so lange, bis die Fasern erstarren oder dank ihrer extremen Dünne resistent gegen diese Instabilität werden.

Es ist diesen Instabilitäten zu verdanken, dass Nanofasern mit Durchmessern bis zu wenigen Nanometern stabil und ohne Zerfall zu Tropfen erzeugt werden können. Einige Zahlen sollen die Besonderheiten des Faserbildungsprozesses beim Elektrospinnen illustrieren: Beim Elektrospinnen treten Verstreckverhältnisse um 10^5 und Verstreckgeschwindigkeiten bis zu 10^5 s^{-1} auf. Solche Werte sind mit anderen Verfahren, z. B. der Faserextrusion mit anschließender mechanischer Verstreckung, nicht zugänglich.^[45] Die hohen Verstreckgeschwindigkeiten schlagen sich in der Morphologie der entstehenden Fasern nieder, z. B. in hohen Ketten- und Kristallitorientierungen, wie in Abschnitt 4.1 diskutiert wird. Zwei weitere Phänomene, die beim Elektrospinnen häufig beobachtet werden, sind das Auftreten von Verzweigungen (Abbildung 11) und gewellten Fasern.

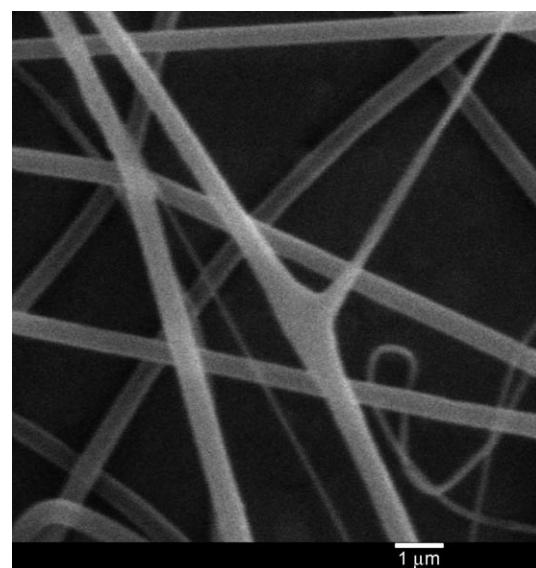


Abbildung 11. REM-Aufnahme von Fasern, die aus Haupt- und Nebenjets resultieren.

2.3. Kern-Schale-Nanofasern durch coaxiales Elektrospinnen

Die Funktionalisierung von Nanofasern in Bereichen wie der Biosensorik, der Gewebezüchtung, der Wirkstofffreisetzung oder auch der Nanoelektronik durch Einbau von Funktionsmolekülen oder -objekten stößt beim konventionellen Elektrospinnen in vielen Fällen auf eine Reihe von Hindernissen. Ein wesentlicher Grund ist oft, dass die der Funktionalisierung dienenden Objekte, z. B. Biomoleküle wie Enzyme, Proteine, Wirkstoffe, Viren und Bakterien, in einer fluiden Umgebung gehalten werden müssen, um ihre Funktion aufrechtzuerhalten. Ein weiteres Hindernis liegt vor, wenn das Material, das in die Form der Kernfaser gebracht werden soll, ein zu niedriges Molekulargewicht hat und sich nicht zum Faserspinnen eignet. In diesem Fall kann eine modifizierte Form des Elektrospinnens angewendet werden – das coaxiale Elektrospinnen.^[46–56]

Beim coaxialen Elektrospinnen wird im Prinzip durch zwei konzentrisch angeordnete Spinndüsen versponnen (Abbildung 12). An beiden Spinndüsen liegt die gleiche

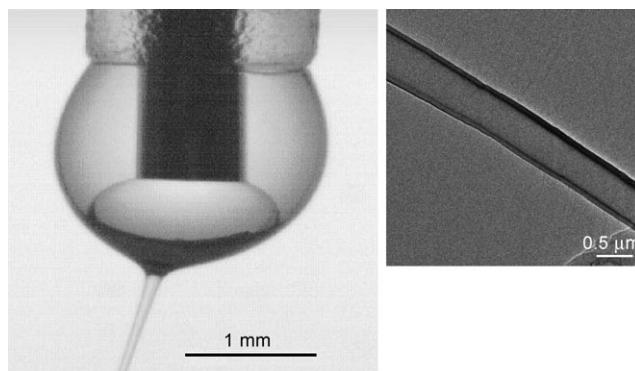


Abbildung 13. Links: Kern-Schale-Tropfen an der Düse einer coaxialen Elektrospinnapparatur.^[53] Rechts: REM-Aufnahme einer polymeren Kern-Schale-Faser; Faserkern: Polyvinylidenfluorid (PVDF), Faserschale: Polycarbonat.^[53]

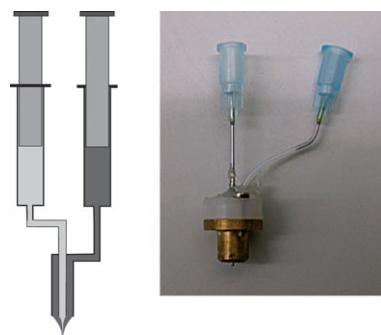


Abbildung 12. Apparatur zum coaxialen Elektrospinnen; schematisch (links) und in unserem Labor eingesetztes Bauteil (rechts).

Spannung an, die den zusammengesetzten Tropfen verformt, einen Jet an der Spitze des verformten Tropfens verursacht und auf diese Weise (im Idealfall) eine Kern-Schale-Nanofaser erzeugt. Bei näherer Betrachtung umfasst das coaxiale Elektrospinnen eine Folge von komplexen physikalischen Prozessen, die experimentell nur in Grenzen aufgeklärt sind und eine mathematische Modellierung erfordern.^[53] Mitunter kann beim Faserspinnen zwar der äußere Tropfen zur Bildung eines Jets gebracht werden, der innere Tropfen aber nicht (Abbildung 13, links). Ein wesentlicher Grund dafür ist, dass am inneren Tropfen, anders als am äußeren, aus elektrostatischen Gründen keine Oberflächenladungen auftreten können. Es bleibt dann allein den viskosen Kräfte überlassen, den inneren Tropfen zur Kernfaser zu verformen. Die viskosen Kräfte lassen sich im Prinzip aus der mathematischen Modellierung ableiten, sodass ungefähre Rahmenbedingungen für die experimentelle Durchführung zur Verfügung stehen.

Stimmen die technischen Parameter, so können durch coaxiales Elektrospinnen ganz unterschiedliche Materialien zu Kern-Schale-Fasern mit hoher Präzision verarbeitet werden (Abbildung 13, rechts). Beispiele sind Kern-Schale-Fasern aus Polystyrol und Polyethylenoxid und „Nanokabel“

aus elektrisch leitendem Polyhexylthiophen im Kern und Polyethylenoxid als isolierende Hülle.^[46]

Neben Kern-Schale-Fasern mit durchgehendem Kern sind auch Systeme mit diskontinuierlichen, tröpfchenförmigen Einlagerungen im Innern einer kontinuierlichen Außenhülle zugänglich. Solche Morphologien sind für den Einschluss biologischer Objekte, z. B. des grün fluoreszierenden Proteins (GFP), in einer wässrigen Umgebung von Interesse oder auch für die Aufnahme und Freisetzung von Wirkstoffen. Gerade in diesen Fällen besteht der Vorteil des coaxialen Elektrospinnens darin, dass der innere Tropfen keine elektrische Aufladung erfährt und die mechanischen Kräfte bei der Faserherstellung klein sind und theoretisch abgeschätzt werden können.^[53]

Mit geeigneten Lösungsmittelkombinationen wird es sogar möglich, hohle Kern-Schale-Fasern herzustellen. Beim Verdunsten der Lösungsmittel schlägt sich dann das Kernpolymer an den Wänden der sich zuerst bildenden Schale nieder. Das coaxiale Elektrospinnen wurde auch zur Herstellung von keramischen Hohlfasern genutzt, z. B. durch gemeinsames Verspinnen von Mineralöl als Kernmaterial mit Polyvinylpyrrolidon und $Ti(OiPr)_4$ als Schalenmaterial (in Ethanol). Nach Entfernen des Öls und Kalzinierung wurden Titanhohlfasern erhalten.^[48, 49] Auch nichtfaserbildende Stoffe wie Oligomere, Metallsalze, Enzyme oder Lösungsmittel können in Fasern immobilisiert werden. Es sollte schließlich nicht unerwähnt bleiben, dass Arbeiten zum Elektrosprühen wesentlich zur Entwicklung coaxialer Spinnverfahren beigetragen haben.^[57]

In Anlehnung an das coaxiale Elektrospinnen wurden einhüllende Gasströme eingesetzt, um Polymerjets beim Elektrospinnen zu stabilisieren.^[58] Eine Besonderheit ist das Zweiphasenelektrospinnen, das die Verkapselung von nicht elektrospinnbaren Stoffen wie Wasser in Fasern ermöglicht.^[59, 60]

Die Verwendung mehrerer Spritzen als Elektroden in paralleler Anordnung (multi-jet electrospinning) ermöglicht die Herstellung elektrogesponnener Gewebe bestehend aus unterschiedlichen Fasermaterialien (Abbildung 14).^[61–65] Der Elektrospinnprozess wird dadurch jedoch noch komplexer als er ohnehin bereits ist, z. B. bedingt durch die Abstoßung

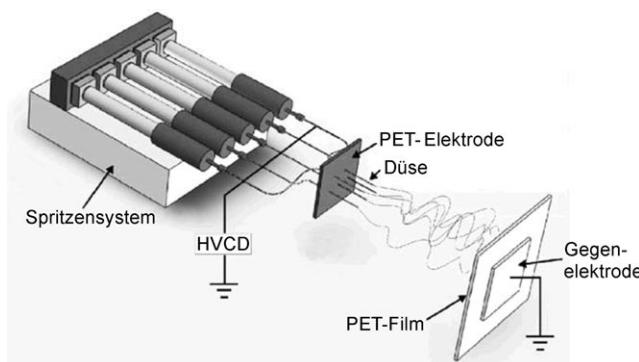


Abbildung 14. Experimenteller Aufbau einer Multijet-Elektrospinnapparatur.^[65]

gleichsinnig geladener Jets. Eingehende Untersuchungen hierzu sind besonders im Hinblick auf hohe Produktivitäten und komplexe Gewebestrukturen wichtig.

3. Systemauswahl und Parameter

Im Prinzip können nahezu alle löslichen oder schmelzbaren Polymere durch Elektrospinnen zu Fasern verarbeitet werden, vorausgesetzt natürlich, dass die molekularen Parameter (Löslichkeit, Glaspunkt, Schmelzpunkt, Kristallisationsgeschwindigkeit, Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Verhakungsdichte, Dampfdruck, Lösungsmittel, pH-Wert usw.) und Verarbeitungsparameter (Konzentration, elektrische Leitfähigkeit und Oberflächenspannung der Lösung, Probenvorschub, Elektrodengeometrie und -abstand, Temperatur, Luftfeuchtigkeit) richtig eingestellt sind. Diesbezüglich greift man vor allem auf empirische Erfahrungen zurück, jedoch lassen sich in zunehmendem Maße auch theoretische Modelle nutzen, um Abmessungen und Formen von Fasern vorherzusagen. Bei der Systemauswahl steht in der Regel zunächst das Polymermaterial im Vordergrund, dessen Auswahl durch das geforderte Eigenschaftsprofil der Fasern oder durch notwendige Spinnparameter bestimmt wird. Fasern sollen z.B. unlöslich sein, elektrisch leitfähig, mechanisch hochbelastbar, adhäsiv, chemoselektiv reagierend usw. Bezuglich der Spinnparameter wird sehr häufig eine Verarbeitbarkeit in Wasser verlangt. Abgesehen von diesen rein technischen Anforderungen können auch grundlegende Aspekte bei der Systemauswahl eine Rolle spielen. So sind z.B. die Einflüsse von Confinement-Effekten (bedingt durch die Dimensionalität von Nanofasern) auf komplexe Polymersysteme mit spezifischen Konformationen, Morphologien und Funktionen noch weitgehend unbekannt.

Für unseren Überblick haben wir eine willkürliche Systematik gewählt, die sich an häufig gestellten Fragen orientiert. Neben Biopolymeren sollen wasserlösliche Polymere, lösungsmittelbasierte und mehrphasige Polymersysteme (Blends, Block- und Ppropfcopolymere) im Folgenden näher betrachtet werden. Um einen ersten Überblick über den Einfluss verschiedener Parameter besonders auf Faserdurchmesser und -morphologie (zylindrische Fasern, bandartige Fasern, Fasern mit Verdickungen) zu erhalten, sei zunächst

auf Arbeiten von Fong et al.,^[66] Koombhongse et al.,^[67] Deitzel et al.^[68] und Shin et al.^[69] verwiesen, die an Beispielen wie Polyethylenoxid (PEO), Polyetherimiden und Polystyrol eine Reihe von Prozessparametern und deren Einfluss auf Faserform und -abmessungen diskutieren. Weitere Untersuchungen zu Prozessparametern betreffen PEO,^[70,71] Polyvinylalkohol (PVA),^[70,72-77] Polystyrol,^[78-80] Polyacrylnitril,^[78,81-84] Polylactid (PLA),^[85-87] Poly- ϵ -caprolacton (PCL),^[70,88] Polyurethan,^[70,89] Polyamid,^[90-93] Celluloseacetat^[94] und Polyvinylacetat.^[95] Allgemein wird beobachtet, dass mit zunehmender Polymerkonzentration in der Lösung die Fasern gleichmäßiger werden und zunehmend zylindrische Form annehmen; auch der Faserdurchmesser nimmt mit steigender Konzentration deutlich zu. Bei sehr niedrigen Konzentrationen werden zunehmend dünne Fasern gebildet, die zusätzlich Verdickungen entlang der Faserlängsachse tragen (siehe Abschnitt 2.2), bis schließlich bei sehr hoher Verdünnung keine Faserbildung mehr stattfindet. Durch Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit kann die Bildung der Verdickungen unterdrückt werden, sodass gleichmäßige Fasern mit Durchmessern bis zu wenigen Nanometern hergestellt werden können. Geeignete Lösungsmittelviskositäten bewegen sich zwischen einigen zehn und einigen hundert mPa s^{-1} , und typische elektrische Leitfähigkeiten in organischen Lösungsmitteln liegen im Bereich von nScm^{-1} bis μScm^{-1} . Die Oberflächenspannung von (organischen) Lösungen liegt um etwa 30 mN m^{-1} und kann durch Zusatz von Tensiden deutlich beeinflusst werden.^[96,97] Sehr häufig kann die Fasermorphologie durch Lösungsmittelmischungen (hochsiedendes/niedrigsiedendes Lösungsmittel) hin zu zylindrischen Fasern gelenkt werden.

Natürlich kann keine generelle Empfehlung für bestimmte Konzentrationen und daraus resultierende Viskositäten, elektrische Leitfähigkeiten und Oberflächenspannungen abgegeben werden, da die optimalen Werte sehr mit dem Polymer- und Lösungsmittelsystem variieren. Die Polung der Elektroden und die Verwendung von Gleichstrom oder Wechselstrom hat oft keinen offensichtlichen Einfluss, jedoch beobachteten Kessick et al. bei Wechselspannung eine deutlich höhere Orientierung von PEO-Fasern und eine höhere Faserdichte von Carboxymethylcellulose.^[98] Unterschiedliche Fasermorphologien von Polyamidfasern durch unterschiedliche Polungen wurden von Supaphol et al. beschrieben.^[92] Der elektrostatischen Aufladung der Fasern kommt bei der GeWEBEBildung während der Ablage auf dem Substrat eine große Bedeutung zu, was aber bisher nur in wenigen Arbeiten diskutiert wurde.^[99]

Das Elektrospinnen von Polymeren aus Lösungen ermöglicht zwar relativ kleine Faserdurchmesser, jedoch ist die Produktivität angesichts von 1- bis 20-proz. Lösungen gering. Zudem kann die Abführung des verdampfenden Lösungsmittels den Elektrospinnprozess wesentlich erschweren oder die gebildeten Fasern durch Verfilmung zerstören. Eine Alternative könnte das Elektrospinnen aus der Schmelze sein, allerdings führt dies bei vielen Polymeren (außer bei sehr niedrig schmelzenden) bedingt durch deren relativ hohe Schmelzviskosität zu mittleren Faserdurchmessern $\gg 1 \mu\text{m}$ und breiten Faserdurchmesserverteilungen.^[100] Einen anderen Ansatz beschrieben Levit und Tepper, die über das

Elektrospinnen von Polymeren aus überkritischem CO₂ berichteten.^[101] Dalton et al. zeigten auf, dass lösungsmittelfreies Schmelzelektrospinnen von PEO-PCL-Blockcopolymeren zum direkten Bespinnen lebender Zellen eingesetzt werden kann, ohne dass die Zellen absterben.^[102] Die relativ hohen Schmelzviskositäten von Polymeren erfordern große Elektrodenabstände, was wiederum höhere elektrische Felder erfordert; hierbei besteht (bei Normalatmosphäre) die Gefahr elektrischer Durchschläge. Durch Variieren der Atmosphärenzusammensetzung, alleine schon durch die Luftfeuchtigkeit, lässt sich der Elektrospinnprozess beeinflussen, und in hohem Vakuum sollten auch höhere elektrische Spannungen möglich sein. Kim et al. berichteten über deutlich bessere Fasereigenschaften von Poly-*e*-caprolacton, wenn der Elektrospinnvorgang (aus Lösung) im Vakuum ausgeführt wurde.^[103] Reneker und Rangkupan erhielten beim Elektrospinnen einer Polypropylenschmelze im Vakuum deutlich dünnerne Fasern als unter Normaldruck.^[104] Becker erzeugte durch Elektrospinnen einer Polyamidmischung unterschiedlicher Molekulargewichte in SF₆-Atmosphäre mittlere Faserdurchmesser von 900 nm.^[105] Für schmelzelektrogesponnene Polyamidfasern ist dies ein relativ guter Wert, allerdings liefern moderne Schmelzblasverfahren sehr viel dünnerne Fasern bei zudem höherer Produktivität.

Die Auswahl an möglichen Spinnparametern und damit neuen Faserstrukturen wird durch neue Spinnverfahren noch vielfältiger werden. So entwickelten Yarin und Zussman ein Zweiphasensystem aus einer ferroelektrischen Suspension und einer Polymerlösung, das bei gleichzeitig angelegtem magnetischem und elektrischem Feld ein Multijet-Elektrōspinnen an die oben angebrachte Gegenelektrode ermöglichte.^[106] Durch Einstellung kleiner Elektrodenabstände gelang ein hochpräzises Ablegen elektrogesponnener Polymerfasern, entsprechend einem Schreibvorgang durch Elektrospinnen.^[107–109] Verwendet wurde entweder eine sehr feine Spalte (25 µm Durchmesser), an der Tropfen der Spinnlösung abgeschieden wurden (diskontinuierliche Herstellung von Fasern), oder aber feine Spitzen, denen über ein mikrofluidisches System kontinuierlich die Spinnlösung zugeführt wurde. Die Abstände zwischen den Elektroden betragen zwischen 500 µm und 2 cm; die Gegenelektrode, auf der die Faserablage stattfand, wurde mit Geschwindigkeiten bis zu 150 cm s⁻¹ bewegt. Nanofasern konnten auf diese Weise an vorgegebenen Plätzen und mit vorgegebener Richtung abgelegt werden, z.B. auch über vorgegebene Elektrodenanordnungen. Ähnliche Herstellungsprozesse lassen sich auch mit konventionellen Eindüsens-Elektrōspinnneinrichtungen ausführen, wenn man den Abstand zwischen den Elektroden auf den cm-Bereich verringert. Weitere Möglichkeiten zur Materialvariation ergeben sich durch einen von Gupta et al. sowie Kim et al. aufgezeigten Ansatz zur chemischen, photoinduzierten Vernetzung von Polymethacrylaten.^[110,111]

Wie die vorgestellten Beispiele belegen, ergeben sich allein durch Verändern der Prozessparameter vielfältige Möglichkeiten für die gezielte Einstellung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von elektrogesponnenen Materialien. Weitere Möglichkeiten bieten sich durch die Wahl der Stoffsysteme, wie wir im Folgenden kurz betrachten werden.

3.1. Biopolymere und modifizierte Biopolymere

Viele Biopolymere, modifizierte Biopolymere und Biopolymerblends mit synthetischen Polymeren wurden durch Elektrospinnen zu Nanofasern verarbeitet. Häufig waren sehr spezielle Bedingungen nötig, z.B. besondere Lösungsmittel oder eben die Verarbeitung in Form von Blends (z.B. mit PEO, PVA). Einige Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefasst. So wurde z.B. Collagen – speziell für Anwendungen im Tissue-Engineering – aus Hexafluorisopropylalkohol^[112–114] oder als Blend mit PEO,^[115,116] PCL^[117] oder PLA-*co*-PCL^[118] versponnen. Durch Optimierung der Spinnparameter wurden Collagenfasern mit Durchmessern von 200 bis 500 nm erhalten. Denaturiertes Collagen (Gelatine) wurde aus wässrigen Lösungen oder aus Trifluorethanol sowohl in reiner Form wie auch als Blend elektrogesponnen.^[114,116,119] Andere Proteine, z.B. Casein und Lipase,^[120] Cellulase,^[121] Rinderserumalbumin^[122,123] und Luciferase,^[122] wurden bisher nur in Form von Blends versponnen. Häufig werden enzym-

Tabelle 1: Elektrogesponnene Biopolymere.

Polymersystem	Lösungsmittel	Lit.
Collagen	Hexafluorisopropylalkohol	[112–114]
Collagen/PEO	wässr. HCl	[115]
	Wasser/NaCl	[116]
Collagen/PCL	Methanol-CHCl ₃ /Hexafluorisopropylalkohol	[117]
Collagen/PLA- <i>co</i> -PCL	Hexafluorisopropylalkohol	[118]
Gelatine	Hexafluorisopropylalkohol	[114]
	2,2,2-Trifluorethanol	[119]
Gelatine/PCL	2,2,2-Trifluorethanol	[119]
Gelatine/PEO	Wasser/NaCl	[116]
Casein/PVA (PEO)	Triethanolamin/Wasser	[120]
Lipase	Puffer BisTrisPropan ^[a]	[120]
Cellulase/PVA	Essigsäure	[121]
Rinderserumalbumin/PVA	H ₂ O	[122,123]
Luciferase/PVA	H ₂ O	[122]
α-Chymotrypsin	Toluol	[124]
Fibrinogen	Hexafluorisopropylalkohol	[128]
regenerierte Seide (<i>Bombyx mori</i>)	Hexafluoraceton	[129–132]
<i>Bombyx mori</i> -Seide/PEO	Wasser	[133,134]
Seidenfibrioin	Ameisensäure	[135–140]
Seide/fibrioin/Chitosan	Ameisensäure	[141]
Seidenfibrioin/Chitin	Hexafluorisopropylalkohol	[142]
Seide/PEO (Coaxial)	H ₂ O	[143]
künstl. Spinnenseide	Hexafluorisopropylalkohol	[144]
Chitin	Hexafluorisopropylalkohol	[145,146]
Chitosan	Ameisensäure	[147]
	Trifluoressigsäure	[147]
	Essigsäure	[147]
Chitosan/PEO	Essigsäure	[148,149]
Chitosan/PVA	Essigsäure	[150–152]
quaternäres Chitosan/PVA	Wasser	[153]
Hexanoylchitosan/PLA	THF, CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂	[154]
Cellulose	NMO ^[b] /H ₂ O	[155]
	N,N-Dimethylacetamid/ LiCl	[156]
Celluloseacetat	Aceton, Dimethylacetamid, CH ₃ CO ₂ H	[94]

[a] 1,3-Bis[tris(hydroxymethyl)methylamino]propan. [b] N-Methylmorpholin-N-oxid.

haltige Fasern als bioaktiv bezeichnet, auch wenn diese Bezeichnung eigentlich überflüssig ist, da Nanofasern generell in irgendeiner Form bioaktiv sein sollten. Interessanterweise wurde in vielen Fällen über eine gesteigerte Enzymaktivität berichtet, wenn die Enzyme in elektrogesponnenen Fasern immobilisiert waren. Die Freisetzung von Enzymen aus Blends elektrogesponnener Fasern erfolgt in der Regel sehr rasch („burst release“), kann aber durch nachträgliche Beschichtung der Fasern deutlich verzögert werden.^[122] Enzyme wurden auch durch Ankopplung an elektrogesponnene Fasern immobilisiert.^[124–127] Fibrinogen (das natürliche Wundverschlussmaterial) konnte durch Elektrospinnen zu Fasern mit Durchmessern von 0.08 bis 1.2 µm verarbeitet werden.^[128] Eine Reihe von Arbeiten beschreibt das Elektrospinnen von

Seide und seidenähnlichen Polymeren vorwiegend für biomedizinische Anwendungen.^[129–143] Elektrogesponnene Fasern aus künstlicher Spinnenseide wurden aus dem Lösungsmittel Hexafluorisopropylalkohol erhalten.^[144] Chitin und Chitosan wurden sowohl in Form reiner Polymere als auch in Form von Blends elektrogesponnen.^[145–154] Diese Fasern sind speziell als Wundabdeckungen von Interesse. Besonders bemerkenswert ist die mit quaternisierten Chitosan/PVA-Fasern erzielte antibakterielle Wirkung.^[153] Cellulose, als klassisches Fasermaterial, konnte aus *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid/Wasser oder aus Dimethylacetamid/LiCl zu Fasern mit Durchmessern im Submikrometerbereich elektrogesponnen werden.^[155,156] Celluloseacetat, ein in organischen Lösungsmitteln gut lösliches Cellulosederivat und verbreitetes Filtermaterial, lässt sich ohne Probleme elektrospinnen.^[94]

3.2. Elektrospinnen wasserlöslicher Polymere und Vernetzung

Wasserlösliche Polymere wie PEO, PVA, Polyacrylsäure (PAA), Polyacrylamid, Polyelektrolyte, Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Hydroxypropylcellulose (HPC) bieten beim Elektrospinnen eine Reihe von Vorteilen. Die Lösungseigenschaften von Wasser können leicht über den pH-Wert, die Temperatur oder durch Zusatz von anderen Lösungsmitteln (z.B. Alkoholen) oder Tensiden variiert werden. Elektrogesponnene Fasern wasserlöslicher Polymere werden bei Kontakt mit Wasser rasch aufgelöst, was für biomedizinische Anwendungen interessant sein kann, für andere technische Anwendungen, z.B. Filtration und Textilien, jedoch eine zusätzliche Stabilisierung der Fasern durch Vernetzung erfordert.

Tabelle 2: Elektrogesponnene wasserlösliche Polymere.

Polymersystem	chemische Formel	Lit.
PEO	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \right]_n$	[10, 36, 66, 68–71, 98, 99, 157–167]
PVA	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH} \left(\text{OH} \right) \right]_n$	[70, 72–77, 96, 97, 122, 123, 170–173]
PAA	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH} \left(\text{CO}_2\text{H} \right) \right]_n$	[70, 174–176]
PVA/PAA		[178–183]
PVP	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH} \left(\text{N} \text{---} \text{C}(\text{O})\text{---} \text{C}_5\text{H}_9 \right) \right]_n$	[187, 188]
PVP-Komposite		[189–213]
PVP, coaxial		[49, 214, 215]
HPC		[216]

Trotz der vielfältigen Möglichkeiten wurden bislang nur wenige wasserlösliche Polymere aus Wasser oder Mischungen mit anderen Lösungsmitteln versponnen. Einige Beispiele sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die sicher umfangreichsten Untersuchungen wurden bislang zu PEO und PVA durchgeführt, die in unterschiedlichen Molekulargewichten leicht erhältlich sind. PEO ist besonders vielseitig, da es in vielen Lösungsmitteln (neben Wasser) löslich ist.^[10, 36, 66, 68–71, 98, 99, 157–167] Aufgrund ihrer guten Biokompatibilität sind PEO-Fasern besonders für biomedizinische Anwendungen interessant,^[168] wobei jedoch zu beachten ist, dass mit steigendem Polymerisationsgrad ein Einfluss auf den Metabolismus festgestellt werden kann. Der hydrolytische Abbau physiologisch abbaubarer Polymerfasern kann durch Zusatz des hydrophilen PEO, wie am Beispiel mit PLA gezeigt, beeinflusst werden.^[169] Die Hydrophilie und Abbaugeschwindigkeit der faserbildenden Polymere kann auch die biologische Aktivität gegenüber Zellen beeinflussen.

PVA bietet gegenüber PEO eine noch größere Variationsbreite,^[70, 72–77, 96, 97, 122, 123, 170–173] da sich der Hydrolysegrad von PVA und damit die Wasserlöslichkeit unterschiedlich einstellen lassen.^[170] Die Hydroxygruppen im PVA können entweder vor dem Elektrospinnen oder nachträglich für chemische Reaktionen genutzt werden. Die Kristallinität von PVA und damit seine Wasserresistenz kann durch Behandlung elektrogesponnener Fasern mit Lösungsmitteln deutlich gesteigert werden.^[96, 173]

Ähnlich gut wie PVA kann auch PAA aus wässrigen Lösungen elektrogesponnen werden, wobei durch Salzzusätze oder über den pH-Wert weiterer Spielraum für Modifikationen offen ist.^[70, 174–176] Die physikalische Wasserstabilität von PVA/PAA-Blends kann durch chemische Vernetzungsreaktionen deutlich verbessert werden.^[177] Entsprechend wurde

die Wasserresistenz elektrogesponnener PVA/PAA-Blendfasern durch Veresterungen^[178–183] oder durch Aldolreaktionen mit Polyaldehyden^[75] deutlich verbessert, was für eine Reihe von technischen Anwendungen wichtig ist. Zu beachten ist, dass nicht umgesetzte Vernetzungsreagentien zu deutlichen Eigenschaftsänderungen, z.B. höherer Toxizität, führen können. So kann etwa durch Vernetzung mit Polyacrylsäure die Hydrophilie und damit auch die Wasserquellbarkeit von PVA-Fasern durch nichtumgesetzte Carboxygruppen deutlich steigen.^[178] Weitere Nachteile solcher Vernetzungsreaktionen sind die begrenzte Hydrolysestabilität der Vernetzungsstellen und – aus technischer Sicht – bei thermisch induzierten Reaktionen die relativ schlechte Energiebilanz, da zur Vernetzung Substrat und das elektrogesponnene PVA-Gewebe vernetzt werden müssen. Eine interessante Variante zur Vernetzung von PVA mit PAA oder Aldehyden wurde mit elektrogesponnenen PVA/Cyclodextrin-Fasern erreicht, die nach thermischer Vernetzung ein stark pH-abhängiges Quellverhalten in Wasser zeigen.^[174] Durch Funktionalisierung von PVA mit photovernetzbaren Substituenten erhält man elektrogesponnene PVA-Derivate, die sich durch Beleuchtung vernetzen lassen.^[184] Dies ergibt einerseits eine bessere Energiebilanz und ermöglicht außerdem eine ortsspezifische Vernetzung. Kürzlich wurden auch elektrogesponnene Polybutadienfasern durch Photovernetzung gegen kalten Fluss stabilisiert.^[185] Als eine bemerkenswerte Variante zur Vernetzung elektrogesponnener Fasern wurde das reaktive Elektrospinnen beschrieben; im konkreten Fall wurde eine Mischung aus 2-Hydroxymethylmethacrylat, Methacrylsäure, Ethylenglycoldimethacrylat mit 2,2'-Diazobis(isobutyronitril) und einem Photoinitiator zunächst vorpolymerisiert und anschließend photochemisch während des Spinnprozesses vernetzt.^[180] Mit einer ähnlichen Methode wurden kürzlich auch Fasern aus Poly(dicyclopentadien) hergestellt.^[111] Das Konzept des reaktiven Elektrospinnens bietet sehr vielseitige Möglichkeiten zur dynamischen Variation von Viskositäten, nachteilig ist aber, dass der Prozess komplexer wird (apparative Aufbau, eventuell Inertgas) und insbesondere die Topfzeiten sehr genau kontrolliert werden müssen.^[186]

Polyvinylpyrrolidon (PVP) kann ebenfalls aus Wasser elektrogesponnen werden.^[187] Durch Verspinnen von PVP-Blends und anschließende selektive Extraktion lassen sich strukturierte elektrogesponnene Fasern herstellen.^[188] Eine große Fülle von Arbeiten berichtet über die Herstellung elektrogesponnener PVP-Komposit-Fasern mit Metallverbindungen, Viren oder Enzymen.^[189–213] Die Metallverbindungen werden meist in Form von Sol-Gel-Vorstufen eingesetzt und die PVP-Fasern als Template verwendet. Auf diese Weise konnten z.B. Keramikfasern mit Durchmessern im Submikrometerbereich hergestellt werden. Komplexere PVP-Strukturen lassen sich durch coaxiales Elektrospinnen erzeugen.^[49,214,215]

Über das Elektrospinnen von Hydroxypropylcellulose wurde bislang nur einmal berichtet,^[216] obwohl HPC kommerziell verfügbar und sehr gut wasserlöslich ist und zudem wegen seines lytropen Verhaltens in Wasser von besonderem Interesse sein sollte.^[217]

3.3. Elektrospinnen bioabbaubarer Polymere

Biologisch abbaubare oder unter physiologischen Bedingungen hydrolysierbare Polymere („bioerodierbare Polymere“) wie aliphatische Polyester, Polyanhydrid, Polyphosphazene usw. sind für eine ganze Reihe von Anwendungen wichtig (Tabelle 3).^[218] Für pharmazeutische Anwendungen oder für Anwendungen in der regenerativen Medizin werden elektrogesponnene Fasern bioerodierbarer Polymere intensiv untersucht.

Polylactid (PLA), ein aliphatischer Polyester, ist eines der klassischen bioerodierbaren Polymere, das erfolgreich elektrogesponnen wurde.^[85,219–221] Die verschiedenen Isomere von PLA lassen sich nicht zuletzt wegen ihrer guten Löslichkeit in halogenierten aliphatischen Lösungsmitteln sehr gut elektrospinnen. Polyglycolid wurde bislang in wesentlich geringerem Umfang eingesetzt,^[222] während Poly(ϵ -caprolacton) (PCL), das in einer Reihe von Lösungsmitteln sehr gut löslich ist, sowie PCL-Copolymere bereits vielfach zur Herstellung elektrogesponnener Gewebe eingesetzt wurden.^[44,52,56,86,88,103,117,223–228] Eine interessante Variante zu PLA und PCL sind Poly(hydroxybutyrate) (PHB), die in bislang relativ wenigen Arbeiten untersucht wurden.^[229–231] Ebenfalls recht selten eingesetzt wurden Polyesterurethane (PEU), was etwas überrascht, da diese Polymere eine sehr breite Materialvielfalt mit maßgeschneiderten Lösungen bieten. Bislang wurde in zwei Arbeiten über das Elektrospinnen von PEU berichtet.^[232,233] Eine Vielzahl von Arbeiten befasst sich mit Blends, Kompositen, Copolymeren und Blockcopolymeren aus bioerodierbaren Polymeren.^[56,221,227,228,231,234–244] Die Anwendung solcher Systeme zur Immobilisierung und Freisetzung von Funktionsstoffen wie etwa Rinderserumalbumin^[56] oder Silbernanopartikeln^[244] wurde beschrieben.

Tabelle 3: Elektrogesponnene bioerodierbare Polymere.

Polymer	chemische Formel	Lit.
PLA	$\text{+} \left[\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{O} \right]_n \text{+}$	[85–87,219–221]
PGA	$\text{+} \left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{O}) - \text{O} \right]_n \text{+}$	[222]
PCL	$\text{+} \left[(\text{CH}_2)_5 - \text{C}(\text{O}) - \text{O} \right]_n \text{+}$	[44,52,56,88,103,117,223–228]
PHB	$\text{+} \left[(\text{CH}_2)_4 - \text{C}(\text{O}) - \text{O} \right]_n \text{+} \text{Derivate}$	[229–231]
PEU	$\text{+} \left[\text{R}^1 - \text{C}(\text{O}) - \text{O} \right]_n / \text{+} \left[\text{R}^2 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{R}^3 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{O} \right]_n \text{+}$	[232,233]
	Blends, Komposite und Blockcopolymeren von PLA, PGA und PCL	[56,221,227,228,231,234–244]

3.4. Elektrospinnen von organolöslichen Polymeren und von Polymeren aus organolöslichen Vorstufenpolymeren

Im vorangegangenen Abschnitt haben wir bereits einige bioerodierbare Polymere genannt, die aus organischen Lösungsmitteln elektrogesponnen werden können – aber selbstverständlich gibt es noch sehr viel mehr Materialien, darunter Polystyrol (PS), Polyacrylnitril (PAN), Polycarbonat (PC), aliphatische und aromatische Polyamide (PA), Polyimide (PI), Polybenzimidazol (PBI), Poly(ethylenterephthalat) (PET), Polyurethan (PU), Poly(ethylen-co-vinylacetat) (PEV), Polyvinylchlorid (PVC), Poly(methylmethacrylat) (PMMA), Poly(vinylbutyrat) (PVB), Celluloseacetat (CA) und Polyvinylidenfluorid (PVDF), um nur eine Auswahl zu nennen (Tabelle 4). Der Vorteil des Elektrospinnens aus organischen Lösungsmitteln ist – neben der großen Bandbreite möglicher Polymersysteme –, dass eine breite Auswahl an Lösungsmittelleigenschaften (Polarität, Dampfdruck usw.) zur Verfügung steht. Nachteilig sind oft spezielle Eigenschaften organischer Lösungsmittel wie Entflammbarkeit, Toxizität, Korrosivität usw. In Forschungsanlagen kommen diese Nachteile weniger zum tragen, können jedoch bei Produktionsanlagen eine entscheidende Rolle spielen. Immerhin werden beim Lösungselektrospinnen in der Regel 85–95 % Lösungsmittel bezogen auf das Polymer eingesetzt. Dies erklärt auch, warum das Schmelzelektrospinnen, das ohne Lösungsmittel auskommt und quantitative Ausbeuten ergibt, eine so große Bedeutung hat (siehe Abschnitt 3.5).

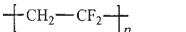
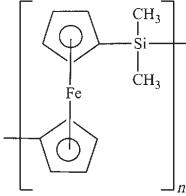
Das Elektrospinnen von Polystyrol wurde in einer ganzen Reihe von Arbeiten untersucht.^[67,80,125,162,245–250] Typisch beim Elektrospinnen von PS-Fasern ist die Bildung von Tropfen entlang der Faser,^[67] die sich aber durch Wahl der Spinnbedingungen vermeiden lassen. Zum Beispiel fanden Supaphol et al., dass die Zugabe von Tensiden die Tropfenbildung unterdrückt.^[80] Wie bei den

meisten anderen Polymersystemen kann die Tropfenbildung auch durch Erhöhung der Konzentration (verbunden mit

Tabelle 4: Elektrogesponnene organolösliche Polymere und Polymere aus organolöslichen Vorstufenpolymeren.

Polymersystem	chemische Formel	Lit.
PS		[67, 80, 125, 162, 245–250]
PAN		[81–84, 251–262]
PC		[163, 264]
aliph. PA		[44, 91–93, 265–274]
arom. PA		[275]
PI		[67, 277–279]
PBI		[280, 281]
PET		[12, 273, 282, 283]
PTT ^[a]		[284]
P(HT-co-HN)		[285]
PU		[89, 163, 232, 233, 281, 286–293]
PEV		[59, 221]
PVC		[294, 295]
PMMA		[162, 296, 297]
PVB		[298]
CA		[157]

Tabelle 4: (Fortsetzung)

Polymer-System	chemische Formel	Lit.
PVDF		[67]
PFDS		[299]

[a] Polytrimetylenterephthalat.

größeren Faserdurchmessern) oder der elektrischen Leitfähigkeit der Spinnlösung weitgehend vermieden werden.

Polyacrylnitril kann durch Elektrospinnen aus DMF zu sehr dünnen und gleichmäßigen Fasern verarbeitet werden.^[81-84, 251-262] PAN-Fasern, auch elektrogesponnene, lassen sich durch Pyrolyse zu Kohlenstoff-Fasern umsetzen.^[263] Eine andere Möglichkeit ist die nasschemische Umwandlung elektrogesponnener PAN-Fasern durch Hydrolyse. So erhielten z. B. Liu und Hsieh hydrophile Fasern durch basische Hydrolyse von PAN.^[261] Vancso et al. untersuchten einzelne PAN-Fasern auf ihre mechanischen Eigenschaften und fanden hohe Modulwerte, die sie auf die hohe molekulare Orientierung der PAN-Ketten zurückführten.^[266]

Polycarbonat bildet beim Elektrospinnen typischerweise Flachbandfasern,^[163, 264] und bei Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit werden weitgehend zylindrische Fasern erhalten. PC-Fasern können elektrostatisch aufgeladen werden und sind deshalb als Filtermaterialien geeignet.^[163]

Aliphatische Polyamide (PA, Nylon) können aus organischen Lösungen zu sehr feinen und gleichmäßigen Fasern gesponnen werden.^[44, 91-93, 265-274] Nachteil sind die z. T. sehr korrosiven Lösungsmittel (z. B. Ameisensäure), die in der Regel für PA notwendig sind. Anders als bei vielen anderen Polymeren, z. B. PLA, müssen zum Elektrospinnen von PA oft hochkonzentrierte Lösungen (10–15 %) eingesetzt werden, um kontinuierliche Fasern zu erhalten. Im Zusammenhang mit der Verwendung von PA als teilkristallines Fasermaterial ist der Einfluss des Elektrospinnprozesses auf die molekulare Orientierung bei der Faserbildung von besonderem Interesse (siehe Abschnitt 4.1).^[268, 272] Wegen ihrer guten Lösungsmittelbeständigkeit und thermischen Stabilität sind elektrogesponnene PA-Fasern für Anwendungen in Filtermedien interessant. Chase und Suthar untersuchten z. B. die Anwendung von elektrogesponnenen PA-Fasern in Coaleseure-Filtern.^[267] Elektrogesponnene PA-Fasern wurden von Vancso et al. zur Herstellung transparenter Epoxy-Komposite mit verbesserten mechanischen Eigenschaften eingesetzt.^[265] Technisch realisiert wurde dieses Verfahren bisher nicht, was u. a. an der noch relativ geringen Verfügbarkeit elektrogesponnener PA-Fasern liegen könnte. Elektrogesponnene PA-Fasern mit den bisher kleinsten Durchmessern (1 nm) erreichten Hou et al.^[93] Derartig feine Fasern sind technisch derzeit kaum relevant, aufgrund der molekularen Abmessungen könnten aber Confinement-Ef-

fekte auftreten, deren Erforschung sehr wichtige Ergebnisse liefern könnte.

PPTA ist ein unter Zersetzung schmelzbares Polyamid, das in geeigneten Lösungsmitteln und bei ausreichenden Konzentrationen lytische Lösungen bildet, woraus extrem zugfeste Fasern durch Lösungsspinnen hergestellt werden können.^[276] (PPTA ist auch unter den Handelsnamen Kevlar oder Twaron bekannt.) Durch Elektrospinnen aus H_2SO_4 können PPTA-Fasern hergestellt werden.^[275]

Andere hochtemperaturfeste und unter Zersetzung schmelzbare Polymere sind PI und PBI, die ausgehend von ihren löslichen Vorstufen aus Lösungen elektrogesponnen und dann durch polymeranaloge Reaktionen (in der Regel thermisch) zu den Zielpolymeren umgesetzt werden können.^[67, 277-281] Zu berücksichtigen ist, dass bei der polymeranalogen Umsetzung von Vorstufenpolymeren eine deutliche Schrumpfung des Faserdurchmessers, verbunden mit einer Desintegration der Fasern auftreten kann (obgleich dies bei den bislang vorgestellten Beispielen nicht explizit erwähnt wurde).

Araliphatische Polyester wie PET sind typische Konstruktionsmaterialien, die sich durch sehr gute thermische und mechanische Eigenschaften auszeichnen, oft aber nur mäßig löslich sind. Dies erklärt möglicherweise, warum nur wenige Studien zum Elektrospinnen von PET vorliegen.^[12, 273, 282, 283] Die elektrogesponnenen Fasern, die in diesen Arbeiten beschrieben wurden, zeigten recht große Faserdurchmesser. Interessante Derivate von PET, die sich durch bessere Löslichkeit auszeichnen und zum Elektrospinnen eingesetzt wurden, sind Poly(trimethylenterephthalat) (PTT) und Poly(hexamethylenterephthalat-co-hexamethylen-2,6-naphthalat) (P(HT-co-HN)).^[284, 285]

Eine Reihe von Studien befasste sich mit dem Elektrospinnen von Polyurethan, das wegen seiner chemischen Struktur vielfältige Möglichkeiten bietet.^[89, 163, 232, 233, 281, 286-293] Umfangreiche Untersuchungen zu den relevanten Elektrospinnparametern von PU-Systemen stammen u. a. von Kidoaki et al.^[89] und Demir et al.^[286] Elektrogesponnene PU-Gewebe zeichnen sich bei geeigneter Monomerwahl durch sehr hohe Flexibilität^[288] oder starkes Rückstellverhalten (Shape-Memory-Effekt)^[289] aus. Anwendungen elektrogesponnener PU-Gewebe wurden z. B. für Wundbedeckungen beschrieben.^[287]

PEV ist ein hoch variables Polymersystem und außerdem kommerziell verfügbar, hat im Bereich des Elektrospinnens bislang aber nur wenig Interesse gefunden.^[59, 221] Gleches gilt auch für Polyvinylchlorid (PVC).^[294] Durch Mischen von PVC mit modifizierten β -Cyclodextrinen erhielten Ramakrishna et al. elektrogesponnene Fasern mit verbesserter Hydrolysestabilität gegen Organophosphate, die als Modellsubstanzen für chemische Kampfstoffe fungierten.^[295]

PMMA ist ebenfalls ein gut lösliches, für Elektrospinnen geeignetes Polymer, das außerdem kommerziell verfügbar

ist.^[162] Typischerweise bildet PMMA beim Elektrospinnen Fasern mit spindelartigen Verdickungen, die jedoch über die Spinnparameter variiert werden können. Durch Copolymerisation von MMA mit Tetrahydroperfluoroctylacrylat werden Copolymeren erhalten, die beim Elektrospinnen Fasern mit hohem Fluoranteil und entsprechend hohen Kontaktwinkeln gegen Wasser ergeben.^[296] In einer richtungsweisenden Studie erhielten Zussman et al. coaxial angeordnete Fasern von PAN und PMMA durch coaxiales Elektrospinnen.^[297]

PVB ist ein sehr gut lösliches Polymer, das bislang nur selten in Elektrospinnverfahren eingesetzt wurde, obwohl es sehr gleichmäßige Fasern mit relativ kleinen Faserdurchmessern bildet. Besonders interessant ist, dass PVB in Wasser-Alkohol-Mischungen löslich ist, eine niedrige Abbautemperatur aufweist und somit sehr gut als Vorstufenmaterial für Metallocidfasern eingesetzt werden kann (siehe nächsten Abschnitt 3.5).^[298] Auch über das Elektrospinnen von CA wurde erstaunlich wenig berichtet, zumal CA sehr gut löslich und elektrospinnbar ist und auf vielfältige Weise chemisch modifiziert werden kann.^[94] Das metallorganische Polymer Poly(ferrocenyldimethylsilan) konnte ebenfalls durch Elektrospinnen verarbeitet werden, wobei sehr feine und zudem hochkristalline Fasern erhalten wurden.^[299]

3.5. Polymere durch Schmelzelektrospinnen

Das Elektrospinnen aus einer Polymerschmelze vermeidet den Einsatz von Lösungsmitteln und ist deshalb aus Produktivitäts- und Umweltgründen ein sehr attraktives Verfahren. Einschränkend gilt bisher, dass Nanofasern mit Durchmessern unterhalb 400 nm und engen Durchmesser-Verteilungen nicht hergestellt werden können. Polyethylen, Polypropylen (PP), Polyamid12 (PA12), PET, Polyurethan und PCL wurden bislang durch Schmelzelektrospinnen verarbeitet (Tabelle 5).^[100,102,104,292,300–305] Lediglich mit dem niedrig schmelzenden PCL gelang es, Faserdurchmesser von ca. 300 nm und darunter zu realisieren.^[102] In diesem Fall wurde PCL direkt auf Gewebe lebender Zellen gesponnen, ohne dass eine sichtbare Beschädigung der Zellen auftrat. Im technischen Einsatz ist PCL jedoch wegen seines niedrigen Schmelzbereichs praktisch unbrauchbar. Wie in Abschnitt 3 bereits erwähnt, wurden durch Elektrospinnen von PA12 unter SF₆-Atmosphäre recht dünne Polymerfasern (900 nm mittlerer Durchmesser) erzeugt.^[105] Coaxial angeordnete PET-PPS-Fasern mit relativ kleinen Durchmessern der PPS-Kernfasern wurden durch coaxiales Schmelzelektrospinnen hergestellt (Abbildung 15).^[305]

3.6. Komplexe Polymersysteme und anorganische Materialien

Unter komplexen Polymersystemen versteht man Systeme, die übermolekulare Strukturen bilden können, z.B. Polymerblends, Block- und Ppropfcopolymere und Komposite (Mischungen von Polymeren aus nichtpolymeren Substanzen). Elektrogesponnene Fasern anorganischer Materialien werden häufig durch Einsatz von Polymerkompositen mit

Tabelle 5: Durch Schmelzelektrospinnen verarbeitete Polymere.

Polymersystem	chemische Formel	Lit.
PE	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\right]_n$	[300,301]
PP	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH} \left(\text{CH}_3 \right) \right]_n$	[100,104,304]
PA12	$\left[-\text{NH}-\left(\text{CH}_2 \right)_{11}-\text{C} \left(\text{O} \right)- \right]_n$	[105,302]
PET	$\left[-\text{C} \left(\text{O} \right)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \left(\text{O} \right)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \right]_n$	[105,303]
PCL	$\left[-\left(\text{CH}_2 \right)_5-\text{C} \left(\text{O} \right)-\text{O}- \right]_n$	[102]
PU	$\left[-\text{O}-\text{R}^1-\text{O}-\text{C} \left(\text{O} \right)-\text{N}-\text{R}^2-\text{N}-\text{C} \left(\text{O} \right)- \right]_n$	[292]
PA12/PPS, coaxial	$\left/ \left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}- \right]_n \right.$	[305]

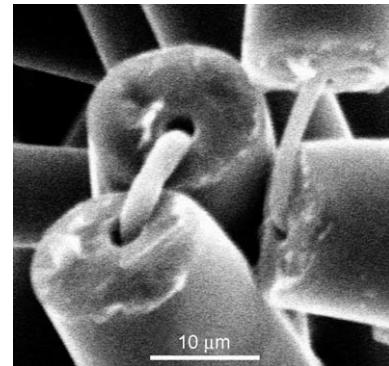


Abbildung 15. PET(Schale)-PPS(Kern)-Fasern, erhalten durch coaxiales Schmelzelektrospinnen.^[305]

anorganischen Komponenten oder Sol-Gel-Systemen erhalten. Ein sehr umfangreiches Arbeitsgebiet ist das Elektrospinnen von Polymerkompositen mit Kohlenstoffnanoröhren, das hier ebenfalls vorgestellt werden soll.

Sowohl mischbare als auch nicht mischbare Polymerblends lassen sich durch Elektrospinnen verarbeiten. Beziiglich der Eigenschaften muss insbesondere beim Schmelzelektrospinnen stets sorgfältig untersucht werden, ob die Blendkomponenten beim Blendvorgang oder beim Elektrospinnprozess chemisch reagiert haben. Copolymerisationen wurden z.B. beim Schmelzelektrospinnen von PET/Polyethylennaphthalat-Blends beobachtet.^[303] Blendfasern werden in der Regel durch Elektrospinnen ternärer Lösungen hergestellt. Zum Beispiel entstanden durch Elektrospinnen von PVP und PLA analoge phasengetrennte Blendfasern, aus denen durch selektive Extraktion von PVP entsprechend strukturierte PLA-Fasern erhalten wurden.^[189] Weitere Beispiele für Blendsysteme aus ternären Lösungen sind Poly-anilin/PS (PEO),^[253] PVC/PU,^[306] Poly(*meta*-phenylenvinyl)-co-(2,5-diocyloxy-*para*-phenylenvinyl)/PEO,^[307]

Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinylen) (MEH-PPV)/PS,^[308] Polyanilin/PS (PC),^[309] PET/PET-*co*-Polyethylenisophthalat,^[282] Polysulfon/PU,^[310] Chitosan/PLA,^[154] PGA/Chitin^[242] und PLA/Poly(lactid-*co*-glycolid).^[236] Die durch Entmischung gebildeten Morphologien elektrogesponnener Phasen können bei geeigneter Dimensionierung und Systemauswahl zu Materialien mit neuen Eigenschaftsprofilen führen. So beobachteten z.B. Wei et al. die Bildung von Kern-Hülle-Strukturen elektrogesponnener Blends von Polyanilin (Polyanilin ist ein bei Dotierung elektrisch leitfähiges Polymer) mit PS oder PC.^[309] Kameoka et al. erzeugten Halbleiterdrähte durch Rasterelektrospinnen mit Poly(*meta*-phenylenvinylen)-*co*-(2,5-dioctyloxy-*para*-phenylenvinylen)/PEO-Blends.^[307] Die Kombinationsmöglichkeiten heterogener Blendsysteme sind nahezu unerschöpflich. Es können auch homogene Blendsysteme, d.h. Blends aus ein- und demselben Polymer, interessant sein. So wurde z.B. beim Elektrospinnen von Blends aus PVA unterschiedlicher Molekulargewichte eine deutlich geringere Neigung zur Bildung von Tropfen beobachtet.^[72]

Anders als bei den Blends ist die Phasenseparation von Blockcopolymeren mit physikalisch nichtmischbaren Segmenten eingeschränkt, und es kommt zur Mikrophasenseparation mit Domänengrößen von typischerweise < 100 nm. Die Untersuchung derartiger Phasenseparationen in elektrogesponnenen Nanofasern, besonders auch unter Berücksichtigung der Dynamik der Faserbildung, ist von grundlegendem Interesse, allerdings ist es sehr schwer, die Morphologien in Nanofasern präzise zu charakterisieren. Von besonderem Interesse sind elektrogesponnene Blockcopolymerfasern zur Modifikation von funktionellen Fasermaterialien. Durch Einbau hydrophiler Blockcopolymersegmente in bioerodierbare Polymere können Abbaugeschwindigkeit und Biokompatibilität deutlich modifiziert werden, ohne dass die hydrophilen Segmente durch Wasser extrahiert werden können und so die Fasern ihre Eigenschaften ändern. Beispiele für derartige elektrogesponnene Systeme sind PLA-PEO-Blockcopolymeren^[311] und Poly(lactid-*co*-glycolid)-PEO-Blockcopolymeren.^[228] Jia et al. beobachteten bei elektrogesponnenen Fasern von Trimethylen-carbonat-(ϵ -Caprolacton)-Blockcopolymeren höhere Kristallinitäten als bei Filmen der gleichen Polymere.^[312] Elektrogesponnene Blockcopolymerfasern mit regulierter Hydrophobie wurden aus PS-Polydimethylsiloxan-Blockcopolymeren^[313] und PS-PP-Blockcopolymeren^[314] hergestellt. Phasenseparierte Blockcopolymerensysteme wurden auch durch Elektrospinnen von PS-Butadien-PS^[315] und PS-Isopren^[316] erhalten. Am Beispiel des Systems PS-Isopren wurde die Phasenseparation in elektrogesponnenen Fasern längs und quer zur Faserrichtung ausführlich untersucht (Abbildung 16).

Pfropfcopolymere sind aus ähnlichen Gründen wie Blockcopolymeren interessante Materialien für elektrogesponnene Fasern. Die einzige Arbeit, in der bisher über solche Systeme berichtet wurde, befasste sich mit kammartigen Blockcopolymeren basierend auf amphiphilen Wechselwirkungen,^[317] die, ähnlich wie bei klassischen Blockcopolymeren, Mikrophasenseparationen eingehen.

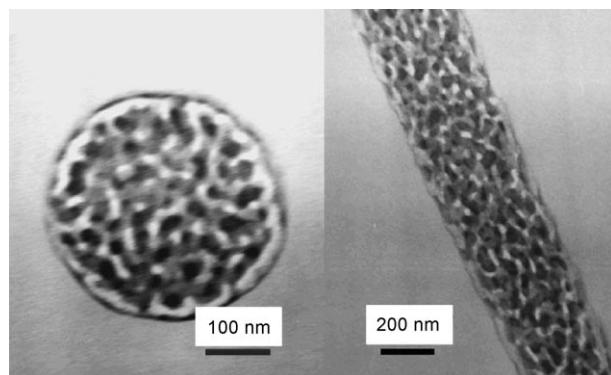


Abbildung 16. TEM-Aufnahmen einer elektrogesponnenen PS-Polyisopren-Blockcopolymerfaser längs (links) und quer (rechts) zur Faser-richtung.^[316]

Eine große Fülle von Arbeiten existiert zum Elektrospinnen von Polymerkompositen. Anorganische Salze, anorganische und organische Partikel unterschiedlicher Formen und Abmessungen, Kohlenstoffnanoröhren und ähnliche Materialien können durch Elektrospinnen aus ternären Lösungen zu sehr hohen Anteilen in Polymerfasern immobilisiert werden (Abbildung 17). Mit solchen Kompositfasern

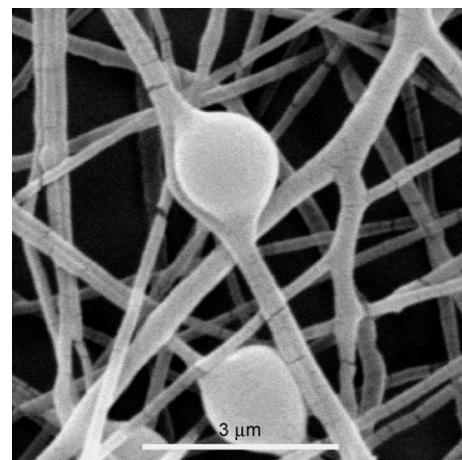


Abbildung 17. REM-Aufnahme elektrogesponnener PS-Fasern mit immobilisierten PS-Partikeln.^[318]

können Polymerfasern mit besonderen Funktionalitäten oder Vorstufenfasern hergestellt werden. Vorstufenfasern werden meist durch Pyrolyse in anorganische Fasern überführt. Elektrogesponnene Montmorillonit-Kompositfasern wurden mit PA6,^[266] PA66 oder PVA,^[319] PMMA^[320] und PU^[321] als Trägerpolymer beschrieben. Beispiele für elektrogesponnene Polymerkompositfasern mit Edelmetall-Nanopartikeln sind PAN-*co*-PAA/Pd (durch Reduktion mit Hydrazin nach Elektrospinnen),^[322] PEO/Au,^[323] PVP/Ag^[203] und PAN/Ag (durch UV-Bestrahlung von Silbernitrat).^[324] Ausgehend von Kompositfasern aus PVA/LiCl/Manganacetat stellten Yu et al. LiMn₂O₄-Nanofasern her.^[325] Elektrogesponnene Polymerkompositfasern mit magnetischen Nanopartikeln wurden ebenfalls beschrieben, z.B. PEO(PVA)/Fe₃O₄,^[326] PCL/FePt

(durch coaxiales Elektrospinnen),^[327] PU/MnZnNi^[328] und PMMA/Co.^[329]

Kohlenstoffnanoröhren (CNTs), zuerst von Endo und Oberlin^[330] und später von Iijima^[331] beschrieben, können sehr gut in elektrogesponnenen Polymerfasern immobilisiert werden. Ziel der meisten Studien ist eine Funktionalisierung der Polymerfasern (elektrische Leitfähigkeit, mechanische Verstärkung) oder die Ausrichtung der CNTs entlang der Faserlängsachse. Beispiele für Polymere, die mit CNTs zu Polymer-CNT-Kompositfasern elektrogesponnen wurden, sind PAN,^[332–339] PEO,^[340–343] PVA,^[342] PLA,^[332] PC,^[344] PS,^[345] PU^[345] und PMMA.^[346] Sehr ungewöhnliche Kompositfasern mit bürstenförmig auf Kohlenstoff-Fasern angeordneten CNTs wurden ausgehend von PAN-Ferrocen-Kompositfasern durch CNT-Synthese bei gleichzeitiger Pyrolyse von PAN zu Kohlenstoff-Fasern erhalten (Abbildung 18).^[346]

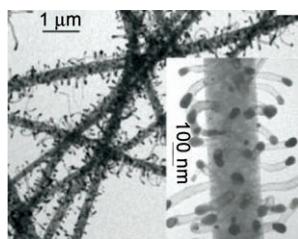


Abbildung 18. TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffnanoröhren auf Kohlenstoff-Fasern, die durch Elektrospinnen von PAN und anschließende Pyrolyse und katalytisches Wachstum der Kohlenstoff-Fasern erhalten wurden.^[346]

Eine Vielzahl von Polymer-Metallocid(sulfid)-Kompositfasern wurde durch Elektrospinnen in Kombination mit Sol-Gel-Verfahren hergestellt und häufig durch nachfolgende Pyrolyse zu Metallocid(sulfid)-Fasern umgesetzt. TiO₂-Polymerkompositfasern wurden mit PVP,^[190, 195, 197, 208, 210] PVAc^[347] und PAN^[348] hergestellt und ZrO₂-Kompositfasern mit PVP,^[190, 194, 199, 200] PVAc^[349] und PVA.^[350] Weitere Beispiele für Metallocid- oder Metallsulfid-haltige Polymerkompositfasern sind ZnO,^[351–354] CuO,^[298, 355] NiO,^[356, 357] CeO₂,^[358] Mn₃O₄,^[359] Mn₂O₃/Mn₃O₄,^[360] MoO₃,^[361, 362] PVP/BaTiO₃,^[175, 198, 207] PVP/Y₂O₃,^[199] Gd₂O₃,^[199] Ta₂O₅,^[363] Co₃O₄,^[364] Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃,^[204] SiO₂,^[365, 366] CdS,^[196] PbS^[201] und Ag₂S.^[202] Das Elektrospinnen in Kombination mit Sol-Gel-Verfahren wurde auch verwendet, um anorganische Fasern direkt herzustellen. Beispiele hierfür sind SiO₂,^[367] TiO₂,^[49, 368] SiO₂/ZrO₂,^[369] TiO₂/SiO₂ und Al₂O₃.^[47] Reine, durchgehende Kupfernanofasern wurden ausgehend von PVB/CuNO₃-Kompositfasern durch Reduktion von CuO-Fasern erhalten (Abbildung 19).^[298] Makroskopisch zeigen diese Kupfernanofasern die typische rötliche Kupferfarbe (Abbildung 19, links). Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme belegt das Vorliegen durchgehender Kupferfasern, die also nicht aus einer Aneinanderreihung einzelner Cu-Nano-partikel bestehen (Abbildung 19, rechts).

Neben organischen und anorganischen Kompositfasern können auch elektrogesponnene Polymerkompositfasern mit biologischen Objekten, z. B. aktiven Viren^[192] oder lebenden

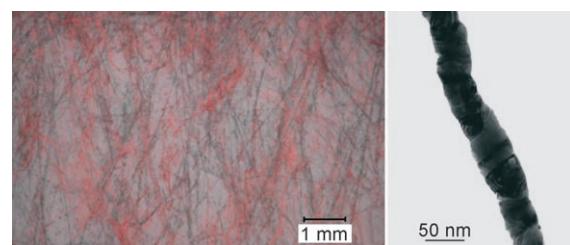


Abbildung 19. Makroskopische Aufnahme (links) und TEM-Aufnahme (rechts) von reinen Kupferfasern.^[298]

Bakterien,^[370] erzeugt werden. Derartige Polymer-Biohybridfasern sind hochfunktionale Fasergewebe mit sehr breiten Variationsmöglichkeiten und sind sowohl aus grundlegenden Erwägungen wie auch aus anwendungsbezogener Sicht von großem Interesse.

Die Fülle an Materialien, die durch Elektrospinnverfahren zugänglich sind, wird noch wesentlich erweitert durch Selbstorganisation oder aktive Strukturierung beim Elektrospinnprozess. Hierauf wird im folgenden Abschnitt 4 näher eingegangen.

4. Strukturbildung bei Fasern und Vliesen

4.1. Nanofasermorphologien

Beim Elektrospinnen aus einer Lösung wird die Strukturbildung innerhalb der Nanofaser durch die simultan ablaufenden Prozesse der Lösungsmittelverdunstung und der starken Dehnung der erstarrenden Fasern (Biegungsinstabilität, Schleifenbildung) bestimmt.^[36] Ein Volumenelement des Jets legt den gesamten Weg von der Spinddüse bis zur Ablage der festen Faser auf der Gegenelektrode in typischerweise 0.1 s zurück; nach dieser Zeit sind die beiden oben genannten Prozesse abgeschlossen, und die Faser ist erstarrt. Für die Strukturbildung bleibt also eine Zeit von etwa 0.01 s und darunter. Damit gleicht das Elektrospinnen dem Schleuderbeschichten, bei dem Nanofilme aus einer Lösung durch Aufschleudern auf ein schnell rotierendes Substrat hergestellt werden. Im Folgenden unterscheiden wir zwischen amorphen, glasig erstarrenden Fasern, z. B. aus Polystyrol, und teilweise kristallisierenden Fasern, z. B. aus Polyamid 6 oder Polylactid.

Bei glasig erstarrenden Systemen gilt, dass bei sehr schnellen Glasbildungen der erstarrte Zustand deutlich stärker vom Gleichgewichtszustand der unterkühlten Schmelze abweicht als bei langsamer Glasbildung.^[371] Eine Folge sind stärker ausgebildete Alterungsprozesse: Die Fasern ändern im erstarrten Zustand langsam, aber stetig ihre Dichte, d. h. ihre Enthalpie. Dies hat unmittelbare Folgen z. B. für dynamische und statische mechanische Eigenschaften. Der Nachweis einer solchen Alterung erfolgt im Allgemeinen durch Kalorimeterexperimente, bei denen beim Aufheizen die Glasstufe durch Maxima oder Minima im Wärmefluss überlagert wird.^[371] Auch bei teilkristallinen Polymeren tritt dieses Phänomen auf, konzentriert sich aber auf die amorphen Bereiche. Für elektrogesponnene Fasern findet man in der Li-

teratur nur wenige Informationen zu diesem Phänomen. Abbildung 20 zeigt ein Beispiel für Nanofasern aus teilkristallinem Polylactid; verglichen werden Kalorimeterkurven für Nanofasern und für Proben, die langsam abgekühlt wurden.^[372] Deutlich erkennbar sind bei den Nanofasern die Abweichungen im Wärmefluss von einem einfachen stufenförmigen Anstieg.

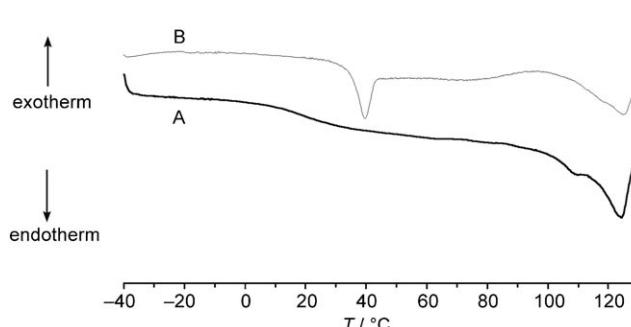


Abbildung 20. Kalorimetrische Aufheizkurven für Polylactidpulver (A) und Polylactidnanofasern (B).^[372]

Von wesentlich größerer Bedeutung für die Eigenschaften der Nanofasern ist aber die bei der Erstarrung eingefrorene Kettenorientierung, die sich u.a. in der Doppelbrechung zeigt. Die experimentelle Analyse des Elektrospinnprozesses belegt,^[36] dass die Verstreckung der Fasern sehr hoch ist (bis zu einem Faktor 10^5), und dies bei zugleich sehr hohen Verstreckgeschwindigkeiten von bis zu 10^5 s^{-1} . Nach einer Abschätzung muss mit einer hohen Kettenorientierung gerechnet werden, wenn das Produkt aus Verstreckgeschwindigkeit und Kettenrelaxationszeit einen Wert von 0.5 überschreitet.^[373] Für Polymerlösungen, die sich hinsichtlich der verwendeten Molekulargewichte und der ausgewählten Polymerkonzentrationen für ein Elektrospinnen eignen, wurden Relaxationszeiten von 10^{-1} bis 10^{-2} s beschrieben.^[36,70] In allen Fällen sollte folglich während des Elektrospinnprozesses eine Kettenorientierung auftreten. Offen ist die Frage, ob die abgelegten Fasern noch Restlösungsmitte enthalten, das eine Kettenrelaxation begünstigt; dies wird u.a. vom Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels abhängen.

Tatsächlich sind die Befunde experimenteller Arbeiten über das Auftreten einer optischen Doppelbrechung sehr uneinheitlich. So wurde in einigen Fällen, z.B. durch Reneker et al., eine leichte Doppelbrechung gefunden,^[374,315] und zwar sowohl für Polybenzimidazol-Nanofasern mit Durchmessern um 300 nm als auch für Nanofasern aus Styrol-Butadien-Styrol-Triblockcopolymeren mit Durchmessern um 100 nm. In anderen Fällen wurden Nanofasern erhalten, die frei von Doppelbrechung waren und damit offensichtlich keine Kettenorientierung aufwiesen.^[300] Es ist nicht ganz nachvollziehbar, warum amorphe Nanofasern bei den für das Elektrospinnen charakteristischen Deformationsgeschwindigkeiten und bei den für die verwendeten Lösungen charakteristischen Relaxationszeiten nicht generell hohe Kettenorientierungen aufweisen. Hier ist ganz offensichtlich noch ein hoher Bedarf an systematischen Untersuchungen vorhanden.

Auf jeden Fall muss bei Nanofasern damit gerechnet werden, dass beim Erwärmen auf höhere Temperaturen oder beim Kontakt mit quellenden Lösungsmitteln Schrumpfprozesse auftreten.

Bei kristallisationsfähigen Polymeren ist die Erstarrung verbunden mit der Bildung von Kristallen. Die für das Elektrospinnen charakteristischen kurzen Kristallisationszeiten lassen erwarten, dass die Kristallite eine Tendenz aufweisen, klein und möglicherweise defektbehaftet zu sein, weiterhin könnte der Kristallisationsgrad herabgesetzt sein.^[375] Eine Folge wären niedrige Schmelzpunkte und geringe Schmelzwärmen. Tatsächlich gibt es aber in der Literatur keine eindeutigen Hinweise darauf, dass diese Effekte signifikant sind. So wurde für den Fall von Nanofasern aus Polyethylenterephthalat und Polyethylenphthalat und aus Mischungen der beiden berichtet, dass sich die Schmelztemperaturen durch die Verarbeitung zu Nanofasern nicht ändern.^[303] Andererseits wurde beschrieben, dass sich der Kristallinitätsgrad sowie die Glastemperatur und auch die Kristallisationstemperatur erhöhen. Die Autoren wiesen allerdings darauf hin, dass in den Mischungen mit Umsetzungsprozessen zu rechnen ist und auch mit dem Abbau der Kettenlängen von Kettenmolekülen beim Elektrospinnen.^[303] Für elektrogesponnenes Polylactid wurde beobachtet, dass sowohl der Kristallinitätsgrad als auch die Lage des Schmelzpunkts sehr ähnlich wie bei makroskopischen Proben lagen.^[268]

Mehrere Untersuchungen befassen sich mit dem Elektrospinnen von Polyamiden.^[268,272] Eine Beobachtung ist, dass Polyamid 6 in den Nanofasern die ungeordnetere γ -Kristallmodifikation bildet. Der Nachweis erfolgte u.a. durch Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie. Bei der Kristallisation aus einer Lösung entsteht dagegen die geordnetere α -Form. Interessant ist, dass bei konventionellen, durch Schmelzextrusion hergestellten Fasern die Bildung der Kristalle trotz der Unterschiede in der Faserherstellung sehr ähnlich zum Elektrospinnen verläuft, und zwar dann, wenn die Verstreckung nach der Extrusion einen bestimmten Wert überschreitet.^[376,377] Es wird auch dann die ungeordnete γ -Phase beobachtet. Die Schlussfolgerung ist, dass das Auftreten der γ -Form bei den Nanofasern ein deutlicher Hinweis auf die beim Elektrospinnen auftretenden mechanischen Deformationen ist. Diese Phase kann durch Tempern der Nanofasern bei höheren Temperaturen in die höher geordnete α -Phase umgewandelt werden.^[268]

Von wesentlich größerer Bedeutung, insbesondere auch für die mechanischen Eigenschaften der Fasern, sind die Kettenorientierung und speziell die Orientierung der Kristallite, die in den elektrogesponnenen Fasern auftreten. Nachweisbar sind diese u.a. durch Raman-Spektroskopie, Röntgen- und Elektronenbeugung. Sehr hohe Kristallorientierungen wurden auf diese Weise in Nanofasern auf Poly(ferrocenyldimethylsilan) durch Chen et al. nachgewiesen,^[299] wobei die Orientierungsordnung durch Tempern der Nanofasern noch wesentlich erhöht werden konnte. Besonders eindeutig ist der Befund, wenn Beugungsexperimente an einer Einzelfaser vorgenommen werden. Mit der SAED-Technik (Feinbereichselektronenbeugung) wurde z.B. für eine 50 nm dicke Polyamid-6-Nanofaser die Orientierungs-

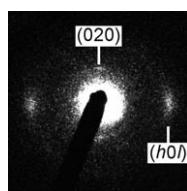


Abbildung 21. Elektronenbeugungsdia gramm einer elektrospinnenden Nanofaser aus Poly amid 6 mit einem Durchmesser von 50 nm.^[268]

obachtet, dass der Orientierungsgrad deutlich von der Faserdicke abhängen kann.^[378] Jaeger et al. beschrieben für PEO-Fasern, dass insbesondere Oberflächenschichten hoch orientiert auftreten können.^[379]

4.2. Oberflächenstrukturen bei Nanofasern

Beim Elektrospinnen entstehen im Allgemeinen glatte Fasern mit rundem Querschnitt; nur in Einzelfällen kann der Querschnitt von dieser Form abweichen. Für eine ganze Reihe von Anwendungen, und dazu zählen u. a. die Bereiche Gewebezüchtung, Filtertechnik, Katalyse, Wirkstoff-Freisetzung oder auch die Nanofaserverstärkung, kann es durchaus von Vorteil sein, wenn die Fasern z. B. Poren enthalten oder in anderer Weise von einer glatten Oberfläche abweichen. Poren wirken z. B. als besondere Verankerungspunkte für Zellen bei der Gewebenachzüchtung, sie vergrößern die Oberfläche bei Filteranwendungen oder in der Katalyse, sie modifizieren die Benetzung und damit die Matrix-Faser-Kopplung im Fall der Faserverstärkung oder auch die Freisetzungskinetik von Wirkstoffen, und sie verändern die Kinetik des Bioabbaus von bioabbaubaren Nanofasern.

Tatsächlich gelingt es nun, direkt beim Elektrospinnprozess ganz unterschiedliche Fasertopologien zu erzeugen durch Auswahl spezieller Lösungsmittel, spezieller Lösungsmittelgemische, durch die Variation der Luftfeuchtigkeit beim Elektrospinnen, aber auch durch die Verwendung von Polymermischungen. Tritt z. B. bei der Verdunstung des Lösungsmittels eine Phasenseparation in polymerreiche und polymerarme Bereiche auf – dies ist aus Phasendiagrammen im Allgemeinen ableitbar –, dann besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass die polymerarmen Bereiche nach Verdunsten des Lösungsmittels in der festen Phase Poren bilden, wobei das Ausmaß der Porenbildung durch die relativen Anteile der beiden Phasen festgelegt wird. Durch die Verwendung von Lösungsmittelgemischen kann die Porosität gezielt eingestellt werden.^[219] Abbildung 22 zeigt ein Beispiel für poröse Polylactid-Nanofasern, die auf diese Weise hergestellt wurden.

Ein anderer Weg zu porösen Fasern verläuft über Kondensationsprozesse beim Elektrospinnen in einer Umgebung, die eine hohe Luftfeuchtigkeit aufweist.^[78,162] Die Vorstellung

ordnung der Kristalle in der Faser beobachtet.^[268] Mithilfe solcher Streuexperimente konnte nachgewiesen werden, dass sehr hohe Kristallorientierungen in den Nanofasern auftreten (Abbildung 21). Dies ist aus der inhomogenen azimuthalen Verteilung der Beugungsintensität ablesbar.

Vergleichbare Orientierungen werden bei makroskopischen Fasern, die durch Schmelzextrusion hergestellt wurden, nur dann erzielt, wenn der Extrusion eine hohe Verstreckung nachfolgt.^[376,377] Bei Nanofasern aus einem flüssigkristallinen Polymer wurde am Beispiel eines Polyhexylisocyanats beobachtet, dass der Orientierungsgrad deutlich von der Faserdicke abhängen kann.^[378] Jaeger et al. beschrieben für PEO-Fasern, dass insbesondere Oberflächenschichten hoch orientiert auftreten können.^[379]

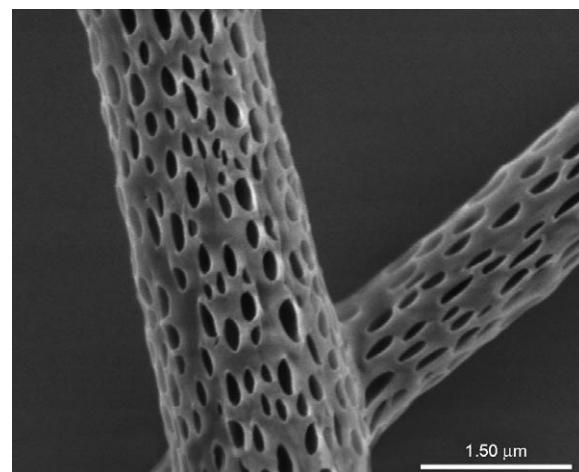


Abbildung 22. REM-Aufnahme elektrospinnener poröser Polylactid-Fasern.

ist, dass der Spinn-Jet infolge der Verdunstung des Lösungsmittels abkühlt, sodass sich feinste Wassertropfen im Spinn-Jet niederschlagen. Diese bilden dann in der festen Faser Poren. Die Porenzahl, aber auch ihre Größe lassen sich über die Luftfeuchtigkeit vorgeben.

Zu ganz anderen Fasertopologien gelangt man, wenn man Nanofasern aus Mischungen miteinander unverträglicher Polymere aus einem gemeinsamen Lösungsmittel ver spinnt.^[189] Beim Verdunsten des Lösungsmittels tritt dann eine Phasenseparation auf, die je nach System zu binodalen oder spinodalen Strukturen innerhalb der Nanofasern führen. Im ersten Fall liegt eine Phase dispergiert in einer Matrix vor, während im zweiten Fall cokontinuierliche Strukturen, d. h. sich gegenseitig durchdringende Strukturen, entstehen. Für die Erzeugung von porösen Fasern mit einer hohen Gesamtporosität lassen sich nun zwei Wege beschreiten. Bei Verwendung von stark quellend wirkenden Lösungsmittel wird der Durchmesser der Faser deutlich erhöht, und nach dem Entfernen des Quellmittels bleibt eine hoch poröse Struktur zurück (Abbildung 23) mit Porositäten von 75 % und darüber. Entfernt man dagegen für die oben genannten Fälle der binodalen und spinodalen Entmischung eine der beiden Phasen durch spezifische Lösungsmittel, entstehen im ersten Fall poröse Fasern und im zweiten Fall Nanofasern mit periodischen Dicke schwankungen, mit fraktaler Oberfläche (Abbildung 24). Poröse Fasern können ferner auch erhalten werden, indem man die Fasern in ein Bad aus flüssigem Stickstoff spinnt. Die Folge ist eine Phasenseparation zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel; nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben hoch poröse Fasern. Dieses Verfahren wurde u. a. gezeigt für Polystyrol, Polyacrylnitril, Polycaprolactone und Polyvinylidenfluorid.^[260]

Poröse Nanofasern erlauben u. a. die Vergrößerung der inneren Oberfläche, ohne dabei den Durchfluss von Gasen oder Flüssigkeiten, der durch die Anordnung der Fasern zueinander definiert wird, zu verändern. Für Anwendungen elektrospinnener Fasern z. B. in der Filtertechnik oder der Katalyse kann dies von hoher Bedeutung sein.

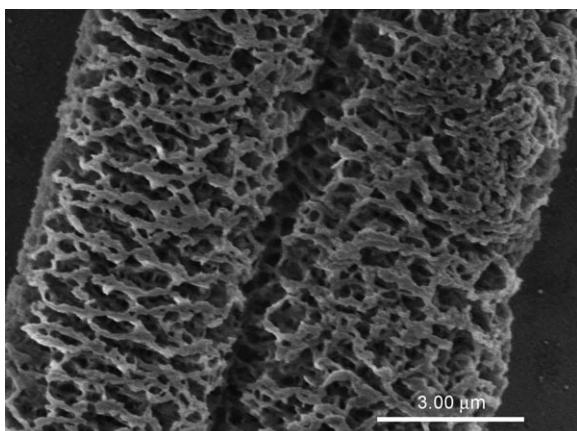


Abbildung 23. REM-Aufnahme von Fasern, die durch Quellen von Polymermischungen Polylactid/Polyethylenoxid in Wasser hergestellt wurden.

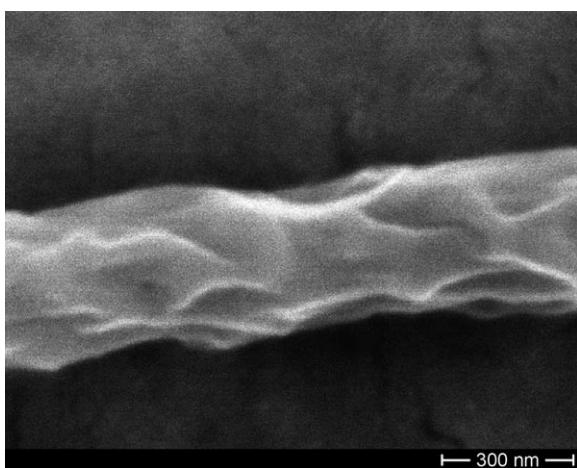


Abbildung 24. REM-Aufnahme einer Faser aus Polylactid und Polyvinylpyrrolidon nach Entfernung von PVP.

4.3. Faseranordnungen und Porenstrukturen in elektrogesponnenen Vliesen

Für durch Elektrospinnen hergestellte Nanofaservliese sind zum einen die Faseranordnungen von Bedeutung (1D, 2D, 3D) und zum anderen die Porenstrukturen. Bei Anwendung der Standard-Elektrospinnapparaturen, bestehend aus einer runden Spindüse und einer ebenen Gegenelektrode, werden die Fasern mit einer statistischen Orientierung in der durch die Gegenelektrode definierten Ebene abgeschieden. Es bildet sich ein sehr offenes Maschenwerk, und das Vlies wird durch die Abscheidung solcher planarer Anordnungen schichtweise aufgebaut. Es kann dabei als Oberflächenbeschichtung z. B. von porösen Filterpapieren dienen, es kann die Oberfläche fester Substrate modifizieren (z. B. um die Benetzungseigenschaften des Substrats zu verändern), oder es kann als freitragendes Vlies erzeugt werden, z. B. als Templat für die Züchtung von Gewebe.

Das Elektrospinnen ist nicht auf die Herstellung von Vliesen mit einer statistischen planaren Orientierung be-

schränkt. Eine Orientierung von Nanofasern entlang einer Vorzugsrichtung ist u. a. von Interesse für die Strukturverstärkung durch Nanofasern (siehe Abschnitt 6.4) oder auch für Gewebezüchtungen, um Zellen eine Vorzugsrichtung zu geben (siehe Abschnitt 6.5.1) (Abbildung 25). Parallele

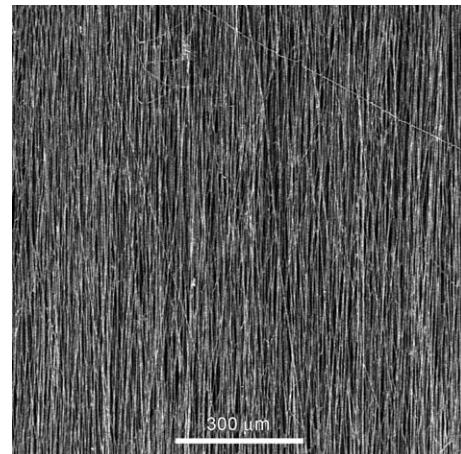


Abbildung 25. REM-Aufnahme eines planaren Vlieses aus Polylactidfasern mit paralleler Faseranordnung.

Fasern lassen sich mithilfe schnell rotierender zylinderförmiger Kollektoren erhalten, die entweder als Gegenelektrode fungieren oder mit weiteren Elektrodenanordnungen kombiniert werden.^[112, 161, 380, 381] Die Kollektoren haben meist die Form länglicher Zylinder, können aber auch schmal und radförmig konstruiert sein.^[116, 381]

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung paralleler Fasern beruht auf der Anwendung spezieller Elektrodenanordnungen, bestehend z. B. aus zwei parallelen ebenen Platten oder rahmenförmigen Elektroden.^[13, 14, 268, 191] Ein sehr hoher Orientierungsgrad der Fasern kann auf diese Weise erreicht werden. Eine weitere apparative Variante ist die quadratische Anordnung von vier Elektroden, die zu einer kreuzförmigen Ablagerung der Nanofasern führt.^[191, 382] Hohe Orientierungen lassen sich auch erreichen, wenn der Abstand zwischen den Elektroden bis in den cm- oder gar mm-Bereich verringert und entweder die Gegenelektrode^[383] oder die Spinnelektrode in Form einer feinen Spitz eingesetzt wird.^[107–109] Um dreidimensional orientierte Faseranordnungen zu erhalten, muss auf Fertigungstechniken zurückgegriffen werden, wie sie von der Vliesherstellung aus makroskopischen Fasern her bekannt sind (Vernadeln, Verfestigen durch Wasserstrahlbehandlung).^[384, 385] Speziell für Nanofaservliese findet man in der Literatur bisher keine Angaben.

Im Allgemeinen wird versucht, Vliese durch Fasern mit einheitlicher Dicke und aus einheitlichem Material aufzubauen. Für eine Reihe von Anwendungen kann es aber interessant sein, Vliese aus Fasern unterschiedlicher Dicke zu erzeugen, z. B. um Porengrößengradienten einzustellen oder Transporteigenschaften zu modifizieren. Experimentelle^[91, 386, 387] und theoretische Arbeiten^[388] zeigen, dass der Faserdurchmesser eines Materials durch Wahl des Lösungsmittels und der Konzentration der Spinnlösungen um einen

Faktor 10 und mehr variiert werden kann. Durch Verwendung mehrerer Düsen lassen sich dann heterogene Vliese mit unterschiedlichen Faserdurchmessern aufbauen, wie in Abbildung 26 am Beispiel des Polyamids 6 gezeigt ist.

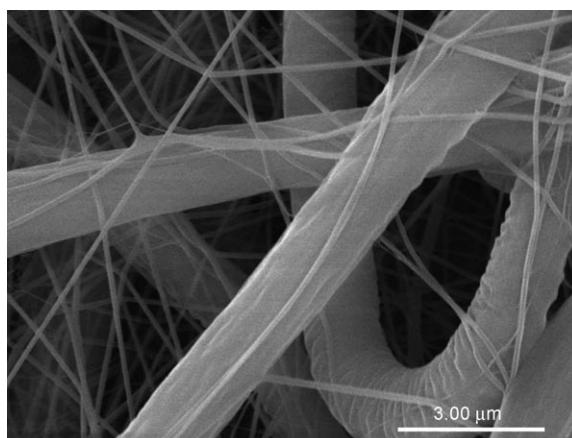


Abbildung 26. REM-Aufnahme eines heterogenen Vlieses aus Polyamid 6.^[387]

Auf ähnliche Weise lassen sich mit Mehrdüsenanordnungen chemisch inhomogene Vliese herstellen, z. B. bestehend aus Polyamiden und Polylactid (Abbildung 27). Für den Einsatz in der Gewebezüchtung wurden heterogene Trägermatrices, die aus Mikro- und Nanofasern z. B. aus Polyethylenoxid, Collagen und segmentierten Polyurethanen aufgebaut waren, sowohl durch sequenzielles als auch durch simultanes Elektrospinnen hergestellt, wobei geschichtete bzw. homogene Strukturen resultierten.^[389] Ein zylinderförmig strukturiertes Gewebe, das aus dünnen Collagen-Nanofasern als Innenschicht und dicken Polyurethanfasern als Außenschicht aufgebaut war, diente z. B. als geeignete Trägermatrix für künstliche Blutgefäße.

Die für solche Faservliese charakteristische Porenstruktur bestimmt die Gasdiffusion durch die Fasern, den Widerstand für Luftdurchströmung, die Filterwirkung, aber auch die

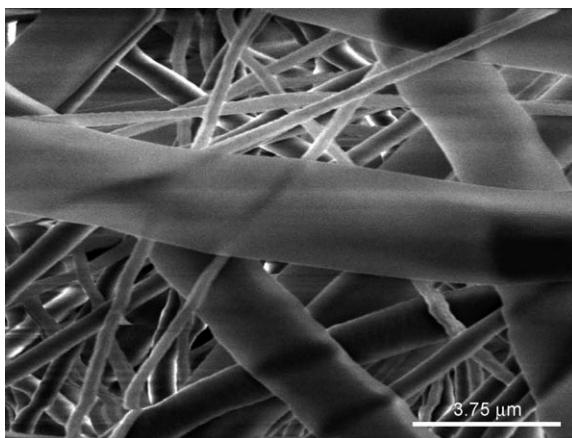


Abbildung 27. REM-Aufnahme eines heterogenen Vlieses bestehend aus Polyamid 6 (dicke Fasern) und Polylactid (dünne, leicht poröse Fasern).^[387]

Eignung als Träger für die Gewebezüchtung z. B. über Stammzellen. Experimentelle Befunde zu Porenabmessungen wurden mit unterschiedlichen porosimetrischen Verfahren (z. B. Quecksilber-Porosimetrie) erhalten. Typisch ist eine breite Verteilung der Poredurchmesser zwischen einigen 10^2 und 10^4 nm.^[270] Die Poredurchmesser lassen sich durch Steuerung der Gesamtporosität deutlich verändern.^[281,390] Der Porositätsgrad liegt bei einer planaren Orientierung meist um 90 %. Es gibt jedoch Verfahren, die eine deutliche Verdichtung der Vliese bis zu einem Porositätsgrad von 60 % und darunter ermöglichen, und zwar durch Verwendung von Nanofasern hoher Flexibilität, z. B. von Elastomeren.^[281,390]

Mehrere Simulationen befassten sich allgemein mit der Porenform bei Vliesen und der Porenhäufigkeit als Funktion der Faseranzahl pro Schicht.^[391–393] Die mittlere Porengröße in Vliesen hängt direkt von den Faserradien r ab sowie von der Gesamtporosität, d. h. dem Volumenanteil der Poren bezogen auf das Gesamtvolumen des Vlieses (Abbildung 28). Je größer die Porosität, desto größer ist die mittlere Porengröße (bei gleichem Faserradius). Die mittleren Porengrößen \bar{d} variieren von $\bar{d} = r$ bei Porositäten von etwa 0.2 bis etwa $\bar{d} = 10r$ bei Porositäten von etwa 0.8.

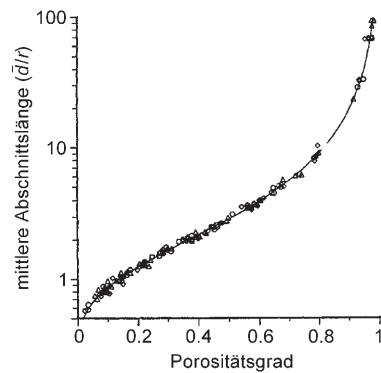


Abbildung 28. Ergebnis von Monte-Carlo-Simulationen zum Zusammenhang zwischen der mittleren Porengröße \bar{d} , dem Faserradius r und der Gesamtporosität.^[392]

Bei noch geringeren Porositäten wird \bar{d} sogar kleiner als r . Typische Werte für die spezifische Oberfläche von Nanofasern reichen von 500 bis $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei Nanofaserdurchmessern von 10 bis 500 nm.^[281,390–393] Die Monte-Carlo-Simulationen zeigen ferner, dass die Gesamtporosität der Vliese mit zunehmender Flexibilität der Fasern deutlich verringert werden kann^[394] und dass auch eine Gasphasenabscheidung, die zum Aufbau einer Hülle um die Fasern führt, eine deutlich geringere Porosität zur Folge haben kann.^[395]

5. Mechanische Eigenschaften von Fasern und Vliesen

5.1. Eigenschaften von Vliesen

Die mechanischen Eigenschaften eines Vlieses sind von Bedeutung, wenn diese z. B. als Template für die Ansiedlung

von Stammzellen bei der Gewebezüchtung verwendet werden (siehe Abschnitt 6.5.1). Generell sollten die mechanischen Eigenschaften denen des Gewebes, das es zu ersetzen gilt, ähnlich sein. Charakteristisch für Körpergewebe, wie z.B. Knorpel- und Hautgewebe, sind Dehnungsmoduln (Steifigkeiten) zwischen 10 und einigen 100 MPa, maximale Deformationsspannungen (Festigkeiten) von einigen 10 MPa und maximale Deformierbarkeiten von 10 bis 200 %.^[396] Um die entsprechenden Kennwerte für Nanofaservliese zu bestimmen, wurden diese z.B. in eine Zugapparatur eingespannt und die Abhängigkeit der Deformationsspannung vom Dehnungswert ermittelt.^[112, 115, 234, 268, 281, 291, 294, 310, 396, 397] Abbildung 29 zeigt ein typisches Ergebnis für aus Polyamid-6-Nanofasern aufgebautes Gewebe.

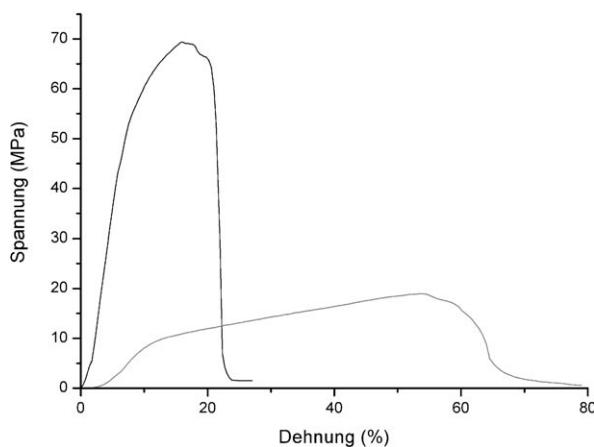


Abbildung 29. Spannungs-Dehnungs-Kurven von Nanofaservliesen aus PA6/6T. Schwarze Kurve: in Zugrichtung orientierte Fasern; graue Kurve: unorientiertes Faservlies. Die Spannungswerte wurden unter Berücksichtigung der effektiven Polymerquerschnitte im Vlies errechnet.

Für elektrogesponnene Nanofasern, die in der Spinnenebene keine Vorzugsorientierung aufwiesen und aus weichen Elastomeren bestanden, wurden Dehnungsmoduln von 3 MPa, maximale Deformationsspannungen von 9.6 MPa und maximale Dehnungen von 360 % angegeben.^[112] Für Vliese aus härteren Polyamidfasern wurde dagegen ein Dehnungsmodul von 100 MPa, eine Deformationsspannung von 20 MPa und eine maximale Dehnung von 53 % bestimmt.

Es ist leicht einzusehen, dass sich bei einer hohen Orientierung der Faser entlang einer Vorzugsrichtung die Steifigkeiten und Festigkeiten von Vliesen erhöhen. Nach Abbildung 29 steigt bei in Zugrichtung orientierten Fasern der Dehnungsmodul von 100 auf 900 MPa, die Zugfestigkeit erhöht sich von 20 auf 70 MPa, und die Dehnbarkeit sinkt von 53 % auf 18 %. Für orientierte Faseranordnungen aus Collagen mit Faserdurchmessern von einigen 100 nm wurden Dehnungsmoduln von 52 MPa und 26 MPa für Dehnungen parallel bzw. senkrecht zur Vorzugsorientierung gemessen mit dazugehörigen maximalen Deformationsspannungen von 1.5 bzw. 0.7 MPa.

5.2. Eigenschaften von Nanofasern

Für den Bereich der Materialverstärkung ist im Wesentlichen die Festigkeit und Steifigkeit von Einzelnanofasern entscheidend. Über experimentelle Studien zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten von einzelnen elektrogesponnenen Nanofasern gibt es in der Literatur nur wenige Berichte; in den meisten Fällen wurden rasterkraftmikroskopische Methoden eingesetzt.^[167, 256, 398] Die bisherigen Studien haben klar aufgezeigt, dass elektrogesponnene Nanofasern sehr gute mechanische Eigenschaften ausweisen. So wurden z.B. für Polyacrylnitrilfasern Dehnungsmoduln von bis zu 50 GPa gemessen,^[256] und die Fasern waren laut Röntgenstrukturanalyse hoch orientiert. Zum Vergleich zeigten Volumenproben von unorientiertem Polyacrylnitril einen Modul von nur 1.2 GPa. Für Polyethylenoxidfasern wurden ebenfalls deutlich höhere Dehnungsmoduln als für entsprechende Volumenproben gefunden, und auch hier ist die beim Elektrospinnen auftretende Orientierung die Ursache.^[167] Für Nanofasern aus Polyvinylpyrrolidon und Titandioxid-Nanopartikel wurden dagegen nur Moduln von 0.9 GPa gemessen, Angaben zum Orientierungszustand liegen hier allerdings nicht vor.^[398] Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass in Nanofasern sehr hohe Dehnungsmoduln resultieren, wenn die Kristallit- und Kettenorientierungen hoch sind. Solche Fasern sind für den Einsatz in der Nanofaserverstärkung geeignet (siehe Abschnitt 6.4).

6. Anwendungen von elektrogesponnenen Nanofasern

6.1. Template

Elektrogesponnene Polymerfasern können als Template für die Präparation von Hohlfasern eingesetzt werden (TUFT-Prozess; tubes by fiber templates).^[90, 399–403] Im TUFT-Prozess werden abbaubare oder lösliche Polymerfasern nach dem Elektrospinnvorgang mit Polymeren, Metallen oder anderen Materialien beschichtet. Nach selektiver Extraktion oder Abbau der Templatfasern erhält man Hohlfasern, die einem genauen Abdruck der Templatfasern entsprechen. Zum Beispiel wurden ausgehend von elektrogesponnenen PLA-Fasern nach Gasphasenbeschichtung mit Poly(*p*-xylylenen) (PPX) und anschließender Pyrolyse der PLA-Fasern PPX-Hohlfasern erhalten.^[90, 399] In ähnlicher Weise wurden PPX/Al-Hohlfasern durch sequenzielle Beschichtung der PLA-Fasern mit PPX und Al hergestellt.^[400] Mit extrem dünnen elektrogesponnenen PLA-Fasern (Abbildung 30, links) gelang die Herstellung von PPX-Hohlfasern mit lichten Weiten unter 10 nm und Außendurchmessern von ca. 50 nm (Abbildung 30, rechts).^[90]

Ausgehend von elektrogesponnenen PLA/Pd(OAc)₂-Fasern mit PPX-Beschichtung wurden nach Pyrolyse des Polylactids PPX-Hohlfasern mit eingelagerten Pd-Nanopartikeln erhalten (Abbildung 31).^[90, 401] In ähnlicher Weise wurden PPX/Cu- und PPX/Ag-Hohlfasern ausgehend von entsprechend funktionalisierten Templatfasern erzeugt.^[401]

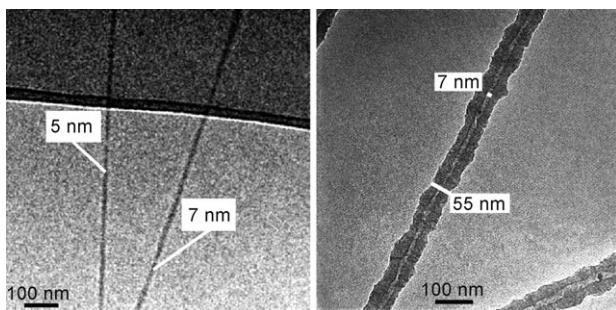


Abbildung 30. TEM-Aufnahmen von elektrogesponnenen PLA-Fasern (links) und damit erzeugten PPX-Hohlfasern (rechts).^[90]

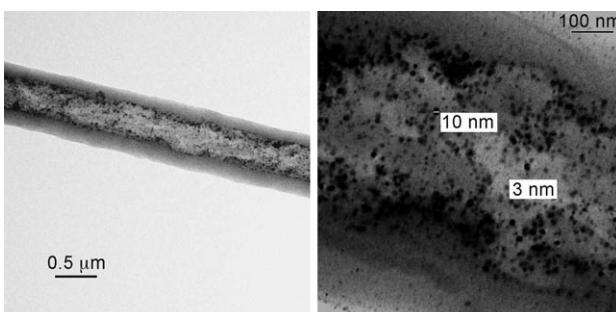


Abbildung 31. TEM-Aufnahmen von PPX-Hohlfasern mit eingelagerten Pd-Nanopartikeln bei verschiedenen Vergrößerungen.^[401]

Mit Titan-tetraisopropylat beschichtete Polyamidfasern ergaben nach Pyrolyse des Polyamids und Kalzinierung TiO_2 -Hohlfasern.^[400] Al-Hohlfasern wurden durch Gasphasenabscheidung von Al auf PLA-Fasern und anschließende Pyrolyse des Polylactids erhalten.^[399] In ähnlicher Weise wurden Au-, Cu- und Ni-Hohlfasern hergestellt.^[402] In einem verfeinerten TUFT-Prozess, der auf Layer-by-Layer-Techniken beruht, wurden Hohlfasern mit komplexer Architektur erzeugt.^[403]

Mithilfe eines coaxialen Elektrospinnprozesses gelang es auch, Hohlfasern direkt herzustellen. Xia und Li^[49] sowie Loscertales et al.^[404] beschrieben außerdem die Verwendung von Ölen als Templatflüssigkeiten für Keramikhohlfasern.

6.2. Filter und Textilien

Filter- und Textilanwendungen ist gemeinsam, dass die Porenstruktur der Vliese die Eigenschaften und Funktionen des Materials bestimmt. Die drei wichtigsten Kenngrößen von Vliesen sind die Gesamtporosität ε (Verhältnis des Porenvolumens V_p zum Gesamtvolumen V), die mittlere Porengröße \bar{d} (gegebenenfalls auch die Porengrößenverteilung) und die innere spezifische Oberfläche $S = O/V$ bzw. O/M (V : Volumen der Vliesmatte, M : Masse der Vliesmatte). Diese Größen bestimmen z. B. die Gasdiffusion durch die Fasern, den Widerstand für Luftdurchströmung, die Filterwirkung, aber auch die Eignung als Träger für die Gewebezüchtung z. B. über Stammzellen. Wie in Abschnitt 4.3 bereits diskutiert

wurde, liegen sowohl theoretische als auch experimentelle Studien zu diesen Parametern vor.^[281, 390, 392, 393]

6.2.1. Textilien

Aus Nanofasern aufgebaute Vliese werden in Kombination mit konventionellen Textilien verwendet, z. B. in Form von Interlinings, um so die Eigenschaften der Grundtextilie zu modifizieren. Ziel ist es z. B., den Windwiderstand zu erhöhen, die Wasserdampfdurchlässigkeit zu regulieren, das thermische Isolationsverhalten zu optimieren oder der Textilie eine bestimmte Funktion zu verleihen (Lotuseffekt, Aerosolfiltration, Schutz gegen chemische oder biologische Schadstoffe).

Der Übergang von einem Mikrofaser- zu einem Nanofaservlies geht mit der massiven Verkleinerung der Porenabmessungen und der starken Vergrößerung der inneren Oberfläche einher, sodass sich Transportprozesse innerhalb des Materials entscheidend ändern. Zum Beispiel tritt bei der Gasdiffusion, die u. a. für die Wärmeisolation wichtig ist, ein Übergang auf vom normalen Diffusionsregime (in dem der Diffusionsweg durch Stöße zwischen den Gasteilchen bestimmt wird) zum Knudsen-Regime (in dem der Diffusionsweg vorrangig durch Stöße zwischen den Gasteilchen und den Fasern bestimmt wird). Hierzu liegen umfangreiche Monte-Carlo-Simulationen vor.^[392, 393] Ähnliches gilt für die viskose Permeation von Flüssigkeiten durch Vliese; der Permeationskoeffizient ist hier direkt mit den Faserradien gekoppelt.

Die Gastransporteigenschaften haben eine große Bedeutung für textile Anwendungen.^[163, 281, 390] Experimentelle Belege zeigen, dass der Luftdurchströmungswiderstand (Windwiderstand) bei Nanofaserfilzen um bis zu drei Größenordnungen höher ist als bei normalen Textilgeweben, was zu einem deutlichen Wärmeeffekt führt. Der Windwiderstand nimmt bei abnehmender Porengröße stark zu (Abbildung 32), und er kann bei gleicher Porengröße oder Faserabmessung durch die Belegungsdichte ρ_m (Masse der abgeschiedenen Nanofasern pro m^2) in einem weiten Bereich variiert werden. Gegenüber einer unbeschichteten Textilie erhöht sich der Windwiderstand um einen Faktor von etwa 1000, wenn ρ_m von 0.1 auf 10 g m^{-2} erhöht wird. Dies ent-

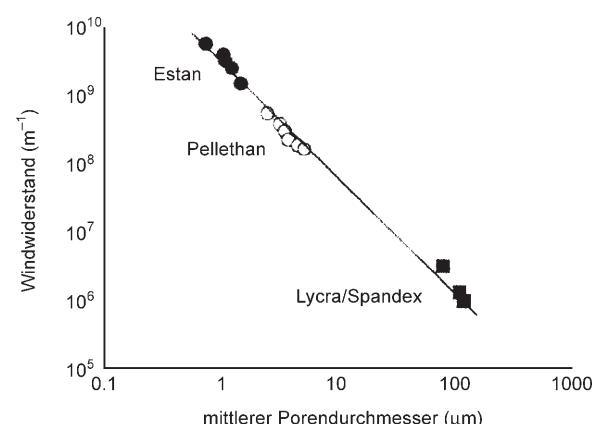


Abbildung 32. Windwiderstand von Vliesen als Funktion des mittleren Poredurchmessers.^[281]

spricht Filzdicken (Porosität ca. 60 %) von bis zu 20 µm. Zugleich ist die Durchlässigkeit für Wasserdampf sehr hoch (entsprechend etwa der von mikroporösen PTFE-Membranen) und kann durch die Auswahl des Fasermaterials (hydrophil, hydrophob) weiter beeinflusst werden.

Die hohe Wärmeisolation der Nanofaservliese ist vorrangig der eingeschränkten Diffusion der Luftmoleküle im Material zu verdanken. Die Wärmeisolation steigt mit abnehmender Porengröße deutlich an, wenn die Porenendurchmesser um einen Faktor 10–100 kleiner als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle werden (diese beträgt bei Normaldruck für Luft etwa 70 nm).

Nanofaservliese wurden auch auf ihre Filterwirkung gegen Aerosole untersucht. Die Filtereffizienz steigt mit zunehmender Belegungsdichte der Textilie mit einem Nanofaservlies sehr stark an und erreicht bereits bei Belegungen von etwa 1 g m⁻² einen Wert von 100 %.^[281,390] Ebenfalls diskutiert wurde die Verwendung von Nanofaservliesen zum Schutz gegen chemische und biologische Schadstoffe. Grundlage einer solchen Funktion ist die Ausrüstung der Vliese mit Katalysatoren, z.B. Enzymen, die die Schadstoffe abbauen.^[281,295,390] Die große innere Oberfläche, die für solche katalytischen Aktivitäten zur Verfügung steht, ist der entscheidende Vorteil, den Nanofaservliese bieten.

6.2.2. Filtereigenschaften

Um hohe Filtereffizienzen zu erreichen, gilt allgemein, dass die Kanäle und Poren im Filtermaterial der Feinheit der zu filternden Partikel angepasst werden müssen. Um immer feinere Partikel herausfiltern zu können, ist ein Übergang von Fasern mit Durchmessern im µm-Bereich zu solchen im nm-Bereich erforderlich.^[9,163,269,405] Koaleszenzfilter und Aerosolfilter sind charakteristische Anwendungen für Nanofaservliese. Im ersten Fall geht es darum, winzige Wassertröpfchen z.B. aus Flugbenzin herauszufiltern, da sich sonst in großen Flughöhen Eiskristalle bilden würden.^[391] Feine Aerosolpartikel lassen sich ebenfalls mit Nanofaservliesen sehr effektiv herausfiltern und dies bei Vliesdicken, die noch keine zu hohen Strömungswiderstände verursachen.^[269,281,390] Filterdicken im Bereich um 10 µm, charakterisiert durch Massebeladungen um 1 g m⁻², sind bereits sehr effektiv in der Aerosolfiltration.

Nanofasern finden im Bereich der Luftfilter bereits heute umfangreiche Anwendungen. Konventionelle Luftfilter bestehen aus einem Filz von Fasern, z.B. Papierfasern, mit Durchmessern im µm-Bereich. Ihre Wirkung beruht auf dem Einfang von in der Luft schwebenden Partikeln in der Tiefe des Filters, d.h., das gesamte Filtermaterial ist an der Zurückhaltung der Partikel beteiligt. Mit zunehmendem Gehalt der eingefangenen Partikel im Filtermaterial steigt der Druckabfall am Filter an, sodass er ab einem bestimmten Grenzwert nicht mehr verwendet werden kann. Gewöhnlich wird der Filter dann durch einen Druckgegenstoß partiell gereinigt, wobei die Partikel aus dem Filter herausgedrängt und aufgefangen werden. Mit jedem Reinigungsprozess bleibt jedoch ein höherer Restdruckabfall zurück, weshalb nach einer bestimmten Zahl von Reinigungsvorgängen ein Filterwechsel erforderlich wird.

Ein Konzept zur Verbesserung der Filtereigenschaften sieht vor, durch Beschichten des groben Filtermaterials mit einem hauchdünnen Filz aus Nanofasern von einer Tiefenfiltration zu einer Oberflächenfiltration überzugehen. In diesem Fall werden die Partikel bereits an der Oberfläche zurückgehalten. Der verbleibende Druckanstieg nach jeder Reinigung ist deutlich geringer, und die Gesamteinsatzdauer eines Filters kann sich um das etwa zehnfache verlängern. Derartige Oberflächenfilter haben gegenwärtig einen großen Markterfolg.

Weitere Verbesserungen ergeben sich durch elektrostatisches Aufladen der Nanofasern.^[163,390] Hierbei besteht zum einen die Möglichkeit, die Fasern bereits beim Elektrospinnen aufzuladen, meist entlädt diese Aufladung allerdings durch den Kontakt mit der elektrischen Erde. Bleibende Aufladungen lassen sich durch Coronapolung oder durch triboelektrische Polung erzeugen, z.B. durch Verwendung von Polymeren unterschiedlicher triboelektrischer Eigenschaften zum Aufbau der Fasern. Die Filtereffizienz könnte durch chemisch selektive Filter noch deutlich erhöht werden, ähnlich wie bei dem von Schmedake et al. beschriebenen Smart Dust.^[406]

6.3. Katalyse

Ein entscheidender Schritt bei katalytischen Anwendungen ist die Abtrennung und Rückgewinnung des Katalysators nach der Reaktion. Eine interessante Lösung für dieses Problem bietet die Einlagerung von homogenen oder auch heterogenen Katalysatoren in Nanofasern. Prinzipiell gibt es zwei Arten der Reaktionsführung. Im ersten Fall werden die Katalysatorfasern vom Reaktionsgemisch umströmt (z.B. bei einem kontinuierlich betriebenen Mikroreaktor),^[407] im zweiten Fall werden sie, fixiert auf einem Träger, wiederholt in das Reaktionsgefäß eingetaucht.

Für die heterogene Katalyse wurden z.B. polymere Nanofasern beschrieben, die mit Monometall- oder Dimetall-Nanopartikeln (Rh, Pt, Pd, Rh/Pd, Pd/Pt) beladen sind.^[322,408] Solche Katalysatorsysteme können u.a. für Hydrierungen verwendet werden. Zur Herstellung der fasrigen Katalysatorsysteme werden Polymernanofasern gewöhnlich aus Lösungen versponnen, die Metallsalze wie Palladiumacetat als Vorstufen enthalten. Im nächsten Schritt werden die Salze reduziert, entweder thermisch bei 250 °C, in Gegenwart von Wasserstoff bei 130 °C oder durch Behandlung der Nanofaser mit Hydrazin. Die entstehenden Nanopartikel haben je nach Herstellungsbedingungen Durchmesser zwischen 5 und 15 nm (Abbildung 33). Die katalytischen Eigenschaften solcher Mono- oder Dimetall-Nanofaserkatalysatoren wurden in mehreren Modellhydrierungen untersucht, und es zeigte sich, dass die Katalysatorsysteme hoch effektiv sind.

Im Bereich der homogenen Katalyse wurden z.B. Kern-Schale-Nanofasern mit Prolin- und Scandiumtriflat-Katalysatoren kombiniert. Zur Herstellung dieser Systeme wurde das TUFT-Verfahren genutzt.^[409,410] Gegenüber Katalysen in homogener Lösung oder in Mikroemulsionen (80 % Umsatz)^[411] erzielten die Fasersysteme vollständige Umsätze bei gleicher oder gar kürzerer Reaktionszeit. Die Fasern

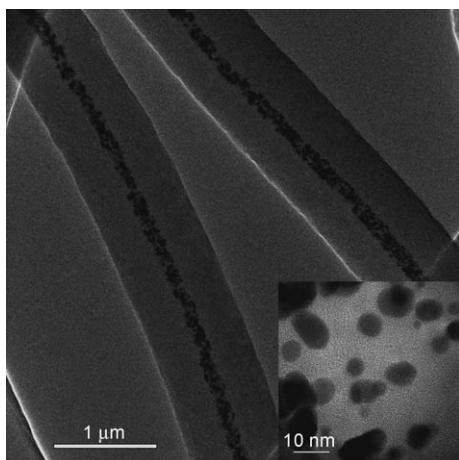


Abbildung 33. Dimetall-Nanopartikel als Katalysatoren in Nanofasern.

können vielfach ohne Verlust ihrer Aktivität wiederverwendet werden.^[409] Weiterhin wurden Nanofasern als Träger für Enzyme genutzt, wobei die Enzyme entweder in einem zweiten Schritt chemisch angebunden oder direkt beim Elektrospinnprozess in den Nanofasern dispergiert wurden.^[120,125] Auch hier wurde über hohe Katalysatoraktivitäten berichtet.

6.4. Materialverstärkung durch Nanofasern

Glasfasern, Kohlenstofffasern oder auch Poly(*p*-phenylenterephthalamid)-Fasern werden in vielen technischen Produkten zur Verstärkung von Kunststoffen verwendet.^[412,413] Wesentliche Parameter, die für den Verstärkungseffekt ausschlaggebend sind, sind der Zugmodul der Fasern, die Bindung zwischen dem Matrixpolymer und den Fasern und das Achsenverhältnis der Verstärkungsfasern.^[414,415] Trotz aller Erfolge bestehen bei der Faserverstärkung noch eine Reihe von Problemen. Die Verstärkung führt meist zu einer höheren Sprödigkeit, die makroskopischen Fasern trüben die Proben ein oder erhöhen die Rauigkeit der Oberfläche, und längere Fasern werden bei der Verarbeitung gekürzt, sodass bei Kompression der verstärkten Stoffe Versagensprozesse auftreten können. Um diesen Problemen zu begegnen, hat man vor mehr als 20 Jahren das Konzept der molekularen Verstärkung ins Spiel gebracht, das darauf beruht, makroskopische Fasern durch einzelne steife Kettenmoleküle zu ersetzen.^[416,417] In der Tat konnte für spezielle Fälle gezeigt werden, dass eine molekulare Verstärkung möglich ist.^[418] Als Problem erwies sich allerdings die fast komplett Unmischbarkeit zwischen den starren, verstärkend wirkenden Ketten und den flexiblen Ketten der Matrix. Dies führt dazu, dass die Fasern nicht isoliert dispergiert werden, sondern phasensepariert in größeren Domänen vorliegen und dann keine Verstärkung bewirken. Aufgrund dieser Nachteile konnte sich das Konzept der molekularen Verstärkung nicht durchsetzen. Hier bieten Nanofasern neue, vielversprechende Ansätze.

Für Verstärkungseffekte durch Nanofasern sollten die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten wie für makroskopische

Fasern.^[419] Nanofasern weisen gegenüber makroskopischen Fasern aber eine Reihe von Vorteilen auf. Da der Verstärkungseffekt sehr wesentlich vom Achsenverhältnis der Fasern bestimmt wird, können Nanofasern mit Durchmessern um 10 oder 100 nm um einen Faktor 1000 bzw. 100 kürzer sein als Fasern mit Durchmessern im μm -Bereich. Wegen ihrer geringen Durchmesser verursachen sie kaum Lichtstreuung, sodass transparente Matrices, die mit Nanofasern verstärkt werden, auch dann transparent bleiben, wenn die Brechungssindizes von Matrix und Fasern nicht übereinstimmen.^[265] Zudem lässt sich im Vergleich zu makroskopischen Fasern der Beladungsgrad der Matrix bei gleichem Verstärkungseffekt senken. Dies spart Material und verringert die Versprödung der Matrix. Schließlich gilt, dass die große spezifische Oberfläche zwischen Nanofaser und Matrix Relaxationsprozesse begünstigt, was die Schlagzähigkeit der verstärkten Matrix verbessert. Dass elektrogesponnene Nanofasern hohe Moduln aufweisen können, wurde bereits in Abschnitt 5.2 beschrieben.

In Anbetracht der offensichtlichen Vorteile, die eine Materialverstärkung durch Nanofasern zu bieten hat, ist die Zahl der Arbeiten zu diesem Thema gering. Die wesentlichen Probleme, für die es noch keine überzeugenden Lösungen gibt, bestehen zum einen in der Verteilung der gesponnenen Nanofasernetze in der Polymermatrix und zum anderen in der Steuerung einer Nanofaserorientierung in der Polymermatrix. Beim Einarbeiten z.B. über einen Extruder/Minextruder bleibt die Filzmattenstruktur weitgehend erhalten. Versuche der Dispergierung der Einzelfasern, der Auffaserung der Vliese durch Ultraschall, Kneter oder Hochgeschwindigkeitsrührgeräte erwiesen sich als nur begrenzt erfolgreich. Sehr ähnliche Probleme sind für den Fall einer Matrixverstärkung durch Kohlenstoff-Nanoröhren und Kohlenstoff-Nanofilamente aufgetreten.^[420]

Auch das Zermahlen von Fasern zu kürzeren Bruchstücken gelingt nur sehr schwer, weil Nanofasern erstaunlich resistent gegen Bruchvorgänge sind. Reneker und Kim^[280] gelang es zwar, Nanofasern in eine Kautschukmatrix einzubringen und durch mehrfaches Mahlen in dieser zu dispergieren, die erreichte Homogenität der Verteilung ist jedoch deutlich schlechter als bei Glasfasern oder Partikeln, die zur Verstärkung eingesetzt werden. Zudem ist die Methode in der Anwendung auf wenige Materialien beschränkt. Optisches oder mechanisches Schneiden von Nanofasern bei tiefen Temperaturen liefert in der Tat Faserabschnitte im Bereich um 100 mm, was eine Dispergierung erleichtern sollte. Allerdings ist zurzeit die nach diesem Verfahren erzielbare Menge an Fasern endlicher Länge noch limitiert. Die Arbeiten zur Nanofaserverstärkung beziehen sich wegen all dieser Probleme zurzeit noch auf sehr spezielle Systeme und ebenso spezielle Verfahren.

Epoxidmatrices wurden von Vaneso und Bergshoef durch Polyamid-4,6-Nanofasern mit Durchmessern bis hinab in den Bereich von 30 nm verstärkt.^[265] Dazu wurden Fasermatten in eine Lösung eines Zweikomponentenepoxidharzes getaucht und anschließend 60 h bei Umgebungsbedingungen getrocknet und ausgehärtet. Es wurde bei den Kompositen ein Anstieg des Moduls um den Faktor 35 und der Bruchbelastung um den Faktor 4 beobachtet. Der Beladungsgrad der Matrix

wurde nachträglich durch Elementaranalyse bestimmt und lag bei 4–4.5 %. Reneker und Kim führten ähnliche Versuche mit Nanofasern aus Polybenzimidazol (PBI) durch.^[280] Dabei wurden 8 bis 32 Schichten von Fasermatten aufeinandergepresst und mit einem Epoxidharz getränkt, das anschließend in mehreren Schritten thermisch ausgehärtet wurde. Bei einem Masseanteil der Nanofasern von 3–15 % konnte eine Erhöhung des Moduls zwischen 25 und 35 % beobachtet werden. Ähnliche Versuche zu Verstärkung eines Styrol-Butadien-Kautschuks mit PBI-Nanofasern ergaben eine Erhöhung des Moduls um den Faktor 10 und eine Erhöhung der Zugfestigkeit um den Faktor 2. Ein weiterer Aspekt der Nanofaserverstärkung wird in einem Patent von Reneker und Dzenis aufgegriffen: die Verwendung von Nanofasern zur Erhöhung der interlamellaren Zähigkeit von Verbünden aus faserverstärkten lamellaren Schichten.^[421]

Es ist offensichtlich, dass in einer Nanofaserverstärkung große Chancen liegen, sei es für dünne Filme oder auch für Bulkproben, sei es für Elastomere, Thermoplaste und Duromere, aber durchaus auch für den Bereich von Keramiken, die über Sol-Gel-Verfahren zugänglich werden. Es ist aber ebenso offensichtlich, dass das Feld der Nanofaserverstärkung noch am Anfang steht.

6.5. Medizinische Anwendungen

Nanostrukturierte Polymersysteme natürlicher oder synthetischer Natur – in Form von Nanofasern, Nanohohlfasern, Kern-Mantel-Fasern, Nanoröhren oder Nanostäben – finden eine Vielzahl möglicher Anwendungen in der Medizin und Pharmazie. Ein wesentlicher Grund ist, dass die Nanometer-skala auch für biologische Systeme von besonderer Relevanz ist, da Proteine, Viren und Bakterien diese Größenordnung haben. So haben etwa Viren, wie der Tabakmosaik-Virus und der Marburg-Virus, häufig die Form von Nanoröhren. Im Folgenden stellen wir einige aktuelle Studien zur Verwendung von Nanosystemen in den Bereichen Gewebezüchtung, Wundheilung, Wirkstofftransport und -freisetzung sowie Oberflächenmodifizierung von Implantaten vor.

6.5.1. Gewebezüchtung (Tissue-Engineering)

Ein sich überaus schnell entwickelndes Anwendungsbereich für elektrogesponnene polymere Nanofasern ist das der regenerativen Medizin. Zu den Gewebearten, die Ziel solcher regenerativen Maßnahmen sind, gehören Knorpel, Knochen, Haut, Blutgefäße, Lymphgefäße, Lungen- oder auch Herzgewebe.^[422,423] Ein spezieller Ansatz in der Gewebezüchtung ist die Verwendung von Trägermatrices, auf denen Zellen – z. B. körpereigene Zellen – angesiedelt werden. Die Funktion der Trägermatrix besteht darin, die Anheftung, Migration und Vermehrung der Zellen zu fördern, die dreidimensionale Struktur des zu ersetzenden Gewebes vorzugeben und auch eine Differenzierung entlang unterschiedlicher Zelllinien zu unterstützen, wenn zunächst Stammzellen angesiedelt wurden.

An solche Trägermatrices wird eine ganze Reihe von Anforderungen hinsichtlich Bioverträglichkeit, Bioabbau-

barkeit, Morphologie, Sterilisierbarkeit, Porosität, Inkorporierung und Freisetzung von Wirkstoffen, mechanischer Eigenschaften usw. gestellt. Die Morphologien sowohl der Trägermatrices als auch der verwendeten Materialien sind sehr breit gefächert. Unter anderem werden Pulver, Schäume, Membranen und Gele verwendet, die aus einer Vielzahl von natürlichen und synthetischen Polymeren oder auch aus porösen Keramiken beschaffen sein können.^[424–427] Die Effektivität der Trägermatrices ist oft begrenzt; biologische Matrices sind häufig nicht in erforderlichem Maße verfügbar und können mit infektionsbiologischen Problemen behaftet sein. Auch sind Pulver, Schäume und Membranen meist nicht genügend offenporig, sodass ein Zellwachstum in die Tiefe und der Aufbau einer dreidimensionalen Gewebestruktur ausbleibt. Die Beobachtung ist sogar, dass oft selbst lockere Gelstrukturen, z. B. aus Polypeptiden, versagen können. Weiter gilt, dass die glatten Wandbereiche, die naturgemäß bei Membranen oder auch Schäumen auftreten, ungünstig für die Adsorption vieler Zelltypen sind. Klar offensichtlich ist, dass Trägermatrices, die sich an der Morphologie der extrazellulären Matrix orientieren, große Vorteile bieten sollten. Die extrazelluläre Matrix umhüllt die Zellen und unterstützt sie auch mechanisch.^[428,429] Sie weist eine fibrilläre Struktur in Form eines dreidimensionalen Fasernetzwerks auf, das hierarchisch durch nanoskalige Multifilamente gebildet wird. Eine ideale Trägermatrix sollte also die Struktur und Funktion der natürlichen extrazellulären Matrix möglichst weitgehend ersetzen, bis die angesiedelten Zellen eine neue Matrix erzeugt haben. Besonders vielversprechend erscheint daher der Ansatz, synthetische oder natürliche Nanofasern zum Aufbau der Trägermatrices einzusetzen, und eine ganze Reihe von Arbeiten zu diesem Thema ist erschienen.^[112,115,119,136,137,224,229,234,296,380,389,396,430–444] Als Verfahren zur Herstellung solcher Trägermatrices hat sich das Elektrospinnen durchgesetzt. Versponnen wurden bioverträgliche und auch bioabbaubare natürliche und synthetische Polymere wie Polyglycolide, Polylactide, Polycaprolactone, diverse Copolymeren, segmentierte Polyurethane, Polyphosphazene, Collagene, Gelatine, Chitosane, Seiden und Alginate (Abbildung 34). Ebenfalls verwendet wurden Mischungen z. B. aus Gelatine und Chitosanen oder synthetischen Polymeren wie Poly(ϵ -caprolacton) und Polyethylenoxiden sowie durch Ppropfung modifizierte synthetische Polymere wie Poly(ϵ -caprolacton) und Poly(lactid-*co*-caprolacton) oder Copolymeren mit Gelatinebeschichtung oder mit Gelatineprop-

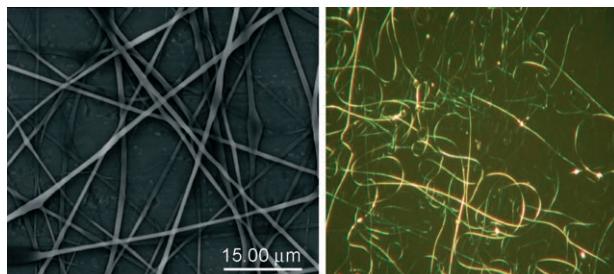


Abbildung 34. Für die Gewebezüchtung hergestellte Nanofasern aus Collagen (links; SEM-Aufnahme) und Chitosan (rechts; Aufnahme mit optischem Mikroskop).

fung.^[119,442] Durch solche Modifizierungen können geeignete Oberflächen für die Adsorption und Proliferation der Zellen erzeugt werden.

Eine Vielzahl von Zellen wurde auf Trägermatrices mit faserförmiger Architektur angesiedelt, z.B. mesenchymale Stammzellen, Endothelzellen, neurale Stammzellen, Keratinozyten, Muskelzellen, Fibroblasten und Osteoblasten für Zielgewebe wie Haut, Knochen, Knorpel, Arterien und Nervengewebe (Abbildung 35). Die Faserdurchmesser folg-

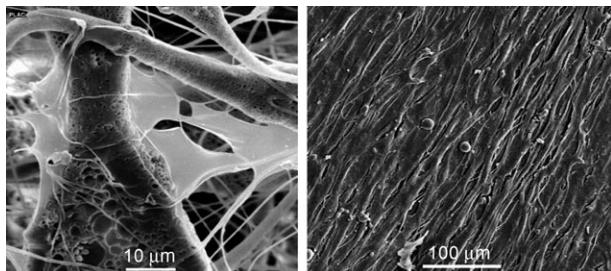


Abbildung 35. Links: auf einem Polylactidtemplat angesiedelte Stammzellen. Rechts: orientiertes Zellwachstum auf orientierten Templatfasern (REM).

ten dabei weitgehend aus den strukturellen Gegebenheiten der extrazellulären Matrix und lagen meist im Bereich einiger 100 nm; in manchen Fällen wurden auch Durchmesser unter 100 nm oder von einigen μm erhalten.^[229] In mehreren Fällen wurde das Proliferationsverhalten innerhalb der Faserstrukturen mit demjenigen auf Filmen verglichen, die aus dem gleichen Polymermaterial aufgebaut waren.^[137,229,436] Der Befund war, dass die besondere Fasermorphologie das Wachstum der Zellen im Allgemeinen positiv beeinflusst. Für Endothelzellen wurde allerdings berichtet, dass eine glattere Oberfläche günstiger hinsichtlich der Zelladhäsion und der Proliferation sein kann.^[436] Eine weitere Schlussfolgerung war, dass sich die Bioverträglichkeit eines bestimmten Materials mit abnehmendem Faserdurchmesser verbessert.^[439] Auch Porosität scheint einen günstigen Einfluss auf das Zellwachstum zu haben. So wurde bei nanoporigen Nanofasern beobachtet, dass mesenchymale Stammzellen Ausläufer zu den Poren hin bilden.^[431]

Eine wichtige Anforderung ist ferner, dass die Trägermatrices genügend porös sind, sodass die Zellen in die Tiefe wachsen können und dabei auch noch mit den erforderlichen Nährstoffen, Wachstumsfaktoren usw. versorgt werden können. Das Ausmaß der Porosität und die mittlere Porengröße sind relevante Faktoren für die Proliferation und den Aufbau von dreidimensionalen Zellgeweben.^[443–445] So ist z.B. bekannt, dass je nach Zelltypen optimale Poren im Bereich zwischen 20 und 100 μm liegen, wobei Poren größer als 100 μm nicht für ein optimales Zellwachstum geeignet sind.^[430] Für Trägermatrices aus elektrogesponnenen Fasern wurden Poredurchmesser zwischen wenigen μm und etwas über 100 μm angegeben, bei Faserdurchmessern von einigen 100 nm.^[438,439] Gefunden wurde dabei, dass Zellen problemlos bis in eine Tiefe von ca. 100 μm migrieren können, bei größeren Tiefen aber Probleme auftreten.^[119]

Eine weitere Voraussetzung für eine Trägermatrix ist eine ausreichende mechanische Kompatibilität. Knorpelgewebe sind z.B. durch einen Dehnungsmodul von etwa 130 MPa, eine maximale Deformationsspannung von etwa 20 MPa und eine maximale Deformation von 20–120 % gekennzeichnet, für Hautgewebe betragen die Werte 15–150 MPa, 5–30 MPa und 35–115 %.^[234] Diese Wertebereiche lassen sich mit elektrogesponnenen Nanofasern erreichen. So wurde für Fasergewebe aus Collagen mit Faserdurchmessern von einigen 100 nm ein Dehnungsmodul von 170 MPa und eine Festigkeit von 3.3 MPa ermittelt;^[396] die Dehnbarkeit solcher Materialien liegt aber meist unterhalb von 10 %.

Die Rolle der Fasertextur wurde ebenfalls analysiert, wobei sowohl Anordnungen mit statistischer Orientierung (isotrop, Vlies) als auch solche mit parallelen Fasern untersucht worden sind. Die Beobachtung war, dass die wachsenden Zellen den durch die Fasern vorgegebenen Orientierungen folgen,^[431–433,440] und ferner, dass bestimmte Zellen, z.B. Fibroblasten, dabei spindelförmige Formen annehmen können. Sehr wichtig auch ist der Befund, dass sich über die Fasern sehr gezielt mechanische Belastungen in das Kollektiv der wachsenden Zellen einbringen lassen. Berichtet wird, dass die Produktion von extrazellulärem Gewebe bei orientierten Matrixfasern höher als bei nichtorientierten Fasern ist und dass diese Produktion auch durch das Anlegen einer periodischen mechanischen Deformation (typisch um 6 %) deutlich erhöht wird.^[440]

Heterogen strukturierte Trägermatrices, die aus Mikro- und Nanofasern z.B. aus Polyethylenoxid, Collagen und segmentierten Polyurethanen aufgebaut sind, wurden sowohl durch sequenzielles als auch durch simultanes Elektrospinnen hergestellt, wobei geschichtete bzw. homogene Strukturen resultierten.^[440] Ein zylinderförmig strukturiertes Gewebe, das aus dünnen Collagen-Nanofasern als Innenschicht und dicken Polyurethanfasern als Außenschicht aufgebaut war, diente z.B. als geeignete Trägermatrix für künstliche Blutgefäße.

Sehr vielversprechend sind erste Arbeiten zur Cozüchtung von unterschiedlichen Zellen auf Trägermatrices. Beschrieben wird z.B. die Cozüchtung von Fibroblasten, Keratinozyten und Endothelzellen.^[441] Der überraschende Befund ist, dass eine Cozüchtung das Zellwachstum fördert.

Durch Elektrospinnen von Nanofasern erzeugte Trägermatrices weisen ganz offensichtlich eine Reihe von Vorteilen auf, lassen aber noch sehr viel Spielraum für weitere Optimierungen, ob nun hinsichtlich Morphologie, Oberflächen-eigenschaften, Bioabbaubarkeit, Porosität, mechanische Eigenschaften oder auch bezüglich der Ansiedlung von Zellen und deren Versorgung mit Nährstoffen. Oft wird z.B. beobachtet, dass die Zellen vorrangig auf den Oberflächen wachsen oder dass sie zwar zunächst an den Trägerfasern haften, sich aber nach der Differenzierung ablösen.

6.5.2. Wundheilung

Eine interessante Anwendung von elektrogesponnenen Nanofasern bietet sich bei der Behandlung großflächiger Wunden (Brandwunden, Abschürfungen).^[380,434,435,446] Der Befund ist, dass solche Wunden besonders schnell und kom-

plikationslos heilen, wenn sie mit einem dünnen Netz aus Nanofasern, speziell aus bioabbaubaren Polymeren, beschichtet werden. Solche Nanonetze haben genügend viele Poren, um einen Austausch z. B. von Flüssigkeiten oder Gasen mit der Umgebung sicherzustellen, sind aber in ihren Porenabmessungen so gestaltet, dass keine Bakterien eindringen können. Elektrogespinnene Nanofasermatten zeigen generell eine sehr gute Anhaftung auf feuchten Wunden.^[447] Darüber hinaus ist die bereits angesprochene große Oberfläche von bis zu $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sehr günstig für die Flüssigkeitsadsorption und lokale Freisetzung von Wirkstoffen auf der Haut, was solche Materialien zur Anwendung als blutstillender Wundverschluss geeignet macht.^[14, 448] Gegenüber konventioneller Wundbehandlung ergibt sich zudem der Vorteil, dass durch die Verwendung von Nanofasern die Narbenbildung unterdrückt wird.^[220, 448, 449]

Die nanofibrilläre Struktur des Nanonetzes begünstigt das Wachstum der Haut, und bei einer Einlagerung von geeigneten Wirkstoffen in die Fasern werden diese sehr homogen und kontrolliert in die heilende Wunde abgegeben. Am Beispiel von Cefazolin und Mefoxin ist die Beladung von bioabbaubaren Nanofasern mit Antibiotika experimentell erfolgreich realisiert worden.^[28, 448] Generell bieten sich in Bezug auf Wundheilung verschiedene Wirkstoffe mit antiseptischer oder antibiotischer Wirkung sowie Wachstums- und Gerinnungsfaktoren an. Polyurethan ist ein vielfach verwendetes Material wegen seiner guten Barriereeigenschaften bei gleichzeitig hoher Sauerstoffpermeabilität.

Khil et al. entwickelten eine elektrogespinnene Matte aus PU-Nanofasern als Wundauflage, die erfolgreich an Schweinen getestet wurde.^[287] Histologische Untersuchungen zeigten dabei, dass die Epithelisierungsrate bei der Abheilung der mit Nanofasermatten behandelten Wunden höher war als bei der Kontrollgruppe. Ein anderes vielversprechendes und im Unterschied zu PU bioabbaubares Material ist Collagen. Rho et al. untersuchten die Wundheilungseigenschaften von Fasermatten aus elektrogesponnenem Typ-1-Collagen an Wunden von Mäusen.^[113] Es wurde nachgewiesen, dass insbesondere in der frühen Phase des Heilungsprozesses ein besseres Abheilen der Wunden als bei herkömmlicher Wundversorgung vorliegt. Auch Blends bestehend aus Collagen (oder auch Seide) und Poly(ethylenoxid) wurden zu Fasern versponnen.^[133]

Zahlreiche weitere bioabbaubare Polymere, die bereits erfolgreich versponnen werden konnten, kommen für Anwendungen in der Wundheilung in Frage, z. B. Poly(L-lactid) und davon abgeleitete Blockcopolymeren, Poly(ϵ -caprolacton), Chitin und Chitosan.^[145] Am Beispiel von Tetracyclinehydrochlorid als Modellwirkstoff wurde belegt, dass sich die Freisetzungskinetik über das für den Aufbau der Nanofasern verwendete Polymermaterial einstellen lässt. Untersucht wurden u. a. Polyethylen-*co*-vinylacetat (PEVA), Polylactid (PLA) und eine 50:50-Mischung aus beiden Polymeren.^[221, 450] Mit PEVA wurde eine schnellere Freisetzung als mit PLA oder dem Blendmaterial beobachtet. Bei PLA tritt eine schlagartige Freisetzung auf („burst release“), und die Freisetzungseigenschaften des Blends liegen zwischen denen der reinen Polymere. Sowohl die Morphologie der Fasern als auch die Wechselwirkungen mit dem Wirkstoff sind ausschlagge-

bende Faktoren.^[451] Auch die Konzentration der Wirkstoffe in den Fasern hat Einfluss auf die Freisetzungskinetik.^[451] Je höher die Konzentration ist, um so ausgeprägter ist die Burst-Charakteristik; Ursache ist offenbar eine Anreicherung des Wirkstoffs an der Oberfläche.

Smith und Reneker beschreiben ein Verfahren, bei dem eine Fasermatte direkt auf die betroffenen Hautpartien gesponnen wird.^[452] Zum direkten Aufbringen von Nanofasern auf Wundbereiche sind Handelektrospinngeräte entwickelt worden (Abbildung 36), bei denen die Hochspannung über eine Spannungszufuhr aus normalen Stabbatterien erzeugt wird. Das Gerät ist modular aufgebaut, sodass je nach Art der Wunde unterschiedliche Polymerträger und Medikamente appliziert werden können, und zwar einfach durch Austausch entsprechender Ampullen mit der Spinnlösung. Das Gerät hat sich im Dauereinsatz über viele Monate hinweg technisch bewährt.



Abbildung 36. Handgerät zum Elektrospinnen von Wundabdeckungen. Die PEO-Fasern, die zwischen den Fingern haften, wurden aus Wasser elektrogesponnenen.

6.5.3. Transport und Freisetzung von Wirkstoffen

Nanofasersysteme für den Transport und die Freisetzung von Wirkstoffen (oder Funktionsstoffen allgemein) sind von herausragendem Interesse insbesondere für die Tumortherapie, aber auch für z. B. die Inhalations- und Schmerztherapie. Generell haben nanostrukturierte Wirkstoffträger vielfältige Aufgaben zu erfüllen. Unter anderem sollen sie den Wirkstoff vor Abbau z. B. in der Blutbahn schützen oder die kontinuierliche Freisetzung über einen längeren, auch wählbaren Zeitraum hinweg bei möglichst konstanter Freisetzungsgeschwindigkeit ermöglichen. Sie sollen in der Lage sein, bestimmte Membranen oder z. B. die Blut-Hirn-Schranke zu überwinden, und sicherstellen, dass der Wirkstoff möglichst nur im Zielgewebe freigesetzt wird. Schließlich kann eine Anforderung sein, dass die Freisetzung durch äußere Reizen oder gar von körpereigenen Reizen eingeschaltet wird, und immer nur dann, sobald und solange eine Abgabe aus Therapiegründen erforderlich ist. Seit längerer Zeit schon werden Nanopartikel z. B. aus Lipiden oder bioabbaubaren Polymeren für den Transport und die Freisetzung von Wirkstoffen intensiv untersucht.^[453, 454] Es gibt eine Vielzahl von Herstel-

lungsmethoden für solche Partikel, darunter Versprühen, Ultraschallbehandlung, aber auch Selbstorganisations- und Phasenentmischungsprozesse. Solche Nanopartikel werden vorrangig in der systemischen Therapie eingesetzt, jedoch wird neuerdings auch versucht, durch die Vorgabe bestimmter Oberflächenstrukturen (z.B. Zuckermoleküle auf der Oberfläche) eine Zielsuche und Anreicherung in der Umgebung des Zielgewebes („vector targeting“) zu erreichen.

Ein hoch aktueller Ansatz für den Wirkstofftransport beruht auf der Verwendung von anisometrischen Nanostrukturen, d.h. Nanostäben, -röhren und -fasern. Hauptwendungsgebiet wirkstoffbeladener Nanofasern wird dabei weniger die systemische als vielmehr die lokoregionale Therapie sein. Letzteres heißt, dass die Fasern an dem Ort lokalisiert werden, an dem der Wirkstoff zum Einsatz kommen soll. Die oben beschriebenen Einsatzgebiete von Nanofasern in den Bereichen Wundheilung (Lokalisierung auf den Wunden) und Gewebezüchtung (Lokalisierung im Proliferationsbereich der Zellen) sind typische Beispiele.

Die Herstellung anisometrischer Träger erfolgt beim Elektrospinnen unter gleichzeitigem Einbau der Wirkstoffe (oder anderer Funktionselemente).^[29,122,221,455,456] Ein Beispiel für einen Multifunktionsträger sind Nanofasern mit superparamagnetischen Fe_3O_4 -Nanopartikeln, die, mithilfe externer Magnetfelder, eine Anreicherung des Trägers am Ort des Zielgewebes ermöglichen sollen. Eine interessante Eigenschaft von superparamagnetischen Systemen ist, dass sie sich durch periodisch variierte Magnetfelder aufheizen lassen. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Wirkstofffreisetzung durch externe Reize auszulösen.

Bei In-vitro-Experimenten zur Freisetzungskinetik von Funktionsmolekülen gelang es, die Freisetzung aus den Fasern in die Umgebung zu verfolgen (durch Fluoreszenzmikroskopie). Allerdings wurde gefunden, dass die Freisetzung oft schlagartig und keinesfalls linear mit der Zeit verlaufen. Kinetik, Linearität und Dauer der Freisetzung können durch Verwendung von Kern-Schale-Nanofasern beeinflusst werden, wobei der Kern den Wirkstoff immobilisiert und die Schale die Diffusion aus der Faser steuert.^[456] Neben niedermolekularen Wirkstoffen sind auch Makromoleküle wie Proteine, Enzyme, Wachstumsfaktoren und DNA von besonderem Interesse für den Einbau in Transport- und Freisetzungssysteme. Eine ganze Reihe von experimentellen Arbeiten liegt hierzu vor.^[59,77,122,311,457–459] Untersucht wurden z.B. Einbau und Freisetzung von plasmidischer DNA aus PLA-PEG-PLA-Blockcopolymeren, wobei gezeigt werden konnte, dass die freigesetzte DNA funktionell intakt ist.^[311] Ebenso wurden auch Rinderserumalbumin (BSA) und Lysozym versponnen und ihre Aktivitäten nach der Freisetzung analysiert, ebenfalls mit positivem Ergebnis.^[122,457] Im Fall der BSA-Experimente wurde nachgewiesen, dass Kern-Schale-Fasern, die durch Gasphasenabscheidung von Poly(*p*-xylylen) auf elektrogesponnene Nanofasern hergestellt wurden, eine nahezu lineare Freisetzung ermöglichen.^[122] Weitere Arbeiten befassen sich mit der Einlagerung und Freisetzung von Wachstumsfaktoren für Anwendungen im Bereich der Gewebezüchtung.^[77,458,459] Im Folgenden sollen einige spezielle Einsatzgebiete von Nanofasern in der Wirkstofffreisetzung beschrieben werden.

6.5.3.1. Tumortherapie

Nanofasern aus bioabbaubaren Polymeren wurden auf ihren möglichen Einsatz in der lokalen Chemotherapie untersucht.^[60,460,461] So wurde z.B. das wasserunlösliche Antitumortherapeutikum Paclitaxel (sowie auch das Antituberkulosemedikament Rifampin) in PLA-Nanofasern eingesponnen – zum Teil unter Zusatz von kationischen, anionischen und neutralen Tensiden.^[461] Es zeigte sich, dass der Beladungsgrad der Nanofasern über die Art und Konzentration der Tenside modifiziert werden kann. Die Freisetzungskinetik wurde in Gegenwart von Proteinase K analysiert, mit dem Ergebnis, dass die Freisetzung fast ideal linear verläuft – ganz offensichtlich infolge eines ebenfalls linearen Abbaus des Polymers durch die Proteinase. Dieses Ergebnis galt auch dann, wenn der Beladungsgrad bis 50% gesteigert wurde. Ähnliche Untersuchungen wurden auch mit dem hydrophilen Wirkstoff Doxorubicin durchgeführt.^[460] Der hydrophile Charakter bewirkt offenbar, dass Doxorubicin an der Oberfläche angereichert wird, was eine schlagartige Freisetzung zur Folge hat. Um Nanofasern mit linearen Freisetzungseigenschaften auch für wasserlösliche Wirkstoffe wie Doxorubicin zu erhalten, wurden Wasser-Öl-Emulsionen mit dem wasserlöslichen Wirkstoff in der wässrigen Phase und einem Polylactid-Polyglycolsäure-Copolymer in Chloroform als Ölphase versponnen.^[60] Die so erhaltenen Nanofasern wiesen ein bimodales Freisetzungsverhalten auf, bestehend aus einem schlagartigen Freisetzungsschritt durch Diffusion aus der Faser, gefolgt von einer linearen Freisetzung durch enzymatischen Abbau durch die Proteinase K. Ein solches bimodales Verhalten kann in vielen Fällen erwünscht sein. Es wurde außerdem nachgewiesen, dass das Antitumortherapeutikum nach dem Verspinnen und der Freisetzung seine Wirkung beibehält. Ein weiterer Wirkstoff, der bezüglich einer Freisetzung aus Nanofasern untersucht wurde, ist Taxol.^[461]

6.5.3.2. Inhalationstherapie

Ein vielversprechendes Anwendungsgebiet für anisometrische Wirkstoffträger ist die Inhalationstherapie. Hier gilt, dass sich über die Form der anisometrischen Partikel der aerodynamische Radius so einstellen lässt, dass die Wirkstoffträger gezielt an bestimmten Orten in der Lunge deponiert werden. Aus umfangreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten im Zusammenhang mit der Asbestproblematik ist sehr genau bekannt, wie faserförmige Partikel als Funktion ihres Achsenverhältnisses, ihrer Länge, ihres Radius, ihrer Dichte aber auch ihrer Oberflächenstruktur in der Lunge deponiert werden.^[462,463] Dieses Wissen kann für die Entwicklung von Strategien genutzt werden, um faserförmige Wirkstoffträger exakt in der Lunge für eine lokoregionale Freisetzung zu platzieren. Ein Vorteil von anisometrischen gegenüber sphärischen Partikeln scheint ferner zu sein, dass der Anteil, der bei einer Inhalation in der Lunge verbleibt und nicht wieder ausgeatmet wird, wesentlich höher ist. Indikationen für Nanofasersysteme sind Tumore, Metastasen, pulmonare Hypertonie und Asthma. Überlegungen gehen auch dahin, Insulin und andere Wirkstoffe über die

Lunge zu verabreichen. Um die aerodynamischen Durchmesser gezielt einstellen zu können, müssen die durch Elektrospinnen hergestellten Nanofasern auf bestimmte Achsenverhältnisse gekürzt werden, z.B. durch Laser- oder mechanisches Schneiden. Der aerodynamische Radius kann auch über die Dichte gesteuert werden, indem man hoch poröse Fasern verwendet. Vorrangig kommt es im Bereich der Inhalationstherapie darauf an, Polymersysteme zu finden, die nicht zu Reizungen des Lungengewebes führen, die also bioverträglich und wasserlöslich sind; Beispiele sind PEO und bioabbaubare Polymere wie Polylactide.

Mithilfe anisometrischer Trägersysteme ergeben sich vielfältige Wege für einen Übergang von einer systemischen hin zu einer lokoregionalen Behandlung, z.B. durch die Einpflanzung von Nanofasern unter die Haut oder an anderen Stellen. Beispiele sind Fasern mit antimikrobieller^[464] oder antifungaler Ausrüstung.^[465]

7. Ausblick

Die hier beschriebenen Arbeiten machen deutlich, wie groß das Potenzial des Elektrospinnens in der Grundlagen- und anwendungsbezogenen Forschung ist. Neben allgemeinen Untersuchungen zur Theorie und Optimierung von Elektrospinnprozessen gilt die aktuelle Forschung vielen spezifischen Aspekten, z.B. der Struktur- und Morphologiebildung von kristallisierungsfähigen Polymeren, den Alterungssphänomenen amorpher Polymere, der Morphologiebildung (Kristallisation, Phasenseparation), Strukturbildung (molekulare, makroskopische Orientierung) und Dynamik von mehrphasigen Polymersystemen (Blends, Blockcopolymere) oder Polymerkompositen und supramolekularen Polymersystemen (Dendrimeren, flüssigkristallinen Polymeren, Block- und Ppropf-copolymeren). Diese Themen sind von grundlegendem Interesse, wurden bislang jedoch oft nur ansatzweise untersucht. Insbesondere Nanofasersysteme mit Überstrukturen in der Größenordnung > 10 nm bieten interessante Aspekte und können zu vollkommen neuen Strukturen mit neuen Eigenschaftskombinationen führen. Im Bereich der Kompositbildung stellen sich wichtige Fragen im Zusammenhang mit eingelagerten Kohlenstoffnanoröhren (erfolgt Orientierung?) und Nanopartikeln (werden Gradientenstrukturen gebildet?). Bislang wurden vorrangig technische Polymere in Elektrospinnverfahren eingesetzt, nur wenige Studien berichten dagegen über speziell synthetisierte Polymere mit gezielt eingestellten Morphologien oder Eigenschaften – hier bietet sich noch sehr viel Spielraum für neue Experimente.

Sehr viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Funktionalisierung und Anwendung elektrogespinnener Polymerfasern, vor allem im medizinischen und pharmazeutischen Bereich. Sehr erfolgreiche Anwendung fanden elektrogespinnene Fasern zur Veredelung von Filtern im Bereich der Luftfiltration. Eine deutliche Verbreiterung des Einsatzspektrums elektrogespinnener Fasern gelingt durch nachträgliche Modifizierung, z.B. durch Beschichtung. Andere Materialien als Polymere wurden bislang kaum in Elektrospinnverfahren eingesetzt, es gibt aber vielversprechende Ansätze in diese Richtung. Überraschend ist, dass nur wenige

Arbeiten zur Produktivität des Elektrospinnprozesses veröffentlicht wurden, denn schließlich sind technische Anwendungen nur dann sinnvoll, wenn ausreichende Mengen an Fasern erhalten werden können. Generell sollte das Schmelzelektrospinnen viel höhere Produktivitäten ermöglichen als das Lösungselektrospinnen, jedoch sind die bislang erzielten Faserdurchmesser beim Schmelzelektrospinnen technisch relevanter Polymere noch nicht mit anderen etablierten Verfahren (z.B. Schmelzblasverfahren) konkurrenzfähig. Kürzlich entwickelte Verfahren zur gerichteten Abscheidung elektrogespinnener Fasern, zur Herstellung einzelner Polymerfasern und ihrer gerichteten Abscheidung auf Substraten sowie zur Herstellung elektrogespinnener Fasern mit definierter Länge eröffnen völlig neue Möglichkeiten, um neue Eigenschaftsprofile und Anwendungsfelder zugänglich zu machen.

Die Autoren danken Edith Schmidt, Martina Gerlach, Marianne Schnorr, Uwe Justus und Dr. Roland Dersch für die wertvolle Unterstützung bei der Erstellung des Manuskripts, Dr. Olaf Kriha für die Titelbildphotographie sowie Dr. Andreas Schaper und Martin Hellwig für REM- und TEM-Aufnahmen. Weiterer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP1165) und der Volkswagen-Stiftung für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 15. November 2006
Online veröffentlicht am 22. Juni 2007

-
- [1] G. M. Bose, *Recherches sur la cause et sur la véritable théorie de l'électricité*, Wittenberg, **1745**.
 - [2] Lord Rayleigh, *Philos. Mag.* **1882**, *14*, 184–186.
 - [3] J. F. Cooley, US 692,631, **1902**.
 - [4] W. J. Morton, US 705,691, **1902**.
 - [5] J. F. Cooley, US 745,276, **1903**.
 - [6] K. Hagiwara, O. Oji-Machi, K. Ku, Jpn 1,699,615, **1929**.
 - [7] A. Formhals, US 1,975,504, **1934**.
 - [8] W. Simm, K. Gosling, R. Bonart, B. von Falkai, GB 1346231, **1972**.
 - [9] M. Jacobsen, *Chemiefasern/Textilind.* **1991**, 36–41.
 - [10] J. Doshi, G. Srinivasan, D. Reneker, *Polym. News* **1995**, *20*, 206–207.
 - [11] J. Hagewood, A. Wilkie, *Nonwovens World* **2003**, 69–73.
 - [12] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 216–223.
 - [13] H. Fong, D. H. Reneker in *Structure Formation in Polymeric Fibers* (Hrsg.: D. R. Salem), Hanser, München, **2001**, S. 225–246.
 - [14] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223–2253.
 - [15] R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Hrsg.: J. A. Schwartz, C. J. Contesen, K. Putgern), Marcel Dekker, New York, **2004**, S. 2931–2938.
 - [16] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1151–1170.
 - [17] N. N. V. Raagavan, P. Karnan, S. Jagadeeswaran, *Synth. Fibres* **2005**, *34*, 16–20.
 - [18] I. S. Chronakis, *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *167*, 283–293.
 - [19] J. B. Chiu, Y. K. Luu, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, M. Hadjigaryrou, *J. Biomed. Nanotechnol.* **2005**, *1*, 115–132.
 - [20] W.-J. Li, R. L. Mauck, R. S. Tuan, *J. Biomed. Nanotechnol.* **2005**, *1*, 259–275.

- [21] Y. K. Wang, T. Yong, S. Ramakrishna, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 704–712.
- [22] T. Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, S. S. Ramkumar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 557–569.
- [23] W. Sigmund, J. Yuh, H. Park, V. Maneeratana, G. Pyrgiotakis, A. Daga, J. Taylor, J. C. Nino, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 395–407.
- [24] C. P. Bean, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, S120–S129.
- [25] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [26] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, *202*, 1–8.
- [27] U. Boudriot, R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Artif. Organs* **2006**, *30*, 785–792.
- [28] D. S. Katti, K. W. Robinson, F. K. Ko, C. T. Laurencin, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2004**, *70*, 286–296.
- [29] J. Xie, C. H. Wang, *Pharm. Res.* **2006**, *23*, 1817–1826.
- [30] K.-S. Lee, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20331–20338.
- [31] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425–2427.
- [32] G. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1964**, *280*, 383–397.
- [33] S. N. Reznik, A. L. Yarin, A. Theron, E. Zussman, *J. Fluid Mech.* **2004**, *516*, 349–377.
- [34] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *J. Electrost.* **1989**, *22*, 135–159.
- [35] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4836–4846.
- [36] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4531–4547.
- [37] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 3018–3026.
- [38] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **2001**, *13*, 2201–2220.
- [39] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **2001**, *13*, 2221–2236.
- [40] Lord Rayleigh, *Philos. Mag.* **1892**, *34*, 145–155.
- [41] S. Tomotika, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1935**, *150*, 322–337.
- [42] F. D. Rumscheidt, S. G. Mason, *J. Colloid Sci.* **1962**, *17*, 260–269.
- [43] T. Pakula, J. Grebowicz, M. Kryszewski, *Polym. Bull.* **1980**, *2*, 799–804.
- [44] D. H. Reneker, W. Kataphinan, A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Polymer* **2002**, *43*, 6785–6794.
- [45] *High-Speed Fiber Spinning: Science and Engineering Aspects* (Hrsg.: A. Ziabicki, H. Kawai), Wiley, New York, **1985**.
- [46] Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1929–1932.
- [47] G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I. G. Loscertales, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1154–1155.
- [48] J. H. Yu, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1562–1566.
- [49] D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 933–938.
- [50] Y. Zhang, Z. M. Huang, X. Xu, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3406–3409.
- [51] D. Li, J. T. McCann, Y. Xia, *Small* **2005**, *1*, 83–86.
- [52] H. Jiang, Y. Hu, Y. Li, P. Zhao, K. Zhu, W. Chen, *J. Controlled Release* **2005**, *108*, 237–243.
- [53] S. N. Reznik, A. L. Yarin, E. Zussman, L. Bercovici, *Phys. Fluids* **2006**, *18*, 062101.
- [54] M. Wang, J. H. Yu, D. L. Kaplan, G. C. Rutledge, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1102–1107.
- [55] X.-J. Han, Z.-M. Huang, C.-L. He, L. Liu, X.-J. Han, Q.-S. Wu, *Polym. Compos.* **2006**, *27*, 381–387.
- [56] Y. Z. Zhang, X. Wang, Y. Feng, J. Li, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1049–1057.
- [57] I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Marquez, A. M. Gañán-Calvo, *Science* **2002**, *295*, 1695–1698.
- [58] G. Larsen, R. Spretz, R. Velarde-Ortiz, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 166–169.
- [59] E. H. Sanders, R. Kloefkorn, G. L. Bowlin, D. G. Simpson, G. E. Wnek, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3803–3805.
- [60] X. Xu, L. Yang, X. Xu, X. Wang, X. Chen, Q. Liang, J. Zeng, X. Jing, *J. Controlled Release* **2005**, *108*, 33–42.
- [61] P. Gupta, G. L. Wilkes, *Polymer* **2003**, *44*, 6353–6359.
- [62] S. Madhugiri, A. Dalton, J. Gutierrez, J. P. Ferraris, K. J. Balkus, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14531–14538.
- [63] B. Ding, E. Kimura, T. Sato, S. Fujita, S. Shiratori, *Polymer* **2004**, *45*, 1895–1902.
- [64] O. O. Dosunmu, G. G. Chase, W. Kataphinan, D. H. Reneker, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1123–1127.
- [65] G. Kim, Y.-S. Cho, W. D. Kim, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 2031–2038.
- [66] H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker, *Polymer* **1999**, *40*, 4585–4592.
- [67] S. Koombhongse, W. Liu, D. H. Reneker, *J. Polym. Sci. Part B* **2001**, *39*, 2598–2606.
- [68] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N. C. Beck Tan, *Polymer* **2001**, *42*, 261–272.
- [69] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Polymer* **2001**, *42*, 9955–9967.
- [70] S. A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Polymer* **2004**, *45*, 2017–2030.
- [71] W. K. Son, J. H. Youk, T. Seung Lee, W. H. Park, *Polymer* **2004**, *45*, 2959–2966.
- [72] Z. Jun, H. Hou, J. H. Wendorff, A. Greiner, *e-Polymers* **2005**, No. 38.
- [73] W. K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee, W. H. Park, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 1571–1575.
- [74] A. Koski, K. Yim, S. Shikumar, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 493–497.
- [75] B. Ding, H.-Y. Kim, S.-C. Lee, D.-R. Lee, K.-J. Choi, *Fibers Polym.* **2002**, *3*, 73–79.
- [76] J. S. Lee, K. H. Choi, H. D. Ghim, S. S. Kim, D. H. Chun, H. Y. Kim, W. S. Lyoo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 1638–1646.
- [77] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 423–432.
- [78] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2004**, *37*, 573–578.
- [79] K. H. Lee, H. Y. Kim, H. J. Bang, Y. H. Jung, S. G. Lee, *Polymer* **2003**, *44*, 4029–4043.
- [80] T. Jarusuwannapoom, W. Hongrojanawiwat, S. Jitjaicham, L. Wannatong, M. Nithitanakul, C. Pattamaprom, P. Koombhongse, R. Rankupan, P. Supaphol, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 409–421.
- [81] S. Y. Gu, J. Ren, G. J. Vancso, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 2559–2568.
- [82] Q.-B. Yang, C. Wang, Y.-L. Hong, Z.-Y. Li, Y.-Y. Zhao, S.-L. Qiu, Y. Wei, *Gaodeng Xuejiao Huaxue Xuebao* **2004**, *25*, 589–591.
- [83] Y.-S. Kang, H.-Y. Kim, Y.-J. Ryu, D.-R. Lee, S.-J. Park, *Polymer (Korea)* **2002**, *26*, 360–366.
- [84] T. Wang, S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 1023–1029.
- [85] J. Zeng, H. Hou, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *e-Polymers* **2003**, No. 9.
- [86] S.-H. Tan, R. Inai, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Polymer* **2005**, *46*, 6128–6134.
- [87] S.-Y. Gu, J. Ren, *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 1097–1105.
- [88] J. P. Jeun, Y. M. Lim, Y. C. Nho, *J. Ind. Eng. Chem. (Seoul)* **2005**, *11*, 573–578.
- [89] S. Kidoaki, I. K. Kwon, T. Matsuda, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2006**, *76*, 219–229.
- [90] H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2429–2431.
- [91] C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul, P. Supaphol, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2327–2338.
- [92] P. Supaphol, C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul, *J. Polym. Sci. Part B* **2005**, *43*, 3699–3712.

- [93] C. Huang, S. Chen, C. Lai, D. H. Reneker, H. Qiu, Y. Ye, H. Hou, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1558–1563.
- [94] I. H. Liu, Y.-L. Hsieh, *J. Polym. Sci. Part B* **2002**, *40*, 2119–2129.
- [95] B. Lee, K. Lee, D. Lee, B. Pak, H. Kim, *J. Korean Fiber Soc.* **2003**, *40*, 341–347.
- [96] L. Yao, T. W. Haas, A. Guiseppi-Elie, G. W. L. Bowlin, D. G. Simpson, G. E. Wnek, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1860–1864.
- [97] Y. H. Jung, H. Y. Kim, D. R. Lee, S.-Y. Park, M. S. Khil, *Macromol. Res.* **2005**, *13*, 385–390.
- [98] R. Kessick, J. Fenn, G. Tepper, *Polymer* **2004**, *45*, 2981–2984.
- [99] P. Tsai, H. L. Schreuder-Gibson, *Adv. Filtr. Sep. Technol.* **2003**, *16*, 340–353.
- [100] J. Lyons, C. Li, F. Ko, *Polymer* **2004**, *45*, 7597–7603.
- [101] N. Levit, G. Tepper, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, *31*, 329–333.
- [102] P. D. Dalton, K. Klinkhammer, J. Salber, D. Klee, M. Möller, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 686–690.
- [103] H.-J. Kim, Y.-h. Jung, M.-s. Khil, H.-y. Kim, H.-J. Bang, *J. Korean Fiber Soc.* **2004**, *41*, 424–432.
- [104] R. Rangkupan, D. H. Reneker, *J. Met. Mater. Miner.* **2003**, *12*, 81–87.
- [105] M. Becker, Dissertation, Philipps-Universität Marburg.
- [106] A. L. Yarin, E. Zussman, *Polymer* **2004**, *45*, 2977–2980.
- [107] J. Kameoka, R. Orth, Y. Yang, D. Czaplewski, R. Mathers, G. W. Coates, H. G. Craighead, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 1124–1129.
- [108] J. Kameoka, H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 371–373.
- [109] D. Sun, C. Chang, S. Li, L. Lin, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 839–842.
- [110] P. Gupta, S. R. Trenor, T. E. Long, G. L. Wilkes, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9211–9218.
- [111] S. H. Kim, S.-H. Kim, S. Nair, E. Moor, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3719–3723.
- [112] J. A. Matthews, G. E. Wnek, D. G. Simpson, G. L. Bowlin, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 232–238.
- [113] K. S. Rho, L. Jeong, G. Lee, B.-M. Seo, Y. J. Park, S.-D. Hong, S. Roh, J. J. Cho, W. H. Park, B.-M. Min, *Biomaterials* **2006**, *27*, 1452–1461.
- [114] M. Li, M. J. Mondrinos, R. M. Gandi, F. K. Ko, A. S. Weiss, P. I. Lelkes, *Biomaterials* **2005**, *26*, 5999–6008.
- [115] L. Huang, K. Nagapudi, R. P. Apkarian, E. L. Chaikof, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2001**, *12*, 979–993.
- [116] L. Buttafoco, N. G. Kolkman, P. Engbers-Buitenhuijs, A. A. Poot, P. J. Dijkstra, I. Vermees, J. Feijen, *Biomaterials* **2006**, *27*, 724–734.
- [117] J. Venugopal, L. L. Ma, T. Yong, S. Ramakrishna, *Cell Biol. Int.* **2005**, *29*, 861–867.
- [118] W. He, T. Yong, W. E. Teo, Z. Ma, S. Ramakrishna, *Tissue Eng.* **2005**, *11*, 1574–1588.
- [119] Y. Zhang, H. Ouyang, C. T. Lim, S. Ramakrishna, Z.-M. Huang, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2005**, *72*, 156–165.
- [120] J. Xie, Y.-L. Hsieh, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 2125–2133.
- [121] L. Wu, X. Yuan, J. Sheng, *J. Membr. Sci.* **2005**, *250*, 167–173.
- [122] J. Zeng, A. Aigner, F. Czubayko, T. Kissel, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1484–1488.
- [123] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, L. Wu, J. Sheng, *e-Polymers* **2005**, No. 72.
- [124] T. E. Herricks, S.-H. Kim, J. Kim, D. Li, J. H. Kwak, J. W. Grate, S. H. Kim, Y. Xia, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3241–3245.
- [125] H. Jia, G. Zhu, B. Vugrinovich, W. Kataphinan, D. H. Reneker, P. Wang, *Biotechnol. Prog.* **2002**, *18*, 1027–1032.
- [126] Y. Wang, Y.-L. Hsieh, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 4289–4299.
- [127] P. Ye, Z.-K. Xu, J. Wu, C. Innocent, P. Seta, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1041–1045.
- [128] G. E. Wnek, M. E. Carr, D. G. Simpson, G. L. Bowlin, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 213–216.
- [129] K. Ogho, C. Zhao, M. Kobayashi, T. Asakura, *Polymer* **2003**, *44*, 841–846.
- [130] S. Sukigara, M. Gandhi, J. Ayutsede, M. Micklus, F. Ko, *Polymer* **2003**, *44*, 5721–5727.
- [131] S. Sukigara, M. Gandhi, J. Ayutsede, M. Micklus, F. Ko, *Polymer* **2004**, *45*, 3701–3708.
- [132] J. Ayutsede, M. Gandhi, S. Sukigara, M. Micklus, H.-E. Chen, F. Ko, *Polymer* **2005**, *46*, 1625–1634.
- [133] H.-J. Jin, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, D. L. Kaplan, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1233–1239.
- [134] M. Wang, H.-J. Jin, D. L. Kaplan, G. C. Rutledge, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6856–6864.
- [135] S. H. Kim, Y. S. Nam, T. S. Lee, W. H. Park, *Polym. J.* **2003**, *35*, 185–190.
- [136] B.-M. Min, G. Lee, S. H. Kim, Y. S. Nam, T. S. Lee, W. H. Park, *Biomaterials* **2004**, *25*, 1289–1297.
- [137] B.-M. Min, L. Jeong, Y. S. Nam, J.-M. Kim, J. Y. Jin, W. H. Park, *Int. J. Biol. Macromol.* **2004**, *34*, 223–230.
- [138] H. Wang, Y. Zhang, H. Shao, X. Hu, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 5359–5363.
- [139] H. Wang, H. Shao, X. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 961–968.
- [140] L. Jeong, K. Y. Lee, J. W. Liu, W. H. Park, *Int. J. Biol. Macromol.* **2006**, *38*, 140–144.
- [141] W. H. Park, L. Jeong, D. I. Yoo, S. Hudson, *Polymer* **2004**, *45*, 7151–7157.
- [142] K. E. Park, Y. S. Jung, S. J. Lee, B.-M. Min, W. H. Park, *Int. J. Biol. Macromol.* **2006**, *38*, 165–173.
- [143] Y. Wang, D. J. Blasioli, H.-Y. Kim, H. S. Kim, D. L. Kaplan, *Biomaterials* **2006**, *27*, 4434–4442.
- [144] J. S. Stephens, S. R. Fahnestock, R. S. Farmer, K. L. Kiick, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1405–1413.
- [145] B.-M. Min, S. W. Lee, J. N. Lim, Y. You, T. S. Lee, P. H. Kang, W. H. Park, *Polymer* **2004**, *45*, 7137–7142.
- [146] H. K. Noh, S. W. Lee, J.-M. Kim, J.-E. Oh, K.-H. Kim, C.-P. Chung, S.-C. Choi, W. H. Park, B.-M. Min, *Biomaterials* **2006**, *27*, 3934–3944.
- [147] K. Ohkawa, D. Cha, H. Kim, A. Nishida, H. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1600–1605.
- [148] X. Geng, O.-H. Kwon, J. Jang, *Biomaterials* **2005**, *26*, 5427–5432.
- [149] B. Duan, C. Dong, X. Yuan, K. Yao, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2004**, *15*, 797–811.
- [150] M. Spasova, N. Manolova, D. Paneva, I. Rashkov, *e-Polymers* **2004**, No. 56.
- [151] N. Bhattacharai, D. Edmondson, O. Veiseh, F. A. Matsen, M. Zhang, *Biomaterials* **2005**, *26*, 6176–6184.
- [152] L. Li, Y.-L. Hsieh, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 374–381.
- [153] M. Ignatova, K. Starbova, N. Markova, N. Manolova, I. Rashkov, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 2098–2107.
- [154] M. Peesan, R. Rujiravanit, P. Supaphol, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2006**, *17*, 547–565.
- [155] P. Kulpinski, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 1855–1859.
- [156] C.-W. Kim, M. W. Frey, M. Marquez, Y. L. Joo, *J. Polym. Sci. Part B* **2005**, *43*, 1673–1683.
- [157] V. K. Daga, M. E. Helgeson, E. Matthew, N. J. Wagner, *J. Polym. Sci. Part B* **2006**, *44*, 1608–1617.
- [158] J. Doshi, D. H. Reneker, *J. Electrost.* **1995**, *35*, 151–160.
- [159] V. N. Morozov, T. Y. Morozova, N. R. Kallenbach, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *178*, 143–159.
- [160] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, J. K. Hirvonen, N. C. Beck Tan, *Polymer* **2001**, *42*, 8163–8170.
- [161] A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Nanotechnology* **2001**, *12*, 384–390.
- [162] S. Megelski, J. S. Stephans, C. D. Bruce, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8456–8466.
- [163] P. P. Tsai, H. Schreuder-Gibson, P. Gibson, *J. Electrost.* **2002**, *54*, 333–341.

- [164] S.-H. Lee, J.-W. Yoon, M. H. Suh, *Macromol. Res.* **2002**, *10*, 282–285.
- [165] A. Pedicini, R. J. Farris, *J. Polym. Sci. Part B* **2004**, *42*, 752–757.
- [166] N. Tomczak, N. F. van Hulst, G. J. Vancso, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7863–7866.
- [167] M. L. Bellan, J. Kameoka, H. G. Craighead, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1095–1099.
- [168] „Poly(ethylene oxide) and Related Hydrogels“: N. B. Graham in *Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Vol. II* (Hrsg.: N. A. Peppas), CRC, Boca Raton, **1986**, S. 96–97.
- [169] S. R. Bhattarai, N. Bhattarai, P. Viswanathamurthi, K. H. Yi, H. P. Hwang, H. Y. Kim, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *78*, 247–257.
- [170] F. L. Marten, C. W. Zvanut in *Polyvinyl Alcohol: Developments* (Hrsg.: C. A. Finch), Wiley, Chichester, **1992**.
- [171] B. Ding, H.-Y. Kim, S.-C. Lee, C.-L. Shao, D.-R. Lee, S.-J. Park, G.-B. Kwag, K.-J. Choi, *J. Polym. Sci. Part B* **2002**, *40*, 1261–1268.
- [172] N. Ristolainen, P. Heikkilä, A. Harlin, J. Seppälä, *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 114–122.
- [173] S. L. Shenoy, W. D. Bates, G. Wnek, *Polymer* **2005**, *46*, 8990–9004.
- [174] L. Li, Y.-L. Hsieh, *Polymer* **2005**, *46*, 5133–5139.
- [175] B. Kim, H. Park, S.-H. Lee, S. M. Sigmund, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 829–832.
- [176] B. Ding, M. Yamazaki, S. Shiratori, *Sens. Actuators B* **2005**, *106*, 477–483.
- [177] K. Kumeta, I. Nagashima, S. Matsui, K. Mizoguchi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 2420–2427.
- [178] J. Zeng, H. Hou, J. H. Wendorff, A. Greiner, *e-polymers* **2004**, No. 78.
- [179] X. Jin, Y.-L. Hsieh, *Polymer* **2005**, *46*, 5149–5160.
- [180] L. Li, Y.-L. Hsieh, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2852–2860.
- [181] X. Jin, Y.-L. Hsieh, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1745–1751.
- [182] B. Ding, J. Kim, K. Fujimoto, S. Shiratori, *Chem. Sens.* **2004**, *20* (Suppl. B), 264–265.
- [183] B. Ding, J. Kim, Y. Miyazaki, S. Shiratori, *Sens. Actuators B* **2004**, *101*, 373–380.
- [184] J. Zeng, H. Hou, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1557–1562.
- [185] S.-S. Choi, J.-P. Hong, Y. S. Seo, S. M. Chung, C. Nah, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 2333–2337. Der Begriff „kalter Fluss“ beschreibt die Eigenschaft von Feststoffen, bei mechanischer Belastung zu fließen, ohne dass eine Erwärmung von außen erfolgt.
- [186] L. M. Bellan, G. W. Coates, H. G. Craighead, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 511–515.
- [187] Q. Yang, Z. Li, Y. Hong, Y. Zhao, S. Qiu, C. Wang, Y. Wei, *J. Polym. Sci. Part B* **2004**, *42*, 3721–3726.
- [188] M. Bognitzki, T. Frese, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, A. Schaper, M. Hellwig, *Polym. Eng. Sci.* **2001**, *41*, 982–989.
- [189] D. Li, G. Ouyang, J. T. McCann, Y. Xia, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 913–916.
- [190] D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 555–560.
- [191] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1167–1171.
- [192] S.-W. Lee, A. M. Belcher, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 387–390.
- [193] K. Sawicka, P. Gouma, S. Simon, *Sens. Actuators B* **2005**, *108*, 585–588.
- [194] N. Jing, M. Wang, J. Kameoka, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2005**, *18*, 503–506.
- [195] J. Watthanaarun, V. Pavarajarn, P. Supaphol, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, *6*, 240–245.
- [196] X. Lu, Y. Zhao, C. Wang, Y. Wei, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1325–1329.
- [197] S. Park, D. Y. Lee, M.-H. Lee, S.-J. Lee, B.-Y. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.* **2005**, *42*, 548–553.
- [198] J. Yuh, J. C. Nino, W. M. Sigmund, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 3645–3647.
- [199] A.-M. Azad, T. Matthews, J. Swary, *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, *123*, 252–258.
- [200] A.-M. Azad, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 67–72.
- [201] X. Lu, Y. Zhao, C. Wang, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2485–2488.
- [202] X. Lu, L. Li, W. Zhang, C. Wang, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2233–2237.
- [203] W.-J. Jin, H. K. Lee, E. H. Jeong, W. H. Park, J. H. Youk, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1903–1907.
- [204] S. Maensiri, W. Nuansing, J. Klinkaewnarong, P. Laokul, J. Khemprasi, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 578–583.
- [205] X. Lu, X. Liu, W. Zhang, C. Wang, Y. Wei, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 996–999.
- [206] R. Ostermann, D. Li, Y. Yin, J. T. McCann, Y. Xia, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1297–1302.
- [207] J. T. McCann, J. I. L. Chen, D. Li, Z.-G. Ye, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 162–166.
- [208] W. Nuansing, S. Ninmuang, W. Jarernboon, S. Maensiri, S. Seraphin, *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, *131*, 147–155.
- [209] H. Pan, L. Li, L. Hu, X. Cui, *Polymer* **2006**, *47*, 4901–4904.
- [210] D. Y. Lee, B.-Y. Kim, S.-J. Lee, M.-H. Lee, Y.-S. Song, J.-Y. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **2006**, *48*, 1686–1690.
- [211] E. Yan, Z. Huang, Y. Xin, Q. Zhao, W. Zhang, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 2969–2973.
- [212] Y. Wang, Y. Li, S. Yang, G. Zhang, D. An, C. Wang, Q. Yang, X. Chen, X. Jing, Y. Wei, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3304–3307.
- [213] Z.-G. Wang, J.-Q. Wang, Z.-K. Xu, *J. Mol. Catal. B* **2006**, *42*, 45–51.
- [214] D. Li, A. Babel, S. A. Jehekhe, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2062–2066.
- [215] B. Sun, B. Duan, X. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 39–45.
- [216] S. Shukla, E. Brinley, H. J. Cho, S. Seal, *Polymer* **2005**, *46*, 12130–12145.
- [217] R. S. Werbowyi, D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. 1976*, *34*, 97–103.
- [218] *Handbook of Biodegradable Polymers* (Hrsg.: A. J. Domb, J. Kost, D. M. Wiseman), Harwood, Amsterdam, **1997**.
- [219] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 70–72.
- [220] X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* **2002**, *43*, 4403–4412.
- [221] E.-R. Kenawy, G. L. Bowlin, K. Mansfield, J. Layman, D. G. Simpson, E. H. Sanders, G. W. Wnek, *J. Controlled Release* **2002**, *81*, 57–64.
- [222] S. Sahoo, H. Ouyang, J. C.-H. Goh, T. E. Tay, S. L. Toh, *Tissue Eng.* **2006**, *12*, 91–99.
- [223] C.-M. Hsu, S. Shivkumar, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 334–340.
- [224] H. Yoshimoto, Y. M. Shin, H. Terai, J. P. Vacanti, *Biomaterials* **2003**, *24*, 2077–2082.
- [225] N. Bölgens, Y. Z. Menceloglu, K. Acatay, I. Vargel, E. Piskin, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2005**, *16*, 1537–1555.
- [226] G. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part B* **2006**, *44*, 1426–1433.
- [227] Z.-M. Huang, C.-L. He, A. Yang, Y. Zhang, X. -J. Han, J. Yin, Q. Wu, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *77*, 169–179.
- [228] T. G. Kim, T. G. Park, *Biotechnol. Prog.* **2006**, *22*, 1108–1113.
- [229] I. S. Lee, O. H. Kwon, W. Meng, I.-K. Kang, Y. Ito, *Macromol. Res.* **2004**, *12*, 374–378.
- [230] J. S. Choi, S. W. Lee, L. Jeong, S.-H. Bae, B. C. Min, J. H. Youk, W. H. Park, *Int. J. Biol. Macromol.* **2004**, *34*, 249–256.
- [231] Y. Ito, H. Hasuda, M. Kamitakahara, C. Ohtsuki, M. Tanihara, I.-K. Kang, O. H. Kwon, *J. Biosci. Bioeng.* **2005**, *100*, 43–49.

- [232] S. A. Riboldi, M. Sampaolesi, P. Neuenschwander, G. Cossu, S. Mantero, *Biomaterials* **2005**, *26*, 4606–4615.
- [233] J. J. Stankus, J. Guan, K. Fujimoto, W. R. Wagner, *Biomaterials* **2006**, *27*, 735–744.
- [234] W.-J. Li, C. T. Laurencin, E. J. Caterson, R. S. Tuan, F. K. Ko, *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *60*, 613–621.
- [235] X. Zong, S. Ran, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* **2003**, *44*, 4959–4967.
- [236] K. Kim, M. Yu, X. Zong, J. Chiu, D. Fang, Y.-S. Seo, B. S. Hsiao, B. Chu, M. Hadjiafragyrou, *Biomaterials* **2003**, *24*, 4977–4985.
- [237] C. Y. Xu, R. Inai, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Biomaterials* **2004**, *25*, 877–886.
- [238] B.-M. Min, Y. You, J.-M. Kim, S. J. Lee, W. H. Park, *Carbohydr. Polym.* **2004**, *57*, 285–292.
- [239] I. K. Kwon, S. Kidoaki, T. Matsuda, *Biomaterials* **2005**, *26*, 3929–3939.
- [240] X. Zong, H. Bien, C.-Y. Chung, L. Yin, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chun, E. Entcheva, *Biomaterials* **2005**, *26*, 5330–5338.
- [241] D. Liang, Y. K. Luu, K. Kim, B. S. Hsiao, M. Hadjiafragyrou, B. Chu, *Nucleic Acids Res.* **2005**, *33*, e170.
- [242] K. E. Park, H. K. Kang, S. J. Lee, B.-M. Min, W. H. Park, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 635–643.
- [243] H.-J. Jin, M.-O. Hwang, J. S. Yoon, K. H. Lee, I.-J. Chin, M.-N. Kim, *Macromol. Res.* **2005**, *13*, 73–79.
- [244] X. Xu, Q. Yang, Y. Wang, H. Yu, X. Chen, X. Jing, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 2081–2087.
- [245] J. S. Stephens, S. Frisk, S. Megelski, J. F. Rabolt, D. B. Chase, *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 1287–1290.
- [246] T. Lin, H. Wang, H. Wang, X. Wang, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1375–1381.
- [247] G.-T. Kim, Y.-J. Hwang, Y.-C. Ahn, H.-S. Shin, J.-K. Lee, C.-M. Sung, *Korean J. Chem. Eng.* **2005**, *22*, 147–153.
- [248] C. Shin, G. G. Chase, D. H. Reneker, *Coll. Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, *262*, 211–215.
- [249] K. Kim, M. Kang, I.-J. Chin, H.-J. Jin, *Macromol. Res.* **2005**, *13*, 533–537.
- [250] S. C. Baker, N. Atkin, P. A. Gunning, N. Granville, K. Wilson, D. Wilson, J. Southgate, *Biomaterials* **2006**, *27*, 3136–3146.
- [251] P. K. Baumgarten, *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, *36*, 71–79.
- [252] I. Chun, D. H. Reneker, X. Fang, H. Fong, J. Deitzel, N. Beck, K. Kearns, *Int. SAMPE Symp. Exhib.* **1998**, *43*, 718–729.
- [253] A. G. MacDiarmid, W. E. Jones, I. D. Norris, J. Gao, A. T. Johnson, N. J. Pinto, J. Hone, B. Han, F. K. Ko, H. Okuzaki, M. Llaguno, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 27–30.
- [254] H. L. Schreuder-Gibson, P. Gibson, P. Tsai, P. Gupta, G. Wilkes, *Int. Nonwovens J.* **2004**, *13*, 39–45.
- [255] C. Kim, K.-S. Yang, W.-J. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A397–A399.
- [256] S.-Y. Gu, Q.-L. Wu, J. Ren, G. J. Vancso, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 716–720.
- [257] Q. B. Yang, D. M. Li, Y. L. Hong, Z. Y. Li, C. Wang, S. L. Qiu, Y. Wei, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 973–974.
- [258] P. P. Tsai, W. Chen, J. R. Roth, *Int. Nonwovens J.* **2004**, *13*, 17–23.
- [259] S.-Y. Gu, J. Ren, Q. L. Wu, *Synth. Met.* **2005**, *155*, 157–161.
- [260] J. McCann, M. Marquez, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1436–1437.
- [261] H. Liu, Y.-L. Hsieh, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 142–145.
- [262] Y. Kim, D. Y. Lee, M.-H. Lee, S.-J. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.* **2006**, *43*, 203–206.
- [263] L. E. Peebles, *Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties*, CRC, Boca Raton, **1995**, S. 7.
- [264] R. V. N. Krishnappa, K. Desai, C. Sung, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 2357–2365.
- [265] M. M. Bergshoef, G. J. Vancso, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1362–1365.
- [266] H. Fong, W. Liu, C.-S. Wang, R. A. Vaia, *Polymer* **2002**, *43*, 775–780.
- [267] A. Suthar, G. Chase, *Tce* **2001**, *726*, 26–28.
- [268] R. Dersch, T. Liu, A. K. Schaper, A. Greiner, J. H. Wendorff, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, *41*, 545–553.
- [269] M. G. Hajara, K. Metha, G. G. Chase, *Sep. Filtr. Technol.* **2003**, *30*, 79–88.
- [270] Y. Ryu, H. Y. Kim, K. H. Lee, H. C. Park, D. R. Lee, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1883–1889.
- [271] P. Katta, M. Alessandro, R. D. Ramsier, G. G. Chase, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2215–2218.
- [272] J. S. Stephens, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2004**, *37*, 877–881.
- [273] K. H. Hong, T. J. Kang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 167–177.
- [274] Y. Li, Z. Huang, Y. Lü, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1696–1704.
- [275] G. Srinivasan, D. H. Reneker, *Polym. Int.* **1995**, *36*, 195–201.
- [276] S. L. Kwolek, US 3600350, **1971**.
- [277] S.-G. Lee, S.-S. Choi, C. W. Joo, *J. Korean Fiber Soc.* **2002**, *39*, 1.
- [278] C. Nah, S. H. Han, M.-H. Lee, J. S. Kim, D. S. Lee, *Polym. Int.* **2003**, *52*, 429–432.
- [279] C. Huang, S. Wang, H. Zhang, T. Li, S. Chen, C. Lai, H. Hou, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1099–1104.
- [280] J.-S. Kim, D. H. Reneker, *Polym. Compos.* **1999**, *20*, 124–131.
- [281] H. L. Schreuder-Gibson, P. Gibson, K. Senecal, M. Sennett, J. Walker, W. Yeomans, D. Ziegler, P. P. Tsai, *J. Adv. Mater.* **2002**, *34*, 44–55.
- [282] K. W. Kim, K. H. Lee, B. S. Lee, Y. S. Ho, S. J. Oh, H. Y. Kim, *Fibers Polym.* **2005**, *6*, 121–126.
- [283] Z. Ma, M. Kotaki, T. Yong, W. He, S. Ramakrishna, *Biomaterials* **2005**, *26*, 2527–2536.
- [284] M. S. Khil, H. Y. Kim, M. S. Kim, S. Y. Park, D.-R. Lee, *Polymer* **2004**, *45*, 295–301.
- [285] Y. K. Kim, W. H. Park, S. C. Lee, Y. G. Jeong, W. H. Jo, *J. Korean Fiber Soc.* **2004**, *41*, 30–36.
- [286] M. M. Demir, I. Yilgor, B. Erman, *Polymer* **2002**, *43*, 3303–3309.
- [287] M.-S. Khil, D.-I. Cha, H.-Y. Kim, I.-S. Kim, N. Bhattarai, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2003**, *67*, 675–679.
- [288] G. M. McKee, T. Park, S. Unal, I. Yilgor, T. E. Long, *Polymer* **2005**, *46*, 2011–2015.
- [289] D. I. Cha, H. Y. Kim, K. H. Lee, Y. C. Jung, J. W. Cho, B. C. Byung, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 460–465.
- [290] T. Matsuda, M. Ihara, H. Inoguchi, I. K. Kwon, K. Takamizawa, K. Keiichi, S. Kidoaki, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2005**, *73*, 125–131.
- [291] K. Lee, B. Lee, C. Kim, H. Kim, K. Kim, C. Nah, *Macromol. Res.* **2005**, *13*, 441–445.
- [292] S. B. Mitchell, S. B. Sanders, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *78*, 110–120.
- [293] S. Thandavamoorthy, N. Gopinath, S. S. Ramakumar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 3121–3124.
- [294] K. H. Lee, H. Y. Kim, Y. M. La, D. R. Lee, N. H. Sung, *J. Polym. Sci. Part B* **2002**, *40*, 2259–2268.
- [295] R. Ramaseshan, S. Sundarraj, Y. Liu, R. S. Barhate, N. L. Lala, S. Ramakrishna, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2947–2953.
- [296] J. M. Deitzel, W. Kosik, S. H. McKnight, N. C. Beck Tan, J. M. Desimone, S. Crette, *Polymer* **2002**, *43*, 1025–1029.
- [297] E. Zussman, A. L. Yarin, A. V. Bazilevsky, R. Avrahami, M. Feldman, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 348–353.
- [298] M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. Götzhäuser, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2384–2386.
- [299] Z. Chen, M. D. Foster, W. Zhou, H. Fong, D. H. Reneker, R. Resendes, I. Manners, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6156–6158.
- [300] L. Larrondo, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, *19*, 909–920.

- [301] L. Larrendo, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, *19*, 933–940.
- [302] L. Larrendo, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, *19*, 921–932.
- [303] J.-S. Kim, D.-S. Lee, *Polym. J.* **2000**, *32*, 616–618.
- [304] S. Lee, S. K. Obendorf, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 3430–3437.
- [305] M. Becker, A. Greiner, eingereicht.
- [306] K. H. Lee, H. Y. Kim, Y. J. Ryu, K. W. Kim, S. W. Choi, *J. Polym. Sci. Part B* **2003**, *41*, 1256–1262.
- [307] J. Kameoka, R. Ilic, D. Czaplewski, R. T. Mathers, G. W. Coates, H. G. Craghead, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2004**, *17*, 421–425.
- [308] P. Wutticharoenmongkol, P. Supaphol, T. Srihirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **2005**, *43*, 1881–1891.
- [309] M. Wei, J. Lee, B. Kang, J. Mead, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1127–1132.
- [310] D. I. Cha, K. W. Kim, G. H. Chu, H. Y. Kim, K. H. Lee, N. Bhattacharai, *Macromol. Res.* **2006**, *14*, 331–337.
- [311] Y. K. Luu, K. Kim, B. S. Hsiao, B. Chu, M. Hadjiafragiou, *J. Controlled Release* **2003**, *89*, 341–353.
- [312] Y.-T. Jia, H.-Y. Kim, J. Gong, D.-R. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 1462–1470.
- [313] M. Ma, R. M. Hill, J. L. Lowery, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Langmuir* **2005**, *21*, 5549–5554.
- [314] A. Alli, B. Hazer, Y. Menceloglu, S. Süzer, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 740–750.
- [315] H. Fong, D. H. Reneker, *J. Polym. Sci. Part B* **1999**, *37*, 3488–3493.
- [316] V. Kalra, P. A. Kakad, S. Mendez, T. Ivannikov, M. Kamperman, Y. L. Joo, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5453–5457.
- [317] T. Ruotsalainen, J. Turku, P. Heikkilä, J. Ruokolainen, A. Nykänen, T. Laitinen, M. Torkkeli, R. Serimaa, G. ten Brinke, A. Harlin, O. Ikkala, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1048–1052.
- [318] Foto: R. Dersch.
- [319] N. Ristolainen, P. Heikkila, A. Harlin, J. Seppala, *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 114–122.
- [320] G.-M. Kim, R. Lach, G. H. Michler, Y.-W. Chang, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 728–733.
- [321] J. H. Hong, E. H. Jeong, H. S. Lee, D. H. Baik, S. W. Seo, J. H. Youk, *J. Polym. Sci. Part B* **2005**, *43*, 3171–3177.
- [322] M. M. Demir, M. A. Gulgun, Y. Z. Menceloglu, B. Erman, S. S. Abramchuk, E. E. Makhaeva, A. R. Khokhlov, V. G. Matveeva, M. G. Sulman, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1787–1792.
- [323] G.-M. Kim, A. Wutzler, H.-J. Radusch, G. H. Michler, P. Simon, R. A. Sperling, W. J. Parak, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4949–4957.
- [324] Z. Li, H. Huang, T. Shang, F. Yang, W. Zheng, C. Wang, S. K. Manohar, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 917–920.
- [325] N. Yu, C. Shao, Y. Liu, H. Guan, X. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *285*, 163–166.
- [326] M. Wang, H. Singh, T. A. Hatton, G. C. Rutledge, *Polymer* **2004**, *45*, 5505–5514.
- [327] T. Song, Y. Zhang, T. Zhou, C. T. Lim, S. Ramakrishna, B. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 317–322.
- [328] P. Gupta, R. Asmatulu, R. Claus, G. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 4935–4942.
- [329] O. Kriha, M. Becker, M. Lehmann, D. Kriha, J. Kriegelstein, M. Yosef, S. Schlecht, R. Wehrspohn, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.*, im Druck.
- [330] A. Oberlin, M. Endo, *J. Cryst. Growth* **1976**, *32*, 335–349.
- [331] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [332] F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G. Yang, C. Li, P. Willis, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1161–1165.
- [333] C. Kim, S.-H. Park, J.-I. Cho, D.-Y. Lee, T.-J. Park, W.-G. Lee, K.-S. Yang, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 928–933.
- [334] H. Ye, H. Lam, N. Titchenal, Y. Gogotsi, F. Ko, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1775–1777.
- [335] J. J. Ge, H. Hou, Q. Li, M. J. Graham, A. Greiner, D. H. Reneker, F. W. Harris, S. D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15754–15761.
- [336] J. Liu, T. Wang, T. Uchida, S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 1992–1995.
- [337] H. Hou, J. J. Ge, J. Zeng, Q. Li, D. H. Reneker, A. Greiner, S. Z. D. Stephen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 967–973.
- [338] S. Kedem, J. Schmidt, Y. Paz, Y. Cohen, *Langmuir* **2005**, *21*, 5600–5604.
- [339] E. J. Ra, K. H. An, K. K. Kim, S. Y. Jeong, Y. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 188–193.
- [340] Y. Dror, W. Salalha, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. L. Yarin, E. Zussman, *Langmuir* **2003**, *19*, 7012–7020.
- [341] W. Salalha, Y. Dror, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. L. Yarin, E. Zussman, *Langmuir* **2004**, *20*, 9852–9855.
- [342] W. Zhou, Y. Wu, F. Wie, G. Luo, W. Qian, *Polymer* **2005**, *46*, 12689–12695.
- [343] J. Y. Lim, C. K. Lee, S. J. Kim, I. Y. Kim, S. I. Kim, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2006**, *43*, 785–796.
- [344] G.-M. Kim, G. H. Michler, P. Pötschke, *Polymer* **2005**, *46*, 7346–7351.
- [345] R. Sen, B. Zhao, D. Perea, M. E. Itkis, H. Hu, J. Love, E. Belyarova, R. C. Haddon, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 459–464.
- [346] H. Hou, D. H. Reneker, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 69–73.
- [347] B. Ding, C. K. Kim, H. Y. Kim, Y. Hak, M. K. Seo, J. P. Soo, *Fibers Polym.* **2004**, *5*, 105–109.
- [348] Y. Hong, D. Li, J. Zheng, G. Zou, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1986–1993.
- [349] N. Dharmaraj, C. Kim, H. Kim, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2006**, *36*, 29–32.
- [350] C. Shao, H. Guan, Y. Liu, J. Gong, N. Yu, X. Yang, *J. Cryst. Growth* **2004**, *267*, 380–384.
- [351] P. Viswanathamurthi, N. Bhattacharai, H. Y. Kim, D. R. Lee, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 320–323.
- [352] X. Yang, C. Shao, H. Guan, X. Li, J. Gong, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 176–178.
- [353] X. M. Sui, C. L. Shao, Y. C. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 113115.
- [354] H. Wu, W. Pan, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 699–701.
- [355] H. Guan, C. Shao, B. Chen, J. Gong, X. Yang, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1409–1411.
- [356] H. Guan, C. Shao, S. Wen, B. Chen, J. Gong, X. Yang, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1302–1303.
- [357] C.-L. Shao, H. Y. Guan, S. B. Wen, B. Chen, X. H. Yang, J. Gong, *Chin. Chem. Lett.* **2004**, *15*, 365–367.
- [358] X. Yang, C. Shao, Y. Liu, R. Mu, H. Guan, *Thin Solid Films* **2005**, *478*, 228–231.
- [359] C. L. Shao, H. Y. Guan, S. B. Wen, B. Chen, X. H. Yang, J. Gong, *Chin. Chem. Lett.* **2004**, *15*, 471–474.
- [360] C. Shao, H. Guan, Y. Liu, X. Li, X. Yang, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2628–2631.
- [361] P. I. Gouma, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, *5*, 147–154.
- [362] S. Li, C. Shao, Y. Liu, S. Tang, R. Mu, *J. Phys. Mater. Res.* **2006**, *67*, 1869–1872.
- [363] N. Dharmaraj, H. C. Park, C. H. Kim, P. Viswanathamurthi, H. Y. Kim, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 612–619.
- [364] C. L. Shao, Y. H. Guan, S. B. Wen, B. Chen, X. H. Yang, J. Gong, Y. C. Liu, *Chin. Chem. Lett.* **2004**, *15*, 492–494.
- [365] C. Shao, H.-Y. Kim, J. Gong, B. Ding, D.-R. Lee, S.-J. Park, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 1579–1584.
- [366] T.-J. Shi, Y.-B. Zhou, R.-G. Liao, H.-L. Wang, *Gaodeng Xue-xiao Huaxue Xuebao* **2005**, *26*, 2373–2376.
- [367] S.-S. Choi, S. G. Lee, S. S. Im, S. H. Kim, Y. L. Joo, *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, *22*, 891–893.

- [368] S. Zhan, D. Chen, X. Jiao, C. Tao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11199–11204.
- [369] J.-B. Ko, S. W. Lee, D. E. Kim, Y. U. Kim, G. Li, S. G. Lee, T.-S. Chang, D. Kim, Y. L. Joo, *J. Porous Mater.* **2006**, *13*, 325–330.
- [370] W. Salalha, J. Kuhn, Y. Dror, E. Zussman, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4675–4681.
- [371] L. C. E. Struik, *Polym. Eng. Sci.* **1977**, *17*, 165–173.
- [372] S. Agarwal, M. Puchner, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym. Int.* **2005**, *54*, 1422–1428.
- [373] P. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 5030–5042.
- [374] J. S. Kim, D. H. Reneker, *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 849–854.
- [375] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. 1, Academic Press, New York, **1973**.
- [376] J. M. Samon, J. M. Schultz, B. Hsiao, *Polymer* **2000**, *41*, 2169–2182.
- [377] J. M. Samon, J. M. Schultz, J. Wu, B. Hsiao, F. Yeh, R. Kolb, *J. Polym. Sci. Part B* **1999**, *37*, 1277–1287.
- [378] D. Y. Lin, D. C. Martin, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2003**, *44*, 70–71.
- [379] R. Jaeger, H. Schönherr, G. J. Vancso, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7634–7636.
- [380] E. D. Boland, G. E. Wnek, D. G. Simpson, K. J. Palowski, G. L. Bowlin, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2001**, *38*, 1231–1243.
- [381] E. Zussman, A. Theron, A. L. Yarin, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 973–975.
- [382] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 361–366.
- [383] B. Sundaray, V. Subramanian, T. S. Natarajan, R.-Z. Xiang, C.-C. Chang, W.-S. Fann, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1222–1224.
- [384] G. Egbers, *Angew. Makromol. Chem.* **1974**, *40*, 219–237.
- [385] S. Y. Yeo, O. S. Kim, D. Y. Lim, S. W. Byun, S. H. Jeong, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 5393–5398.
- [386] C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul, P. Supaphol, *Macromol. Symp.* **2004**, *216*, 293–300.
- [387] A. Holzmeister, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [388] S. V. Fridrikh, J. H. Yu, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 144502.
- [389] S. Kidoaki, I. K. Kwon, T. Matsuda, *Biomaterials* **2005**, *26*, 37–46.
- [390] P. Gibson, H. Schreuder-Gibson, D. Rivin, *Colloids Surf. A* **2001**, *187–188*, 469–481.
- [391] M. S. Abdel-Ghani, G. A. Davies, *Chem. Eng. Sci.* **1985**, *40*, 117–129.
- [392] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *AICHE J.* **1991**, *37*, 74–86.
- [393] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *AICHE J.* **1993**, *39*, 397–412.
- [394] E. K. O. Hellen, M. J. Alava, K. J. Niskanen, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 6425–6431.
- [395] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9820–9827.
- [396] K. J. Shields, M. J. Beckman, G. L. Bowlin, J. S. Wayne, *Tissue Eng.* **2004**, *10*, 1510–1517.
- [397] G. Mathew, J. P. Hong, J. M. Rhee, D. J. Leo, C. Nah, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 2017–2021.
- [398] S.-H. Lee, C. Tekmen, W. M. Sigmund, *Mater. Sci.* **2005**, *398*, 77–81.
- [399] M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 637–640.
- [400] R. Caruso, J. H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1577–1579.
- [401] Z. Sun, J. Zeng, H. Hou, H. Wickel, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2005**, *130*, 15–19.
- [402] F. Ochanda, W. E. Jones, Jr., *Langmuir* **2005**, *21*, 10791–10796.
- [403] K. Müller, J. F. Quinn, A. P. R. Johnston, M. Becker, A. Greiner, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2397–2403.
- [404] I. G. Loscertales, A. Barrero, M. Marquez, R. Spretz, R. Valarde-Ortiz, G. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5376–5377.
- [405] X.-H. Qin, S.-Y. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 1285–1290.
- [406] T. A. Schmedake, F. Cunin, J. R. Link, M. J. Sailor, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1270–1272.
- [407] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie. Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer, Berlin, **2005**.
- [408] M. Graeser, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2004**.
- [409] M. Stasiak, A. Studer, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Eur. Polym. J.*, im Druck.
- [410] M. Stasiak, A. Studer, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polymer*, eingereicht.
- [411] S. Kobayashi, R. Akiyama, *Chem. Commun.* **2003**, 449–460.
- [412] *Fibre Reinforcements for Composite Materials* (Hrsg.: A. R. Bunsell), Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [413] „Structure and Properties of Composites“: *Material Science and Technology*, Vol. 13 (Hrsg.: T. W. Chou, R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer), VCH, Weinheim, **1993**.
- [414] J. C. Halpin, J. L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.* **1976**, *16*, 344–352.
- [415] S. Wu, *Polymer Interfaces and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, **1982**.
- [416] P. J. Flory, *Macromolecules* **1978**, *11*, 1138–1141.
- [417] M. Ballauff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 261–276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 253–267.
- [418] J. Wendling, J. H. Wendorff, *Macromol. Theory Simul.* **1996**, *5*, 381–391.
- [419] S. J. V. Frankland, D. W. Brenner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2000**, *593*, 199–204.
- [420] D. D. L. Chung, *Carbon* **2001**, *39*, 1119–1125.
- [421] Y. A. Dzenis, D. H. Reneker, US 626,533, **2001**.
- [422] R. Langer, J. P. Vacanti, *Science* **1993**, *260*, 920–926.
- [423] C. J. Koh, A. Atala, *J. Am. Soc. Nephrol.* **2004**, *15*, 1113–1125.
- [424] J. L. Pariente, B. S. Kim, A. Atala, *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, *55*, 33–39.
- [425] B. S. Kim, D. J. Mooney, *Trends Biotechnol.* **1998**, *16*, 224–230.
- [426] S. Li, *The Biomedical Engineering Handbook*, CRC, Boca Raton, **1995**, S. 627.
- [427] J. Kohn, R. Langer in *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, New York, **1996**, S. 64.
- [428] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molecular Biology of the Cell*, Garland, New York, **1994**, S. 971.
- [429] W. Tan, R. Krishnaraj, T. A. Deasi, *Tissue Eng.* **2001**, *7*, 203–210.
- [430] S. R. Bhattacharai, N. Battarai, H. K. Yi, P. H. Hwang, D. I. Cha, H. Y. Kim, *Biomaterials* **2004**, *25*, 2595–2602.
- [431] U. Boudriot, R. Dersch, B. Goetz, P. Griss, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Biomed. Tech.* **2004**, *49*, 242–247.
- [432] U. Boudriot, B. Goetz, R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Macromol. Symp.* **2005**, *225*, 9–16.
- [433] R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, *16*, 276–282.
- [434] L. S. Nair, S. Bhattacharyya, C. T. Laurencin, *Expert Opin. Biol. Ther.* **2004**, *4*, 659–668.
- [435] M.-S. Khil, S. R. Bhattacharai, H.-Y. Kim, S.-Z. Kim, K.-H. Lee, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2004**, *72*, 117–124.
- [436] C. Xu, F. Yang, S. Wang, S. Ramakrishna, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2004**, *71*, 154–161.
- [437] L. A. Smith, P. X. Ma, *Colloids Surf. B* **2004**, *39*, 125–131.
- [438] F. Yang, C. Y. Xu, M. Kotaki, S. Wang, S. Ramakrishna, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2004**, *15*, 1483–1497.
- [439] E. D. Boland, T. A. Telemeco, D. G. Simpson, G. E. Wnek, G. L. Bowlin, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2004**, *71*, 144–152.
- [440] C. H. Lee, H. J. Shin, I. H. Cho, Y.-M. Kang, I. A. Kim, K.-D. Park, J.-W. Shin, *Biomaterials* **2005**, *26*, 1261–1270.

- [441] W.-J. Li, R. Tuli, X. Huang, P. Laquerriere, R. S. Tuan, *Biomaterials* **2004**, *26*, 5158–5166.
- [442] Z. Ma, W. He, T. Yong, S. Ramakrishna, *Tissue Eng.* **2005**, *11*, 1149–1158.
- [443] A. F. Recum, C. E. Shannon, C. E. Cannon, K. J. Long, T. G. van Kooten, *Tissue Eng.* **1996**, *2*, 241–253.
- [444] P. X. Ma, J.-W. Choi, *Tissue Eng.* **2001**, *7*, 23–33.
- [445] A. Itälä, H. O. Ylänen, C. Ekholm, K. H. Karlsson, H. T. Aro, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2001**, *58*, 679–683.
- [446] „Next Generation Applications for Polymeric Nanofibers“: T. C. Lim, S. Ramakrishna in *Nanotechnology: Global Strategies, Industry Trends and Applications* (Hrsg.: J. Schulte), Wiley, Chichester, **2005**.
- [447] J. Venugopal, S. Ramakrishna, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2005**, *125*, 147–158.
- [448] R. A. Coffee, PCT/GB97/01968, **1998**.
- [449] D. Martindale, *Sci. Am.* **2000**, *282*, 34–36.
- [450] E. R. Kenawy, G. L. Bowlin, K. Mansfield, J. Layman, D. G. Simpson, E. H. Sanders, G. E. Wnek, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2002**, *43*, 457–458.
- [451] K. Kim, Y. K. Luu, C. Chang, C. D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, B. M. Hadjiafragiou, *J. Controlled Release* **2004**, *98*, 47–56.
- [452] D. Smith, D. H. Reneker, PCT/US00/27737, **2001**.
- [453] R. H. Müller, K. Mäder, S. Gohla, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2000**, *50*, 161–177.
- [454] K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. R. Kulkarni, W. E. Rudzinski, *J. Controlled Release* **2001**, *70*, 1–20.
- [455] G. Verreck, I. Chun, J. Rosenblatt, J. Peeters, A. Van Dijck, J. Mensch, M. Noppe, M. E. Brewster, *J. Controlled Release* **2003**, *92*, 349–360.
- [456] A. Greiner, J. H. Wendorff, A. L. Yarin, E. Zussman, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *71*, 387–393.
- [457] H. Jiang, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, W. Chen, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 326–333.
- [458] C. L. Casper, N. Yamaguchi, K. L. Klick, J. F. Rabolt, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1998–2007.
- [459] S. Y. Chew, J. Wen, E. K. F. Yim, K. W. Leong, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2017–2024.
- [460] J. Zeng, L. Yang, Q. Liang, X. Zhang, H. Guan, X. Xu, X. Chen, X. Jing, *J. Controlled Release* **2005**, *105*, 43–51.
- [461] J. Zeng, X. Y. Xu, X. S. Chen, Q. Z. Liang, X. Bian, L. Yang, X. Jing, *J. Controlled Release* **2003**, *92*, 227–231.
- [462] V. Timbrell, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1965**, *132*, 255–273.
- [463] T. M. Crowder, J. A. Rosati, J. D. Schroeter, A. J. Hickey, T. B. Martonen, *Pharm. Res.* **2002**, *19*, 239–245.
- [464] A. A. Melaiye, Z. Sun, K. Hindi, A. Milsted, D. Ely, D. H. Reneker, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2285–2291.
- [465] K. E. Brewster, G. Verreck, I. Chun, J. Rosenblatt, J. Mensch, A. van Dijck, M. Noppe, A. Ariën, M. Bruining, J. Peeters, *Pharmazie* **2004**, *59*, 387–391.