

**Neuartige Strategien zur  
Immobilisierung homogener  
Katalysatoren durch Elektrospinnen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl. Chem. Michael Stasiak

aus Wildeshausen

Marburg/Lahn 2007

---

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

am .....angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J.H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Studer

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Dezember 2007

---

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Joachim H. Wendorff für seine stete Bereitschaft, mich mit aufmunternden Worten und gutem Rat zu unterstützen und dafür, dass er mir im Verlaufe meiner Arbeit alle Freiheiten gewährt hat. Ich konnte mich immer auf seine Hilfe verlassen.

Prof. Dr. Armido Studer danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für sein uneingeschränktes Vertrauen in den Erfolg dieses Projekts. Ohne diese hervorragende Zusammenarbeit wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Prof. Dr. Andreas Greiner und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die Bereitstellung diverser Gerätschaften. Ein besonderes Dankeschön geht an Dr. Phillip Hanefeld, Markus Schackmann und Martina Gerlach, die mich in die PPX-Beschichtung und die DSC eingewiesen haben.

Meinen Kooperationspartnern in Münster Caren Röben, Nadine Rosenberger, Jean-Pierre Lindner, Dr. Florian Schleth und Dr. Birgit Janza danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und die freundliche Hilfe bei jeglichen Fragestellungen. Insbesondere gilt mein Dank an dieser Stelle Caren, die mich sicherlich am häufigsten ertragen musste.

Michael Hellwig und Norbert Lessmann danke ich für die Hilfestellungen zur Elektronenmikroskopie und zur Probenpräparation.

Bei Dr. Josef Knecht, Jan Malicki und Alexander Peuckert möchte ich mich für die elementaranalytischen Untersuchungen bedanken. Ihr Interesse an der Thematik bedeutete eine große Hilfe.

Rigobert Donner und Elke Waschk danke ich für ihre ständige Bereitschaft, mich in organisatorischen Dingen oder mit Kaffeemilch zu unterstützen.

---

## Danksagung

---

Zunächst möchte ich mich bei der ganzen Arbeitsgruppe Wendorff einschließlich der ehemaligen Mitglieder bedanken, die mich im Lauf der Jahre begleitet haben.

Besonderer Dank gilt meinen (ehemaligen) Bürokollegen Max von Bistram, Sonja Dick, Christoph Hellmann, Arne Hoppe, Robin Pettau und Anna Reckmann. Ihr habt immer für eine angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt. Danke, für die schöne Zeit.

Roland Dersch danke ich für viele hilfreiche Tipps zu jedem erdenklichen Problem sowie für viele spannende Informationen zu den Themen „Feuerwehr“ „Bunkieranlagen“ und „geographische Informationssysteme“.

Bei Nils Füchtjohann möchte ich mich für die Erläuterungen zum „AGWOUA“ bedanken, der für diese Arbeit unverzichtbar war. Außerdem danke ich ihm dafür, dass er immer für Materialnachschub gesorgt hat. Hierfür möchte ich mich auch bei Markus Rudisile bedanken, der diese Aufgabe gewissenhaft fortgeführt hat.

Für ein ausgezeichnetes Arbeitsklima und zahlreiche Hilfestellungen danke ich ausdrücklich meinen Kollegen und Freunden Daniel Placke, Stefanie Schlitt, Christopher Stillings, Andreas Holzmeister, Daniel Hussain, Björn Mathes und Andreas Walz sowie den „Berlinern“ Meike Roskamp, Christoph Erk, Jens Paraknowitsch und Johannes Schmidt. Insbesondere möchte ich mich hier bei Meike bedanken, die in „dunklen Zeiten“ immer für gute Laune gesorgt hat.

Meinen „Vertiefern“ Matthias Bischof, Eduard Deibel, Sebastian Nils Fischer, Huan Li, Christoph Luy, Frauke Messik, Falk Münch, Arezoo Sharifi Nasab, Ilka Paulus, Christian Pszolla, Thorsten Röcker, Anna Teiz, Rüdiger Sauer, Wolf Schorn, Marion Stricker, Claas Wessel und Malte Wohlfahrt danke ich für ihre großartigen Leistungen und ihre aktive Mitarbeit.

---

## Danksagung

---

Meinen langjährigen Freunden Nuri, Max, Sonja, Maryna, Peter, Steffi, Rainer, Lakes, Daniel, Haruna, Tobias, Petra und Frauke möchte ich an dieser Stelle ganz besonders für viele schöne Zeiten danken. Mit euch habe ich viele lustige Abende verbracht, schöne Reisen unternommen und sehr viel Kaffee getrunken. Vor allem die „WG-Zeiten“ mit Nuri, Max und Peter haben mein Leben sehr bereichert. Bessere Freunde kann man sich nicht wünschen.

Meiner Schwester Andrea, meinem Schwager Marcus, meinem Neffen Kevin und meiner Nichte Anna danke ich einfach dafür, dass es sie gibt und für viele schöne Bilder, die Kevin und Anna für mich gemalt haben.

Bei Mama, Papa und Mary möchte ich mich dafür bedanken, dass ich mich in jeder Lebenslage auf ihre Unterstützung verlassen konnte. Sie haben mir immer mit Rat und Tat beigestanden und mir damit ihr Vertrauen in mich bewiesen. Danke, dass ihr immer für mich da ward.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1 Katalyse .....	3
2.1.1 Heterogene Katalysatoren .....	3
2.1.2 Homogene Katalysatoren .....	4
2.2 Immobilisierung .....	9
2.2.1 Gängige Methoden .....	9
2.2.2 Aktivität immobilisierter Katalysatoren .....	16
2.2.3 Immobilisierung in Nanofasern – Stand der Forschung .....	17
2.3 Elektrosinnen .....	19
2.3.1 Grundlagen .....	19
2.3.2 Parameter und ihr Einfluss auf Durchmesser und Morphologie .....	23
2.3.3 Möglichkeiten zur Oberflächenstrukturierung .....	25
2.3.4 Permeabilität .....	28
2.3.5 Herstellung von Nanoröhrchen durch den TUFT-Prozess .....	29
<b>3 Immobilisierung funktionalisierter Oligomere</b>	<b>31</b>
3.1 Vorstellung des Konzeptes .....	31
3.2 Versinnen von Polystyrol-Oligostyrol-Mischungen .....	37
3.2.1 Darstellung des Oligomers .....	37
3.2.2 Elektrosinnen von Polystyrol .....	38
3.2.3 Elektrosinnen von PS-OS-Mischungen .....	45
3.3 Untersuchung der Katalysatorfreisetzung .....	51
3.3.1 Darstellung des Oligomers .....	51
3.3.2 Kalibrierung .....	53
3.3.3 Freisetzungskinetik .....	58
3.4 Einsatz der Fasern in Reaktionen .....	71
3.4.1 Darstellung des funktionalisierten Oligomers .....	71

---

3.4.2	Elektrospinnen und Verwendung der Fasern .....	75
3.4.3	Scandiumtriflat .....	87
3.4.4	Untersuchungen zur Phasenseparation .....	90
<b>4</b>	<b>Herstellung unlöslicher Trägermaterialien ....</b>	<b>92</b>
4.1	Vernetzte elektrogespinnene Fasern.....	93
4.2	Funktionalisierte TUFT-Röhren.....	100
4.3	Immobilisierung von Dendrimeren in TUFT-Röhren....	104
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>107</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>110</b>
6.1	Verwendete Chemikalien .....	110
6.2	Elektrospinnen .....	112
6.3	Bestimmung der Faserdurchmesser .....	114
6.4	Herstellung von Polymerfilmen.....	114
6.5	Absorptions- und Fluoreszenzmessungen .....	115
6.6	Quellverhalten von vernetzten Fasern.....	116
6.7	Chemische Gasphasenabscheidung .....	117
6.8	Herstellung von Röhren aus beschichteten Fasern.....	118
6.9	Dynamische Differenz-Kalorimetrie.....	118
6.10	Rasterelektronenmikroskopie .....	118
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>120</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>126</b>
8.1	Eidesstattliche Erklärung .....	126
8.2	Veröffentlichungen, Tagungs- und Messeteilnahmen ....	127
8.3	Abkürzungsverzeichnis.....	129

---

# 1 Motivation

Die Immobilisierung von Katalysatoren ist für viele Anwendungsbereiche von großem Interesse. Dies gilt vor allem dann, wenn die synthetisierten Produkte in großer Reinheit vorliegen müssen. Als Beispiele seien hier Anwendungen in der Medizin, der Elektronik und der Optoelektronik erwähnt.

In der modernen chemischen Synthese spielt neben der Aktivität auch die Stereoselektivität eine große Rolle. Dies gilt insbesondere für die Herstellung medizinischer Wirkstoffe, da ihre Wirkungsweise im menschlichen Körper durch ihre Stereostruktur beeinflusst wird. Klassische heterogene Katalysatoren zeigen allerdings keine oder nur geringe Stereoselektivitäten, da sie meist keine chirale Struktur besitzen. In der asymmetrischen Synthese kommen stattdessen überwiegend homogene Katalysatoren mit chiraler Information zum Einsatz. Hierbei kann es sich um Metallkomplexe mit chiralen Liganden oder um Organokatalysatoren handeln. Letztere haben in jüngster Zeit besonderes Interesse in der Forschung erfahren. So wurde z. B. ein DFG-Schwerpunkt zum Thema Organokatalyse eingerichtet. Die Immobilisierung solcher Katalysatoren ermöglicht nun die Verknüpfung der Vorteile von heterogener und homogener Katalyse, von einfacher Handhabung und Stereoselektivität.

Viele Immobilisierungsmethoden basieren auf der Anbindung des Katalysators an ein Trägermaterial, welches sich auf sehr einfache Art vom Reaktionsmedium abtrennen lässt. In der Regel ist diese Methode jedoch mit einem Aktivitätsverlust des Katalysators verbunden, da die Zugänglichkeit des Katalysators verringert wird. Um diesem Problem entgegenzutreten, werden die gängigen Trägermaterialien mikrostrukturiert, was zu einer höheren Oberfläche und damit einhergehend zu einer erhöhten Aktivität des immobilisierten Katalysators führt.

In dieser Arbeit soll ein alternatives Konzept für die Immobilisierung in mikro- und nanostrukturierten Polymeren betrachtet werden. Als neues Trägermaterial sollten elektrogewebene Polymerfasern verwendet werden. Mit Hilfe der Technik des Elektrosplennens ist es möglich, den Durchmesser der erzeugten Polymerfasern im Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern zu variieren. Es sind also Trägermaterialien zugänglich, die eine deutlich größere Oberfläche aufweisen als herkömmliche Träger für immobilisierte Katalysatoren. Ein weiterer Vorteil des Elektrosplennens besteht in seiner Vielseitigkeit bezüglich der zugänglichen Materialien und Strukturen. Es können nahezu alle löslichen oder schmelzbaren Polymere zu Fasern

verarbeitet werden. Polymerlösungen können zusammen mit verschiedenen Additiven wie Salzen, Proteinen oder niedermolekularen organischen Verbindungen versponnen werden, was eine große Bandbreite an funktionellen Fasern zugänglich macht. Diese Funktionalitäten umfassen auch verschiedene Katalysatoren.

Neben der großen Oberfläche bieten elektrogespinnene Polymerfasern noch einen weiteren Vorteil, der insbesondere in der Mikroreaktionstechnik zum Tragen kommt. Die elektrogesponnenen Faservliese sind hochpermeabel, da die abgeschiedenen Fasern innerhalb einer Ebene nicht orientiert vorliegen und somit größere Poren entstehen lassen. Das macht sie zu einem idealen Material für stationäre Phasen im Einsatz in der Mikroreaktionstechnik.

Eine alternative Methode zur Herstellung von Nanofasern stellt die *Drawing*-Methode dar, die sich allerdings auf die Herstellung kleiner Mengen an Fasern mit stark begrenzten Längen beschränkt. Im kontinuierlichen Elektrosponnenprozess können hingegen Fasern mit Längen von mehreren Metern erzeugt werden. Neu entwickelte Elektrosponnanlagen erlauben dabei auch die Herstellung großer Mengen, was für die Anwendung elektrogespinnener Fasern im industriellen Bereich unabdingbar ist.

Die vorliegende Arbeit zeigt auf, dass sich auf der Basis von Nanofasern, aufgebaut aus langkettigem Polystyrol und kurzkettigem funktionalisierten Oligostyrol eine Immobilisierung von homogenen Katalysatoren erreichen lässt, dass diese Fasern effektiver in der Katalyse sind, aber auch, dass die unerwünschte Freisetzung der Katalysatoren ein Problem darstellt. Sie betrachtet daher zum Abschluss alternative Wege vor allem auf der Basis von vernetzten Polymeren.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Katalyse

Das Interesse an Entwicklungen im Bereich der Katalyse ist in den letzten Jahren stetig gestiegen. Dass der Nobelpreis für Chemie des Jahres 2007 an GERHARD ERTL verliehen wurde, unterstreicht die herausragende Bedeutung dieses Themengebietes. Seine Arbeiten beschäftigten sich vorwiegend mit der Untersuchung von chemischen Reaktionen von Gasen an festen Oberflächen und haben zum grundlegenden Verständnis der heterogenen Katalyse beigetragen [1-3]. Wichtige industrielle Prozesse wie z. B. das Haber-Bosch-Verfahren mit einem Jahresumsatz von ungefähr 120 Millionen Tonnen pro Jahr profitieren von diesen Erkenntnissen [4]. Bei der Katalyse mit immobilisierten homogenen Katalysatoren findet ebenfalls eine Reaktion an der Phasengrenzfläche zwischen dem Festkörper und dem Reaktionsmedium statt. Auch hier ist ein grundlegendes Verständnis der Mechanismen der heterogenen Katalyse von großer Bedeutung.

#### 2.1.1 Heterogene Katalysatoren

In der klassischen heterogenen Katalyse werden z. B. Metalle wie Palladium oder Platin verwendet [5]. In der Ammoniaksynthese durch das Haber-Bosch-Verfahren kommt Eisen(III)oxid zum Einsatz, welches unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zum katalytisch aktiven Eisen(0) reduziert wird. Der Mechanismus basiert auf der Chemisorption der beteiligten Gase Stickstoff und Wasserstoff auf der Oberfläche (s. Abbildung 2.1).

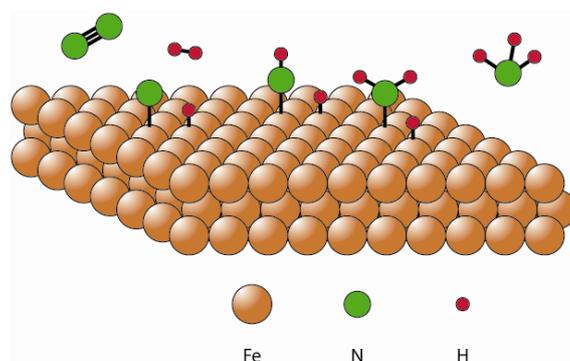


Abbildung 2.1: Chemisorption von Stickstoff und Wasserstoff auf einer Eisenoberfläche und anschließende Reaktion zu Ammoniak.

Bei der Chemisorption werden die kovalenten Bindungen im  $N_2$  bzw.  $H_2$  gespalten und die Atome auf der Metalloberfläche gebunden. In diesem aktivierten Zustand kommt es schrittweise zur Addition von Wasserstoffatomen an den chemisorbierten Stickstoff, bis im letzten Reaktionsschritt Ammoniak freigesetzt wird.

Wasserstoff kann auch an anderen Metallen wie Palladium oder Platin adsorbiert und dadurch aktiviert werden. Hydrierungen von Olefinen oder Carbonylverbindungen werden deshalb häufig mit diesen Metallkatalysatoren durchgeführt [6].

Da die heterogene Katalyse an der Grenzfläche zwischen dem Katalysator und dem Reaktionsmedium stattfindet, spielt die verfügbare Oberfläche des katalytisch aktiven Festkörpers eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund werden kommerziell erhältliche heterogene Katalysatoren oft in fein strukturierter Form, z. B. als Pulver oder aber in einer Mischung mit Aktivkohle, welche eine hohe Oberfläche besitzt, vertrieben. Mit dem Fortschritt im Bereich der Nanostrukturierung und der Funktionalisierung nanostrukturierter Materialien eröffnen sich neue Möglichkeiten für die heterogene Katalyse. So ist es zum Beispiel möglich, bimetallische Nanopartikel herzustellen, die einerseits aufgrund ihrer hohen Oberfläche und andererseits aufgrund ihrer Zusammensetzung eine erhöhte Aktivität zeigen [7], [8]. Da die Partikelgröße die Mischbarkeit der Metalle beeinflusst, sind bestimmte Zusammensetzungen erst durch eine Nanostrukturierung zugänglich [9].

### **2.1.2 Homogene Katalysatoren**

#### **2.1.2.1 Anorganische Katalysatoren**

Der überwiegende Anteil der verfügbaren homogenen Katalysatoren lässt sich den anorganischen Katalysatoren zuordnen. Besonderes Augenmerk soll hier auf die Lewis-Säure Scandiumtriflat gerichtet werden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Die ersten Arbeiten zur Katalyse mit Scandiumtriflat wurden im Jahr 1993 von KOBAYASHI et al. veröffentlicht [10], [11]. Scandiumtriflat kann als Lewis-Säure elektronenreiche funktionelle Gruppen wie Carbonyle oder Imine aktivieren. Entsprechend können Reaktionen wie Aldol-Reaktionen, Michael-Reaktionen und Diels-Alder-Reaktionen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen katalysiert werden (s. Abbildung 2.2).

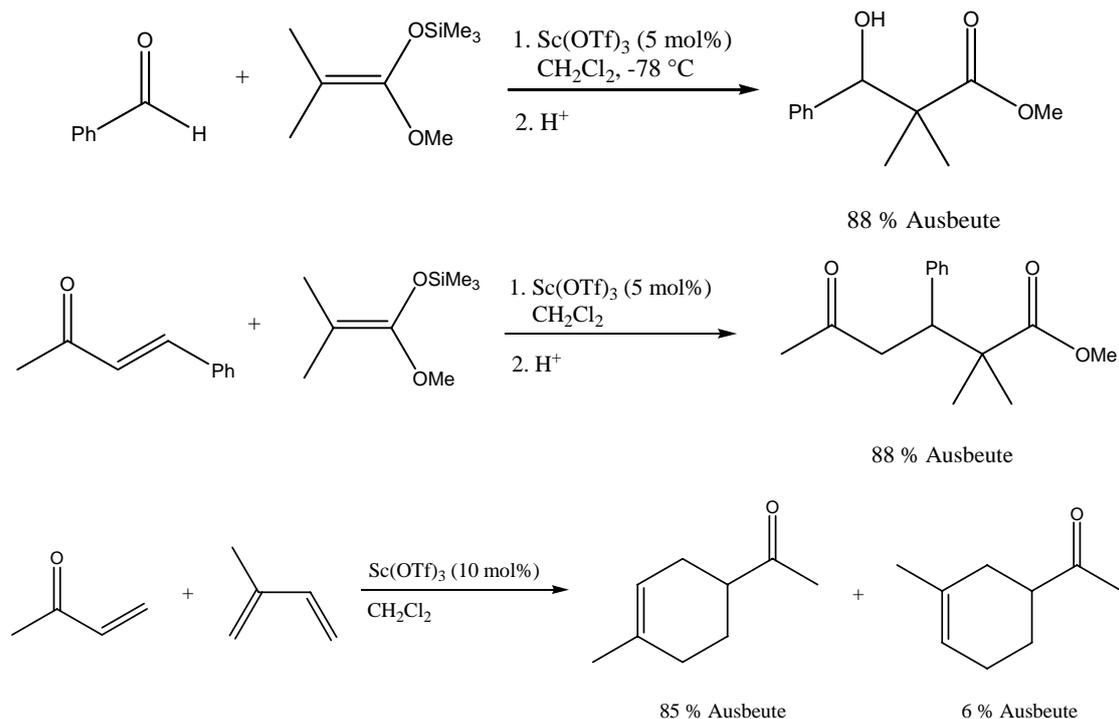


Abbildung 2.2: Durch Scandium(III)triflat katalysierte Aldolreaktion (oben), Michael-Reaktion (Mitte) und Diels-Alder-Reaktion (unten) [10], [11].

Scandiumtriflat ist, wie viele Lanthanoidtriflate auch, stabil in Wasser [12], [13]. Allerdings ist die Aktivität in vielen Reaktionen höher als die der anderen Vertreter. Ein Nachteil besteht darin, dass Scandium trotz seines relativ häufigen Vorkommens in Mineralien nur selten in größeren Mengen auftritt [4]. Dies macht die Gewinnung von Scandiumerzen äußerst ineffizient. Umso wichtiger wird eine effektive Immobilisierung von Scandium-Katalysatoren. KOBAYASHI et al. verwendeten verschiedene Polymere, um Scandiumtriflat durch Mikroverkapselung zu immobilisieren [14-18]. Mit dieser Methode konnten sie in einer Aza-Diels-Alder-Reaktion gute Ausbeuten in Höhe von 80% über mehrere Reaktionen erzielen. Allerdings waren relativ große Mengen des Katalysators erforderlich. Mit homogen gelöstem Scandiumtriflat kann unter Verwendung deutlich geringerer Mengen eine vollständige Umsetzung erzielt werden [19]. Wie lässt sich dieser Aktivitätsverlust begründen? Abbildung 2.3 zeigt eine energiedispersive Röntgenaufnahme (engl.: *Energy Dispersive X-ray-map*; *EDX-map*) von mikroverkapseltem Scandiumtriflat in einer Polystyrolummantelung.

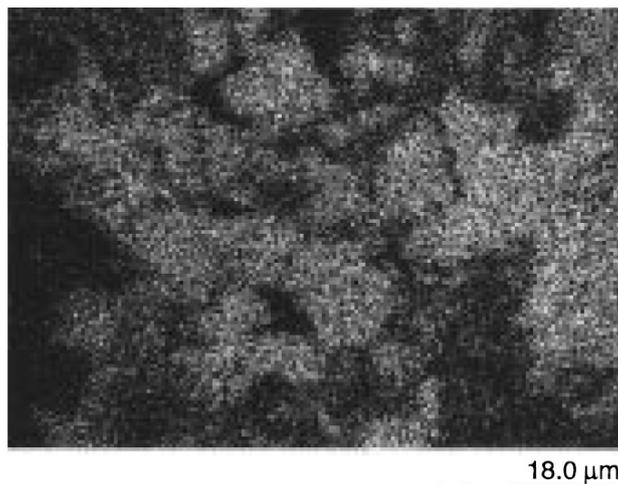


Abbildung 2.3: *EDX-map* von mikroverkapseltem Scandiumtriflat in einer Polystyrolmatrix [20]. Die hellen Bereiche zeigen die Anwesenheit von Scandium.

Durch das *EDX-mapping* konnte gezeigt werden, dass durch die Mikroverkapselung Kristallite mit Größen von mehreren Mikrometern im Durchmesser erhalten werden, die zusätzlich von einer mehrere Mikrometer dicken Polymerschicht umgeben sind. Der mikroverkapselte Katalysator ist also nur schwer für die Reaktanden zugänglich, was die Aktivität massiv verringert. Durch die Verwendung elektrogessponnener Polymerfasern als Trägermaterial können diese Nachteile beseitigt werden, da zum einen Fasern mit Durchmessern unter einem Mikrometer erhalten werden und zum anderen keine Kristallite des Scandiumtriflats entstehen [19].

### 2.1.2.2 Organokatalyse

Der Bereich der Organokatalyse wird bisher von Aminen und Aminosäuren beherrscht, wobei es sich überwiegend um Naturstoffe (Aminosäuren, Peptide, Alkaloide) oder um einfache Derivate dieser Verbindungen handelt. Darunter gehört natürliches L-Prolin zu den gebräuchlichsten Organokatalysatoren überhaupt (s. Abbildung 2.4).

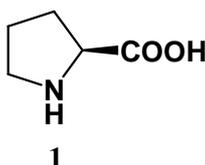


Abbildung 2.4: Strukturformel von natürlichem L-Prolin.

Besonders interessant sind diese natürlichen Verbindungen für die asymmetrische Synthese, da es sich in vielen Fällen um chirale und enantiomerenrein auftretende Stoffe handelt [21-24]. In den letzten Jahren ist das Forschungsinteresse auf diesem Gebiet stark

angestiegen, was dazu geführt hat, dass mittlerweile für verschiedenartige Reaktionen stereospezifische Organokatalysatoren entwickelt und verbessert wurden. Viele dieser Katalysatoren sind Derivate des Prolins [24].

Wie alle Aminosäuren kann Prolin als Brønsted-Säure oder als Brønsted-Base fungieren. Prolin ist jedoch die einzige sekundäre natürliche Aminosäure, weshalb sie sich durch einen höheren  $pK_s$ -Wert und eine höhere Nukleophilie der Aminogruppe von den anderen Vertretern dieser Substanzklasse unterscheidet. Des Weiteren können Aminosäuren mit Metallen katalytisch aktive Chelatkomplexe bilden [23]. Mit Carbonylverbindungen kann Prolin zum entsprechenden Iminiumion reagieren, welches mit dem Enamin im Gleichgewicht steht (s. Abbildung 2.5).

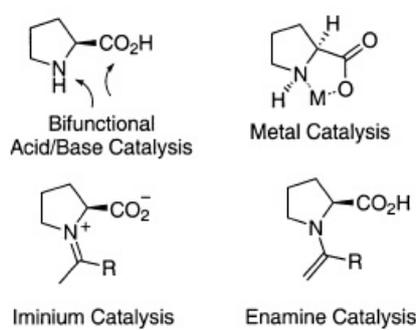


Abbildung 2.5: Prolin kann über vier verschiedene Mechanismen katalysieren [23].

Das Iminiumion und das Enamin sind Zwischenprodukte in vielen durch Prolin katalysierten Reaktionen, welche als Nukleophil mit  $\pi$ -Elektrophilen wie Aldehyden oder Ketonen reagieren können. Der in Abbildung 2.6 dargestellte Enamin-Katalysezyklus wurde von LIST postuliert [21].

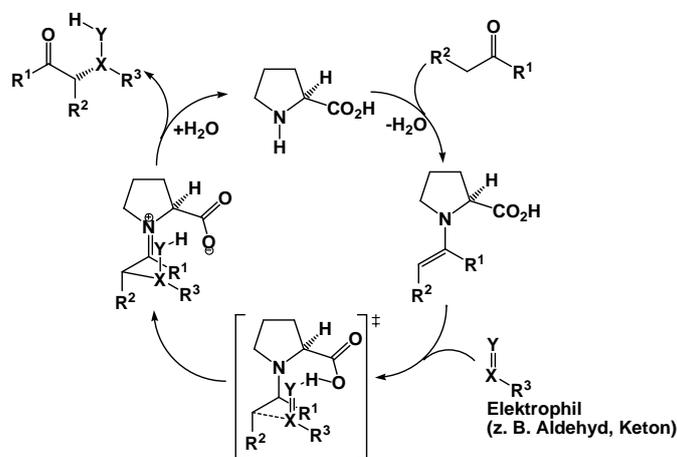


Abbildung 2.6: Der Enamin-Katalysezyklus von L-Prolin [24].

Über diesen Mechanismus verlaufen z. B. durch Prolin katalysierte Aldol-, Mannich- oder Michael-Reaktionen [21], [23], [25-30]. Der ringförmige Übergangszustand ist entscheidend für die stereoselektive Katalyse. Prolin kann in diesem Mechanismus selektiver wirken als andere Aminosäuren, da die Ringstruktur eine Restriktion in der Konformation des Übergangszustandes bewirkt.

Bei der Reaktion von Prolin mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen entsteht ein Dien als Zwischenprodukt. Dieses ist in der Lage mit aktivierten Olefinen eine Diels-Alder-Reaktion einzugehen [31]. Abbildung 2.7 zeigt schematisch den Katalysezyklus einer durch L-Prolin katalysierten Diels-Alder-Reaktion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung mit einem Nitroolefin.

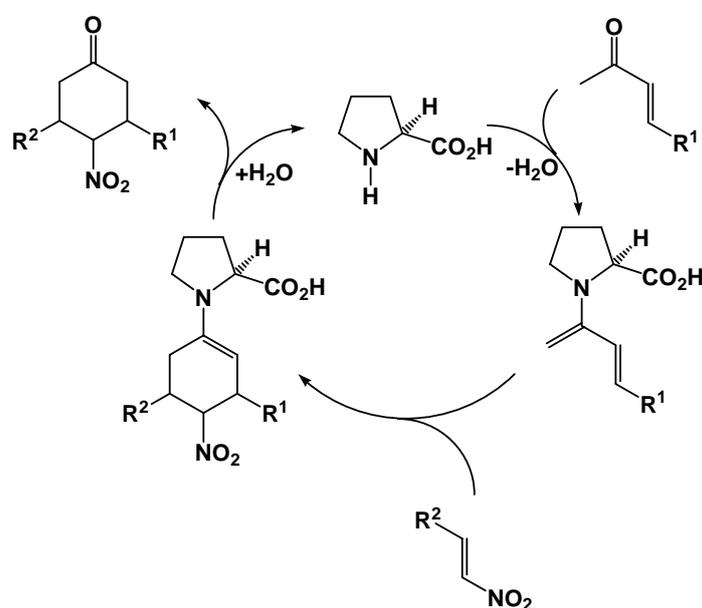


Abbildung 2.7: Katalysezyklus für die durch Prolin katalysierte Diels-Alder-Reaktion [32].

Neben den erwähnten Reaktionen können noch eine Reihe weiterer Reaktionen stereoselektiv durch Prolin und Derivate des Prolins katalysiert werden. Diese Vielseitigkeit macht es interessant für die moderne organische Synthese und zugleich zu einem guten Testsystem für die Entwicklung neuer Immobilisierungsstrategien.

## 2.2 Immobilisierung

### 2.2.1 Gängige Methoden

Herkömmliche Immobilisierungsmethoden lassen sich in drei Kategorien unterteilen - Immobilisierung durch Anbindung, durch Retention sowie Methoden, welche auf Phasenseparation beruhen. In Abbildung 2.8 sind mehrere Beispiele für die einzelnen Kategorien angegeben, wobei häufig Überschneidungen zwischen verschiedenen Methoden auftreten, was eine genaue Einteilung schwierig macht. Sie sollen im Folgenden etwas näher erläutert werden, um einen kurzen Überblick über die vorhandenen Möglichkeiten zu bieten, von denen mehrere auch für die Immobilisierung in Polymernanofasern von Bedeutung sind.

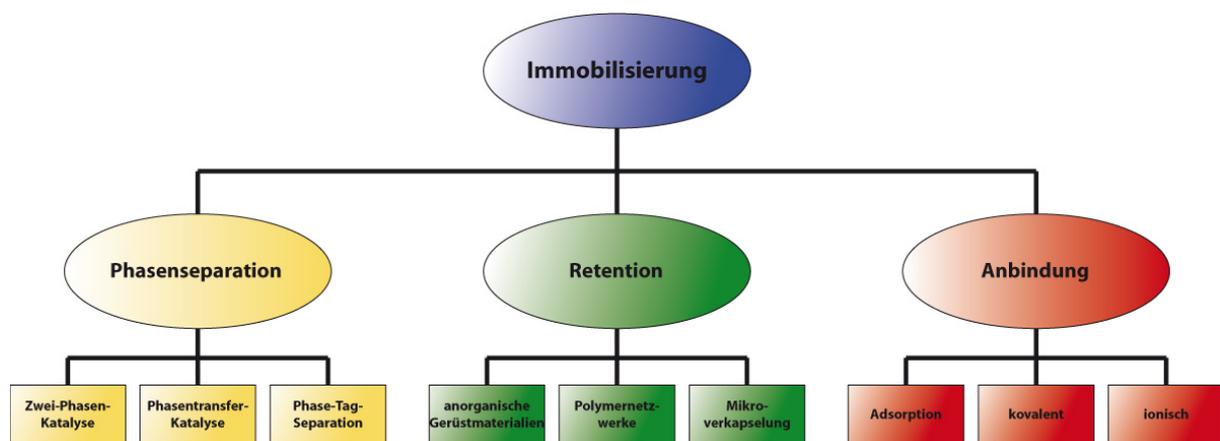


Abbildung 2.8: Schematische Unterteilung verschiedener Immobilisierungsmethoden.

#### 2.2.1.1 Phasenseparation

Alle Phasenseparationsmethoden lassen sich weiter unterteilen abhängig davon, ob während der Reaktion verschiedene Phasen vorliegen (Phasentransfer-Katalyse) oder erst im Anschluss an die Reaktion eine Phasentrennung erfolgt (Zwei-Phasen-Katalyse und *Phase-Tag Separation*). Die beiden letztgenannten Varianten unterscheiden sich darin, dass in der Zwei-Phasen-Katalyse eine Phasentrennung durch Veränderung der Umgebungsparameter (Temperatur, Druck) erfolgt, während bei der *Phase-Tag Separation* zusätzliche Chemikalien (*Marker*) zum Einsatz kommen, die zu einer gezielten Trennung in ein Zwei-Phasen-System führen.

## Zwei-Phasen-Katalyse

In der Zwei-Phasen-Katalyse werden zwei unter Standardbedingungen nicht mischbare Lösungsmittel verwendet. Durch Veränderung der Temperatur oder des Druckes wird die Mischbarkeit der Lösungsmittel erhöht und es kommt zur Reaktion (s. Abbildung 2.9) [33]. Benötigt wird ein organisches Lösungsmittel in dem die Substrate und Produkte der Reaktion löslich sind. Der Katalysator wiederum muss in polaren Lösungsmitteln löslich sein. Als polare Lösungsmittel kommen üblicherweise Wasser, perfluorierte Kohlenwasserstoffe, ionische Flüssigkeiten oder polare überkritische Flüssigkeiten zum Einsatz. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Katalysator kovalent an ein Polymer zu binden, dessen Mischung mit dem Reaktionsmedium eine kritische Entmischungstemperatur zeigt. Hierfür wurde z. B. Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) verwendet [33].

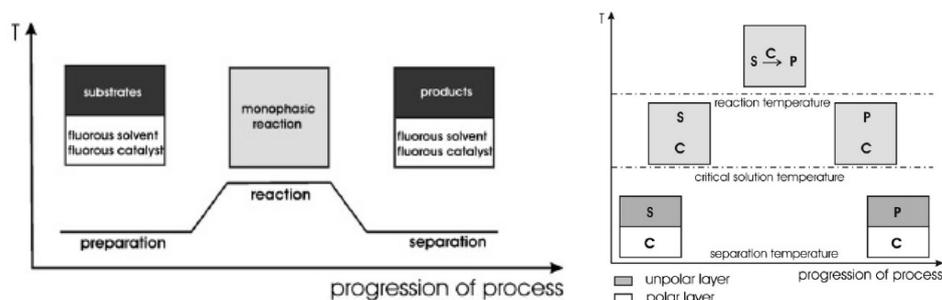


Abbildung 2.9: Zwei-Phasen-Katalyse durch thermisch induzierte Phasenmischung und Entmischung [33]. Der Katalysator kann z. B. in perfluorierten Lösungsmitteln gelöst (links) oder an Polymeren mit kritischer Entmischungstemperatur angebinden sein (rechts).

## Phasentransfer-Katalyse

In der Phasentransfer-Katalyse liegen während des gesamten Reaktionsverlaufs zwei Phasen vor – eine Substratphase und eine wässrige Phase in der weitere Reagenzien gelöst sind. Zusätzlich wird ein Phasentransfer-Katalysator eingesetzt, der in der Substratphase gelöst ist, aber eine gewisse Affinität zur Reagenzphase besitzt. In der Regel werden hier quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze verwendet, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Kronenether oder Polyethylenglykol einzusetzen [22]. Der Mechanismus der Phasentransferkatalyse wurde von RABINOVITZ et al. postuliert [34]. In Abbildung 2.10 ist der Mechanismus am Beispiel einer Deprotonierung mit Natriumhydroxid dargestellt.

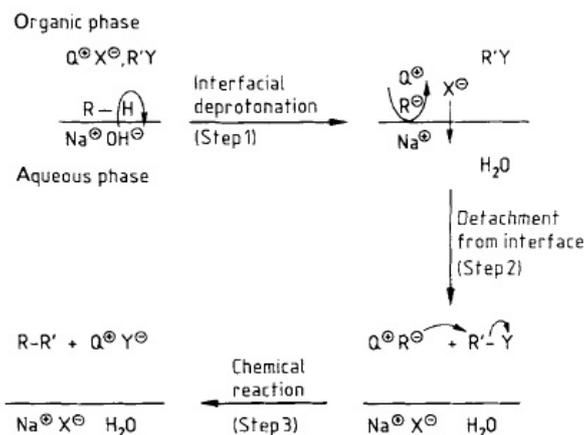


Abbildung 2.10: Mechanismus der Phasentransferkatalyse am Beispiel eines Ammoniumions als Katalysator und Natriumhydroxid als Reagenz [34].

Der Phasentransferkatalysator erhöht die Löslichkeit des deprotonierten Substrates R in der organischen Phase und ermöglicht auf diese Weise die Reaktion mit einem weiteren Substrat R'.

### Phase-Tag Separation [35]

Bei der *Phase-Tag Separation* wird die Reaktion zunächst in einer Phase durchgeführt, die alle Reaktionsteilnehmer enthält. Die Löslichkeit eines oder mehrerer Reaktionsteilnehmer wird hierbei durch eine „Markierung“, so genannte *Phase-Tags* beeinflusst. Nach Abschluss der Reaktion kann eine Phasenseparation erfolgen, indem z. B. das Lösungsmittel gewechselt wird (s. Abbildung 2.11a) oder indem maskierte *Phase-Tags* verwendet werden, die durch „Demaskierung“ ihr Löslichkeitsverhalten ändern (s. Abbildung 2.11b).

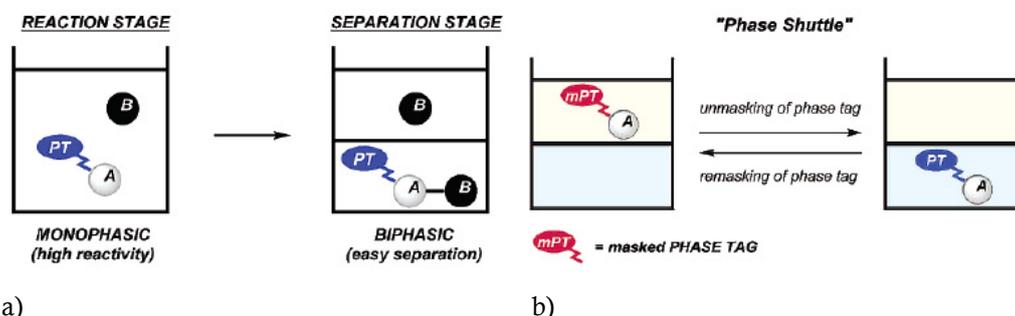


Abbildung 2.11: *Phase-Tag-Separation* als Strategie zur Immobilisierung [35]. Die Trennung von Produkten und Reaktanden durch Extraktion wird durch einen Wechsel des Lösungsmittels (links) oder durch „Demaskierung“ der so genannten *Phase-Tags* induziert (rechts).

Die *Phase-Tags* können weiter unterteilt werden, abhängig davon, ob sie an Substrate, Reagenzien oder Katalysatoren gebunden werden.

### 2.2.1.2 Retention

Die Retentionsmethoden basieren auf der Immobilisierung durch den physikalischen Einschluss des Katalysators in einer Matrix. Die Schwierigkeit besteht im Allgemeinen darin, dass die Matrix für die Substrate und Produkte durchlässig sein muss, während der Katalysator im Inneren eingeschlossen sein soll. Ist die Immobilisierung rein physikalischer Natur, so muss der Katalysator deutlich größer sein, als Substrat und Produkt. Dies ist in der Regel für Enzyme gegeben, die häufig in der asymmetrischen Katalyse zum Einsatz kommen [36].

#### Anorganische Gerüstmaterialien [7], [37], [38]

Als Gerüstmaterialien sind vor allem Zeolithe zu erwähnen. Hierbei handelt es sich um Aluminosilicate, die in ihrem Kristallgitter größere Hohlräume aufweisen. Diese sind jedoch nicht abgeschlossen, sondern über Kanäle miteinander verbunden. Diese Eigenschaft kann genutzt werden, um kationische Katalysatoren in den Hohlräumen zu immobilisieren und die Reaktanden und Produkte der Reaktion über die Kanäle zu transportieren (s. Abbildung 2.12).

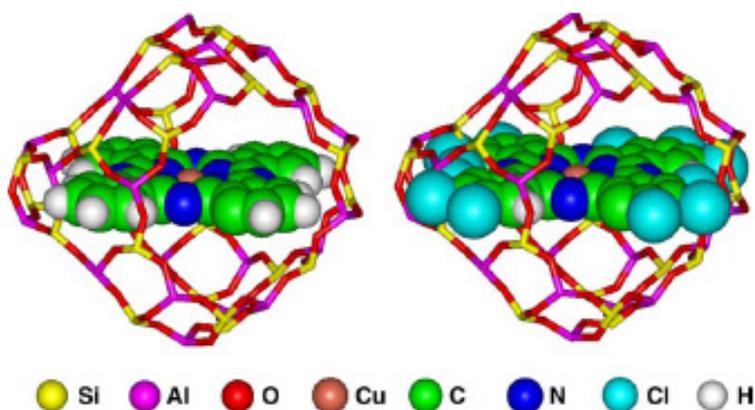


Abbildung 2.12: Kupferphthalocyanin (links) und Kupferchlorophthalocyanin immobilisiert in einem Zeolith-Gerüst [38].

Die Immobilisierung in Gerüststrukturen kann über die so genannte *Ship-in-a-Bottle*-Methode erreicht werden [7]. Dabei wird ein *Precursor*, welcher die Kanäle des Gerüsts passieren kann, in den Käfigen adsorbiert und anschließend zu größeren *Clustern* umgesetzt. Diese Umsetzung kann z. B. thermisch oder durch Oxidation erfolgen. Großtechnisch werden Zeolithe z. B. in der Synthese von Ethylbenzol aus Ethen und Benzol eingesetzt [4]. Ethylbenzol findet als Edukt in der Styrolsynthese großtechnisch Anwendung.

## Polymernetzwerke

Ein ähnliches Prinzip wird bei der Immobilisierung in Polymernetzwerken genutzt. Hier werden poröse Polymermembranen als Trägermaterialien verwendet [39], [40]. Da die relativ großen Poren für kleinere Strukturen durchlässig sind, werden die Katalysatoren häufig zusätzlich in Zeolithe oder Dendrimere eingebaut, um ein Herauslösen aus der Polymermembran zu verhindern.

## Mikroverkapselung

Für die Mikroverkapselung können zwei Ansätze verwendet werden. Bei der Mikroverkapselung durch Fällung wird der Katalysator dispergiert in einer Polymerlösung vorgelegt (Abbildung 2.13) [18].

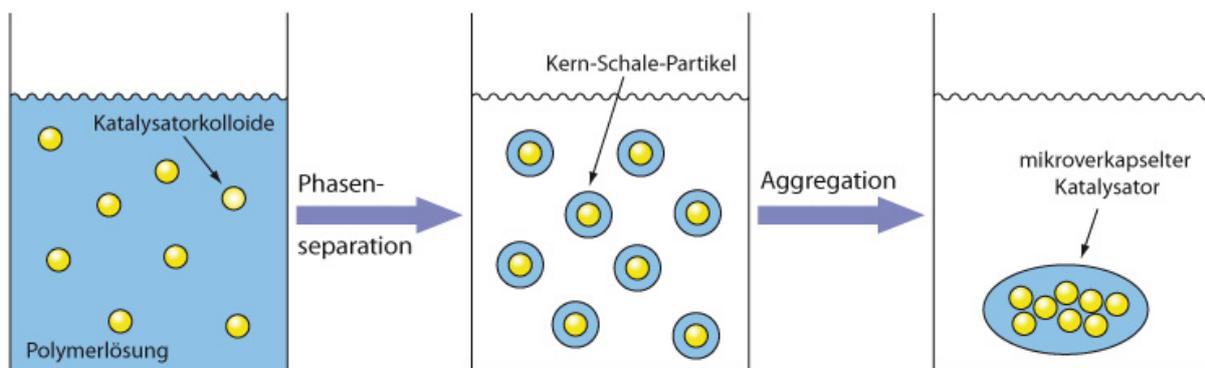


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Mikroverkapselungstechnik [18].

Durch Zugabe eines Fällungsmittels kommt es zur Ausbildung einer Polymermembran, die den Katalysator umhüllt. Da die Fällung langsam geschehen muss, verwendet man ein System, welches sich nahe am  $\theta$ -Zustand befindet. Dies führt dazu, dass die gebildete Polymerhülle zunächst gequollen und weich ist. In einem weiteren Schritt wird schließlich ein sehr schlechtes Lösungsmittel zugegeben, was eine Aggregation der Katalysator-Polymer-Partikel bewirkt. Damit geht eine Verringerung der Oberfläche und unter Umständen auch eine Verringerung der Aktivität einher.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, das Polymer *in situ* herzustellen [41]. Die organische Monomerlösung, die außerdem den Katalysator enthalten muss, wird in einer wässrigen Lösung emulgiert. An der Oberfläche der Emulsionstropfen löst eine Reaktion mit Wasser die Polymerisation aus. Daraufhin bildet sich eine stabile Polymerwand um den verkapselten Katalysator aus.

### 2.2.1.3 Anbindung

Eine dritte Kategorie der Immobilisierungsmethoden bilden die auf chemische Anbindung basierenden Methoden. Auch hier kann weiter unterschieden werden, je nachdem welche chemische Wechselwirkung genutzt wird, um die Anbindung des Katalysators an das Trägermaterial zu erreichen.

#### Adsorption

Die einfachste Methode der chemischen Anbindung besteht darin, van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen zu nutzen, um den Katalysator über Adsorption an der Oberfläche des Trägermaterials zu immobilisieren. Allerdings sind die Wechselwirkungen relativ schwach im Vergleich zu ionischen oder kovalenten Bindungen, weshalb die Auswahl an einsetzbaren Lösungsmitteln häufig limitiert ist [42]. Ein Beispiel für die Immobilisierung durch Adsorption ist die Anbindung von Metallkomplektskatalysatoren, deren Liganden über eine Sulfonatfunktionalität an einer Silikatoberfläche adsorbieren (s. Abbildung 2.14) [43-45].

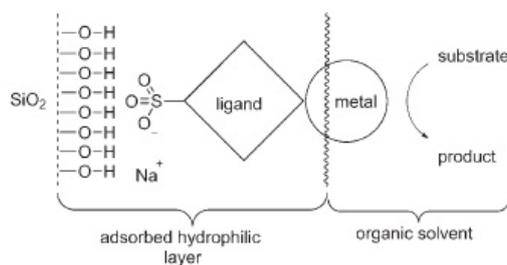


Abbildung 2.14: Immobilisierung eines Metallkomplexes über Adsorption an einer Silikatoberfläche [42].

#### Ionisch

Die Immobilisierung über ionische Wechselwirkung kann durch Ionenaustausch erreicht werden. Als Trägermaterial können z. B. Polyelektrolytharze oder ionische anorganische Materialien wie Silikate oder Zeolithe verwendet werden. CHOUDARY et al. immobilisierten auf diese Weise Osmat(VI)-Ionen in verschiedenen Polykationen (s. Abbildung 2.15) [46], [47].

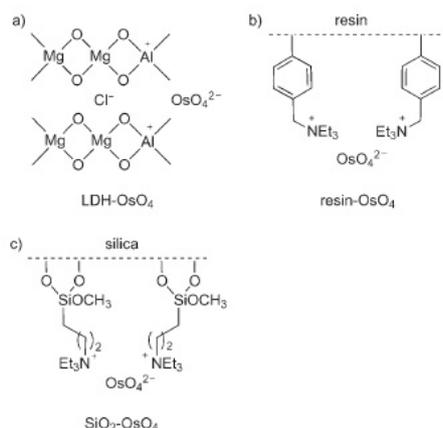


Abbildung 2.15: Immobilisierung von Osmat(VI)-Ionen an verschiedenen kationischen Oberflächen [42].

Abhängig vom verwendeten Katalysator kann die Anwesenheit anderer ionischer Verbindungen dazu führen, dass durch einen unbeabsichtigten Ionenaustausch der Katalysator vom Trägermaterial getrennt wird.

### Kovalent

Eine effektivere, aber auch aufwendigere, Methode besteht in der kovalenten Anbindung des Katalysators an das Trägermaterial. Sie wird vor allem für die Immobilisierung auf polymeren Materialien verwendet. Den Anstoß für diese Technik gab die von MERRIFIELD entwickelte Peptidsynthese auf einem polymeren Trägermaterial [48]. Seitdem wurden verschiedene, vor allem chirale Liganden für Metallkatalysatoren an Polymeren immobilisiert [49-51]. Auch Silikate können verwendet werden, um organische Liganden kovalent anzubinden [52]. GIACALONE et al. immobilisierten Prolin und Prolinamid an vernetztem Polystyrol (s. Abbildung 2.16) [53].

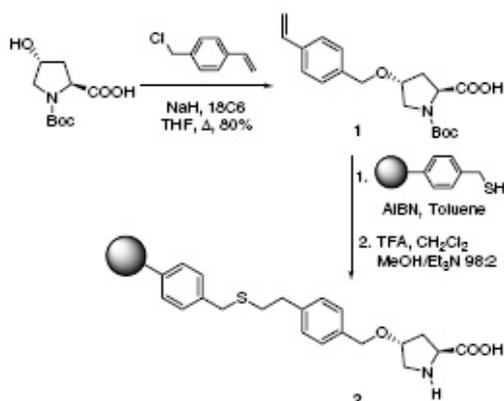


Abbildung 2.16: Immobilisierung von Prolin durch kovalente Anbindung an vernetztes Polystyrol [53].

Mit diesen Systemen konnten sie erfolgreich eine Reihe von Aldol-Reaktionen und  $\alpha$ -Selenenylierungen katalysieren. Allerdings erhielten sie abnehmende Ausbeuten bei wiederholtem Einsatz des Katalysators. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte bisher nicht gefunden werden.

### 2.2.2 Aktivität immobilisierter Katalysatoren

Wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt, laufen heterogen katalysierte Reaktionen an der Grenzfläche zwischen dem Reaktionsmedium und dem Katalysator ab. Die Aktivität wird also maßgeblich von der verfügbaren Oberfläche bestimmt. Dies gilt ebenso für immobilisierte homogene Katalysatoren. Bei der Immobilisierung durch Retention muss deshalb grundsätzlich darauf geachtet werden, dass das Trägermaterial Poren enthält, welche für die Reaktionspartner und die Reaktionsprodukte durchlässig sind. Bei der Immobilisierung durch Anbindung sollte der Katalysator idealerweise nur an der Oberfläche des Trägermaterials gebunden sein. Die Bedeutung der Exposition des Katalysators an der Oberfläche wurde von TÖLLNER et al. untersucht [54]. Sie ordneten einen hydrophilen Rhodium-Komplex mit einem hydrophoben Alkylrest in Langmuir-Blodgett-Schichten auf einer Glasoberfläche an. Bei ihren Untersuchungen verwendeten sie drei Anordnungen (s. Abbildung 2.17):

- Eine Monolage auf hydrophobem Material
- Drei Lagen auf hydrophilem Material
- Vier Lagen auf hydrophilem Material

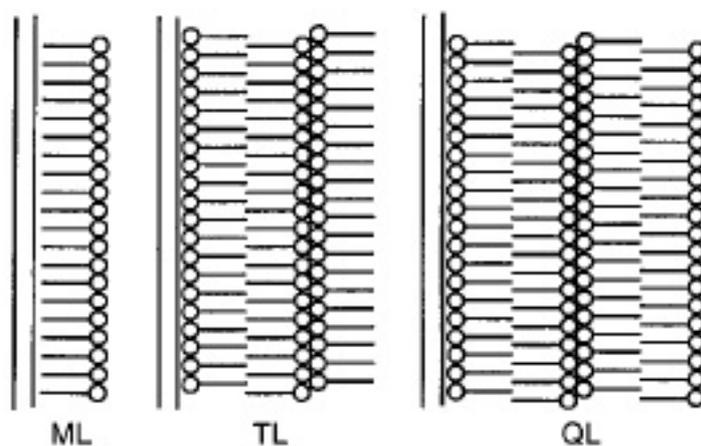


Abbildung 2.17: Langmuir-Blodgett-Schichten auf hydrophobem Glas (links) bzw. auf hydrophilem Glas (Mitte und rechts). Die Kreise symbolisieren den hydrophilen Katalysator, die Linien stellen den hydrophoben Alkylrest dar [54].

Hierbei konnten sie feststellen, dass der Komplex nur katalysierend wirken kann, wenn das aktive Ende an der Oberfläche exponiert ist (s. Abbildung 2.17 links und rechts). Bei entgegengesetzter Ausrichtung des Komplexes konnte hingegen keine katalytische Aktivität festgestellt werden, da das aktive Metallzentrum in diesem Fall nicht für die Reaktanden zugänglich ist.

### 2.2.3 Immobilisierung in Nanofasern – Stand der Forschung

Zur Immobilisierung in elektrogesponnenen Polymerfasern wurde bereits eine Reihe an Untersuchungen durchgeführt, die sich allerdings auf die Immobilisierung von Enzymen, also hochmolekularen Substanzen konzentrieren. Nur wenige dieser Arbeiten beschäftigen sich auch mit der katalytischen Aktivität der immobilisierten Enzyme [55], [56].

Zur Immobilisierung herkömmlicher heterogener oder homogener Katalysatoren in elektrogesponnenen Nanofasern wurden bisher nur wenige Arbeiten veröffentlicht. Hier konnten sehr große Erfolge zum Beispiel bei der Immobilisierung von bimetallischen Pd/Rh-Nanopartikeln erzielt werden [9]. Diese konnten über den sogenannten TUFT-Prozess (*Tubes by Fiber Templates, TUFT*) in Polyparaxylylen-Röhren (PPX-Röhren) eingebracht werden und zeigten eine katalytische Aktivität, die mit auf Aktivkohle immobilisierten Partikeln vergleichbar ist. Die in Röhren immobilisierten Partikel konnten allerdings sehr einfach zurückgewonnen werden und zeigten diese Aktivität auch noch nach mehreren Reaktionsdurchgängen.

Die Immobilisierung homogener Katalysatoren in elektrogesponnenen Nanofasern wurde zuvor im Rahmen einer Kooperation der Arbeitsgruppen STUDER, WENDORFF und GREINER am Beispiel von Scandium(III)triflat untersucht [19]. Hier wurde der Ansatz gewählt, den Katalysator über Retention in Polystyrolfasern zu immobilisieren. Dies geschah durch gemeinsames Verspinnen von Scandiumtriflat und Polystyrol. Es konnte zunächst festgestellt werden, dass der Katalysator nicht in der Faser zurückgehalten wird, sondern innerhalb eines kurzen Zeitraumes in die Lösung diffundiert. Die Lebensdauer konnte allerdings durch Verwendung einer schützenden Ummantelung bestehend aus PPX beträchtlich erhöht werden. Experimente zur katalytischen Aktivität konnten außerdem nachweisen, dass die Aktivität des in Nanofasern immobilisierten Katalysators mit der Aktivität des homogen gelösten Scandiumtriflats vergleichbar ist.

Auf diesen Ergebnissen baut diese Arbeit auf. Nach einer Einführung in die Theorie des Elektrosinnens folgt eine Beschreibung der Möglichkeiten zur Oberflächenstrukturierung, Orientierung und Oberflächenmodifizierung von elektrosinnenen Fasern. Im Anschluss werden neuartige Konzepte zur Immobilisierung in elektrosinnenen Nanofasern vorgestellt.

## 2.3 Elekterspinnen

### 2.3.1 Grundlagen

Das Elektrospleinverfahren ist ein Prozess, bei dem durch Anlegen einer Hochspannung an eine Polymerlösung oder -schmelze Polymerfasern mit Durchmessern von wenigen Nanometern bis zu mehreren Mikrometern entstehen [57-61]. Die erste Elektrospleinanlage wurde im Jahr 1929 von A. FORMHALS zum Patent angemeldet [62]. Bei diesem Verfahren wird ein Tropfen einer Polymerlösung oder -schmelze mit einer Elektrode in Kontakt gebracht, an die eine elektrische Hochspannung im Bereich von mehreren Kilovolt angelegt ist. Der experimentelle Aufbau kann auf verschiedene Art und Weise realisiert werden. In Abbildung 2.18 ist der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Elektrospleinanlage schematisch dargestellt.

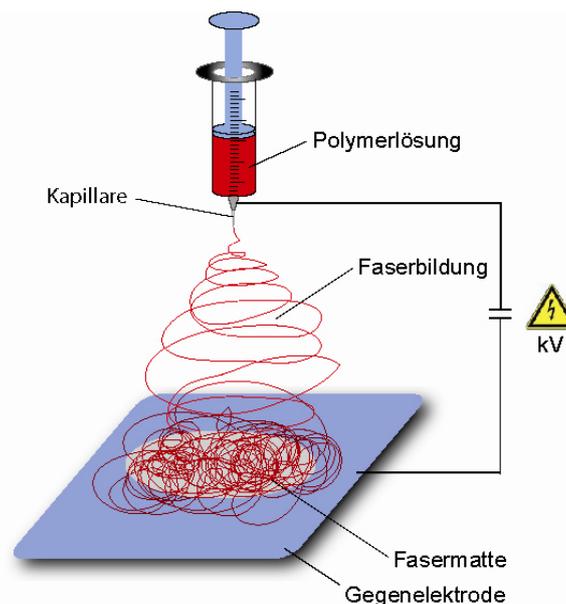


Abbildung 2.18: Aufbau der verwendeten Elektrospleinapparatur [63]. Die Polymerlösung wird mit einer Spritze durch eine metallische Kanüle gepumpt, an die eine Hochspannung angelegt ist. Die Fasern werden auf der, einige Zentimeter entfernten, Gegenelektrode gesammelt.

Aufgrund der Wechselwirkung mit dem externen elektrischen Feld und der elektrostatischen Abstoßung der gleichgerichteten Ladungen reichern sich diese an der Oberfläche des Flüssigkeitstropfens an. Die abstoßenden Kräfte wirken der Oberflächenspannung entgegen, welche den Tropfen zusammenhält. Wenn die elektrische Spannung erhöht wird und die abstoßenden Kräfte den Betrag der Oberflächenspannung erreichen, nimmt der Tropfen die Form des so genannten

Taylor-Konus an. Die Gestalt dieses Konus wurde von seinem Namensgeber G. TAYLOR berechnet und experimentell nachgewiesen [64]. Bei einer weiteren Erhöhung der Spannung über diesen kritischen Wert hinaus wird der Tropfen instabil, und es bildet sich ein elektrisch geladener Strahl mit einem Durchmesser von einigen Mikrometern aus. In Abbildung 2.19 sind photographische Aufnahmen eines Tropfens im elektrischen Feld mit zunehmender Feldstärke gezeigt. Die gestrichelten Linien deuten den berechneten kritischen Winkel des Taylor-Konus an.

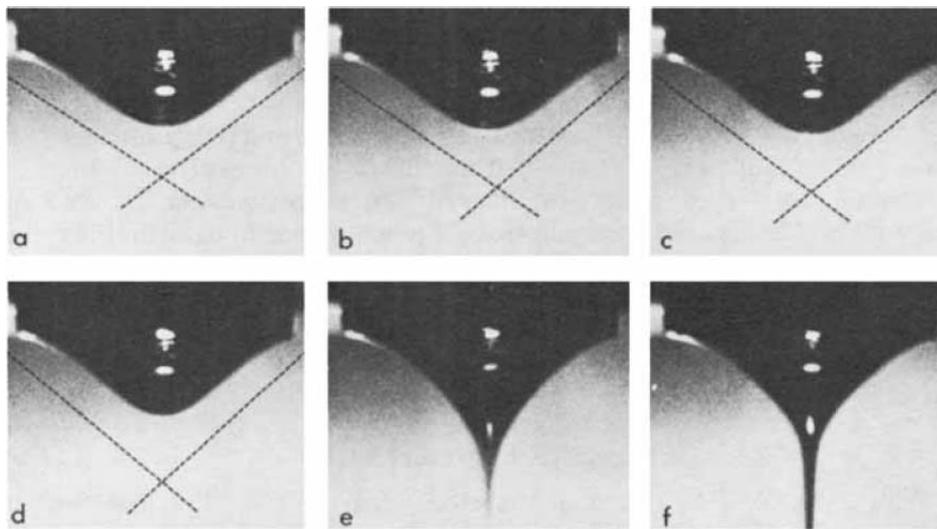


Abbildung 2.19: Meniskus einer Polymerlösung unter Einwirkung eines elektrischen Feldes. Die Spannung steigt in der Reihe von a) nach f) stetig an [65].

Es ist zu erkennen, dass der Strahl zunächst von der Kanüle weg beschleunigt wird. Nach wenigen Millimetern tritt eine Instabilität auf, die zu einer Biegung des Polymerstrahls führt. Diese Instabilität wird im Englischen als *bending instability* oder *whipping instability* bezeichnet [66-69]. Die Ursache dieser *bending instability* kann durch Earnshaws Theorem erklärt werden (s. Abbildung 2.20). In einem System aus drei identischen Punktladungen, welche sich auf einer Linie ABC befinden, wirkt auf die Ladung in Punkt B keine Nettokraft, da sich die entgegengesetzt wirkenden Kräfte  $F_A$  und  $F_C$  gerade aufheben. Wird die Ladung aus Punkt B jedoch um eine kleine Auslenkung auf den Punkt B' verschoben, so heben sich die Kräfte  $F_{A'}$  und  $F_{C'}$  nicht mehr auf und es wirkt eine abstoßende Nettokraft auf die Ladung in Punkt B', die zu einer weiteren Auslenkung und Verstreckung führt.

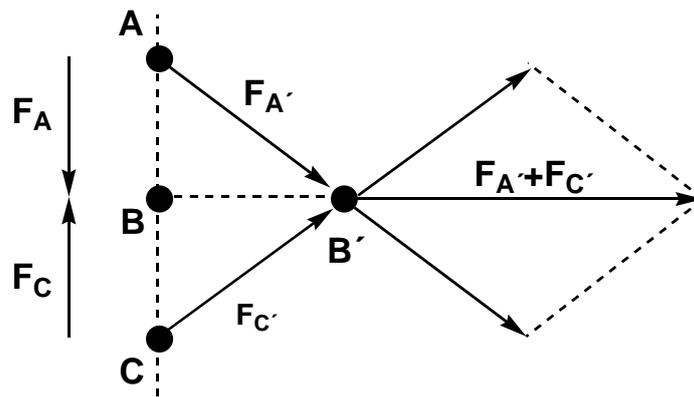


Abbildung 2.20: Skizze zur Verdeutlichung von *Earnshaws Theorem* als Ursache für die *bending instability* [66].

Diese Situation kann auf den geraden geladenen Polymerstrahl übertragen werden. Turbulenzen können die Auslenkung der Ladungen aus der geraden Linie initiieren und somit die *bending instability* verursachen. Diese führt dazu, dass sich der Strahl biegt und dabei verstreckt, um die abstoßenden Kräfte der elektrischen Ladungen zu verringern. Die Flugbahn dieses Strahls beschreibt einen Konus - den so genannten *envelope-cone*. Durch die Verstreckung nimmt der Durchmesser des Strahls ab, bis er einen kritischen Wert erreicht. Daraufhin kommt es zu einer zweiten *bending instability* die eine weitere Biegung in einer kleineren Größenordnung verursacht, wodurch eine weitere Verjüngung des Polymerstrahls stattfindet. Dieser Prozess wurde von RENEKER et al. mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera (s. Abbildung 2.21) genauer untersucht [66].

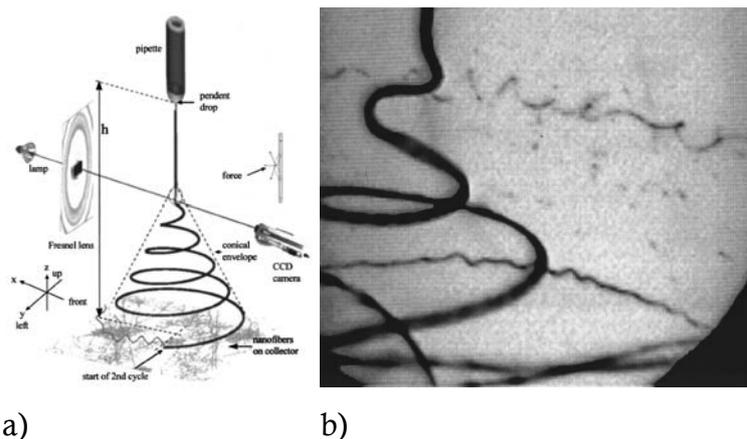


Abbildung 2.21: a) Aufbau einer Elektrosppinnanlage mit einer Hochgeschwindigkeitskamera. Durch gestrichelte Linien ist der *envelope-cone* angedeutet. b) Aufnahme eines Polymerstrahls mit erster und zweiter *bending instability* [66].

Die photographische Aufnahme in Abbildung 2.21b zeigt die Biegung des zunächst relativ dicken Polymerstrahls und seine spiralförmige Flugbahn. Nebenbei tauchen im

Bild sehr dünne Strahlen auf, die das Einsetzen der zweiten *bending instability* erkennen lassen. Der stark verjüngte Polymerstrahl wird schließlich auf der Gegenelektrode aufgefangen, wo nach der vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels eine Polymerfaser zurückbleibt, deren Durchmesser je nach Prozessbedingungen wenige Nanometer bis hin zu mehreren Mikrometern beträgt.

Neben der *bending instability* treten zwei achsensymmetrische Instabilitäten auf, die Rayleigh-Instabilität und eine weitere, durch das elektrische Feld verursachte, Instabilität. Die Rayleigh-Instabilität wird durch die Oberflächenspannung der Polymerlösung hervorgerufen, die eine Minimierung der Flüssigkeitsoberfläche anstrebt. Die elektrisch induzierte achsensymmetrische Instabilität verursacht, wie die Rayleigh-Instabilität, dass der Durchmesser des Polymerstrahls oszilliert. Allerdings geschieht dies nicht aufgrund der Oberflächenspannung sondern durch eine Wechselwirkung des geladenen Polymerstrahls mit dem elektrischen Feld (s. Abbildung 2.22). Diese Instabilität nimmt dementsprechend mit steigender Feldstärke zu, während die Rayleigh-Instabilität feldunabhängig ist.

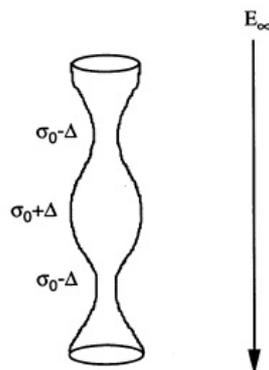


Abbildung 2.22: Durch das elektrische Feld  $E_\infty$  induzierte, achsensymmetrische Instabilität [70]. Schwankungen der Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  führen zu Schwankungen im Durchmesser des Polymerstrahls.

Treten diese achsensymmetrischen Instabilitäten auf, so bleiben nach der Lösungsmittelverdampfung Fasern mit tropfenförmigen Verdickungen, so genannten *Beads*, zurück. Abbildung 2.23 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme von elektrogesponnenen Fasern mit Verdickungen, welche durch achsensymmetrische Instabilitäten verursacht werden.

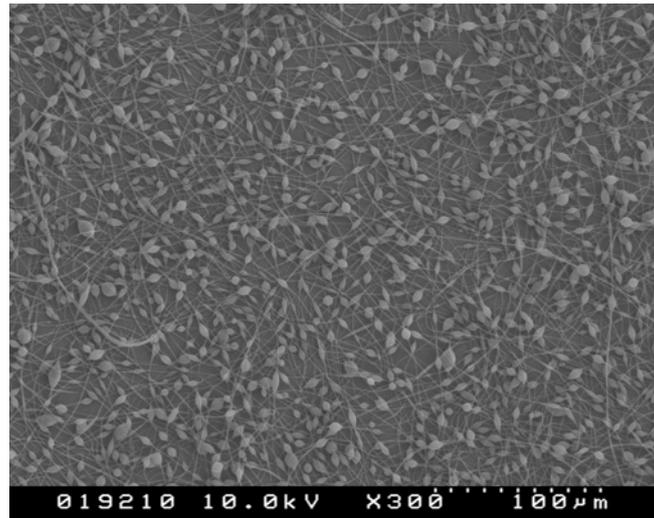


Abbildung 2.23: Polystyrolfasern mit *Beads* elektrogewoben aus einer Lösung in *N,N*-Dimethylacetamid.

Durch die Entstehung von *Beads* wird die spezifische Oberfläche der Polymerfasern verringert. Für die Immobilisierung von Katalysatoren in elektrogewebenen Fasern ist es jedoch von großer Bedeutung, dass die verfügbare Oberfläche maximiert wird, um eine möglichst hohe Katalysatoraktivität zu erzielen. Neben der Fasermorphologie sind der Faserdurchmesser und die Oberflächenstruktur zwei bestimmende Faktoren für die Oberfläche. Es ist demnach erforderlich, sich näher mit den Elektrospinnparametern und ihrer Auswirkung zu beschäftigen.

Der Elektrospinnprozess wird durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst. Dazu gehören die Umgebungsparameter wie Temperatur oder Luftfeuchtigkeit, die Lösungsparameter wie Viskosität, Leitfähigkeit oder Oberflächenspannung der Lösung sowie die apparativen Parameter wie Spannung, Flussgeschwindigkeit der Lösung oder der Abstand zwischen den Elektroden [58]. Der Faserdurchmesser und die Morphologie können im Allgemeinen nicht unabhängig voneinander beeinflusst werden, da beide maßgeblich von den auftretenden Instabilitäten abhängig sind.

### **2.3.2 Parameter und ihr Einfluss auf Durchmesser und Morphologie**

Wie bereits erwähnt, werden durch den Elektrospinnprozess ultradünne Fasern erhalten, weil der elektrisch geladene Polymerstrahl, durch die *bending instability* verursacht, einer Verstreckung unterliegt. Die entscheidenden Faktoren für diese Verstreckung sind zum einen die Viskosität der Lösung, die der Verstreckung mechanisch entgegenwirkt, und zum anderen die Oberflächenladungsdichte des Polymerstrahls als Ursache für die *bending instability*. Auch die Rayleigh-Instabilität wirkt der Verstreckung entgegen. Da sie durch die Oberflächenspannung verursacht wird, strebt sie eine Oberflächenminimierung

an. Sie ist außerdem für die Entstehung von *Beads* verantwortlich und beeinflusst somit die Fasermorphologie [71].

### 2.3.2.1 Viskosität

Erwartungsgemäß wurden beim Elektrosponnen mit sinkender Viskosität abnehmende Faserdurchmesser beobachtet [71-74]. Allerdings steigt dabei der Einfluss der Rayleigh-Instabilität, was zum Auftreten von *Beads* führt [73]. Weiterhin wird berichtet, dass sich die Gestalt der *Beads* mit sinkender Viskosität von elliptisch zu sphärisch ändert. Wird die Viskosität weiter gesenkt, so wird die Rayleigh-Instabilität schließlich so dominant, dass nur noch Tropfen beobachtet werden. Möchte man möglichst dünne glatte Fasern herstellen, so ist es notwendig eine optimale Viskosität der Spinnlösung zu finden, bei der gerade keine *Beads* mehr auftreten. Die Viskosität unterliegt beim Spinnprozess allerdings einer Vielzahl von Einflüssen. Zunächst kann sie über die Konzentration der Polymerlösung gezielt eingestellt werden. Da aber während des Spinnprozesses die Verdampfung des Lösungsmittels stattfindet, ändert sich diese kontinuierlich. Die Geschwindigkeit der Lösungsmittelverdampfung wird z. B. durch den Dampfdruck und die Temperatur bestimmt. Abhängig von der Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels kühlt sich die Lösung beim Elektrosponnen ab, was ebenfalls die Viskosität beeinflusst. Neben der Konzentration kann auch über das Molekulargewicht des Polymers oder über die Struktur (z. B. verzweigte Ketten) Einfluss auf die Viskosität genommen werden.

### 2.3.2.2 Oberflächenladungsdichte

Die Ursache für die Verstreckung des Polymerstrahls ist die Abstoßung der Ladungen auf der Oberfläche sowie ihre Beschleunigung im externen elektrischen Feld. Durch eine Erhöhung der angelegten Spannung wird nicht nur die Beschleunigung sondern auch die Anzahl der auf den Polymerstrahl übertragenen Ladungsträger erhöht. Die Verstreckung durch die *bending instability* nimmt also zu, weshalb geringere Faserdurchmesser erhalten werden [74-76]. Neben der angelegten Spannung spielt die Leitfähigkeit der Lösung eine entscheidende Rolle. Allgemein nimmt die Oberflächenladungsdichte auf dem Polymerstrahl mit steigender Leitfähigkeit zu. Durch Additive wie z. B. Salze kann die Leitfähigkeit erhöht werden. Dies führt letztendlich zu einer stärkeren Verstreckung und damit auch zu dünneren Polymerfasern [77]. Mit steigender Ladungsdichte sollte auch die Anzahl an *Beads* abnehmen. Tatsächlich konnte mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit eine niedrigere *Bead*-Dichte in elektrogewonnenen Fasern beobachtet werden [73]. Bei

einer Erhöhung der Spannung wurden aber sowohl eine Verringerung [71] als auch eine Erhöhung der *Bead*-Dichte beobachtet [78]. Letzteres wurde darauf zurückgeführt, dass eine höhere Spannung die Spinnengeschwindigkeit erhöht. Wird nun die Flussgeschwindigkeit der Spinnlösung zu niedrig eingestellt, so werden der Taylor-Konus und damit auch der Polymerstrahl instabil und es kommt zur vermehrten Tropfenbildung.

### 2.3.2.3 Oberflächenspannung

Wie erwähnt, ist die Oberflächenspannung die treibende Kraft für die Rayleigh-Instabilität. Niedrigere Oberflächenspannungen sollten also zu Fasern ohne *Beads* und zu dünneren Fasern führen. FONG et al. untersuchten die Bildung von *Beads* beim Verspinnen einer wässrigen Polyethylenoxid-Lösung (PEO-Lösung) und den Einfluss der Oberflächenspannung [73]. Tatsächlich konnten sie beobachten, dass durch Zugabe von Ethanol zur wässrigen PEO-Lösung die Oberflächenspannung gesenkt wurde und gleichzeitig weniger *Beads* auftraten. Auch Tenside wurden im Elektrosponnen eingesetzt, um die Oberflächenspannung von Polymerlösungen zu senken [79].

### 2.3.3 Möglichkeiten zur Oberflächenstrukturierung

Die Oberfläche elektrogessponnener Fasern kann nicht nur durch eine Verringerung des Faserdurchmessers sondern auch über eine Oberflächenstrukturierung erhöht werden. So ist es möglich, gezielt poröse Fasern herzustellen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Erzeugung hierarchischer Strukturen mit Abmessungen im Nanometerbereich auf der Faseroberfläche, wodurch so genannte *Nanobrushes* entstehen [80].

Für die Herstellung elektrogessponnener Fasern mit poröser Oberfläche können drei verschiedene Ansätze gewählt werden. Im ersten Ansatz wird während des Spinnprozesses eine Phasenseparation induziert, so bilden sich eine lösungsmittelreiche und eine polymerreiche Phase aus [81], [82]. Nach der Lösungsmittelverdampfung entsteht aus den Bereichen der polymerreichen Phase eine feste Faser während die lösungsmittelreichen Bereiche die Poren hinterlassen. Solche porösen Fasern konnten von BOGNITZKI et al. nach dem Verspinnen von Poly-L-lactid (PLLA) aus einer Lösung in Dichlormethan beobachtet werden (s. Abbildung 2.24) [81].

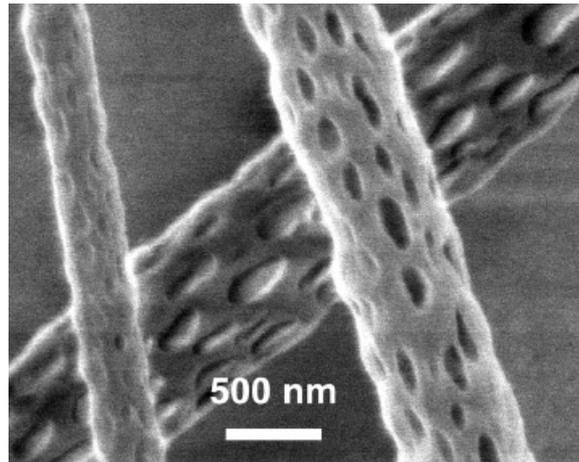


Abbildung 2.24: PLLA-Faser versponnen aus einer Lösung in Dichlormethan [81].

Dichlormethan hat einen hohen Dampfdruck, was zu einer relativ schnellen Verdampfung während des Spinnprozesses führt. Die damit verbundene Abkühlung der Lösung kann eine Phasenseparation verursachen. Diese Vermutung konnte dadurch untermauert werden, dass bei Verwendung eines Lösungsmittels mit geringerem Dampfdruck, in diesem Fall Chloroform, die Porenbildung verringert wurde. Die Abkühlung mit einhergehender Phasenseparation kann auch erzielt werden, indem die Gegenelektrode, auf der die Fasern gesammelt werden, gekühlt wird. Voraussetzung ist, dass der Polymerstrahl noch nicht vollständig getrocknet ist, wenn er die Gegenelektrode erreicht. Diese Methode wurde von MCCANN et al. mit verschiedenen Polymerlösungen erfolgreich durchgeführt [83]. Die Gegenelektrode wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Abbildung 2.25 zeigt eine poröse Polystyrolfaser, die auf diese Weise erhalten wurde.

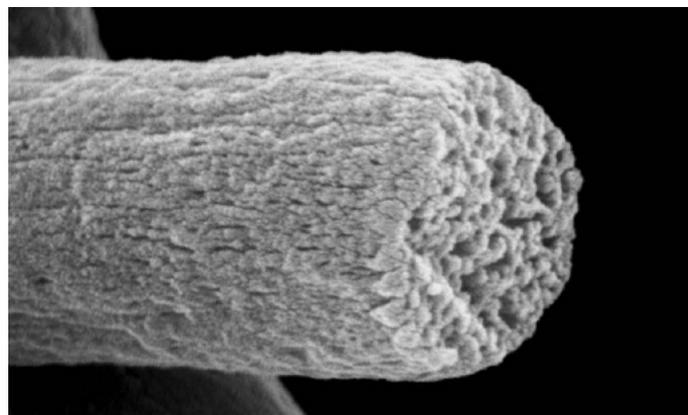


Abbildung 2.25: poröse PS-Faser durch Elektrospinnen in flüssigen Stickstoff erhalten [83].

DAYAL et al. führten Simulationen zur Porenbildung während des Elektrospinnens durch [84]. Unter der Annahme, dass das Phasendiagramm der Polymer-Lösungsmittelmischung eine obere kritische Entmischungstemperatur zeigt, wurde die Temperaturabhängigkeit untersucht. Diese Simulationen führten zu dem Ergebnis, dass die Porengrößen in dem berechneten System mit steigender Temperatur, also zunehmender Mischbarkeit von Polymer und Lösungsmittel, abnehmen.

Ein zweiter Ansatz zur Erzeugung poröser Oberflächen basiert auf dem Konzept der *breath figures* [85]. Der Erklärungsansatz ist, dass bei der Abkühlung durch Lösungsmittelverdampfung Wasser auf der Oberfläche des Polymers kondensiert und Tropfen bildet. Nach der Verdampfung dieser Tropfen verbleiben die Poren auf der Polymeroberfläche. CASPER et al. untersuchten den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Porenbildung beim Verspinnen von Polystyrol (PS) aus einer Lösung in Tetrahydrofuran (THF) [86]. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit erhielten sie zahlreichere und größere Poren.

Die dritte Möglichkeit zur Porenbildung in elektrogewebenen Fasern besteht darin, Polymerblends zu verspinnen und anschließend eine Polymerkomponente selektiv aus der Faser zu entfernen. BOGNITZKI et al. versponnen Mischungen aus Polylactid (PLA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP) [87]. Aus den Fasern in denen die Polymere phasensepariert vorliegen, konnte anschließend entweder PLA durch Pyrolyse oder PVP durch Herauslösen mit Wasser selektiv entfernt werden. Zurück blieben hoch poröse Fasern der jeweils anderen Komponente (s. Abbildung 2.26).

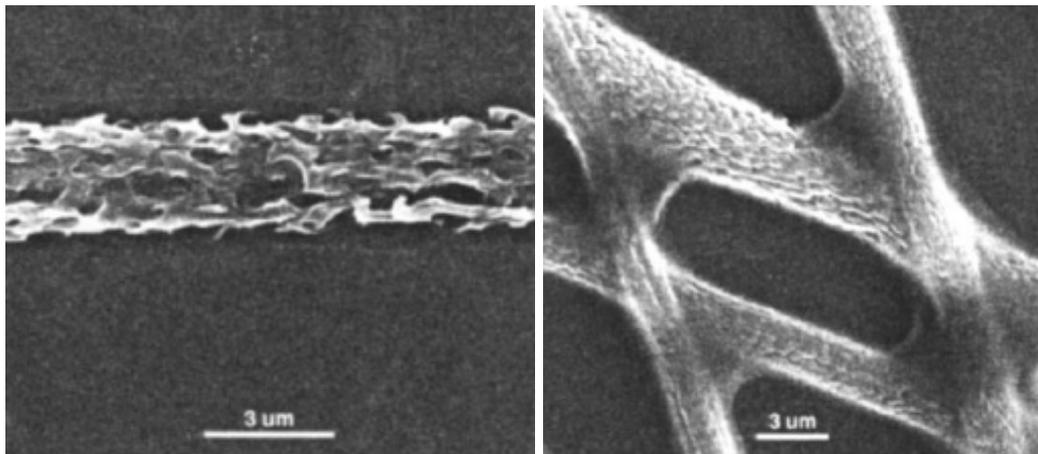


Abbildung 2.26: poröse PLLA-Faser (links) und poröse PVP-Fasern (rechts) nach der selektiven Entfernung der jeweils anderen Komponente [87].

YOU et al. verwendeten diese Methode, um aus einer Blendfaser aus PLA und Polyglykolsäure (PGA) selektiv PLA mit Chloroform herauszulösen und poröse PGA-Fasern herzustellen [88].

### 2.3.4 Permeabilität

Besonders interessant sind immobilisierte Katalysatoren für den Einsatz in Durchflussreaktoren, insbesondere in der Mikroreaktionstechnik [89-91]. Bei diesen Techniken wird eine Reaktionszelle mit dem immobilisierten Katalysator als stationärer Phase befüllt und die Reaktionslösung wird durch diese Zelle gepumpt. Für solche Anwendungen spielt die Permeabilität der stationären Phase eine große Rolle. Je geringer diese ist, umso mehr Kraft muss aufgebracht werden, um die Lösung mit einer bestimmten Geschwindigkeit durch die Reaktionszelle zu pumpen. Dies kann für eine industrielle Anwendung ein entscheidender Faktor sein, was immobilisierte Systeme mit hohen Permeabilitäten besonders interessant macht.

TOMADAKIS et al. simulierten poröse Strukturen wie z. B. Faservliese und berechneten anhand von *Monte-Carlo*-Simulationen die Permeabilität dieser Strukturen in Abhängigkeit verschiedener Faktoren wie Faserdurchmesser, absoluter Porosität oder Faserorientierung [92-94]. Beim Elektrospleinprozess werden Fasern erhalten, die entweder in einer Ebene zufällig orientiert sind (s. Abbildung 2.27, 2-d) oder aber in einer Ebene eine Vorzugsrichtung zeigen, während die Ebenen ungeordnet übereinander liegen (s. Abbildung 2.27, 1-d). Vliese mit dreidimensional zufälliger Faserausrichtung (s. Abbildung 2.27, 3-d) konnten bisher nicht hergestellt werden. Die Simulationen von TOMADAKIS et al. zeigten jedoch, dass bezüglich der Permeabilität des Vlieses kaum Unterschiede zwischen zweidimensional und dreidimensional ungeordneten Faserstrukturen bestehen. Weiterhin konnte an beiden Vliesen keine Richtungsabhängigkeit der Permeabilität festgestellt werden, obwohl dies für zweidimensional unorientierte Fasern zu erwarten wäre. Die Struktur höchster Ordnung unterscheidet sich jedoch deutlich von den anderen beiden. Diese Faservliese zeigen eine richtungsabhängige und zudem deutlich verschiedene Permeabilität. Senkrecht zur Vorzugsrichtung wurde erwartungsgemäß eine geringere Permeabilität erhalten, als bei den ungeordneten Strukturen, während parallel zur Faserrichtung eine deutlich höhere Permeabilität berechnet werden konnte.

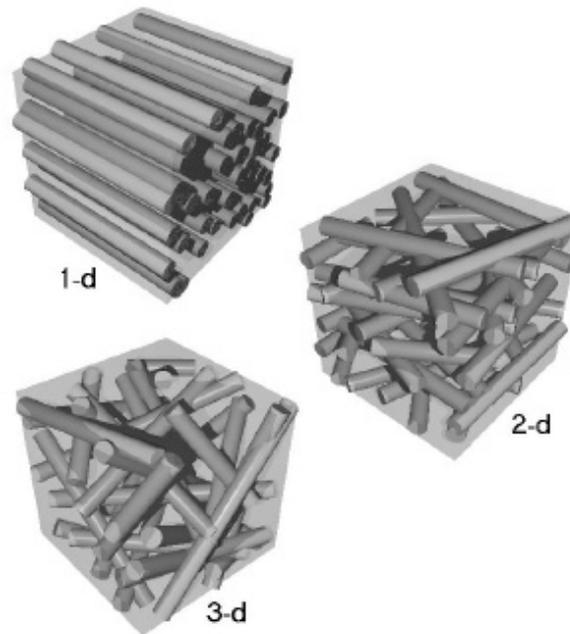


Abbildung 2.27: Fasern mit eindimensional (1-d), zweidimensional (2-d) und dreidimensional zufälliger Ausrichtung [94].

Eine Faserorientierung kann also genutzt werden, um die Permeabilität des Faservlieses zu erhöhen. Die Orientierung kann mit relativ geringem Aufwand durch eine Modifizierung der Gegenelektrode bzw. des Kollektors erreicht werden. So ist es z. B. möglich, die Fasern durch Elektrospinnen auf eine rotierende Rolle oder auf einen Metallrahmen parallel anzuordnen [60], [95].

### 2.3.5 Herstellung von Nanoröhrchen durch den TUFT-Prozess

Elektrogesponnene Fasern können als Templat für die Herstellung von Röhren mit Durchmessern im Nanometerbereich genutzt werden. Im so genannten TUFT-Prozess (*Tubes by Fiber Templates*) werden Fasern z. B. über chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung (CVD bzw. PVD, *chemical* bzw. *physical vapor deposition*) beschichtet, wodurch Kern-Schale-Fasern erhalten werden [96], [97]. Durch selektives Entfernen der Kernfaser werden Röhren erhalten, deren Innendurchmesser durch die Templatfaser vorgegeben wird. Der Außendurchmesser hängt vom Beschichtungsprozess und vom verwendeten Material ab. BOGNITZKI et al. erzeugten auf diese Weise Röhren aus PPX über CVD, aus Aluminium über PVD sowie Hybridröhren durch Kombination beider Verfahren [96]. Abbildung 2.28 zeigt schematisch die Herstellung von Polymerröhren (B), Metallröhren (D) und Polymer-Metallröhren (C) durch das TUFT-Verfahren.

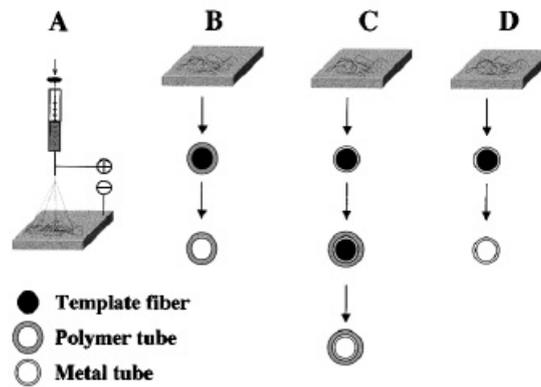


Abbildung 2.28: Schema des TUFT-Prozesses zur Herstellung von Nanoröhren über elektrogewobene Templatefasern [96].

Die Herstellung von PPX durch chemische Gasphasenabscheidung wurde von GORHAM entwickelt und patentiert [98], [99]. Als *Precursor* wird [2,2]-Paracyclophan eingesetzt (s. Abbildung 2.29). Dieses wird bei 140 °C im Vakuum sublimiert und in der Gasphase bei 650 °C homolytisch zu Chinodimethan gespalten. Dieses liegt im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Diradikal vor, welches bei Raumtemperatur zu PPX polymerisiert. Die entstehenden Polymerfilme bzw. -beschichtungen sind sehr homogen in ihren Dicken, die nur wenige Nanometer betragen können. Es ist also möglich, im TUFT-Prozess Röhren mit kontrollierten Wanddicken im Nanometerbereich herzustellen.

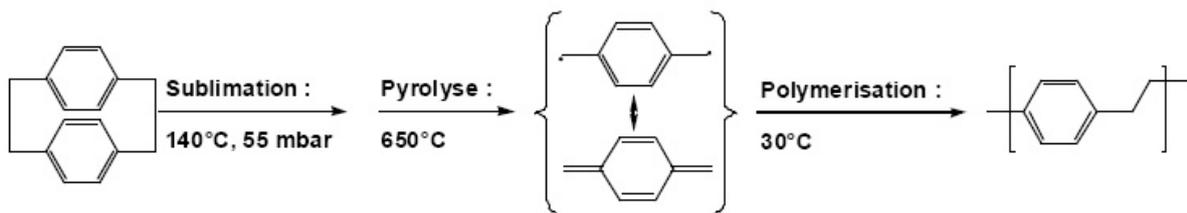


Abbildung 2.29: chemische Gasphasenabscheidung von Poly-*p*-xylylen (PPX) (Gorham-Prozess).

Die Eigenschaften von PPX machen es zu einem interessanten Material als Träger für immobilisierte Katalysatoren. PPX ist ein unlösliches Polymer mit hoher mechanischer Stabilität. Außerdem sind funktionalisierte Poly-*p*-xylylene zugänglich [100]. So können z. B. Amine, Alkohole oder Carbonyle als funktionelle Gruppen an den *Precursor* angebunden und dieser im Gorham-Prozess polymerisiert werden. Dies ermöglicht z. B. eine Modifizierung der Benetzungseigenschaften oder eine kovalente Anbindung katalytisch aktiver Gruppen an die Polymerkette.

## 3 Immobilisierung funktionalisierter Oligomere

### 3.1 Vorstellung des Konzeptes

Ein nahe liegender Ansatz für die Immobilisierung homogener Katalysatoren in elektrogesponnenen Nanofasern besteht darin, den Katalysator chemisch an das versponnene Polymer zu binden. Dies kann z. B. über kovalente Anbindung im Falle von Organokatalysatoren oder über ionische Wechselwirkungen im Falle von anorganischen Metallkomplekxkatalysatoren geschehen. Hier stellt sich nun zunächst die Frage nach der Verteilung des Katalysators in der Faser. Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt wurde, verringert sich die katalytische Aktivität dramatisch, wenn die Zugänglichkeit des Katalysators verringert wird. Demnach sollte auch bei einer Immobilisierung in Fasern mit Durchmessern von wenigen hundert Nanometern eine Anreicherung des Katalysators an der Oberfläche erreicht werden.

Bei der Frage nach der Verteilung des Katalysators in der Faser gibt es zunächst zwei grundsätzliche Fälle zu unterscheiden. Im ersten Fall ist der Katalysator an eine Monomereinheit gebunden. Auf diese Weise kann zwar eine hohe Katalysatorbeladung erreicht werden. Da aber zwangsläufig eine homogene Verteilung in der Faser vorliegt, ist nur ein geringer Teil des immobilisierten Katalysators aktiv. Im zweiten Fall ist der Katalysator lediglich als funktionelle Endgruppe an eine katalytisch inaktive Polymerkette angebunden. AFFROSSMAN et al. führten mit statischer Sekundär-Ionen-Spektrometrie (*Static Secondary Ion Mass Spectrometry*, SSIMS) Untersuchungen an deuteriertem Polystyrol durch und konnten dabei feststellen, dass es zu einer Anreicherung nicht funktionalisierter Endgruppen an der Grenzfläche kommt [101]. Damit konnten sie die Ergebnisse der zuvor von BITSANIS et al. durchgeführten Simulationen bestätigen [102]. Beide Arbeiten beschäftigten sich mit Endgruppen, die sich hinsichtlich der energetischen Wechselwirkung mit der Grenzfläche nicht von den Kettensegmenten unterschieden. Die Ursache der Oberflächenanreicherung konnte also nicht auf enthalpische sondern auf rein entropische Effekte zurückgeführt werden. Dieser Effekt konnte im Rahmen der Simulationen damit begründet werden, dass Polymerketten an der Grenzfläche, die als undurchdringliche Wand gedacht wird, einen Verlust an Konformationsentropie verspüren. Dieser Verlust wird minimiert, wenn sich die Kettenenden an der Grenzfläche aufhalten.

In der Praxis ist die Anreicherung der Kettenenden vor allem für Polymere mit funktionalisierten Endgruppen von Interesse. Hier ist allerdings zu beachten, dass die energetischen Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten und der Grenzfläche bzw. zwischen den Kettenenden und der Grenzfläche nicht identisch sind. ELMAN et al. nutzten Neutronenstreuexperimente an deuteriertem Endgruppen-funktionalisiertem Polystyrol um den Einfluss dieser Wechselwirkung zu untersuchen [103]. Sie verwendeten zwei verschiedene funktionelle Endgruppen - ein fluoriertes Silan sowie ein Lithiumcarboxylat - und untersuchten das Verhalten an der Grenzfläche Polymer-Luft bzw. Polymer-Siliziumoxid. Die Ergebnisse wurden mit unfunktionalisiertem Polystyrol verglichen. Sie konnten feststellen, dass die Anreicherung in starkem Maße von der Wechselwirkung zwischen der Endgruppe und der Grenzfläche beeinflusst wird. Das ionische Carboxylat wurde an der Grenzfläche zum oxidierten Siliziumträger angereichert während an der Grenzfläche zur Luft eine Verarmung an funktionalisierten Endgruppen gemessen werden konnte. Das fluorierte Silan zeigte entgegengesetztes Verhalten.

In dieser Arbeit wurde die Technik des Elektrosinnens eingesetzt, um Faserstrukturen mit Radien von wenigen hundert Nanometern herzustellen. Dies sind Dimensionen, die deutlich größer sind als typische Gyrationradien von Polymerketten. Das bedeutet, dass die Endgruppenanreicherung an der Oberfläche nur einen Bruchteil aller Polymerketten in der Faser betrifft, da sich die meisten Ketten außerhalb der Reichweite der Grenzfläche befinden. Die Katalysatorimmobilisierung könnte demnach effizienter gestaltet werden, indem eine gezielte Anreicherung von funktionalisierten Ketten an der Oberfläche verwendet wird. Dies kann erreicht werden, indem das funktionalisierte Polymer mit einem nicht funktionalisierten Polymer vermischt wird. NARRAINEN et al. untersuchten Mischungen aus nicht funktionalisiertem Polystyrol und deuteriertem Polystyrol mit einer bzw. mit zwei Carbonsäure-Endgruppen [104]. Sie stellten fest, dass die mit Carbonsäure-Endgruppen funktionalisierten Polymerketten nach thermischer Behandlung in Glycerin als polarer Umgebung an der Oberfläche angereichert wurden. Diese Anreicherung könnte zunächst auf die Verwendung eines deuterierten Polystyrols zurückgeführt werden [105]. Allerdings beobachteten NARRAINEN et al., dass sich der Anreicherungseffekt bei zweifach funktionalisierten Ketten stärker bemerkbar macht als bei einfach funktionalisierten Ketten, was tatsächlich darauf schließen lässt, dass die Wechselwirkung der Carbonsäure-Endgruppen mit der Grenzfläche maßgeblich für die Anreicherung verantwortlich ist.

Eine wichtige Voraussetzung für dieses Konzept besteht darin, dass die katalytisch aktive Endgruppe eine höhere Grenzflächenaffinität besitzt, als das konkurrierende unfunktionalisierte Kettenende, da ansonsten eine Verarmung des Katalysators an der Grenzfläche resultiert. Diese Voraussetzung kann aus folgender Überlegung heraus als gegeben betrachtet werden: Da es sich bei der Endgruppe um einen immobilisierten homogenen Katalysator und bei dem Substrat, welches sich an der Grenzfläche zum Polymer befindet, um das Reaktionsmedium handelt, kann davon ausgegangen werden, dass eine Anreicherung der Endgruppe an der Grenzfläche nicht nur entropisch sondern auch energetisch begünstigt ist. Dies folgt aus der Tatsache, dass der ungebundene Katalysator im Reaktionsmedium löslich ist und somit günstige Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator und dem Reaktionslösungsmittel bestehen müssen.

Ein Vorteil dieses Konzeptes besteht darin, dass sich ein relativ großer Anteil der katalytisch aktiven Gruppen an der Oberfläche aufhält und somit für die Reaktion zur Verfügung steht. Das Konzept bringt allerdings den Nachteil mit sich, dass die absolute Anzahl aktiver Gruppen relativ gering ist, da jede lineare Polymerkette maximal zwei aktive Enden besitzt. Nun stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung, um die Anzahl aktiver Enden zu erhöhen. Die erste Möglichkeit besteht darin, die Kettenlänge des funktionalisierten Polymers zu verringern und somit eine höhere Kettenendendichte zu erzielen. Die zweite Möglichkeit besteht in der Verwendung verzweigter - z. B. sternförmiger oder kammartiger - Polymere. Solche Veränderungen des Molekulargewichts oder der Kettengestalt können die Morphologie des Polymerblends erheblich beeinflussen. Es ist somit erforderlich, die Verteilung der funktionalisierten Ketten speziell für solche Fälle zu untersuchen.

Die Anreicherung verzweigter Moleküle wurde in mehreren Arbeiten theoretisch untersucht [106-109]. Als Kernaussage dieser Berechnungen lässt sich festhalten, dass die Anreicherung von vier wesentlichen Faktoren abhängt - der Anzahl an Kettenenden, der Art der Verzweigung, der Länge der Verzweigungen sowie von der Wechselwirkung zwischen den Kettenenden bzw. den Verzweigungsstellen und der Umgebung. Im Falle eines negativen Wechselwirkungspotentials zwischen dem Kettenende und der Umgebung konnte unabhängig von allen anderen Faktoren eine Oberflächenanreicherung erhalten werden. Des Weiteren führte eine Verringerung der Länge der Verzweigungen zu einer zunehmenden Oberflächenanreicherung. Der Einfluss der Kettenlänge kann auch auf lineare Ketten übertragen werden.

Aus Gittermodellrechnungen, die ausschließlich den Einfluss der Entropie berücksichtigten, ging hervor, dass in einem Polymer mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung eine Anreicherung der kürzeren Ketten an der Grenzfläche stattfindet [110]. Allerdings betrug der Überschuss lediglich ca. 1%. In einer weiteren Arbeit untersuchten HARIHARAN et al. den Einfluss der Grenzflächenenergie in einem Polymerblend bei unimodaler Molekulargewichtsverteilung [111]. Das Ergebnis dieser Berechnungen war, dass die Verteilung der Polymerketten in der Mischung vor allem durch die Grenzflächenenergie und kaum durch die Kettenlänge bestimmt wird. Dies widerspricht allerdings den experimentellen Ergebnissen, die sie wenig später durch Neutronenstreuexperimente erhielten [105]. Die theoretischen Berechnungen würden erwarten lassen, dass in allen untersuchten Mischungen eine Anreicherung der deuterierten Komponente stattfindet, und zwar annähernd unabhängig vom verwendeten Molekulargewicht. Stattdessen konnte experimentell bei Verwendung von Komponenten mit stark unterschiedlichem Molekulargewicht eine Umkehr der Anreicherung erzielt werden. Abbildung 3.1 zeigt den Überschuss der deuterierten Komponente an der Oberfläche  $\sigma_S - \sigma_B$  ( $\sigma_S$ : Volumenanteil der deuterierten Komponente an der Oberfläche;  $\sigma_B$ : Volumenbruch der deuterierten Komponente im *Bulk*) in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades des beigemischten protonierten Polystyrols. Der Polymerisationsgrad des deuterierten Polymers betrug 5094 was einem Molekulargewicht von ungefähr 570000 g/mol entspricht.

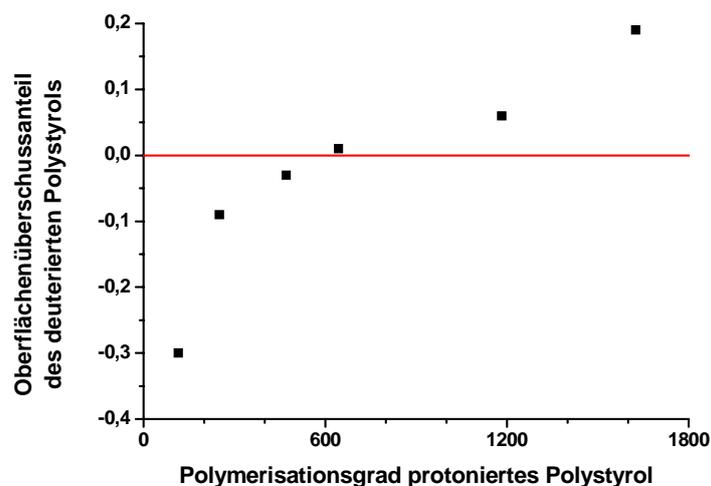


Abbildung 3.1: Überschuss des deuterierten Polystyrols mit einem Polymerisationsgrad von 5094 ( $M_n = 570000$  g/mol) an der Oberfläche einer Mischung mit protoniertem Polystyrol mit variierendem Polymerisationsgrad [105]. Die rote Linie deutet die Zusammensetzung des *Bulk*-Materials an.

Die Ergebnisse zeigen, dass unterhalb eines bestimmten Molekulargewichts des protonierten Polystyrols eine Umkehr der Oberflächenanreicherung stattfindet, was im Widerspruch zu den bereits erwähnten Berechnungen steht [111]. Die theoretischen Arbeiten gingen von einem inkompressiblen Gittermodell aus. Dabei werden entropische Effekte vernachlässigt, die auf eine Änderung des freien Volumens, bedingt durch die Vermischung, zurückzuführen sind. Diese Tatsache wurde daraufhin in einer verfeinerten Simulation von Polymermischungen berücksichtigt, in der das freie Volumen als dritte Komponente auf kompressible Gitterplätze verteilt wurde [112], [113]. Die präsentierten Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erzielten Ergebnissen.

Diese Ergebnisse bildeten den Ansatzpunkt für den in der Arbeit verfolgten Weg zur Immobilisierung von homogenen Katalysatoren. Er sieht die Verwendung von Mischungen aus langkettigen linearen Polymeren als Matrix und aus, in der Matrix dispergierten, linearen kurzkettigen Polymeren vor. Letztere sind mit funktionalisierten Endgruppen - hier in Form von Katalysatoren bzw. entsprechenden Modellsystemen - versehen. Die Mischungen wurden durch Elektrosponnen zu Fasern verarbeitet. Auf die auch mögliche Verwendung von verzweigten Polymeren wurde verzichtet, da zunächst die Überprüfung des neuartigen Immobilisierungskonzepts im Vordergrund stand.

Bei der Auswahl der Polymere und des Katalysators müssen einige Dinge beachtet werden. Zunächst einmal sollten beide Polymere gut miteinander mischbar sein, um eine gute Verteilung der kürzeren Ketten an der Oberfläche zu ermöglichen. Nicht mischbare Polymere würden zwei verschiedene Phasen bilden, was unter Umständen eine Agglomeration der kürzeren Ketten und eine damit einhergehende Verringerung der katalytischen Aktivität zur Folge hätte. Ein Homopolymer mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung erfüllt diese Voraussetzung.

Eine wichtige Voraussetzung an das Polymer besteht weiterhin darin, dass es im Reaktionsmedium unlöslich sein muss. Vollständig unlösliche Polymere hingegen kommen nicht in Frage, da das Polymer aus Lösung zu Nanofasern elektrospunnen werden soll. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass passend zum Reaktionsmedium ein wirksamer Katalysator gefunden werden sollte, welcher außerdem an das Polymer angebunden werden kann. Als Lösungsmittel bieten sich hier vor allem Wasser und Methanol an, da eine Vielzahl von Polymeren in diesen Medien nahezu inert ist. Außerdem können Katalysatoren wie z. B. Scandiumtriflat oder Prolin erfolgreich in diesen Lösungsmitteln eingesetzt werden [13], [30], [31], [114]. Auch das

Oligomer sollte im Reaktionsmedium unlöslich sein. Die Löslichkeit des Oligomers kann über die Kettenlänge beeinflusst werden. Mit zunehmender Kettenlänge ist eine Abnahme der Löslichkeit zu erwarten. Es ist demnach erforderlich ein Oligomer mit optimalem Polymerisationsgrad herzustellen, bei dem eine Auflösung verhindert aber die Anreicherung an der Grenzfläche Polymerfaser-Reaktionslösung maximiert wird.

Ein weiterer Faktor, der bei der Auswahl des Oligo- bzw. Polymers berücksichtigt werden sollte ist die Zugänglichkeit verschiedener Funktionalitäten. Da sich die Endgruppenfunktionalität eines Polymers aus dem verwendeten Initiator ergibt, hängt sie von der verwendeten Polymerisationsmethode ab. Verwendet man nun ein Monomer, welches mit diversen Methoden polymerisiert werden kann, so wird die Auswahl an erhältlichen Endgruppenfunktionalitäten erhöht, was wiederum eine größere Variation in Bezug auf die einsetzbaren Katalysatoren und Anknüpfungsmöglichkeiten ermöglicht. Polystyrol lässt sich über alle gängigen Polymerisationsreaktionen herstellen (radikalisch, anionisch, kationisch). Dabei sind neben der erwähnten anionischen Polymerisation noch weitere Methoden einsetzbar, die zu Produkten mit niedriger Polydispersität führen. Hierbei wären vor allem die *Atom Transfer Radical Polymerisation* (ATRP) und die Nitroxid vermittelte Polymerisation (*Nitroxide Mediated Polymerisation*, NMP) zu nennen. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen fiel die Wahl auf das Monomer Styrol.

## 3.2 Verspinnen von Polystyrol-Oligostyrol-Mischungen

### 3.2.1 Darstellung des Oligomers

Bevor eine Anbindung eines Katalysators an Oligostyrolketten erfolgt, sollten zunächst grundlegende Versuche zum Elektrosplennen von Mischungen bestehend aus Oligostyrol und Polystyrol durchgeführt werden. Hierfür wurde von C. RÖBEN an der WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER in der Arbeitsgruppe von PROF. DR. A. STUDER ein Oligostyrol ohne katalytisch aktive Funktionalität synthetisiert. In Abbildung 3.2 ist das Syntheschema dargestellt.

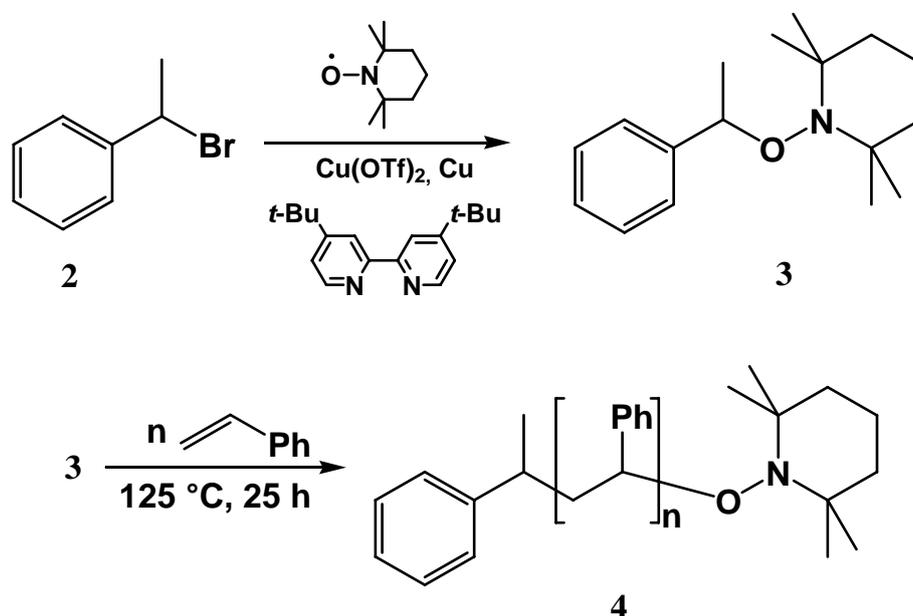


Abbildung 3.2: Syntheschema des Oligostyrols 4 über Nitroxid vermittelte radikalische Polymerisation

Ausgehend von (1-Bromoethyl)-benzol (2) wurde der Alkoxyamin-Initiator (3) nach einer Vorschrift von MATYJASZEWSKI et al. hergestellt [115]. Dieser wurde verwendet, um in einer Nitroxid vermittelten radikalischen Polymerisation Styrol bei 125 °C zum Zielmolekül (4) zu polymerisieren. Insgesamt wurden vier Oligomere mit variierendem Molekulargewicht hergestellt. In Tabelle 3.1 sind die erhaltenen Molekulargewichte und die Polydispersitäten der unfunktionalisierten Oligostyrole zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Zahlengemittelte und gewichtsgemittelte Molekulargewichte sowie Polydispersitäten der synthetisierten unfunktionalisierten Oligomere.

$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$
5500	6600	1.2
6400	7700	1.2
7000	8400	1.2
7400	8900	1.2

### 3.2.2 Elektrosponnen von Polystyrol

Zum Elektrosponnen von Polystyrol wurden bereits von einigen Arbeitsgruppen Untersuchungen durchgeführt. Diese beschäftigen sich mit dem Einfluss verschiedener Parameter auf die Fasereigenschaften und -struktur. So wurde z. B. der Einfluss des Lösungsmittels, des Molekulargewichts oder der Luftfeuchtigkeit auf das Elektrosponnen von Polystyrol untersucht [86], [71], [116], [117]. Allerdings beschäftigen sich alle bisherigen Arbeiten mit dem Elektrosponnen von Polystyrol mit unimodaler Molekulargewichtsverteilung. In dieser Arbeit sollten Fasern, bestehend aus zwei Polystyrolen mit deutlich verschiedenen Molekulargewichten, gesponnen werden. Es wurde also zunächst untersucht, welchen Einfluss die Beimischung von Oligomeren auf das Elektrosponnen von langkettigem Polystyrol ausübt.

Polystyrol kann aus einer Reihe von Lösungsmitteln versponnen werden. Bekannt ist unter anderem das Verspinnen aus Dichlormethan (DCM), Chloroform, Tetrahydrofuran (THF) Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc), Ethylacetat (EtOAc), Methylethylketon (MEK), 1,2-Dichlorethan und Limonen [71], [116]. Auch das Verspinnen aus wässriger Emulsion ist möglich [118].

Da der Elektrosponnprozess von sehr vielen Parametern wie den Umgebungsbedingungen, den Lösungseigenschaften und dem apparativen Aufbau beeinflusst wird, müssen die optimalen Spinnbedingungen an den verwendeten Elektrosponnaufbau angepasst werden. Deshalb wurde zu Beginn das verwendete Polystyrol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 170000 g/mol und einer Polydispersität von 2.06 erneut auf seine Verspinnbarkeit aus verschiedenen Lösungsmitteln hin untersucht. Abbildung 3.3 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Polystyrolfasern gesponnen aus den Lösungsmitteln Chloroform, Dichlormethan, THF, Ethylacetat, DMF sowie DMAc. Die Konzentration der entsprechenden Polystyrollösung betrug jeweils 15wt% Polystyrol.

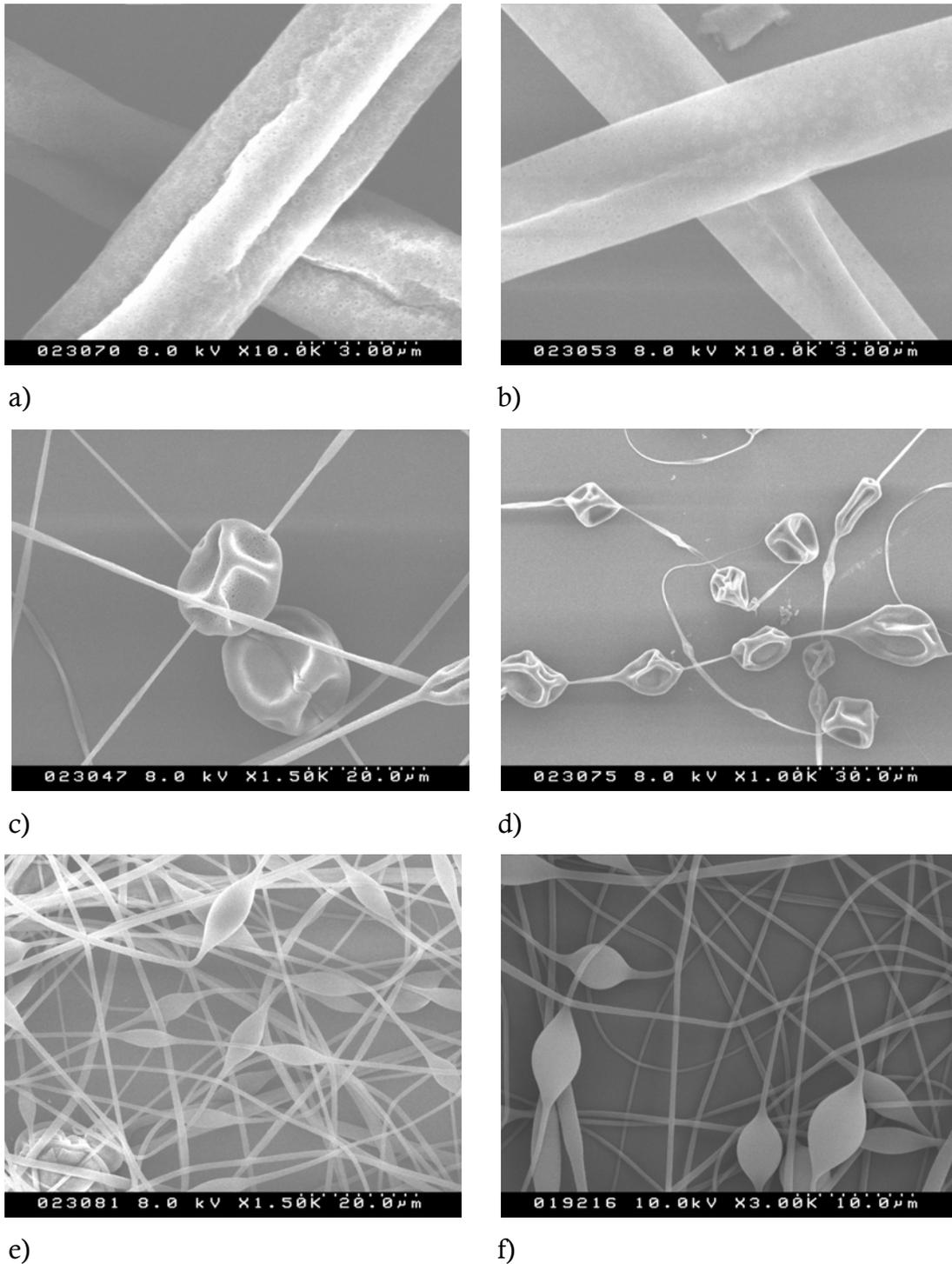


Abbildung 3.3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polystyrolfasern versponnen aus a) Chloroform, b) DCM, c) THF, d) EtOAc, e) DMF, f) DMAc (die PS-Konzentration betrug jeweils 15wt%).

Es konnte festgestellt werden, dass nur die Fasern, welche aus Dichlormethan oder Chloroform versponnen wurden, ohne *Beads* erhalten werden konnten. Fasern, welche aus THF oder Ethylacetat versponnen wurden zeigen neben einer hohen Anzahl an *Beads* sehr hohe Faserdurchmesser. Diese Fasern wiesen außerdem eine niedrige mechanische

Stabilität auf. Diese ist allerdings für die Anwendung in der Katalyse von entscheidender Bedeutung.

Das Auftreten von *Beads* ist mit einer Verringerung der spezifischen Oberfläche verbunden. Aus diesem Grund sollten Fasern ohne Verdickungen hergestellt werden. Die Entstehung von *Beads* hängt vor allem von drei Faktoren ab - von der Viskosität der Lösung, der Oberflächenspannung und der Oberflächenladungsdichte des Polymerstrahls [73].

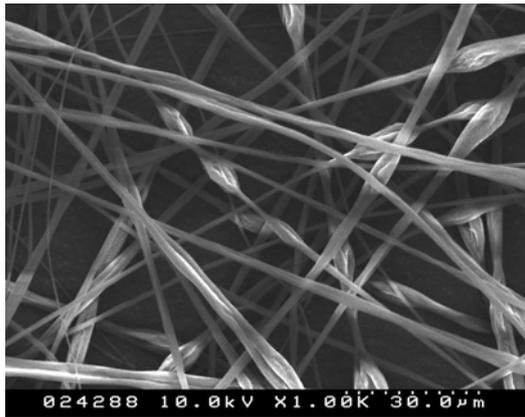
Die Oberflächenladungsdichte kann durch Additive wie z. B. Natriumchlorid beeinflusst werden [73]. Für eine Anwendung in der Katalyse sollten die Fasern allerdings frei von Fremdstoffen sein, die störend in die zu katalysierende Reaktion eingreifen könnten. Die Oberflächenspannung und die Viskosität der Lösung können über die Wahl des Lösungsmittels und über die Polymerkonzentration kontrolliert werden. Eine Erhöhung der Konzentration führt zu einer Verringerung der Oberflächenspannung und zu einer Erhöhung der Viskosität [78]. Der Einfluss dieser Parameter auf die Fasereigenschaften wurde unter anderem von FONG et al. sowie von DEITZEL et al. untersucht [73], [78]. Sie stellten fest, dass mit höherer Viskosität bzw. Polymerkonzentration einerseits die Anzahl der *Beads* verringert aber andererseits der Faserdurchmesser erhöht wird, was zu einer Absenkung der verfügbaren Oberfläche führt. Demnach sollten Lösungsmittel und Polymerkonzentration so gewählt werden, dass sowohl die Anzahl der *Beads* als auch der Faserdurchmesser minimiert werden können. Zunächst wurden die Faserdurchmesser ausgewertet, die durch Verspinnen von 15wt%igen Lösungen aus verschiedenen Lösungsmitteln erhalten wurden (s. Abbildung 3.3). Auf die Auswertung der aus Ethylacetat versponnenen Fasern wurde verzichtet, da in diesem Fall kein kontinuierlicher Spinnprozess beobachtet werden konnte. In Tabelle 3.2 sind die erhaltenen Faserdurchmesser und Dispersitätsindices der Durchmesserverteilungen angegeben. Der berechnete Dispersitätsindex stellt, analog zum Polydispersitätsindex einer Molekulargewichtsverteilung, ein Maß für die Breite der Durchmesserverteilung dar.

Tabelle 3.2: mittlere Faserdurchmesser und Dispersitätsindices der Durchmesser-Verteilungen von Polystyrolfasern versponnen aus verschiedenen Lösungsmitteln.

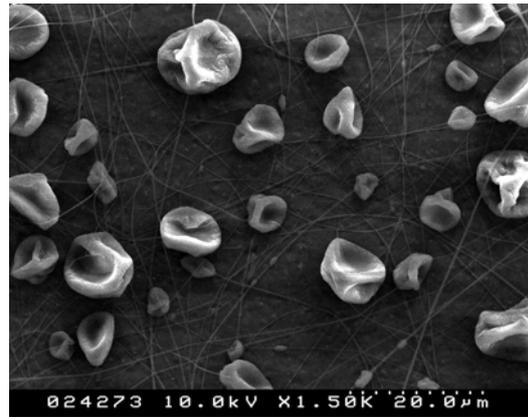
Lösungsmittel	mittlerer Faserdurchmesser	Dispersitätsindex
Chloroform	3.05 $\mu\text{m}$	1.12
Dichlormethan	2.68 $\mu\text{m}$	1.06
Tetrahydrofuran	1.50 $\mu\text{m}$	1.03
N,N-Dimethylformamid	1.02 $\mu\text{m}$	1.19
N,N-Dimethylacetamid	0.52 $\mu\text{m}$	1.06

Es ist zu erkennen, dass die aus Chloroform oder Dichlormethan versponnenen Fasern mit Abstand die größten Durchmesser aufweisen. Dies sind zugleich die Fasern, welche ohne *Beads* erhalten werden konnten. Aus THF oder aus DMF versponnene Fasern zeigen mittlere Durchmesser und enthalten *Beads*, wogegen die aus DMAc versponnenen Fasern mit ca. 0.5  $\mu\text{m}$  Durchmesser die dünnsten hier erhaltenen Fasern sind. Allerdings enthalten auch diese Fasern eine größere Anzahl an *Beads*.

Die Ergebnisse zeigen, dass THF und DMF als geeignete Lösungsmittel ausscheiden, da die erhaltenen Fasern nicht nur größere Durchmesser aufweisen, sondern auch mehr *Beads* pro Längeneinheit Polystyrolfaser enthalten als die aus DMAc versponnenen Fasern. Die Ergebnisse, die mit Lösungen in Chloroform, Dichlormethan und DMAc erhalten wurden, lassen sich zunächst nur schlecht vergleichen, da entweder dicke Fasern ohne *Beads* oder dünne Fasern mit *Beads* erhalten wurden. Hier müssen also zwei verschiedene Nachteile gegeneinander abgewogen werden. Daraufhin wurde Polystyrol in verschiedenen Konzentrationen aus Chloroform, Dichlormethan und DMAc versponnen. Dies geschah, um Fasern mit ähnlichen Durchmessern oder ähnlichen *Bead*-Häufigkeiten zu erhalten und einen direkten Vergleich herstellen zu können. Im Falle von Chloroform und Dichlormethan wurden geringere Konzentrationen als 15wt% untersucht, um den resultierenden Faserdurchmesser zu verringern (s. Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5). Im Falle von DMAc hingegen wurde die Polymerkonzentration erhöht, um das Auftreten von *Beads* zu verhindern (s. Abbildung 3.6).

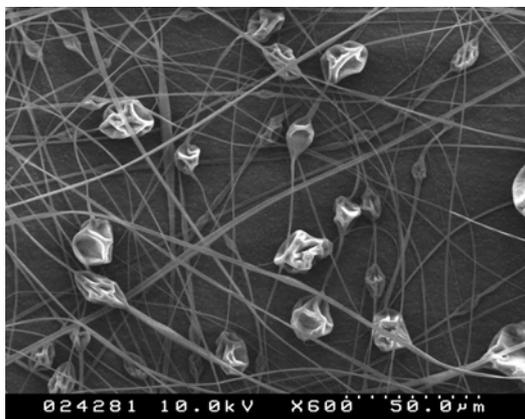


a)

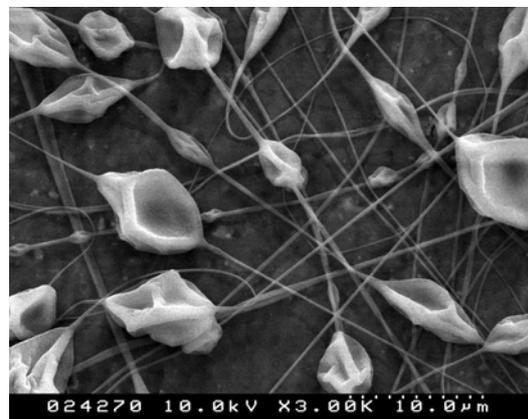


b)

Abbildung 3.4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polystyrolfasern versponnen aus Chloroform mit a) 10wt% PS und b) 5wt% PS.



a)



b)

Abbildung 3.5: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polystyrolfasern versponnen aus Dichlormethan mit a) 10wt% PS und b) 5wt% PS.

Bei einer Konzentration von 5wt% Polystyrol entstehen sowohl aus einer Lösung in Chloroform als auch aus einer Lösung in Dichlormethan Fasern mit sehr großen Verdickungen, die in großer Zahl auftreten. Nebenbei entstehen Polystyrolpartikel mit mehreren Mikrometern im Durchmesser, die nicht in Fasern inkorporiert sind. Bei Verwendung von 10wt%igen Lösungen nimmt die Zahl der Verdickungen zwar stark ab, allerdings lässt sich ihre Entstehung auch hier nicht vollständig verhindern. Dies gilt in stärkerem Maße für die aus Dichlormethan versponnenen Fasern. Die Durchmesser der Fasern aus 5wt%igen Lösungen reichen von 100 bis 200 nm (aus Chloroform) bzw. von 200 bis 300 nm (aus Dichlormethan). Die entsprechenden Faservliese zeigten allerdings eine sehr geringe mechanische Stabilität. Aus 10wt%igen Lösungen werden Fasern mit Durchmessern von 1 bis 1.5  $\mu\text{m}$  (aus Chloroform) bzw. 0.8 bis 1.2  $\mu\text{m}$  (aus Dichlormethan) erhalten. Es lässt sich also festhalten, dass in den bisherigen Versuchen

nur dann Fasern ohne *Beads* aus Dichlormethan oder Chloroform erhalten werden können, wenn die Viskosität der Lösung so weit erhöht wird, dass Fasern mit Durchmessern von deutlich mehr als 1  $\mu\text{m}$  resultieren.

Abbildung 3.6 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der Fasern, die aus 20wt%iger bzw. aus 25wt%iger Lösung in DMAc erhalten wurden.

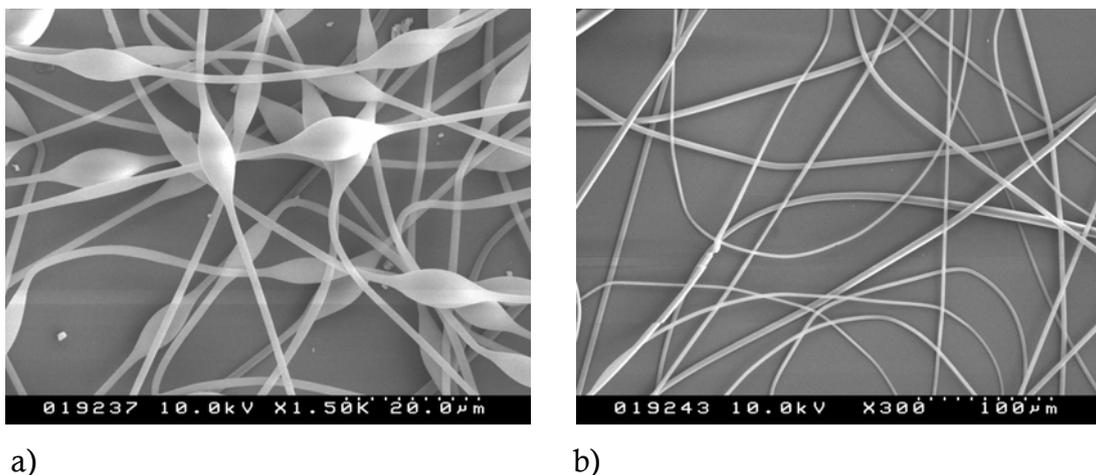


Abbildung 3.6: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polystyrolfasern versponnen aus DMAc mit a) 20wt% PS und b) 25wt% PS.

Bei Verwendung einer 20wt%igen Lösung werden Fasern mit häufig auftretenden Verdickungen erhalten. Bei einer Konzentration von 25wt% ist die Lösung ausreichend viskos, um die Bildung der *Beads* zu verhindern. Allerdings liegt der Durchmesser dieser Fasern bei 4  $\mu\text{m}$ . Hervorzuheben bleibt, dass die Fasern aus 20wt%iger Lösung mit einem Durchmesser von 1.2  $\mu\text{m}$  eine hohe mechanische Stabilität zeigten.

Ein Vorteil von DMAc gegenüber den anderen verwendeten Lösungsmitteln besteht darin, dass die Lösungen in DMAc bei deutlich höheren Konzentrationen zu vergleichbaren Ergebnissen führen, wie die Lösungen aus Dichlormethan oder Chloroform. Dies bedeutet in diesem Fall eine Produktivitätssteigerung des Elektrosinnprozesses um den Faktor zwei. Da auch bei einer Anwendung in der Katalyse im Labormaßstab relativ große Mengen an Fasern benötigt werden, kann der Zeitaufwand bei Verwendung von DMAc stark verringert werden, ohne dass Einbußen in der mechanischen Stabilität oder Oberfläche der erhaltenen Fasern in Kauf genommen werden müssten. Die schnelle Verdampfung der Lösungsmittel Dichlormethan oder Chloroform führte weiterhin dazu, dass die Metallkanüle in regelmäßigen Zeitabständen durch das verbleibende Polymer verstopfte. Dieses Material musste entfernt werden, wodurch die Ausbeute an Polymerfasern um bis zu 50% verringert wurde. Lösungen in

DMAc konnten hingegen in einem kontinuierlichen Spinnprozess verarbeitet werden. Aus diesen Gründen erschien es sinnvoll, im weiteren Verlauf DMAc als Lösungsmittel für das Verspinnen von Polystyrol zu verwenden.

Eine Erhöhung der Polystyrolkonzentration in DMAc von 20wt% auf 25wt% führte zu einer drastischen Erhöhung des Faserdurchmessers von ungefähr 1.2  $\mu\text{m}$  auf über 4  $\mu\text{m}$ . Deshalb wurde dieser Konzentrationsbereich im Folgenden genauer untersucht. In Abbildung 3.7 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der aus einer Lösung in DMAc erhaltenen Polystyrolfasern gezeigt. Die Konzentration wurde, angefangen bei 21wt%, in 1wt%-Schritten auf 24wt% erhöht.

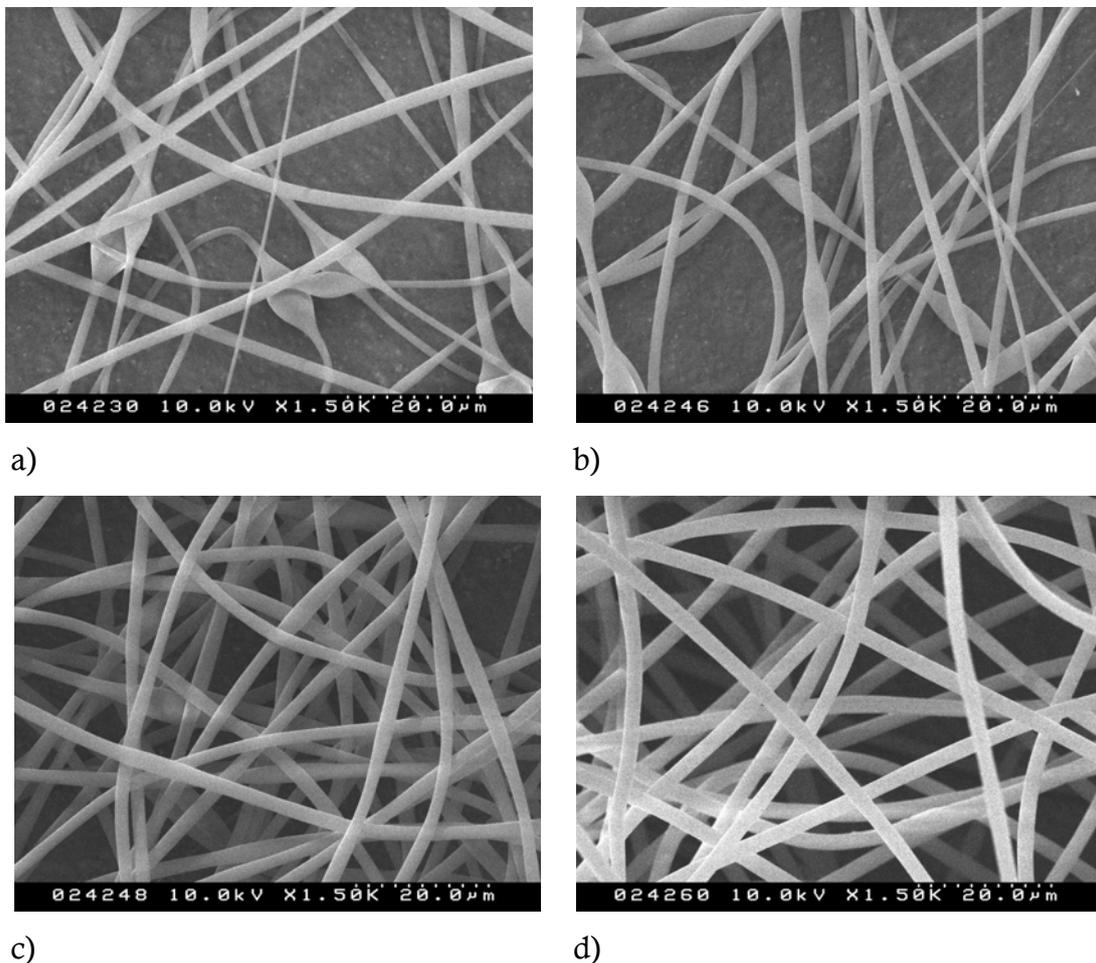


Abbildung 3.7: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polystyrolfasern verspinnen aus DMAc mit den PS-Konzentrationen a) 21wt%, b) 22wt%, c) 23wt%, d) 24wt%.

Es ist zu erkennen, dass die Faserdurchmesser erwartungsgemäß mit steigender Polymerkonzentration zunehmen. Tendenziell lässt sich auch eine abnehmende Häufigkeit von *Beads* feststellen. Bei einer Konzentration von 23wt% und mehr konnten keine *Beads* beobachtet werden. Zusammenfassend sind in Abbildung 3.8 die erhaltenen

Faserdurchmesser gegen die Polystyrolkonzentration der eingesetzten Lösung aufgetragen.

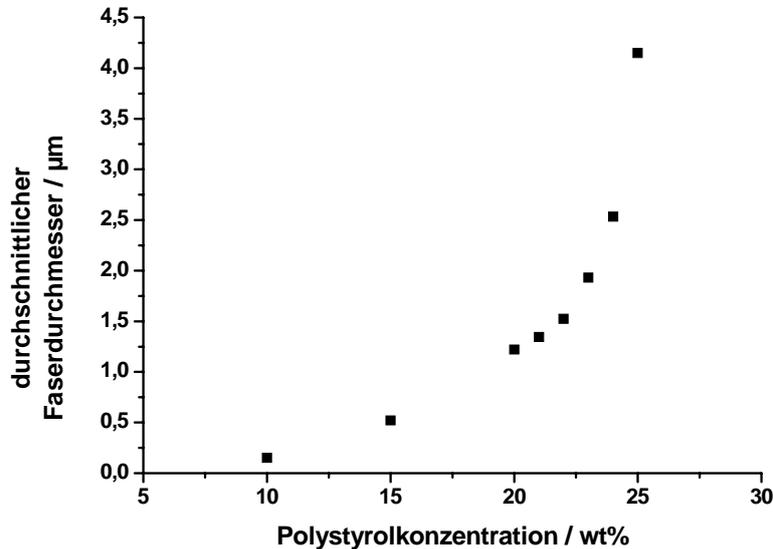


Abbildung 3.8: durchschnittlicher Faserdurchmesser von Polystyrolfasern gesponnen aus einer Lösung in DMAc bei variiertem Polystyrolkonzentration.

Es wird deutlich, dass die Konzentration bzw. die Viskosität der Polystyrolösung einen erheblichen Einfluss auf den Faserdurchmesser ausübt. Bei Konzentrationen von weniger als 20wt% ist eine relativ geringe Abhängigkeit des Durchmessers von der Konzentration der Lösung zu beobachten. Wird die Konzentration jedoch darüber hinaus erhöht, so kann ein starker Anstieg des Faserdurchmessers festgestellt werden.

### 3.2.3 Elektrospinnen von PS-OS-Mischungen

Anschließend sollte der Einfluss des Oligostyrols auf den Elektrospinnprozess untersucht werden. Die Eigenschaften der Fasern bestehend, aus Oligo- und Polystyrol, werden voraussichtlich maßgeblich vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten abhängen. Dies betrifft vor allem für die Katalyse wichtige Eigenschaften wie die Oligomeranreicherung an der Faseroberfläche oder die möglicherweise auftretende Freisetzung des Oligomers. Untersuchungen zur Freisetzung und zur katalytischen Aktivität immobilisierter Katalysatoren sollten demnach an Fasern mit verschiedenen Mischungsverhältnissen durchgeführt werden. Um die Herstellung dieser Fasern zu optimieren, wurden Polystyrol und Oligostyrol in verschiedenen Mischungsverhältnissen und verschiedenen Konzentrationen in DMAc gelöst und versponnen.

Die Verwendung von Oligomeren führt zu einer niedrigeren Kettenverschlaufungsdichte und damit auch zu einer verringerten Viskosität. Es ist also zu erwarten, dass bei einer konstanten Lösungsmittelkonzentration die Viskosität mit steigendem Verhältnis von Oligomer zu Polymer abnimmt. Dies wird aus Abbildung 3.9 deutlich. Gezeigt sind Polystyrol-Oligostyrolfasern, die aus Lösungen mit einer Gesamtkonzentration von 20wt% versponnen wurden.

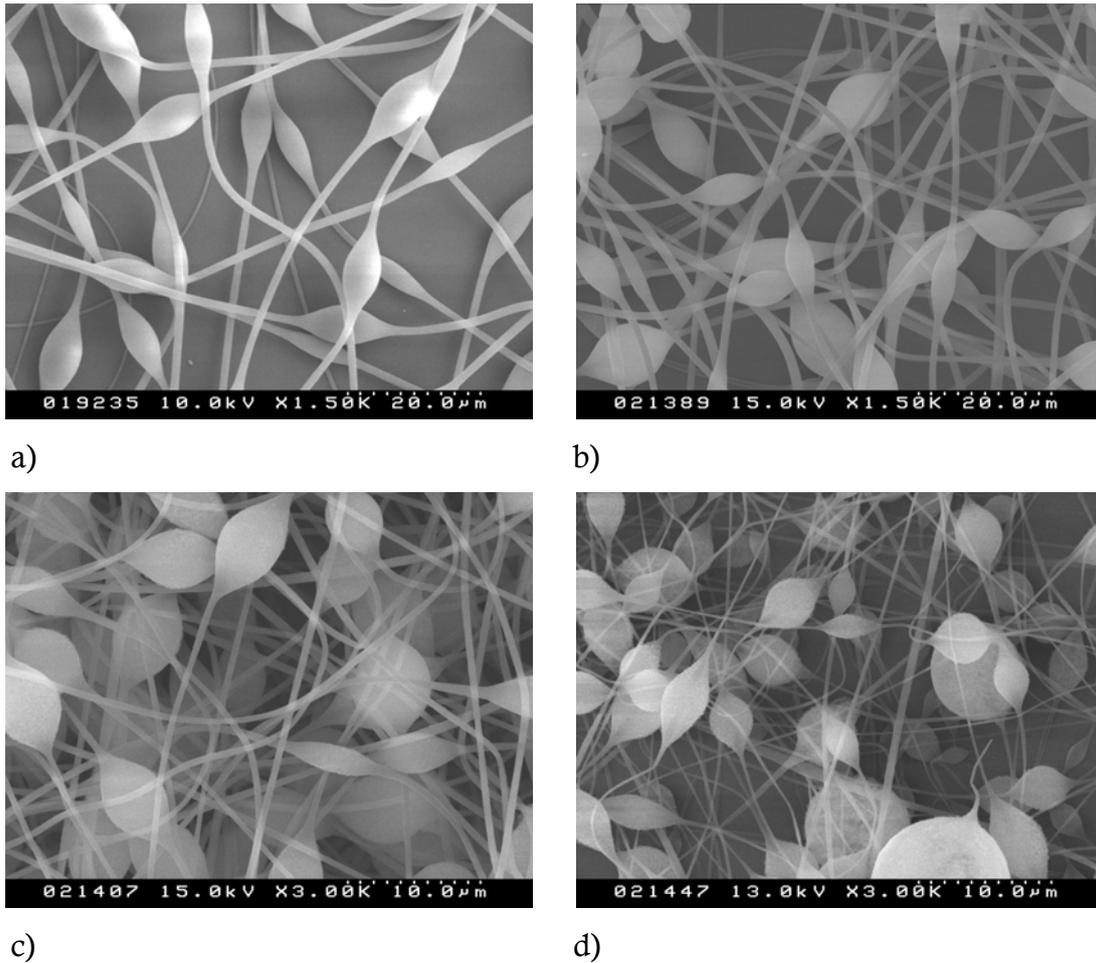


Abbildung 3.9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polystyrol-Oligostyrolfasern versponnen aus DMAc mit den Konzentrationen a) 20wt% PS, b) 15wt% PS und 5wt% OS, c) 10wt% PS und 10wt% OS, d) 5wt% PS und 15wt% OS.

Die Durchmesser der Fasern nehmen mit abnehmender Polystyrolkonzentration aber steigender Oligostyrolkonzentration, also mit sinkender Viskosität, ab. Während die Fasern aus 20wt%iger Polystyrolösung in DMAc einen Durchmesser von 1.2 µm haben, resultieren aus Lösungen mit 5wt% Polystyrol und 15wt% Oligostyrol Fasern mit Durchmessern von 0.3 µm. In Abbildung 3.10 sind die gemessenen durchschnittlichen Faserdurchmesser gegen die Polystyrolkonzentration aufgetragen. Mit sinkender

Viskosität nimmt außerdem die Anzahl an *Beads* zu. Diese werden relativ zum Faserdurchmesser dicker.

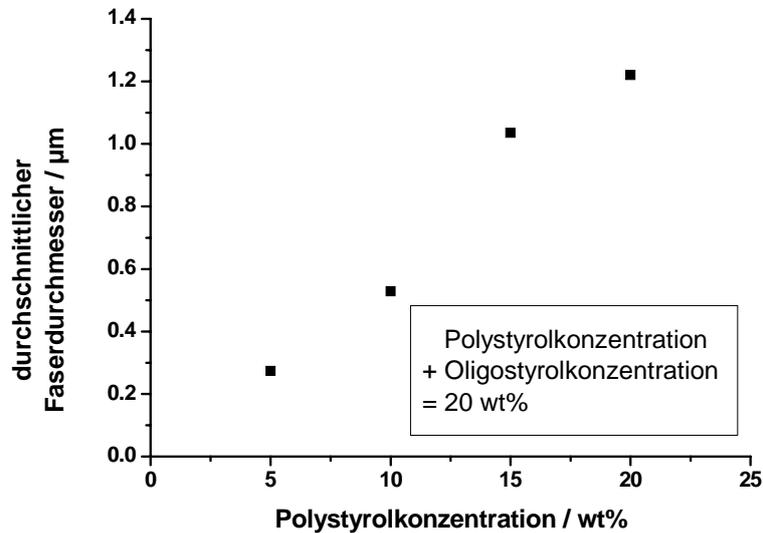


Abbildung 3.10: durchschnittlicher Faserdurchmesser von Polystyrol-Oligostyrolfasern gesponnen aus einer Lösung in DMAc bei variiertem Mischungsverhältnis von Oligomer zu Polymer und einer konstanten Gesamtkonzentration von 20wt%.

Um den Einfluss der Oligomerkonzentration auf den resultierenden Faserdurchmesser etwas genauer zu untersuchen, wurden zusätzlich Polystyrol-Oligostyrollösungen in DMAc bei konstanter Polystyrolkonzentration mit verschiedenen Oligostyrolkonzentrationen elektroversponnen. Abbildung 3.11 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Strukturen bei einer Polystyrolkonzentration von 5wt% und variierender Oligostyrolkonzentration.

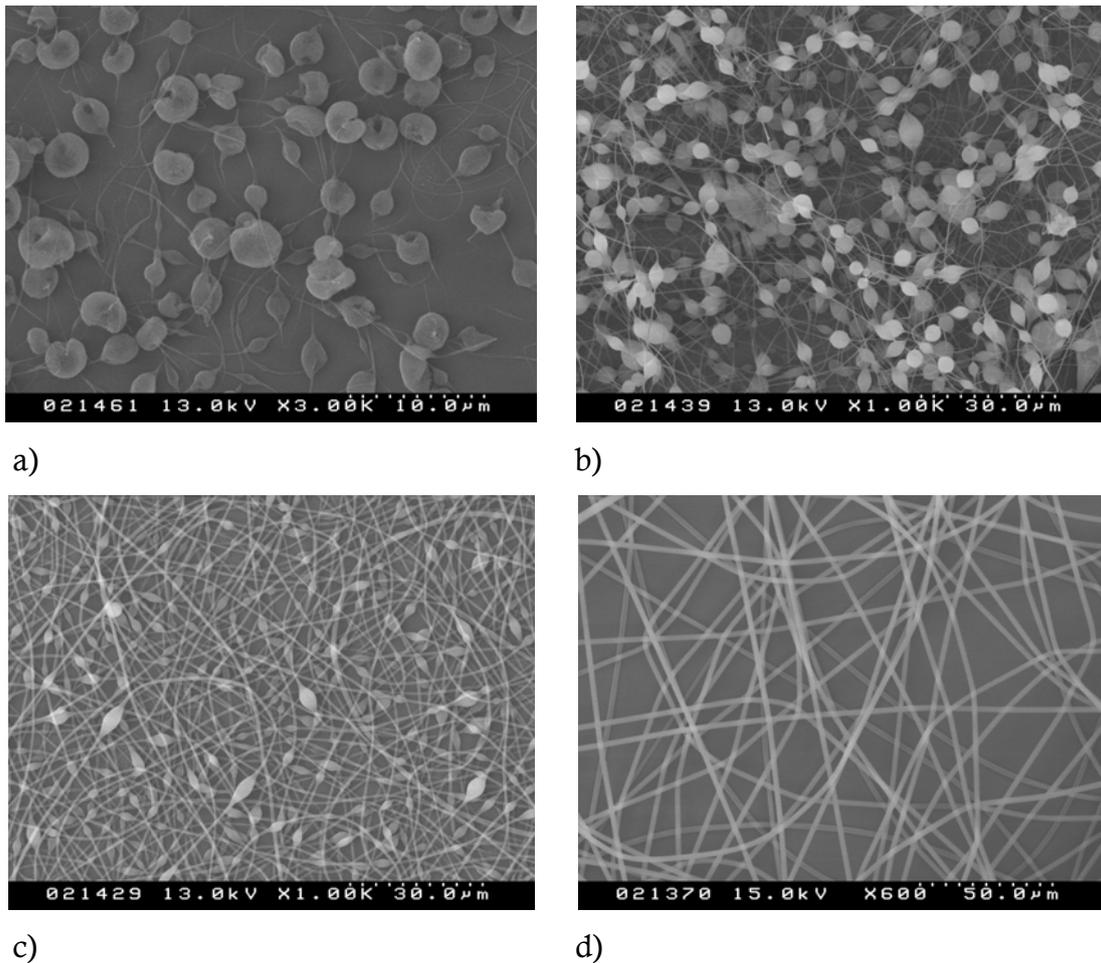


Abbildung 3.11: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polystyrol-Oligostyrolfasern versponnen aus DMAc mit der PS-Konzentrationen 5wt% und einer OS-Konzentration von a) 5wt%, b) 15wt%, c) 25wt%, d) 35wt%.

Erwartungsgemäß nimmt die Anzahl an *Beads* mit steigender Oligomerkonzentration und einhergehend steigender Viskosität ab, da die Gesamtkonzentration von Polymer und Oligomer zunimmt. Gleichzeitig nimmt der Faserdurchmesser zu, bis bei einer Oligomerkonzentration von 35wt% (Polystyrolkonzentration: 5wt%) Fasern ohne *Beads* mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 2.1 µm erhalten werden. Abbildung 3.12 zeigt, wie sich der Faserdurchmesser über die Oligostyrolkonzentration bei konstanter Polystyrolkonzentration variieren lässt.

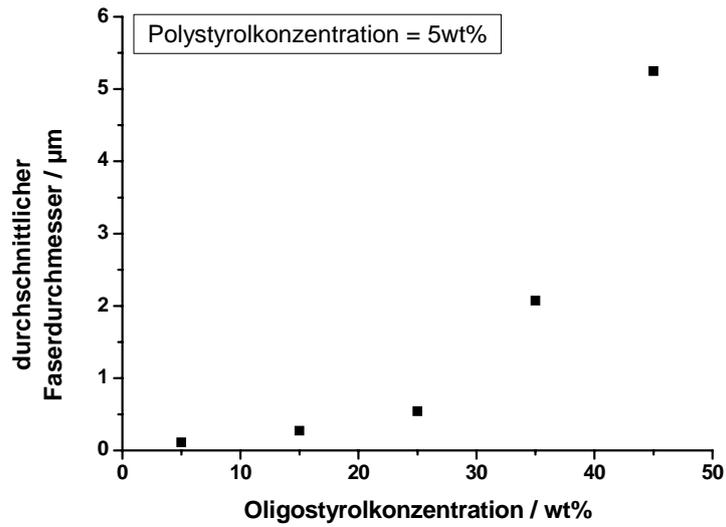


Abbildung 3.12: durchschnittlicher Faserdurchmesser von Polystyrol-Oligostyrolfasern gesponnen aus einer Lösung in DMAc bei variiertem Oligostyrolkonzentration und einer Polystyrolkonzentration von 5wt%.

In Abbildung 3.13 ist in einem ternären „Mischungsdiagramm“ dargestellt, welche Polystyrol-Oligostyrollösungen in DMAc versponnen werden konnten, bzw. ob glatte Fasern oder Fasern mit Verdickungen erhalten wurden.

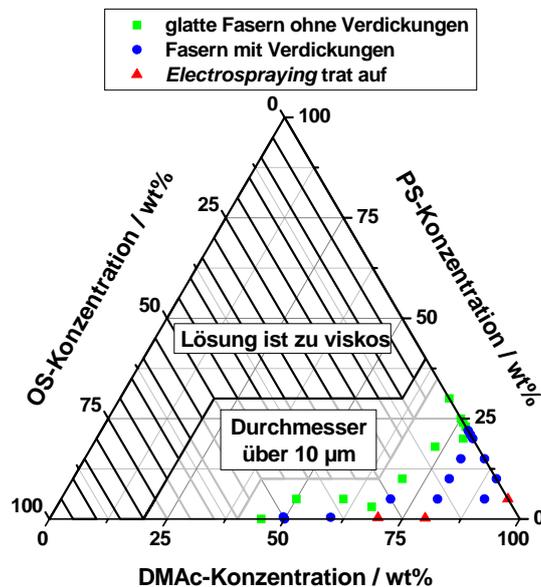


Abbildung 3.13: Verspinnbarkeit von Polystyrol-Oligostyrollösungen in DMAc mit verschiedenen Mischungsverhältnissen. Mischungen im schwarz schraffierten Bereich sind zu viskos, um versponnen werden zu können. Mischungen im grau schraffierten Bereich sind entweder zu viskos oder liefern Fasern mit Durchmessern von mehr als 10  $\mu\text{m}$ .

Aus dem Diagramm geht hervor, dass beliebige Mischungsverhältnisse von Polystyrol und Oligostyrol zu Fasern verarbeitet werden können. Auch reine Oligostyrolfasern konnten bei dem verwendeten Molekulargewicht erhalten werden. Hierbei sind auch immer Fasern ohne Verdickungen zugänglich. Allerdings konnte dies bei geringem Polystyrolanteil nur erreicht werden, wenn die Viskosität so weit erhöht wurde, dass Fasern mit Durchmessern von mehreren Mikrometern erhalten wurden.

Die präsentierten Experimente führten zu dem Ergebnis, dass das Lösungsmittel *N-N*-Dimethylacetamid (DMAc) für die Herstellung von Fasern, bestehend aus Polystyrol und Oligostyrol in homogener Mischung, geeignet ist. Polystyrolösungen in DMAc können auch bei Verwendung relativ hoher Konzentrationen von 20wt% und mehr zu Fasern elektroversponnen werden, was eine hohe Produktionsrate erlaubt. Weiterhin ist es möglich, dass Mischungsverhältnis Polystyrol/Oligostyrol nahezu beliebig zu variieren und über eine entsprechende Variation der Gesamtkonzentration in Lösung eine verspinnbare Lösung zu erhalten.

### 3.3 Untersuchung der Katalysatorfreisetzung

#### 3.3.1 Darstellung des Oligomers

Das Ziel der Arbeiten ist, wie oben ausgeführt, die Entwicklung von Polystyrolfasern mit molekular dispergierten Katalysatoren, angebunden an kurzkettige Styrol-Oligomere. Dabei ist eine entscheidende Frage, ob diese funktionalisierten Oligostyrolketten im Reaktionsgemisch in den Polystyrolfasern verbleiben oder ob eine partielle unerwünschte Freisetzung erfolgt. Zur Untersuchung der Freisetzungskinetik bieten sich Absorptions- und Fluoreszenzmessungen an. Für diese Messungen musste zunächst ein Oligostyrol mit einer fluoreszierenden Endgruppe synthetisiert werden. Bei der Auswahl des Chromophors muss darauf geachtet werden, dass sowohl die Absorption als auch die Fluoreszenz nicht durch diejenige des Polystyrols gestört wird. Die Wahl fiel auf einen Naphthylrest als chromophore Gruppe. In Tabelle 3.3 sind die Absorptionsmaxima, Fluoreszenzmaxima und Quantenausbeuten von Naphthalin und Polystyrol in Cyclohexan angegeben. Die Werte wurden der Literatur entnommen [119].

Tabelle 3.3: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sowie Quantenausbeuten von Naphthalin und Polystyrol gemessen in Cyclohexan (Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 265 \text{ nm}$ ) [119].

	Naphthalin	Polystyrol
Absorptionsmaximum	276 nm	262 nm
Fluoreszenzmaximum	334 nm	332 nm
Molarer Extinktionskoeffizient	6400	220
Fluoreszenzquantenausbeute	0.23	0.03
Konzentration	0.94 g/L	10 g/L

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass zwar eine Überlagerung sowohl der Absorptions- als auch der Fluoreszenzspektren stattfindet, diese aber nur in geringem Maße die Messungen stört, da sowohl Absorption als auch Fluoreszenz des Naphthalins dominieren. So ist die Absorption ungefähr um den Faktor 29 stärker als die des Polystyrols. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Naphthalins ist ungefähr um Faktor 7.6 größer, was in Kombination mit der starken Absorption zu einer Fluoreszenz führt, die um Faktor 220 stärker ist, als die des Polystyrols.

Im ersten Schritt musste nun ein geeigneter Alkoxyamin-Initiator synthetisiert und anschließend in der Polymerisation von Styrol eingesetzt werden. Abbildung 3.14 zeigt

schematisch die Synthese des verwendeten Oligomers. Diese wurde von F. SCHLETH und C. RÖBEN an der WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER in der Arbeitsgruppe von PROF. DR. A. STUDER durchgeführt.

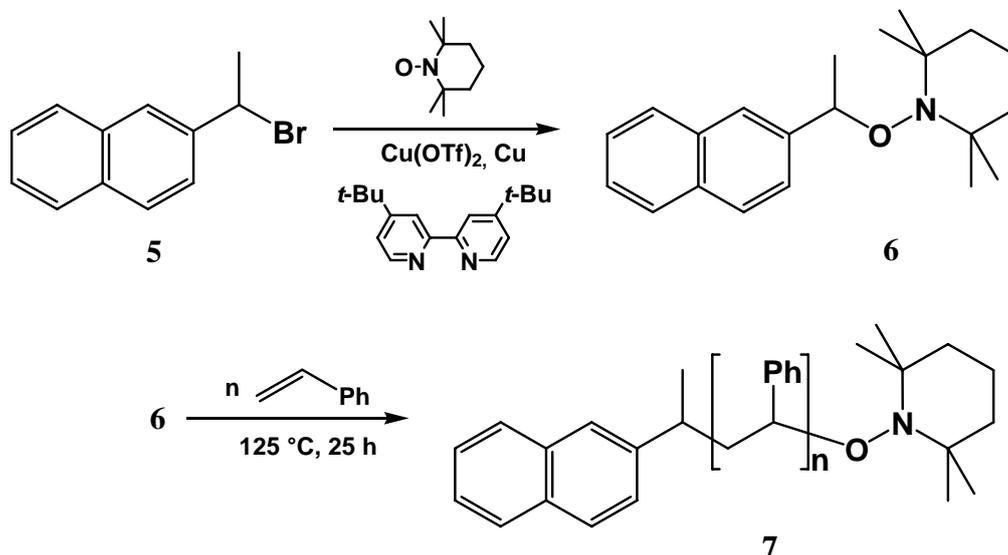


Abbildung 3.14: Schema zur Synthese des Naphthyl-modifizierten Oligostyrols 7.

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese des Oligomers 4 (s. Abbildung 3.2). Ausgehend von 2-(1-Bromoethyl)-naphthalin (5) wurde der Alkoxyamin-Initiator (6) hergestellt, mit dem anschließend in einer NMP das naphthylfunktionalisierte Oligomer 7 hergestellt wurde.

Abhängig von der Kettenlänge dieser Oligomere ist eine Veränderung der Mischbarkeit mit Polystyrol und der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln zu erwarten. Aus diesem Grund sollte die Abhängigkeit der Freisetzung von der Kettenlänge untersucht werden. Es wurden daraufhin mehrere Oligomere mit Molekulargewichten im Bereich von 600 g/mol bis 16000 g/mol hergestellt. In Tabelle 3.4 sind die zahlengemittelten und gewichtsgemittelten Molekulargewichte der verwendeten Oligomere zusammen mit den resultierenden Polydispersitäten ( $M_w/M_n$ ) angegeben.

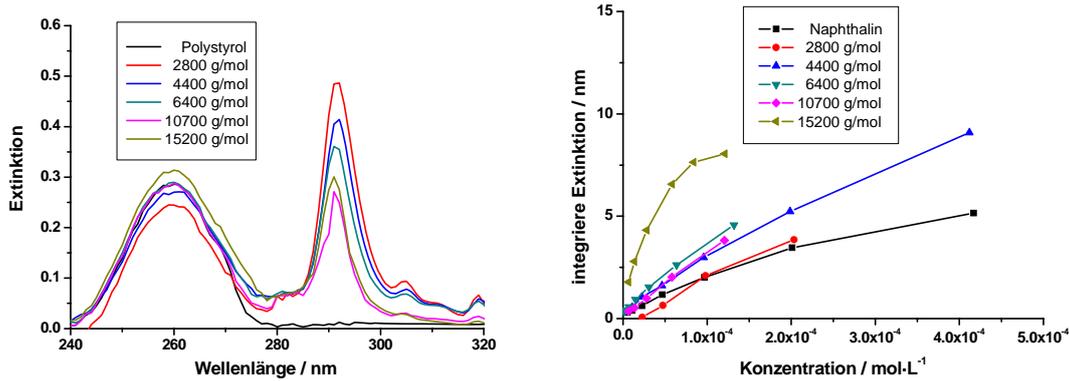
Tabelle 3.4: Zahlengemittelte und gewichtsgemittelte Molekulargewichte sowie Polydispersitäten der verwendeten Naphthyl-modifizierten Oligomere.

$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$
680 <sup>a)</sup>	750	1.1
950 <sup>a)</sup>	1000	1.1
1200 <sup>a)</sup>	1300	1.1
2800 <sup>b)</sup>	3400	1.2
3300 <sup>a)</sup>	4000	1.2
4400 <sup>b)</sup>	4800	1.1
6400 <sup>b)</sup>	7000	1.1
10700 <sup>b)</sup>	11800	1.1
15200 <sup>b)</sup>	18200	1.2

hergestellt von a) C. RÖBEN und b) F. SCHLETH

### 3.3.2 Kalibrierung

Um die Fluoreszenzspektren der freigesetzten Oligomere quantitativ analysieren zu können, ist eine Kalibrierung aller Oligomere erforderlich. Problematisch ist hier, dass die Löslichkeit der längeren Oligomere in den verwendeten Lösungsmitteln Dimethylsulfoxid (DMSO), Ethanol, Methanol, 2,2,2-Trifluorethanol und Wasser zu gering ist, um eine Stammlösung definierter Konzentration im Labormaßstab herstellen zu können. Deshalb sollte eine indirekte Methode zur Kalibrierung verwendet werden. Über eine Kalibrierung des leichtlöslichen UV-Farbstoffs Naphthalin sollte auf die Konzentration an oligomergebundenem Naphthalin zurückgeschlossen werden. Allerdings muss hier zunächst geprüft werden, ob dieser Rückschluss zulässig ist. Dazu wurden Absorptions- und Fluoreszenzkalibrierungen von Naphthalin und allen synthetisierten Oligomeren in THF durchgeführt und verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.15 für die Absorption und in Abbildung 3.17 für die Fluoreszenz aufgetragen.



a)

b)

Abbildung 3.15: a) Absorptionsspektren und b) Absorptionskalibrierung von Naphthalin und Naphthyl-modifizierter Oligomere in THF.

Die Absorptionsspektren zeigen zwei Maxima, eines bei 260 nm und eines bei 291 nm. Absorptionsspektren von Polystyrol zeigen ebenfalls ein Maximum bei 260 nm. Diese Absorptionsbande kann also nicht für eine quantitative Bestimmung der Oligomerkonzentration herangezogen werden. Deshalb wurde die Absorptionsbande mit einem Maximum bei 291 nm für eine Kalibrierung herangezogen. Abbildung 3.15b zeigt das Integral der Extinktion einer Naphthalinlösung sowie verschiedener Oligomerlösungen in THF im Bereich von 280 bis 330 nm als Funktion der Farbstoffkonzentration. Es lässt sich feststellen, dass der Extinktionskoeffizient mit der Kettenlänge der Oligomere variiert. In Abbildung 3.16 ist der Extinktionskoeffizient gegen das Molekulargewicht der Chromophor-modifizierten Oligomere aufgetragen.

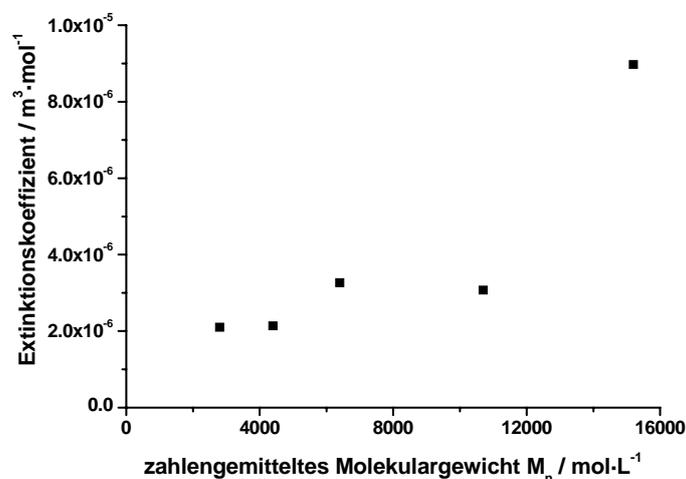


Abbildung 3.16: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit des Molekulargewichts  $M_n$ .

Allgemein steigt die Extinktion mit der Kettenlänge. Diese Abhängigkeit ist bei niedrigeren Molekulargewichten noch sehr schwach ausgeprägt. Das Oligomer mit einem Molekulargewicht von 15200 g/mol zeigt allerdings einen Extinktionskoeffizienten, der um den Faktor 4.5 größer ist als der Extinktionskoeffizient bei 2800 g/mol. Da bisher keine Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden konnte, ist eine Bestimmung der Oligomerkonzentration mit Hilfe einer Absorptionskalibrierung von Naphthalin nicht möglich.

Daraufhin wurde untersucht, ob über die Fluoreszenzintensität von Naphthalin die Oligomerkonzentration bestimmt werden kann. In Abbildung 3.17 sind die erhaltenen Fluoreszenzspektren und Kalibrierkurven dargestellt. Zur Bestimmung der Intensität wurde jeweils das Integral des Fluoreszenzspektrums im Bereich von 280 nm bis 330 nm berechnet.

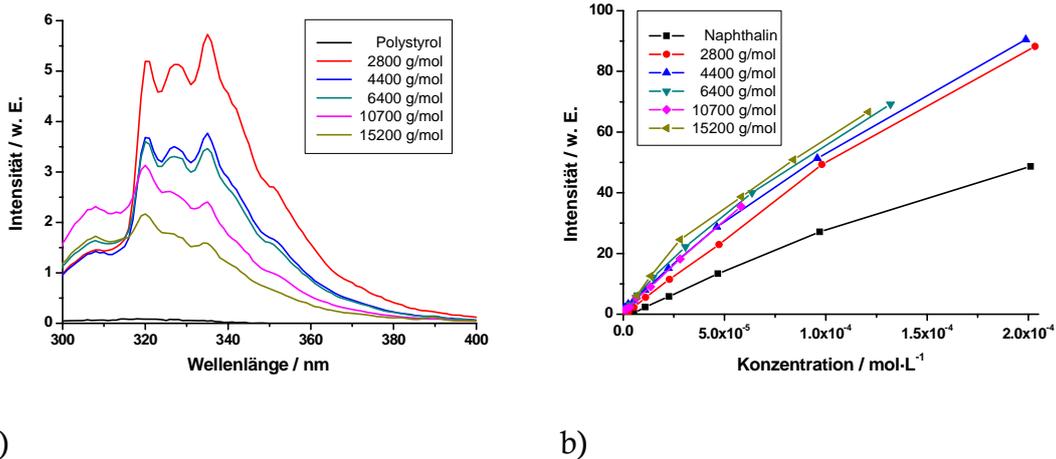


Abbildung 3.17: a) Fluoreszenzspektren und b) Fluoreszenzkalibrierung von Naphthalin und Naphthyl-modifizierter Oligomere in THF.

Auch die Fluoreszenzkalibrierung zeigt eine Abhängigkeit der Steigung von der Kettenlänge. Um die Ergebnisse mit der Absorptionskalibrierung vergleichen zu können, sind in Abbildung 3.18 die Steigungen in der Fluoreszenzkalibrierung gegen das Molekulargewicht der Oligomere aufgetragen.

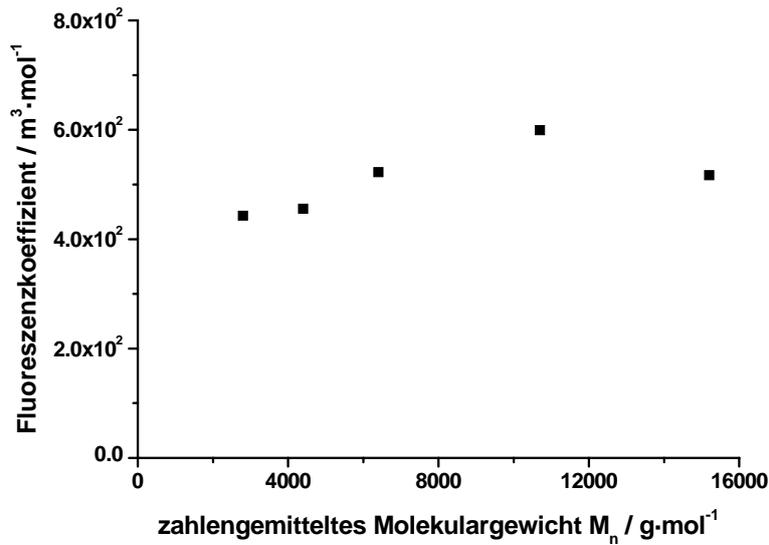


Abbildung 3.18: Fluoreszenzkoeffizient in Abhängigkeit des Molekulargewichts  $M_n$ .

Es kann festgestellt werden, dass der Einfluss des Molekulargewichts auf die Fluoreszenzintensität bei den untersuchten Oligomeren deutlich geringer ist, als es bei der Absorption der Fall ist. Während der Extinktionskoeffizient um maximal Faktor 4.5 abweicht, kann hier eine Abweichung von maximal Faktor 1.5 beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Kalibrierungen in THF zeigen, dass die Oligomerkonzentration nicht exakt über eine Kalibrierung von Naphthalin bestimmt werden kann. Dies trifft für die Absorption in stärkerem Maße zu als für die Fluoreszenzintensität. Neben der geringeren Abhängigkeit von der Kettenlänge bieten Fluoreszenzmessungen den Vorteil, dass sie sensitiver sind und somit auch für geringere Konzentrationen eine zuverlässige Aussage erlauben. Da die Kettenlänge der Oligomere jedoch einen nicht exakt bestimmten Einfluss auf die Intensität der Fluoreszenz ausübt, können nur qualitative Aussagen getroffen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Oligomerkonzentration in DMSO besteht darin, eine Kalibrierung des Oligomers in einem anderen Lösungsmittel durchzuführen und diese mit den Messungen in DMSO zu vergleichen. Dieser Ansatz setzt allerdings voraus, dass die Fluoreszenzintensität nicht oder nur wenig durch das Lösungsmittel beeinflusst wird. Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Fluoreszenz von Naphthalin zu untersuchen, wurden Kalibrierungen in DMSO und THF verglichen (Abbildung 3.19).

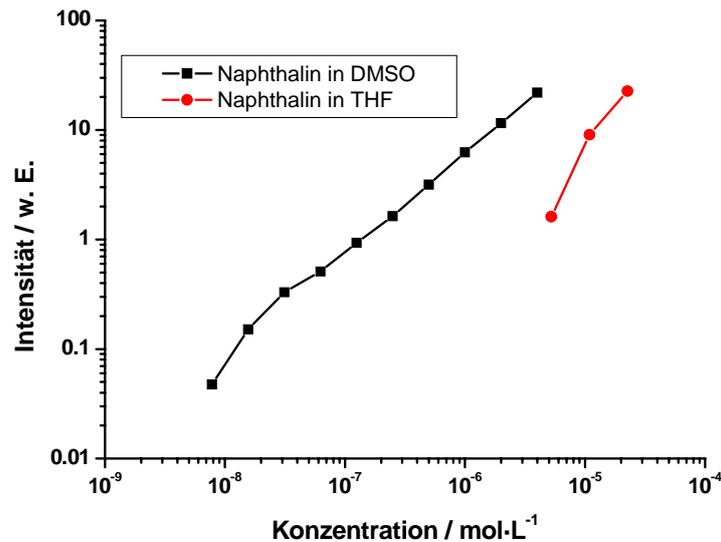


Abbildung 3.19: Vergleich der Fluoreszenzkalibrierung von Naphthalin in DMSO mit der Fluoreszenzkalibrierung in THF.

Die Intensitäten der Fluoreszenzspektren in DMSO und THF weichen sehr deutlich voneinander ab. In DMSO ist die Fluoreszenzintensität deutlich höher, als es in THF der Fall ist. Der Fluoreszenzkoeffizient ist in DMSO um den Faktor fünf größer als in THF. Das bedeutet, dass in DMSO Konzentrationen, welche um den Faktor fünf kleiner sind, bestimmt werden können. Beim Vergleich beider Kalibrierungen muss noch ein weiterer Punkt beachtet werden. Das verwendete THF enthielt geringe Mengen an Verunreinigungen, die auch durch Destillation nicht entfernt werden konnten. Diese Verunreinigungen störten die Kalibrierung für Konzentrationen von weniger als 10<sup>-6</sup> mol/L, was eine Konzentrationsbestimmung bei diesen Konzentrationen unmöglich machte. Da im verwendeten DMSO keine Verunreinigungen in einer messbaren Konzentration enthalten waren, war in diesem Fall eine um zwei Zehnerpotenzen genauere Konzentrationsbestimmung möglich.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Konzentration des Oligomers in DMSO nicht exakt über einen Vergleich mit der Kalibrierung von Naphthalin in DMSO oder der Kalibrierung von Oligomeren in THF bestimmt werden kann, da sowohl die Absorption als auch die Fluoreszenz vom Molekulargewicht des Oligomers und vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst werden. Da die Fluoreszenz der verwendeten Oligomere von der des Naphthalins um den Faktor zwei abweicht, kann allerdings über einen Vergleich mit der Fluoreszenzkalibrierung von Naphthalin in DMSO zumindest die Größenordnung der Konzentration abgeschätzt werden. Daher wird im Folgenden die

Fluoreszenzkalibrierung von Naphthalin in DMSO verwendet, um die Freisetzungskinetik der Oligomere zu untersuchen.

### 3.3.3 Freisetzungskinetik

Die Freisetzung des Oligomers aus einer Polymermatrix in eine Lösungsumgebung kann durch viele Parameter beeinflusst werden. Das Molekulargewicht der Oligomere bestimmt maßgeblich die Mischbarkeit mit dem Polymer, die Löslichkeit im umgebenden Medium und die Kettenbeweglichkeit. Wird dem System ausreichend Zeit gegeben, in den thermodynamisch stabilen Gleichgewichtszustand zu gelangen, so wird sich ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis des Oligomers in der festen und in der flüssigen Phase einstellen. Die Konzentration des Oligomers in Lösung kann demnach über das Mischungsverhältnis von Polymer zu Oligomer beeinflusst werden. Die Kinetik der Freisetzung sollte außerdem von der Länge des Diffusionsweges der Oligomere abhängen. Eine Freisetzung aus Filmen mit Dicken von mehreren Mikrometern müsste z. B. langsamer erfolgen, als eine Freisetzung aus elektrogewebenen Fasern mit Durchmessern von einigen hundert Nanometern. Auch die Wahl des Lösungsmittels und des Polymers spielen eine Rolle. Die hier durchgeführten Untersuchungen beschränken sich auf die Immobilisierung von Oligostyrol in einer Polymermatrix.

Zu Beginn wurde die Auflösungskinetik des reinen Oligomers in DMSO untersucht. Anschließend erfolgte die Messung der Freisetzung aus Mischungen. In einer ersten Messreihe wurde der Einfluss des Molekulargewichtes des Oligomers untersucht. Hierfür wurden jeweils Mischungen aus Polystyrol und Oligostyrol im Verhältnis 10/1 verwendet. Zunächst werden die Ergebnisse für Polymerfilme beschrieben und diskutiert. Es folgen die Ergebnisse, die mit elektrogewebenen Nanofasern erhalten wurden. Daraufhin wurde das Verhältnis von Polystyrol zu Oligostyrol bei konstantem Molekulargewicht in Fasern variiert. Abschließend werden die Ergebnisse für verschiedene Lösungsmittel präsentiert.

#### 3.3.3.1 Auflösungskinetik der reinen Oligomere

Die Freisetzung des Oligomers aus einer Polymermatrix soll mit der Auflösung des reinen Oligomers verglichen werden, um den Einfluss des Polymers zu untersuchen. Zunächst wurden diese Untersuchungen an Filmen, welche durch *Spincoating* hergestellt wurden, durchgeführt. Diese Filme wurden mit DMSO überschichtet. Das Verhältnis von DMSO zu fluoreszenzmarkiertem Oligostyrol wurde für jede Probe identisch

eingestellt und betrug 1 mL DMSO auf 1 mg Oligostyrol. Nach Ablauf unterschiedlicher Zeitintervalle wurde jeweils ein Fluoreszenzspektrum der Lösung gemessen und das Integral des Spektrums im Bereich von 296 nm bis 400 nm bestimmt. Für die Anregung der Fluoreszenz wurde Licht der Wellenlänge 291 nm verwendet. Die Messungen wurden über einen Zeitraum von zwei Tagen durchgeführt. In Abbildung 3.20 ist die integrierte Intensität des Fluoreszenzspektrums gegen die Zeit aufgetragen. Die Untersuchungen wurden für Oligostyrole mit Molekulargewichten zwischen 4000 und 16000 g/mol durchgeführt.

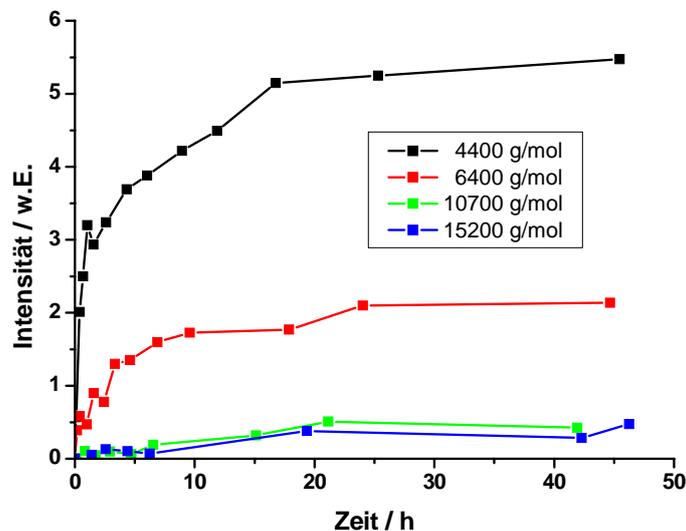


Abbildung 3.20: Oligostyrolkonzentration einer Lösung in DMSO, in welche ein Oligostyrolfilm eingetaucht wird, als Funktion der Zeit.

Die Löslichkeit der Oligostyrole steigt erwartungsgemäß mit sinkendem Molekulargewicht an. Die Löslichkeit der Oligomere mit Molekulargewichten von 10700 g/mol bzw. 15200 g/mol liegt außerhalb der Detektionsgrenze des verwendeten Aufbaus zur Fluoreszenzmessung. Für reines Naphthalin liegt diese Grenze im Bereich von  $10^{-8}$  mol/L. Zuvor konnte gezeigt werden, dass die Funktionalisierung des Naphthalins mit Oligostyrolketten zu einer stärkeren Fluoreszenz führt und zwar zunehmend mit steigender Kettenlänge. Die Detektionsgrenze der Oligomerkonzentration sollte demnach maximal im Bereich von  $10^{-8}$  mol/L liegen. In allen Proben war bei Erreichen konstanter Fluoreszenzintensität ein Rückstand des Oligomers zu erkennen. Die entsprechende Konzentration ist also mit der maximalen Löslichkeit des Oligomers in DMSO gleichzusetzen. Die gesättigten Lösungen von

Oligomeren mit Molekulargewichten von 4400 g/mol bzw. 6400 g/mol zeigen messbare aber niedrige Fluoreszenzintensitäten. Diese Intensitäten korrelieren mit Konzentrationen in der Größenordnung von  $10^{-6}$  mol/L. Nach 24 Stunden konnte jeweils keine Veränderung in der Fluoreszenzintensität gemessen werden.

### 3.3.3.2 Freisetzung aus PS-OS-Filmen abhängig vom Molekulargewicht

Nun sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Vermischung des fluoreszenzmarkierten Oligostyrols mit Polystyrol auf die Auflösung in DMSO ausübt. Wieder wurden diese Untersuchungen an Filmen als Modellsystem durchgeführt. Zunächst wurde die Abhängigkeit der Freisetzung des Oligomers als Funktion des Molekulargewichts bei einem konstanten Gewichtsverhältnis von Polystyrol zu Oligostyrol untersucht. Es wurde ein Oligostyrol-Anteil von 9.1wt% verwendet. Auch das Verhältnis von DMSO zu Oligostyrol sollte als konstant gewählt werden und entspricht dem Verhältnis, welches für die Löslichkeitsmessungen der Oligomere verwendet wurde. Die Durchführung der Messung erfolgte analog zu den vorangegangenen Experimenten. In Abbildung 3.21 sind die Ergebnisse dieser Fluoreszenzmessungen in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen.

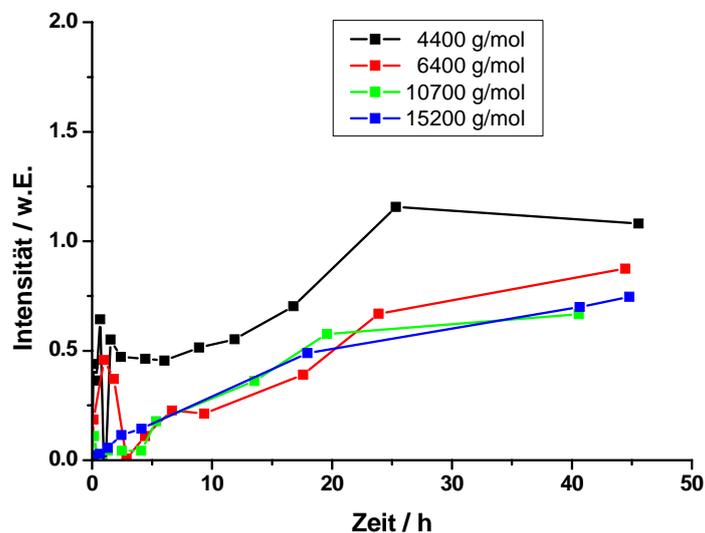


Abbildung 3.21: Oligostyrolkonzentration einer Lösung in DMSO, in welche ein PS-OS-Film (10:1) eingetaucht wird, als Funktion der Zeit.

In allen Proben steigt die Fluoreszenzintensität mit nahezu identischer Steigung an. Ein Vergleich mit der Kalibrierung von Naphthalin in DMSO zeigt, dass die gemessenen Intensitäten auf Konzentrationen des Oligomers in der Größenordnung von  $10^{-7}$  mol/L

zurückzuführen sind. Nach ungefähr 24 Stunden kann in allen Proben eine zeitlich nahezu konstante Fluoreszenz gemessen werden. Die Auflösung des Oligomers konnte durch die Vermischung mit Polystyrol verringert werden. Dieser Effekt ist bei Oligomeren mit geringerer Kettenlänge stärker ausgeprägt. Bei der Auflösung der reinen Oligomere konnten große Unterschiede in Abhängigkeit des Molekulargewichtes gemessen werden, während sich die Mischungen relativ unabhängig vom Molekulargewicht verhalten. Diese Beobachtung kann mit der guten Mischbarkeit der Oligomere mit Polystyrol erklärt werden. Diese führt dazu, dass im thermodynamischen Gleichgewicht das Konzentrationsverhältnis von Oligostyrol in der Polymermatrix zu Oligostyrol in Lösung groß wird. Bei einem hohen Massenverhältnis von Polymer zu Oligomer reicht eine geringe Konzentration in Lösung aus, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Die Mischbarkeit des Oligomers mit dem Polymer sollte mit sinkendem Molekulargewicht abnehmen, da der Einfluss der Endgruppen zunimmt. Dieses Verhalten geht in Abbildung 3.21 nur andeutungsweise aus der wenig höheren Konzentration des kürzesten verwendeten Oligomers hervor. Allerdings sollte dieser Effekt durch Verwendung eines geringeren Polystyrolanteils deutlicher hervortreten.

### **3.3.3.3 Freisetzung aus PS-OS-Fasern abhängig vom Molekulargewicht**

Die Freisetzung des Oligomers aus elektrogesponnenen Fasern wurde analog zu den Messungen an Polymerfilmen untersucht. Ein elektrogesponnenes Faservlies wurde mit DMSO überschichtet. Auch in diesen Messungen wurde ein Verhältnis von 1 mL DMSO zu 1 mg fluoreszenzmarkiertem Oligomer verwendet. Die Fluoreszenz der überstehenden Lösung wurde wiederum über einen Zeitraum von insgesamt 48 Stunden beobachtet. In Abbildung 3.22 sind die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen.

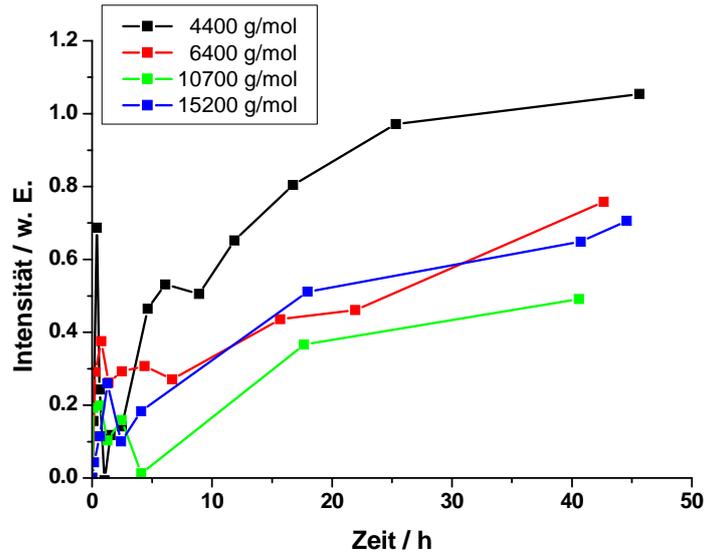


Abbildung 3.22: Oligostyrolkonzentration einer Lösung in DMSO, in welche ein PS-OS-Faservlies (10:1) eingetaucht wird, als Funktion der Zeit.

Die Proben mit Molekulargewichten von 6400 g/mol und mehr zeigen innerhalb des untersuchten Zeitraumes eine annähernd identische Freisetzungskinetik. Die Konzentration des Oligomers in Lösung erreicht eine Größenordnung von  $10^{-7}$  mol/L. Die geringen Unterschiede zwischen diesen Proben liegen außerhalb der Genauigkeit des verwendeten UV/VIS-Spektrometers. Das Oligomer mit einem Molekulargewicht von 4400 g/mol wird in einer messbar größeren Menge aus der Faser freigesetzt. Nach Ablauf von 48 Stunden enthält das überstehende DMSO eine Konzentration des Oligomers in der Größenordnung von  $10^{-6}$  mol/L. Die Fluoreszenzintensität dieser Probe ist ungefähr doppelt so groß, wie die Fluoreszenzintensität der Proben mit höheren Molekulargewichten. Eine Sättigung der Fluoreszenzintensität wird bei allen Messreihen auch nach 48 Stunden nicht erreicht. Der Vergleich mit der Auflösung der reinen Oligomere zeigt, dass auch in Fasern eine Immobilisierung erreicht werden kann.

#### 3.3.3.4 Vergleich zwischen Freisetzung aus Filmen und aus Fasern

Nun soll die Freisetzung aus Polymerfilmen mit der Freisetzung aus Fasern verglichen werden. In Abbildung 3.23 sind die Messungen der verschiedenen Proben mit einem Molekulargewicht von 4400 g/mol dargestellt.

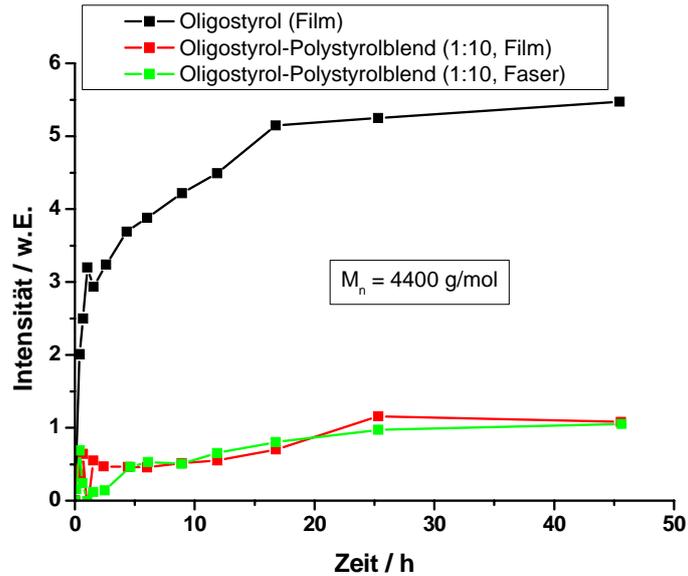


Abbildung 3.23: Untersuchung der Auflösung von Oligostyrol ( $M_n = 4400 \text{ g/mol}$ ) in DMSO aus reiner Substanz oder aus einem Blend mit Polystyrol als Film bzw. als elektrogesponnene Nanofasern.

Der Vergleich zeigt, dass die Vermischung des Oligomers mit Polystyrol zu einer Immobilisierung in der Polymermatrix führt. Das reine Oligomer wird innerhalb von ca. 20 Stunden bis zur Sättigung aufgelöst. In der Lösung über einer Mischung aus Polystyrol und Oligostyrol mit einem Oligomeranteil von 9.1wt% wird die Sättigung der Fluoreszenz nach ungefähr 25 Stunden erreicht. Die erreichte Konzentration beträgt allerdings nur ein Fünftel der Konzentration einer gesättigten Lösung. Zwischen der Freisetzung aus Filmen bzw. aus elektrogesponnenen Fasern ist in diesem Fall kein Unterschied zu erkennen. Dies gilt auch für die Proben mit höheren Molekulargewichten des Oligomers. Bei Verwendung von Oligomeren mit kleineren Molekulargewichten sollte sich das thermodynamische Gleichgewicht in Richtung des gelösten Oligomers verschieben. Hier könnte unter Umständen ein Unterschied zwischen der Freisetzung aus Fasern und aus Filmen gemessen werden. In Abbildung 3.24 sind die Ergebnisse der Messungen bei Verwendung eines Oligostyrols mit einem Molekulargewicht von 3300 g/mol aufgetragen.

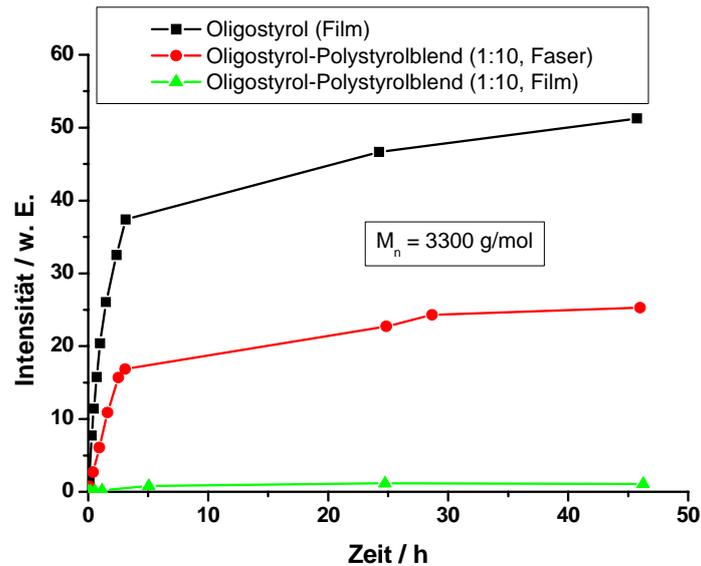


Abbildung 3.24: Untersuchung der Auflösung von Oligostyrol ( $M_n = 3300 \text{ g/mol}$ ) in DMSO aus reiner Substanz oder aus einem Blend mit Polystyrol als Film bzw. als elektrogenespinnene Nanofasern.

Bei einer Verringerung des Molekulargewichts von  $4400 \text{ g/mol}$  auf  $3300 \text{ g/mol}$  wird die Löslichkeit des Oligostyrols in DMSO um den Faktor zehn erhöht. Im Zwei-Phasen-System von Oligostyrol in Lösung und Oligostyrol in Mischung mit Polystyrol wird die Konzentration des Oligomers in Lösung im thermodynamischen Gleichgewicht erhöht, wenn das Molekulargewicht des Oligomers verringert wird. Die Freisetzung des Oligomers aus Lösung ist hier wesentlich schneller als die Freisetzung aus Filmen. Nach Ablauf von 48 Stunden wurde durch die Freisetzung aus Fasern eine Lösung mit einer Konzentration von ungefähr 50% der Konzentration einer gesättigten Lösung erreicht. Aus Filmen mit einem identischen Verhältnis von Polymer zu Oligomer wurden im gleichen Zeitraum hingegen nur ungefähr 2% dieser Konzentration erreicht. Für die beschleunigte Freisetzung aus Fasern können zwei Faktoren ursächlich sein. Zum einen ist die Dicke der elektrogenespinnenen Fasern deutlich geringer als die des Films, weshalb die Oligomerketten schneller in die Lösung diffundieren können. Zum anderen besteht für das elektrospinnene Oligomer eine höhere Triebkraft zur Auflösung bedingt durch eine Änderung der Kettenkonformation. In den Fasern liegen Molekülketten in der Regel gestreckt vor, da sie während des Elektrosppinnprozesses hohen Verstreckungsraten unterliegen. Damit ist eine geringe Konformationsentropie der Ketten in Fasern verbunden. In der Lösung liegen die Ketten hingegen als Knäuel mit hoher Konformationsentropie vor. Mit der Freisetzung der Oligomere aus elektrogenespinnenen Fasern ist demnach eine Erhöhung der Entropie als

thermodynamische Triebkraft verbunden, die bei der Freisetzung aus Filmen nicht auftritt.

### 3.3.3.5 Freisetzung aus PS-OS-Fasern abhängig vom Mischungsverhältnis

Die Immobilisierung des Oligomers in der Polymermatrix sollte nicht nur vom Molekulargewicht des Oligomers sondern auch vom Mischungsverhältnis abhängen. Bei einem hohen Polystyrolanteil sollte im chemischen Gleichgewicht eine geringere Konzentration des Oligomers in Lösung vorliegen. Die Immobilisierung wäre in diesem Fall also effektiver. In der Katalyse ist allerdings eine möglichst hohe Katalysatorbeladung wünschenswert, um einerseits die lokale Konzentration des Katalysators zu maximieren und andererseits die Menge an benötigtem Trägermaterial zu minimieren. Durch eine bessere Kenntnis über den Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die Immobilisierung kann dieses Verhältnis optimiert werden.

Zunächst mussten Faservliese mit verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt werden. Alle Verhältnisse, die bei den Messungen mit Polymerfilmen verwendet wurden, konnten auch durch Elektrospinnen zu Fasern ohne *Beads* verarbeitet werden. Allerdings mussten die Konzentrationen der Spinnlösungen jeweils angepasst werden (s. Abbildung 3.13), was im Ergebnis dazu führte, dass die Fasern der drei verwendeten Proben verschiedene Durchmesser hatten. Die durchschnittlichen Faserdurchmesser betrugen 1.2  $\mu\text{m}$  für Fasern mit einem Polystyrolanteil von 90.9wt%, 3.8  $\mu\text{m}$  für Fasern mit einem Polystyrolanteil von 50wt% und 5.2  $\mu\text{m}$  für Fasern mit einem Polystyrolanteil von 9.09wt%. Die Durchmesser stiegen mit sinkendem Polystyrolanteil stark an, da in diesen Spinnlösungen die Gesamtkonzentration von Polymer und Oligomer erhöht werden musste. Nur auf diese Weise konnten Fasern ohne *Beads* erhalten werden. In Abbildung 3.25 sind die Ergebnisse der Freisetzungsuntersuchungen an diesen gesponnenen Faservliesen gezeigt.

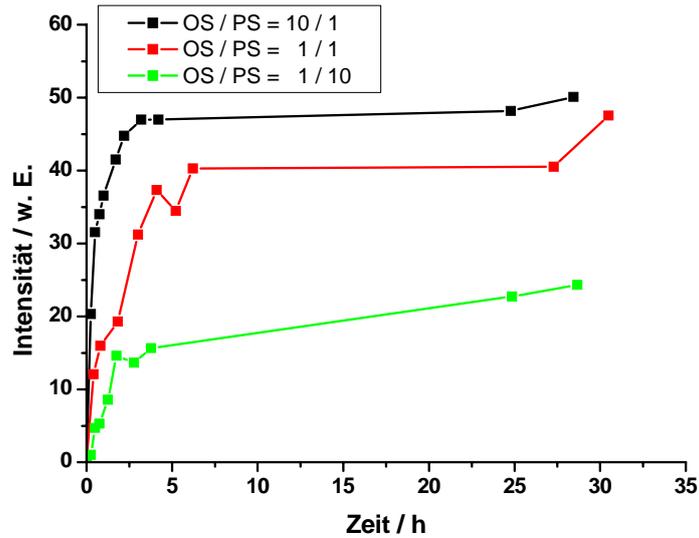


Abbildung 3.25: Oligostyrolkonzentration einer Lösung in DMSO, in welche ein PS-OS-Faservlies eingetaucht wird, als Funktion der Zeit. Das Molekulargewicht des Oligomers betrug jeweils 3300 g/mol.

Bei dem verwendeten Molekulargewicht ist eine deutliche Abhängigkeit der Freisetzung vom Mischungsverhältnis zu erkennen. In allen Proben erfolgt ein relativ schneller Anstieg der Fluoreszenzintensität in der überstehenden Lösung. Nach bereits fünf Stunden ist die Fluoreszenz in allen Proben zeitlich konstant. Die Intensität dieser Fluoreszenz hängt allerdings vom eingesetzten Mischungsverhältnis ab. Bei einem höheren Polymeranteil in der Faser stellt sich in der Lösung eine geringere Konzentration des Oligomers ein, weshalb die Intensität geringer ist. Wird der Polystyrolanteil von 91wt% auf 50wt% gesenkt, so verdoppelt sich die Konzentration des Oligomers in der Lösung. Die Probe mit einem Polystyrolanteil von nur 9.1wt% unterscheidet sich in der Freisetzung nicht von der Auflösung des reinen Oligomers.

Abschließend kann hier festgehalten werden, dass durch eine Erhöhung des Molekulargewichtes eine wesentlich effizientere Immobilisierung erreicht werden kann als durch eine Erhöhung des Polystyrolanteils in der Mischung. Die Effizienz kann wie folgt abgeschätzt werden: Soll eine Verringerung der Freisetzung erreicht werden, so kann dies über eine Erhöhung des Polystyrolanteils oder über eine Erhöhung des Molekulargewichtes geschehen. In beiden Fällen wird der Anteil des Katalysators in der Mischung verringert, da die Anzahl an Monomereinheiten in der Mischung erhöht wird. Bei einer Erhöhung des Molekulargewichtes des Oligomers werden jedoch weniger Monomereinheiten benötigt, um die Immobilisierung zu erreichen.

In allen Versuchen konnte durch die Vermischung mit Polystyrol keine Verlangsamung der Freisetzung erzielt werden. Allerdings wurde die Sättigungskonzentration der Lösungen durch das Molekulargewicht und durch das Mischungsverhältnis von Polymer zu Oligomer beeinflusst. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Immobilisierung aus thermodynamischen Gründen erreicht wurde und nicht auf eine Verringerung der Kettenbeweglichkeit zurückzuführen ist. Trifft dies zu, so sollten Oligomere in Lösung auch umgekehrt in eine Polystyrolmatrix hinein diffundieren, bis das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt ist. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden elektrogesponnene Polystyrolfasern in eine Lösung eines fluoreszenzmarkierten Oligomers in DMSO eingetaucht. Die Fluoreszenz dieser Lösung wurde über einen Zeitraum von 8 Tagen beobachtet. Das Molekulargewicht des verwendeten Oligomers betrug 4400 g/mol.

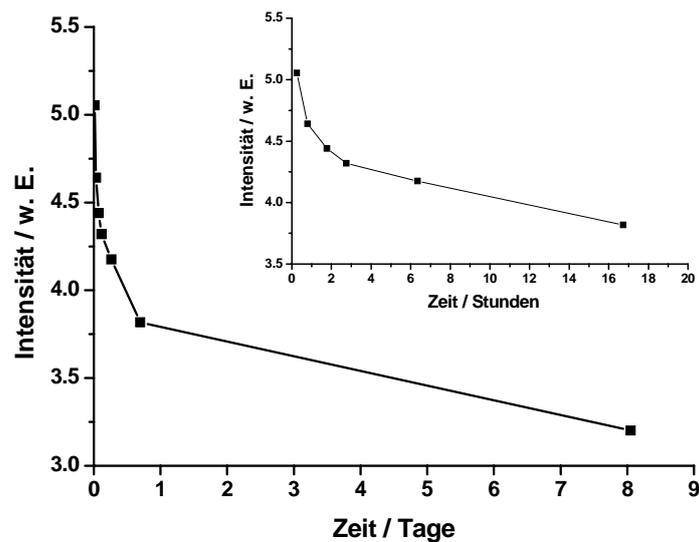


Abbildung 3.26: Fluoreszenzintensität einer Lösung von fluoreszenzmarkiertem Oligostyrol mit eingetauchtem Polystyrol als Funktion der Eintauchzeit. Das Diagramm oben rechts zeigt eine genauere Auftragung der Messwerte der ersten 20 Stunden.

Die Fluoreszenzintensität der Lösung nimmt ab, sobald Polystyrol in die Lösung eingetaucht wird. Innerhalb von ungefähr 15 Stunden ist die Intensität um 20% gesunken. Nach acht Tagen konnte allerdings eine verbleibende Intensität von ungefähr 60% der ursprünglichen Intensität gemessen werden. Die Abnahme kann darauf zurückgeführt werden, dass das fluoreszierende Oligomer in die Polymermatrix hinein diffundiert, was wiederum eine Löslichkeit des Oligomers im Polymer bedingt.

Um eindeutig auszuschließen, dass nicht ein Ausbleichen des Farbstoffs (engl.: *Bleaching*) für die abnehmende Fluoreszenz verantwortlich ist, wurden Kontrollexperimente an einer Referenzlösung und am eingetauchten Polystyrol durchgeführt. Aus diesen Experimenten ging hervor, dass die Fluoreszenz einer Oligostyrollösung in Abwesenheit von Polystyrol über den beobachteten Zeitraum von wenigen Tagen konstant ist. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass das Polymer nach dem Eintauchen in die Lösung für wenige Tage und anschließendem Auflösen in Dichlormethan Fluoreszenz zeigte, die auf die Anwesenheit des fluoreszenzmarkierten Oligostyrols im Polymer zurückgeführt werden kann.

### 3.3.3.6 Freisetzung in Wasser und Ethanol

Für weitere Reaktionen, die durch Prolin katalysiert werden können, stellen Wasser und Ethanol geeignete Lösungsmittel dar. Polystyrol ist in diesen Medien unlöslich, weshalb sie sich für Testreaktionen anbieten. Unterhalb eines bestimmten Molekulargewichtes steigt jedoch die Löslichkeit des Poly- bzw. Oligostyrols in diesen Lösungsmitteln. Es sollte also zunächst untersucht werden, ob eine Freisetzung der Oligomere stattfindet. Für diese Messungen wurden Oligomere mit Molekulargewichten von 680, 950 bzw. 1200 g/mol verwendet. Es konnte festgestellt werden, dass die Löslichkeit dieser Oligostyrole in Wasser nicht ausreicht, um im verwendeten UV/Vis-Spektrometer eine detektierbare Fluoreszenz zu zeigen. Es kann demnach keine Freisetzung in Wasser stattfinden. In Ethanol konnten hingegen messbare Konzentrationen der verwendeten Oligostyrole in Lösung detektiert werden. Daher sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Vermischung mit Polystyrol auf die Freisetzung hat. Im Falle von Ethanol wurden diese Messungen anhand von Fasern vorgenommen. Abbildung 3.27 zeigt die Freisetzungsuntersuchungen in Ethanol mit reinem Oligostyrol sowie mit Fasern aus Polystyrol-Oligostyrol-Mischungen in zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen. Das Molekulargewicht des Oligostyrols betrug 1200 g/mol.

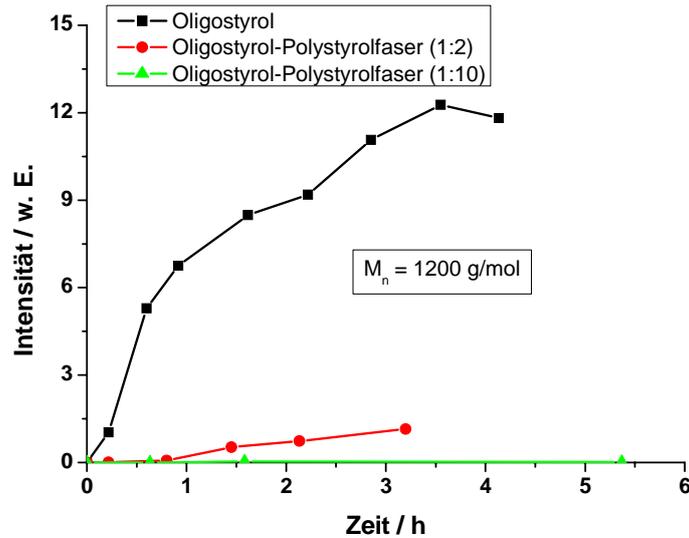


Abbildung 3.27: Oligostyrolkonzentration einer Lösung in Ethanol, in welche ein PS-OS-Faservlies eingetaucht wird, als Funktion der Zeit. Das Molekulargewicht des Oligomers betrug jeweils 1200 g/mol.

Die Fluoreszenzmessungen zeigen, dass die Auflösung bzw. Freisetzung von Oligostyrol in Ethanol stark verzögert wird, wenn es in einer Mischung mit Polystyrol vorliegt. Anhand einer Mischung mit 91wt% Polystyrol konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Konzentration des Oligomers in Lösung im thermodynamischen Gleichgewicht verringert wird. Bei Verwendung dieses Polystyrolanteils konnte eine vollständige Immobilisierung erreicht werden.

In einer weiteren Messreihe wurde der Einfluss des Molekulargewichts der Oligomere untersucht. Hierfür wurden Polystyrol-Oligostyrolfasern mit einem Mischungsverhältnis von 2/1 durch Elektrospinnen hergestellt. Es wurden Oligostyrole mit Molekulargewichten von 680, 950 bzw. 1200 g/mol eingesetzt. Abbildung 3.28 zeigt die Ergebnisse der Freisetzungsbefreiung mit den elektrogesponnenen Faservliesen.

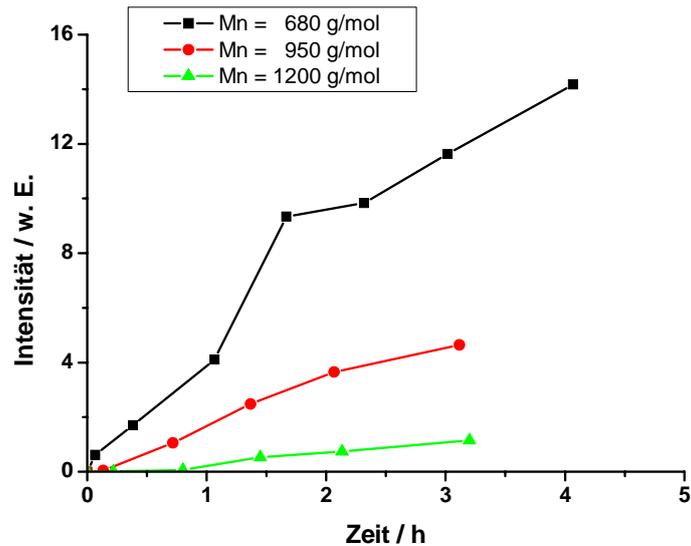


Abbildung 3.28: Oligostyrolkonzentration einer Lösung in Ethanol, in welche ein PS-OS-Faservlies (2:1) eingetaucht wird, als Funktion der Zeit.

Das Molekulargewicht der Oligomere hat einen großen Einfluss auf die Freisetzungskinetik. Bei einer Erhöhung des Molekulargewichts von 680 auf 950 g/mol wird die Freisetzung um den Faktor 2.5 verzögert. Eine weitere Erhöhung auf 1200 g/mol verzögert zusätzlich um den Faktor vier. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Messungen in DMSO. Auch diese zeigten, dass die Immobilisierung der Oligomere effizienter über eine Erhöhung des Molekulargewichts erreicht werden kann.

### 3.4 Einsatz der Fasern in Reaktionen

Für den Test der elektrogesponnenen Fasern in einer chemischen Reaktion musste zunächst ein Oligomer synthetisiert werden, welches über eine katalytisch aktive Endgruppe verfügt. Für erste konzeptionelle Untersuchungen sollte ausgeschlossen werden können, dass sich der Katalysator vom Oligomer trennt und aus der Fasern herausgelöst wird. Deshalb wurde ein Organokatalysator ausgewählt, der sich kovalent an das Oligomer anbinden lässt. Die Aminosäure L-Prolin ist als Katalysator bekannt und wurde von mehreren Arbeitsgruppen umfangreich untersucht. Verschiedene Reaktionen unter Beteiligung von Carbonylverbindungen können durch L-Prolin stereoselektiv katalysiert werden. Als Beispiele seien hier Aldol-, Michael- und Mannich-Reaktionen erwähnt. Diese Reaktionen können in Lösungsmitteln durchgeführt werden, in denen Polystyrol inert ist. Es können z. B. DMSO, Wasser oder Alkohole eingesetzt werden. Damit ist eine wichtige Voraussetzung erfüllt, um Polystyrol als Trägermaterial einsetzen zu können. Eine weitere Voraussetzung besteht darin, dass der Katalysator über eine funktionelle Gruppe verfügt, über die eine Anbindung an das Oligomer erfolgen kann. Diese funktionelle Gruppe darf nicht essentiell für die katalytische Wirkung sein. Hydroxyprolin ist ein natürliches Derivat des Prolins und ebenfalls kommerziell erhältlich. Die Alkoholfunktion kann für die Kupplung an einen Alkoxyamin-Initiator genutzt werden. Aus diesen genannten Gründen wurde *trans*-Hydroxy-L-Prolin als Katalysator für den Test des neuen Immobilisierungskonzeptes ausgewählt.

#### 3.4.1 Darstellung des funktionalisierten Oligomers

Für die Synthese des funktionalisierten Oligomers wurde die Nitroxid vermittelte Polymerisation (NMP) verwendet. Um Prolin als Endgruppe im Oligomer zu erhalten, musste zunächst ein geeigneter Alkoxyamin-Initiator synthetisiert werden. Die Syntheseroute wurde in der Arbeitsgruppe von PROF. DR. A. STUDER an der WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER von N. ROSENBERGER entwickelt und durchgeführt [120], [121]. Die Darstellung kann in einer nukleophilen Substitutionsreaktion von Hydroxyprolin mit einem bromierten Derivat des 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyl-Radikals (TEMPO) erfolgen. Für diese Reaktion hat sich das Derivat **12** als geeignet herausgestellt (s. Abbildung 3.29).

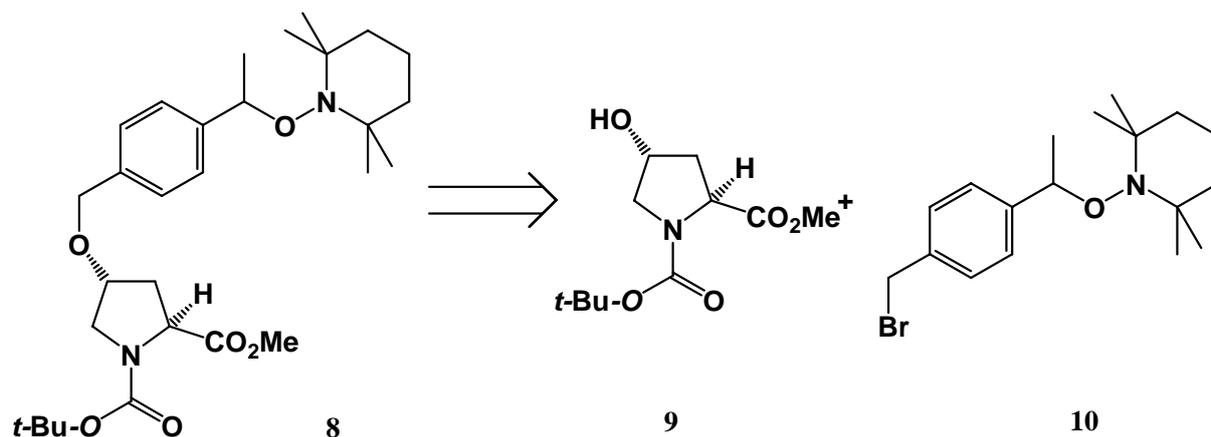


Abbildung 3.29: Retrosynthese des Alkoxyamin-Initiators **10** aus dem geschützten Hydroxyprolinderivat **9** und dem bromierten TEMPO-Derivat **8**.

Als Nukleophil wurde das geschützte *trans*-4-Hydroxy-L-prolinderivat **9** verwendet. Dieses wurde mit Natriumhydrid zum Alkoholat deprotoniert und anschließend mit dem Bromid **10** umgesetzt. Als Produkt wurde der geschützte Alkoxyamin-Initiator **8** erhalten. Die erzielte Ausbeute betrug 44%. Eine vergleichbare Kupplungsreaktion mit freier Amin- und Carbonsäurefunktion am Prolin führte lediglich zu geringen Ausbeuten von weniger als 20%. Die Synthese des Alkoxyamins **10** ist in Abbildung 3.30 dargestellt [120], [121].

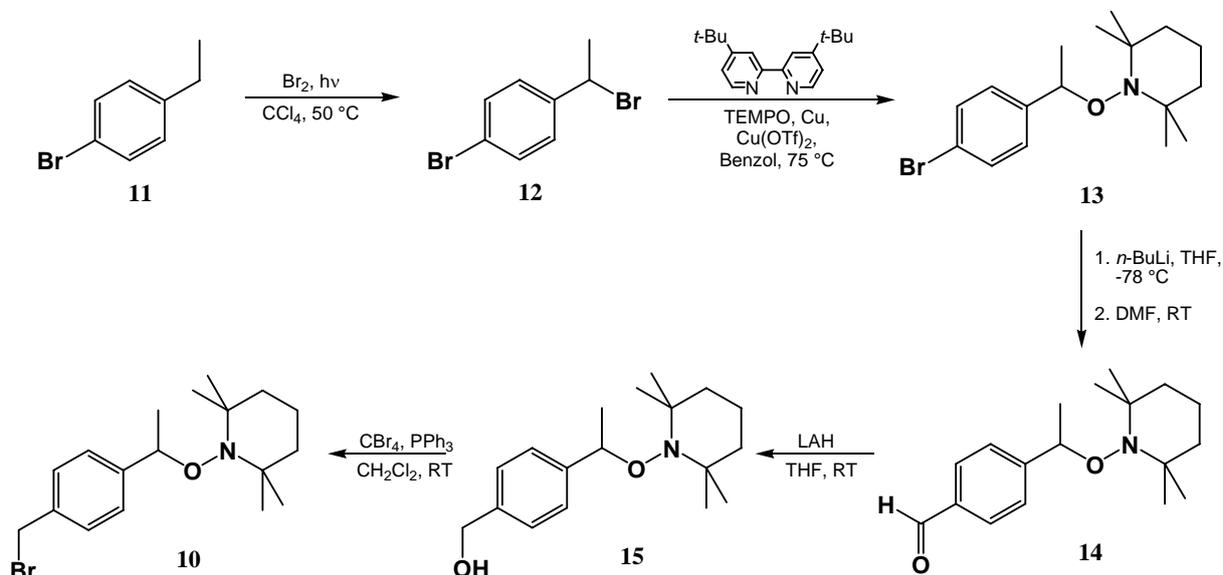


Abbildung 3.30: Syntheschema des Alkoxyamins **10**.

Ausgehend von 1-Brom-4-ethylbenzol **11** wurde über eine Photobromierung 1-Brom-4-(1-bromethyl)-benzol **12** dargestellt. Anschließend erfolgte eine Umsetzung mit TEMPO zum Alkoxyamin **13** unter Verwendung eines *in situ* erzeugten

Kupfer(I)katalysators. Es folgte ein Brom-Lithium-Austausch am Aromaten durch *n*-Butyllithium und eine Formylierung mit Dimethylformamid, wodurch der Aldehyd **14** erhalten wurde. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte den Alkohol **15**, welcher in einer Appel-Reaktion in das gewünschte Bromid **10** überführt werden konnte. Für die Herstellung des mit Prolin funktionalisierten Oligostyrols können nun vier Syntheserouten verfolgt werden. Es kann zunächst die Polymerisation durchgeführt und anschließend das Polymer entschützt werden. Alternativ kann in umgekehrter Reihenfolge mit dem entschützten Initiator polymerisiert werden. Zwei weitere Möglichkeiten bestehen darin, je eine Schutzgruppe vor der Polymerisation zu entfernen. Abbildung 3.31 zeigt die vier möglichen Initiatoren für die Polymerisationsreaktion.

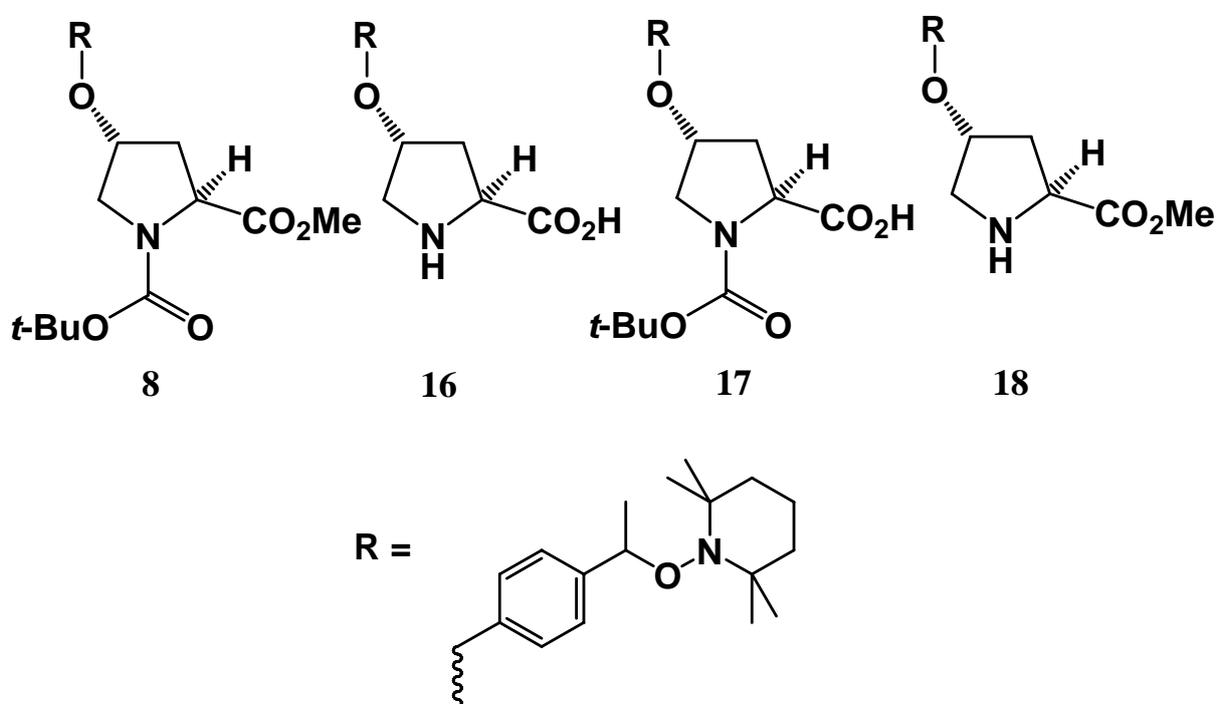


Abbildung 3.31: Initiatoren für die Polymerisation von Styrol zum, mit Prolin funktionalisierten, Polymer.

N. ROSENBERGER konnte zeigen, dass die Polymerisation von Styrol mit dem ungeschützten Alkoxyamin-Initiator **16** zu unkontrollierten Molekulargewichten führt [120]. Die erhaltenen Molekulargewichte waren teilweise um den Faktor zwei größer als das theoretisch zu erwartende Molekulargewicht. C. RÖBEN wies daraufhin nach, dass die Verwendung des BOC-geschützten Initiators eine bessere Kontrolle über das Molekulargewicht ermöglicht, eine Schützung der Carbonsäurefunktion hingegen nicht erforderlich ist [32]. Zunächst wurde der Methylester **8** mit Natriumhydroxid in

Methanol zum Initiator **17** hydrolysiert. Dieser wurde daraufhin für die Polymerisation von Styrol eingesetzt (s. Abbildung 3.32).

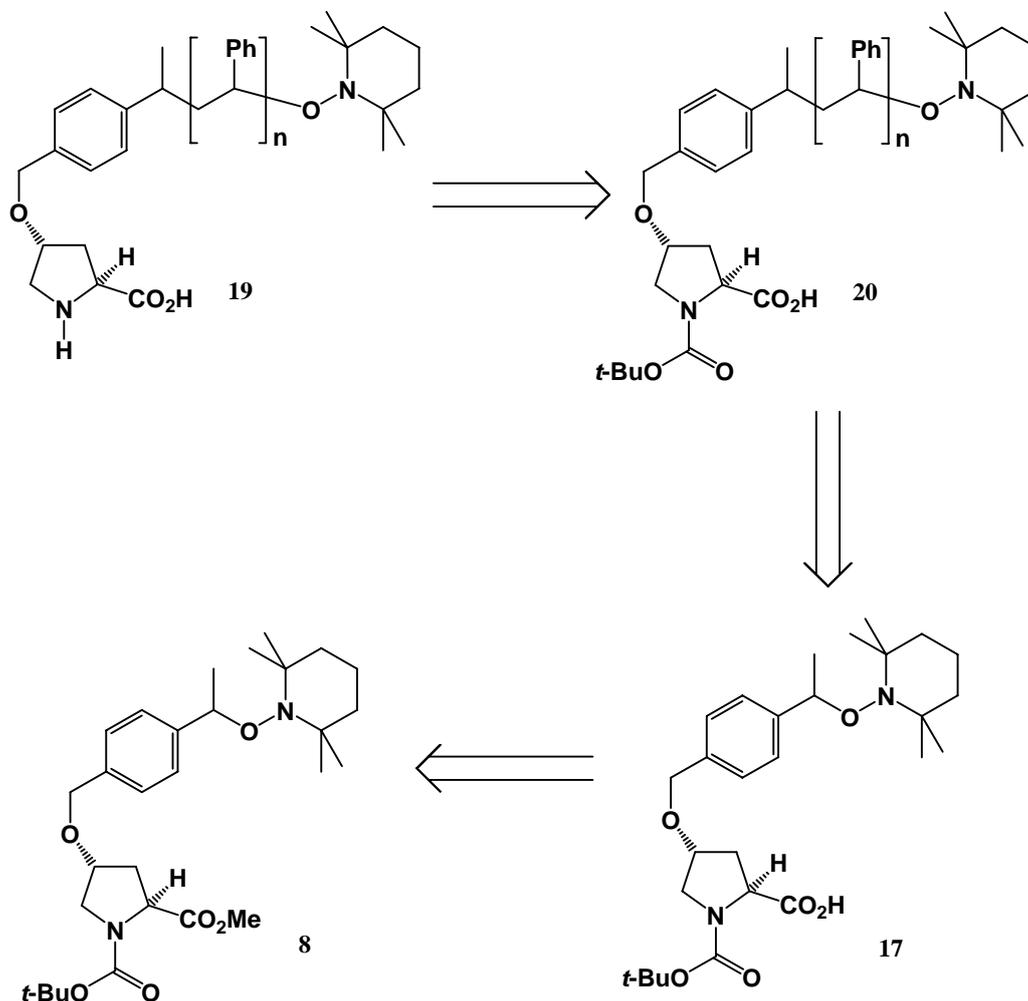


Abbildung 3.32: Retrosynthese des mit Prolin funktionalisierten Oligomers **19** über eine Polymerisation mit dem geschützten Initiator **17**.

Die Polymerisation wurde bei 125 °C in Substanz durchgeführt. Anschließend wurde die BOC-Schutzgruppe am Polymer **20** durch Zugabe von Trifluoressigsäure entfernt, wodurch das gewünschte Produkt **19** in sehr guter Ausbeute erhalten wurde. In Tabelle 3.5 sind die Molekulargewichte aller verwendeten Oligomere mit Prolin als Endgruppe aufgelistet. Die Oligomere wurden in der Arbeitsgruppe von PROF. DR. A. STUDER synthetisiert.

Tabelle 3.5: Zahlengemittelte und gewichtsgemittelte Molekulargewichte sowie Polydispersitäten der mit Prolin funktionalisierten Oligomere.

$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$
6400 <sup>b)</sup>	9600	1.50
16800 <sup>a)</sup>	20800	1.24

hergestellt von a) N. ROSENBERGER und b) C. RÖBEN

### 3.4.2 Elektrospinnen und Verwendung der Fasern

Die funktionalisierten Oligomere sollten nun in Mischungen mit Polystyrol zu Fasern elektrospinnen und anschließend in Testreaktionen eingesetzt werden. Für eine erste Testreaktion wurde ein funktionalisiertes Oligomer mit einem Molekulargewicht von 16800 g/mol verwendet. Begonnen wurde mit einem Gewichtsverhältnis von Polystyrol zu Oligostyrol von 10/1. Zum gegebenen Zeitpunkt lagen noch keine Erfahrungswerte über das Verspinnen aus DMAc vor. Stattdessen wurde das besser untersuchte Lösungsmittel Dichlormethan verwendet. Durch Verspinnen einer Lösung mit 9.9wt% Polystyrol und 1.0wt% Oligostyrol in Dichlormethan konnten Fasern erhalten werden. Die eingestellten Parameter sind in Kapitel 6.2 aufgelistet. Abbildung 3.33 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der gesponnenen Polystyrolfasern.

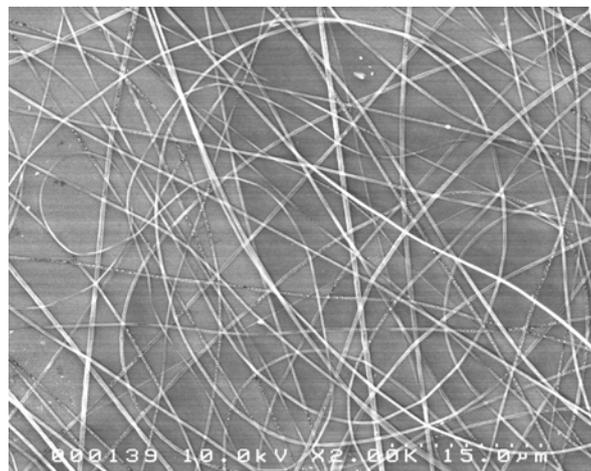


Abbildung 3.33: elektrogesponnene Polystyrolfasern mit 9.1 wt% funktionalisiertem Oligomer.

Der Durchmesser der Fasern beträgt durchschnittlich lediglich 0.4  $\mu\text{m}$ . Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Fasern keine *Beads* enthalten. Vergleichbare Experimente ohne Verwendung eines Oligostyrols lieferten Fasern mit *Beads* und wesentlich höheren Durchmessern. Zum Beispiel wurden aus einer 10wt%igen Lösung von Polystyrol in

Dichlormethan Fasern mit *Beads* und Durchmessern von 0.8  $\mu\text{m}$  bis 1.2  $\mu\text{m}$  erhalten. Die Beimischung des Oligostyrols erhöht die Viskosität der Lösung und kann somit die Bildung von *Beads* verhindern. Allerdings wäre damit auch eine Erhöhung des Faserdurchmessers verbunden. Die funktionelle Endgruppe stellt eine mögliche Ursache für den stark verringerten Faserdurchmesser dar. Prolin liegt in wässriger Lösung als Zwitterion vor. Auch in organischen Lösungsmitteln liegt zumindest eine geringe Konzentration der zwitterionischen Aminosäure vor. Dadurch wird die Leitfähigkeit der Lösung erhöht, was wiederum zu geringeren Faserdurchmessern und seltenerem Auftreten von *Beads* führt. Dieser Effekt ist auf die verstärkte *bending instability* zurückzuführen.

Die Durchführung der Testreaktionen sollte durch Eintauchen der Fasern in die Reaktionslösung erfolgen. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührstab gerührt. Um zu verhindern, dass das Faservlies durch den Stab zerrissen wird, musste eine Faserhalterung verwendet werden (s. Abbildung 3.34).

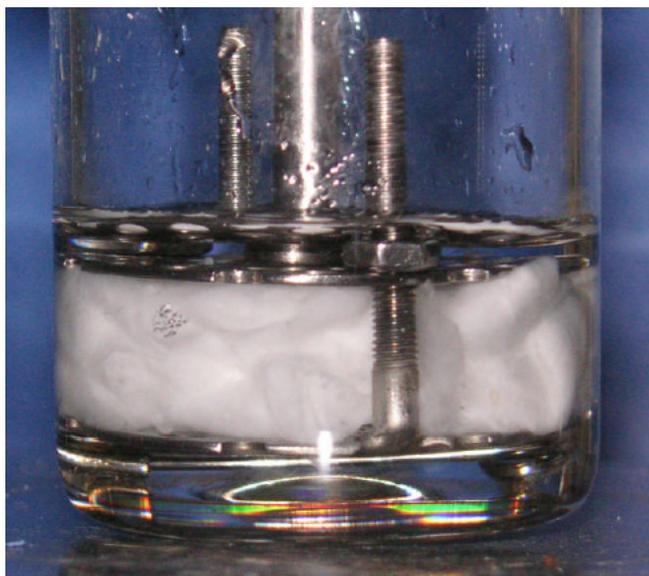


Abbildung 3.34: Von C. RÖBEN entwickelte Faserhalterung für den Einsatz in Reaktionskolben [32].

Die katalytische Aktivität des immobilisierten Prolins sollte zunächst in einer Aldol-Reaktion getestet werden. Untersucht wurde die Reaktion von Benzaldehyd und Aceton in DMSO als Lösungsmittel (s. Abbildung 3.35). Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu einer Vorschrift von BARBAS et al. gewählt [122]. Die beschriebenen Aldol-Reaktionen wurden von N. ROSENBERGER an der WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER durchgeführt.

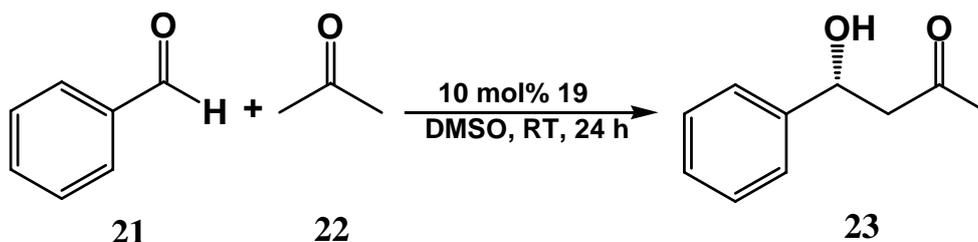


Abbildung 3.35: Mit Prolin katalysierte Aldol-Reaktion nach BARBAS et al. [122].

Die Reaktion wurde unter Verwendung von 10mol% immobilisierten Prolins durchgeführt. Nach Rühren für 24 h bei Raumtemperatur wurde das Produkt **23** in einer Ausbeute von 30% mit einem Enantiomerenüberschuss von 68% erhalten. Eine Vergleichsreaktion mit homogen gelöstem *trans*-4-Hydroxy-L-prolin führte ebenfalls zu einer Ausbeute von 30% mit einem wenig höheren Enantiomerenüberschuss von 73%. Diese ersten Experimente in einer Aldol-Reaktion konnten zeigen, dass der immobilisierte Katalysator Prolin mit dem homogen gelösten Katalysator in Aktivität und Stereoselektivität verglichen werden kann.

Ein Problem stellen die relativ geringen Ausbeuten von 30% dar. Diese könnten durch eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration verbessert werden. Bei Verwendung des in Fasern immobilisierten Katalysators tritt jedoch ein praktisches Problem auf. Bei einem Gewichtsverhältnis von Polystyrol zu Oligostyrol von 10/1 nimmt ein Faservlies mit der benötigten Menge an Katalysator ein relativ großes Volumen ein. Deshalb sind in diesem Fall keine hohen Katalysatorkonzentrationen zugänglich. Dieses Problem kann durch Verwendung eines höheren Oligostyrolanteils in den Fasern gelöst werden. Alle weiteren Testreaktionen wurden mit Fasern bestehend aus 66.7wt% Polystyrol und 33.3wt% funktionalisiertem Oligostyrol durchgeführt. Für die Herstellung von Fasern mit diesem Verhältnis wurde eine Lösung von 18wt% Polystyrol und 9wt% funktionalisiertem Oligostyrol ( $M_n = 6400$  g/mol) in DMAc verwendet. Bei einer typischen Feldstärke von  $1 \cdot 10^5$  V/m konnten Fasern erhalten werden. Abbildung 3.36 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen dieser elektrogewebenen Fasern.

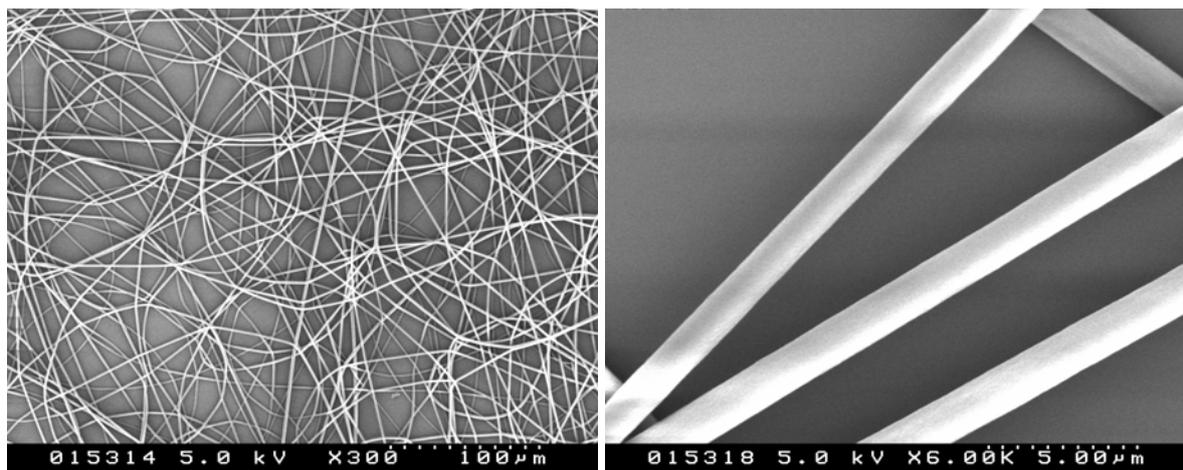


Abbildung 3.36: elektrogenesspinnene Fasern mit 66.7wt% Polystyrol und 33.3wt% funktionalisiertem Oligostyrol.

Der durchschnittliche Faserdurchmesser ist mit 1.2  $\mu\text{m}$  deutlich größer als der Durchmesser der Fasern mit einem Mischungsverhältnis von 91wt% Polystyrol zu 9wt% Oligostyrol. Aufgrund des relativ hohen Oligomeranteils war es erforderlich, eine Gesamtkonzentration von Polystyrol und Oligostyrol von 27wt% zu verwenden um Fasern ohne *Beads* zu erhalten. Die hohe Viskosität dieser Lösung ist eine mögliche Ursache dafür, dass die Verstreckung der Fasern durch die *bending instability* behindert wurde. Die in Abbildung 3.36 gezeigten Fasern wurden bei einem Elektrodenabstand von 20 cm gesponnen. In Versuchen mit höheren Elektrodenabständen konnten keine kleineren Faserdurchmesser erhalten werden. Dies spricht dafür, dass die Viskosität der Lösung bei Erreichen des Kollektors bereits zu hoch war, um eine weitere Verstreckung zu erlauben.

Die Fasern wurden anschließend von C. RÖBEN in einer Mannich-Reaktion eingesetzt und getestet (s. Abbildung 3.37). Für Testzwecke hat diese Reaktion gegenüber einer Aldol-Reaktion den Vorteil, dass geringere Mengen des Katalysators benötigt werden.

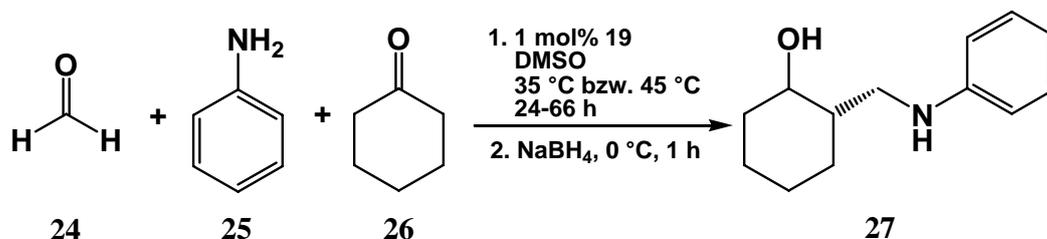


Abbildung 3.37: Mit Prolin katalysierte Mannich-Reaktion nach RODRIGUEZ et al. [123].

In einer ersten Testreaktion wurden die Fasern in die Reaktionslösung getaucht und diese bei 45  $^\circ\text{C}$  gerührt. Nach 24 Stunden konnte allerdings kein Produkt **27** nachgewiesen

werden. Bei der Erhöhung der Temperatur trat ein unerwartetes Problem auf, dessen Ursache bisher nicht geklärt werden konnte. Die Faserstruktur der Polymermischung ging unter Verringerung der Oberfläche vollständig verloren. Abbildung 3.38 zeigt eine Photographie des daraufhin entstandenen Festkörpers.



Abbildung 3.38: Mischung aus Polystyrol und Oligostyrol nach 24stündigem Rühren in einer Lösung von Aceton, Anilin und Cyclohexanon in DMSO bei 45 °C.

Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Beimischung des Oligomers zu einer Absenkung der Glasübergangstemperatur führt. Wird diese überschritten so tritt der beobachtete Effekt auf. Durch DSC-Messungen konnte diese Möglichkeit jedoch ausgeschlossen werden. Der Glaspunkt der verwendeten Mischung beträgt zwischen 95 und 100 °C und liegt somit deutlich über der Reaktionstemperatur von 45 °C. Weiterhin wäre es denkbar, dass die verwendeten Reagenzien die Strukturveränderung verursachen. In weiteren Experimenten konnte jedoch gezeigt werden, dass die Faserstruktur auch beim Erwärmen in reinem DMSO verloren geht. Bei vergleichbaren Versuchen mit Wasser und Methanol konnte hingegen keine Strukturveränderung beobachtet werden.

Die Veränderung der Struktur konnte nicht eindeutig als Ursache für die mangelhafte katalytische Aktivität identifiziert werden. Es wäre theoretisch möglich, dass das funktionalisierte Oligomer per se nicht aktiv ist, oder dass es durch den Elektrosppinnprozess die katalytische Aktivität verliert. Um diese Möglichkeiten auszuschließen, wurden mehrere Kontrollexperimente durchgeführt. Bei Verwendung des reinen Oligomers als Pulver konnte eine Ausbeute von 41% erzielt werden. Mit einer identischen Menge an freiem L-Prolin in Lösung wurde eine Ausbeute von 45% erhalten. Das funktionalisierte Oligomer besitzt also eine Aktivität, die mit der des homogen

gelösten Katalysators vergleichbar ist. In einem weiteren Experiment wurde eine bereits verwendete Polymermischung mit 33.3wt% des funktionalisierten Oligostyrols in Dichlormethan aufgelöst und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde erneut in der Mannich-Reaktion gemäß Abbildung 3.37 eingesetzt. In diesem Kontrollexperiment wurde das Produkt **27** in einer Ausbeute von 22% erhalten. Dies beweist, dass das mit Prolin funktionalisierte Oligomer auch nach dem Elektrosponnen katalytisch aktiv ist.

Aufgrund der geringen thermischen Stabilität der Faserstruktur wurde die Mannich-Reaktion mit homogen gelöstem L-Prolin bei 35 °C wiederholt. Das Produkt **27** wurde in einer geringen Ausbeute von 26% nach einer Reaktionszeit von 66 Stunden erhalten. Weitere Untersuchungen mit Fasern zeigten, dass die beschriebenen Strukturveränderungen auch schon bei einer Temperatur von 35 °C in DMSO auftreten. Eine weitere Absenkung der Reaktionstemperatur auf 30 °C oder weniger könnte dieses Problem verhindern. Allerdings zeigen die Vergleichsreaktionen mit gelöstem L-Prolin, dass die Aktivität des Katalysators dabei zu stark verringert wird, um zu akzeptablen Ausbeuten führen zu können. Daher wurde im Folgenden die in Abbildung 3.39 skizzierte Michael-Reaktion untersucht. Sämtliche Testreaktionen wurden von C. RÖBEN an der WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER durchgeführt.

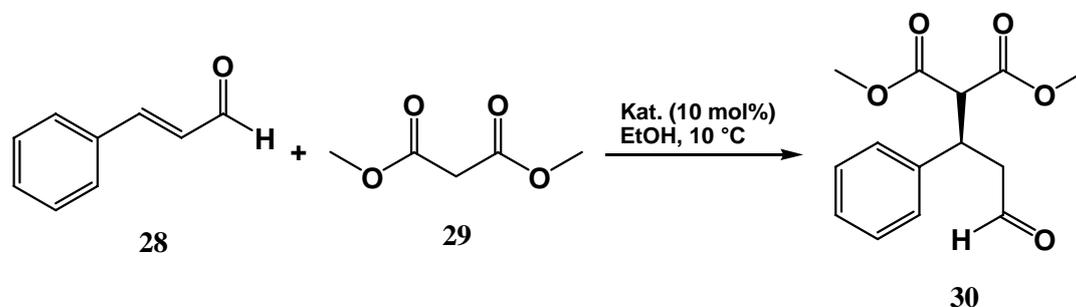


Abbildung 3.39: Mit Prolin katalysierte Michael-Reaktion nach BRANDAU et al. [124].

Diese Reaktion benötigt üblicherweise geringere Mengen des Katalysators als die Aldol-Reaktion. Um höhere Ausbeuten zu erhalten, wurde ein weiterentwickelter Katalysator verwendet. Es handelt sich dabei um das in Abbildung 3.40 dargestellte und von C. RÖBEN synthetisierte Prolinderivat. Es wurde ein Oligomer mit einem Molekulargewicht von 5600 g/mol und einem Polydispersitätsindex (PDI) von 1.12 sowie ein Oligomer mit einem Molekulargewicht von 6700 g/mol und einem PDI von 1.17 verwendet.

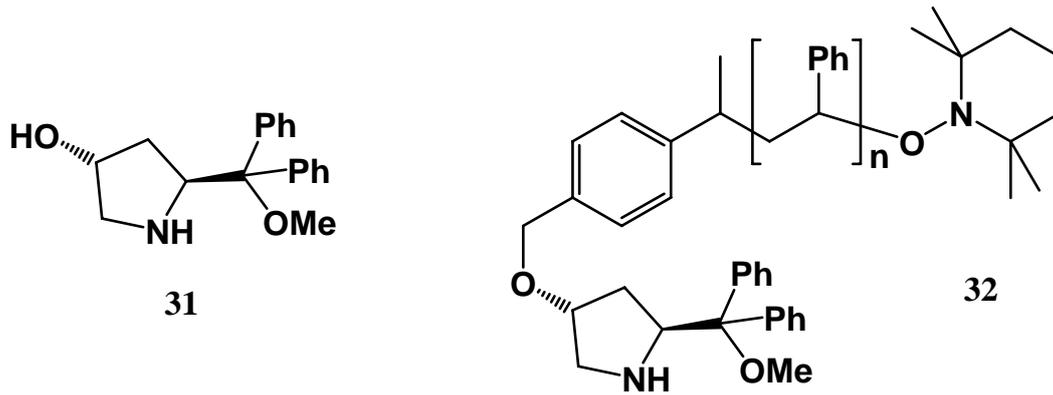


Abbildung 3.40: (3R,5S)-5-(methoxydiphenylmethyl)pyrrolidin-3-ol **31** (links) und das entsprechende funktionalisierte Oligomer **32** (rechts).

Die ausgewählte Reaktion wird bei niedrigeren Temperaturen in Alkoholen wie Methanol oder Ethanol durchgeführt. Für diese Reaktionsbedingungen konnte gezeigt werden, dass die Faserstruktur erhalten bleibt. Abbildung 3.41 zeigt elektrogespinnene Fasern nach ihrer Verwendung in der Michael-Reaktion in Ethanol bei 10 °C.

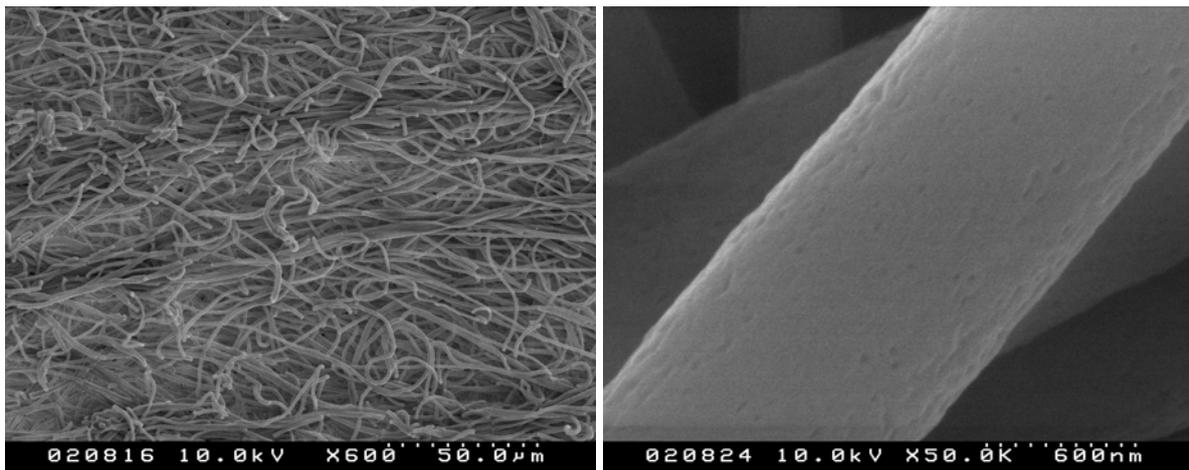


Abbildung 3.41: elektrogespinnene Fasern mit 66.7wt% Polystyrol und 33.3wt% funktionalisiertem Oligostyrol ( $M_n = 6700$  g/mol) nach Verwendung in der Michal-Reaktion nach Abbildung 3.39.

Das Übersichtsbild zeigt, dass die Fasern durch mechanische Belastung auseinander gerissen wurden. Diese Belastung ist möglicherweise bei der Präparation der Probe für das Elektronenmikroskop aufgetreten. Von einem größeren zusammenhängenden Faservlies musste eine kleine Menge mit einer Fläche von ungefähr 1 cm<sup>2</sup> abgenommen werden. Dabei konnte es zum Zerreißen der Fasern kommen. Die Nahaufnahme einer einzelnen Faser zeigte kleine Poren auf der Faseroberfläche. Solche Strukturen konnten auch vor dem Einsatz in der Reaktion auf Polystyrolfasern beobachtet werden. Für ihre Entstehung können z. B. Phasenseparationsprozesse oder die Kondensation von Wasser

auf der Oberfläche verantwortlich sein. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten zeigen, dass bei den gegebenen Reaktionsbedingungen der Michael-Reaktion nach Abbildung 3.39 keine Veränderungen an der Oberflächenstruktur der Fasern auftreten.

Die in Abbildung 3.41 gezeigten elektrogesponnenen Fasern wurden insgesamt siebenmal in der Michael-Reaktion in Ethanol eingesetzt. Die Ausbeuten der Reaktionsansätze sind in Abbildung 3.42 aufgetragen.

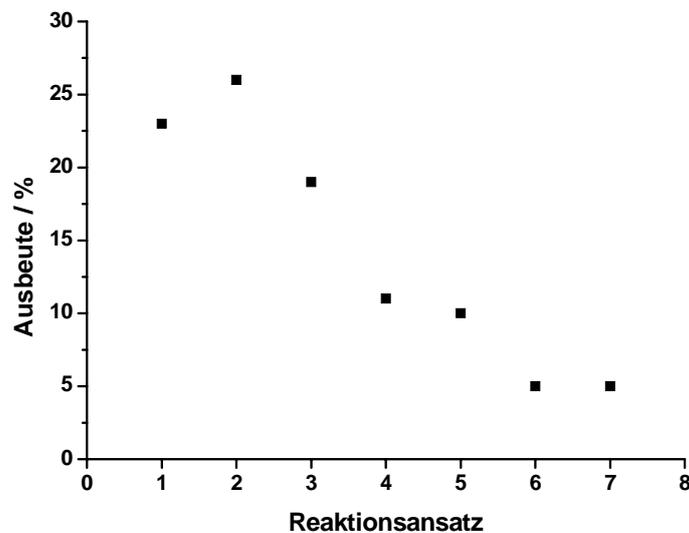


Abbildung 3.42: Ausbeuten der wiederholten Michael-Reaktion mit immobilisiertem Diphenylprolinol-methylether. Verwendet wurden elektrogesponnene Fasern mit 66.7wt% Polystyrol und 33.3wt% funktionalisiertem Oligostyrol ( $M_n = 6700$  g/mol).

In den ersten drei Reaktionsansätzen wurden mäßige Ausbeuten von 19 bis 26% erhalten. Ab der vierten Reaktion ließ die Aktivität des Katalysators weiter nach, bis im siebten Ansatz lediglich eine Ausbeute von 5% erhalten wurde. Das Nachlassen der Aktivität kann nicht durch ein Herauslösen des Katalysators aus der Polymerfaser erklärt werden. Über Fluoreszenzmessungen konnte gezeigt werden, dass die verwendete Polymermischung in Ethanol stabil ist und keine Auflösung des Oligomers stattfindet. Da die Fluoreszenzmessungen allerdings auf einem mit Naphthalin funktionalisierten Oligomer als Vergleichssystem beruhen, kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass das in den Reaktionen eingesetzte Oligomer ein anderes Lösungsverhalten zeigt und wider Erwarten aus der Faser herausgelöst wird. Daher wurde zur Kontrolle eine weitere Testreihe mit beschichteten Fasern durchgeführt. Die Beschichtung erfolgte durch chemische Gasphasenabscheidung (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) von PPX. Sollte die

Auflösung des Oligomers als Ursache für den Aktivitätsverlust verantwortlich sein, so sollte die Beschichtung das Nachlassen der Aktivität verlangsamen oder völlig verhindern. In Abbildung 3.43 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der unbeschichteten sowie der beschichteten Fasern gezeigt.

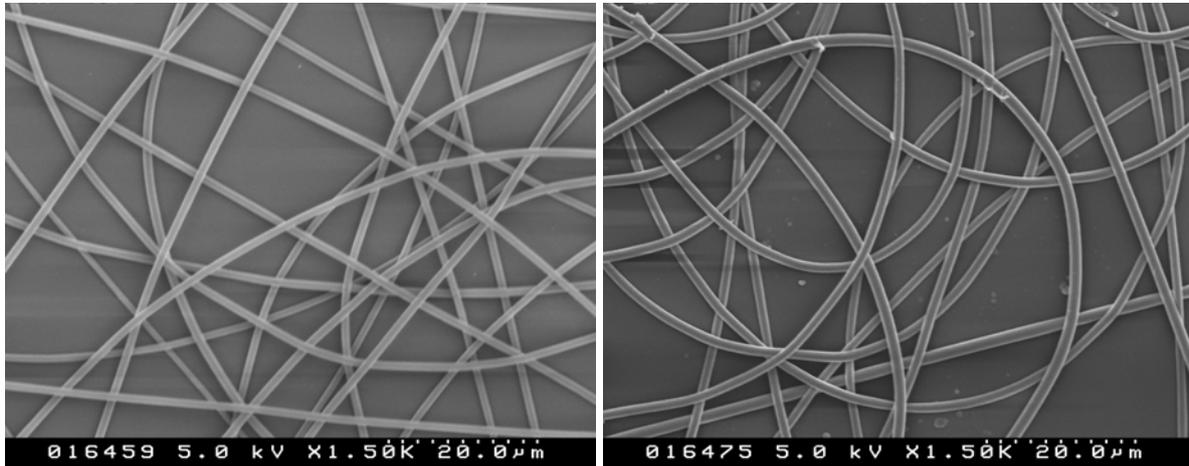


Abbildung 3.43: elektrogenespinnene Fasern mit 66.7wt% Polystyrol und 33.3wt% funktionalisiertem Oligostyrol ( $M_n = 5600$  g/mol) ohne Beschichtung (links) und mit PPX-Beschichtung mit einer Schichtdicke von  $0.19 \mu\text{m}$  (rechts).

Aus den Aufnahmen geht hervor, dass die elektrogenespinnenen Fasern einen durchschnittlichen Durchmesser von  $1.16 \mu\text{m}$  hatten und mit einer  $0.19 \mu\text{m}$  dicken PPX-Schicht ummantelt waren. Das Faservlies wurde insgesamt zehnmal in der Michael-Reaktion eingesetzt. Abbildung 3.44 zeigt einen Vergleich der Ausbeuten, die mit dem immobilisierten Katalysator in unbeschichteten bzw. in beschichteten Fasern erhalten wurden.

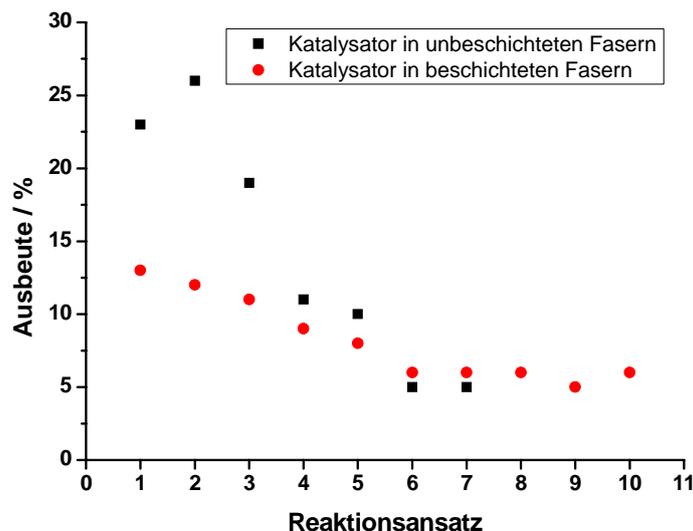


Abbildung 3.44: Ausbeuten der wiederholten Michael-Reaktion mit immobilisiertem Diphenylprolinol-methylether (schwarze Quadrate) und immobilisiertem Diphenylprolinol-methylether mit PPX-Beschichtung (rote Kreise). Verwendet wurden elektrogewebene Fasern mit 66.7wt% Polystyrol und 33.3wt% funktionalisiertem Oligostyrol ( $M_n = 6700$  g/mol).

Mit den beschichteten Fasern wurden schon im ersten Ansatz lediglich 13% Ausbeute erzielt. Die geringere Ausbeute kann dadurch erklärt werden, dass die Beschichtung als Barriere die Diffusion der Reaktanden zum Katalysator behindert. In den folgenden Ansätzen sank die Ausbeute weiter, bis auch hier nur noch 5 bis 6% Ausbeute erreicht werden konnten. Daraufhin konnte keine Veränderung der Aktivität festgestellt werden. In Vergleichsexperimenten ohne Verwendung eines Katalysators konnte kein Produkt erhalten werden. Der immobilisierte Katalysator behält also auch nach mehreren Reaktionsansätzen eine geringe Aktivität, die zu den erwähnten Ausbeuten von 5 bis 6% führt. Im Vergleich mit den unbeschichteten Fasern kann festgestellt werden, dass die Aktivität, unabhängig von der Beschichtung, innerhalb der ersten fünf Ansätze nachlässt. Beide Faservliese zeigten ab dem sechsten Reaktionsansatz eine annähernd konstante katalytische Wirkung.

Für eine neue Testreihe wurde eine weitere Modifikation des Katalysators vorgenommen. Die Methoxy-Gruppe des zuletzt verwendeten Katalysators wurde durch eine Trimethylsilyloxy-Gruppe substituiert (s. Abbildung 3.45). Das Oligomer wurde von B. JANZA an der WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER synthetisiert und von C. RÖBEN in der Michael-Reaktion nach Abbildung 3.39 eingesetzt. Das Molekulargewicht betrug 7250 g/mol bei einem PDI von 1.30.

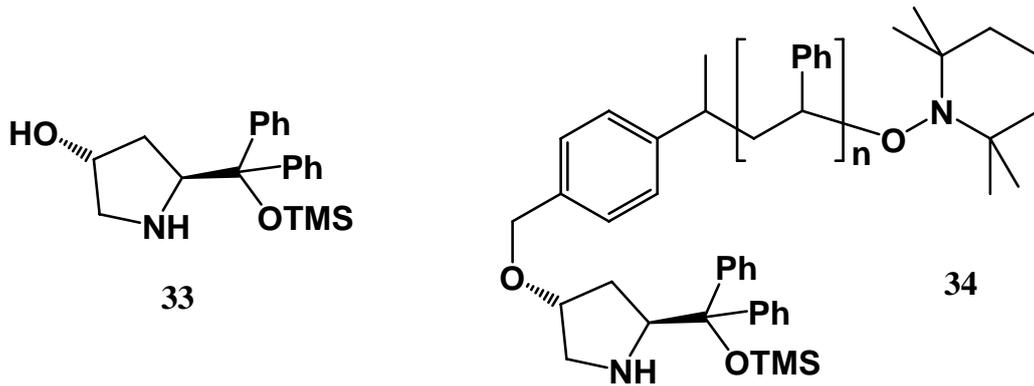


Abbildung 3.45: (3R,5S)-5-(diphenyl(trimethylsilyloxy)methyl)pyrrolidin-3-ol **33** (links) und das entsprechende funktionalisierte Oligomer **34** (rechts).

Das Oligomer **34** wurde mit einer Konzentration von 9wt% in DMAc mit 18wt% Polystyrol zu Fasern versponnen, die sich bezüglich Durchmesser und Morphologie nicht von den Fasern in Abbildung 3.36 und Abbildung 3.43 (links) unterschieden.

Das Faservlies wurde zehnmals in der Michael-Reaktion von Zimtaldehyd mit Dimethylmalonat in Ethanol eingesetzt (s. Abbildung 3.39). Die Ausbeuten sind in Abbildung 3.46 aufgetragen. Zum Vergleich sind zusätzlich die Ergebnisse dargestellt, welche mit dem Diphenylprolinol-methylether erzielt wurden.

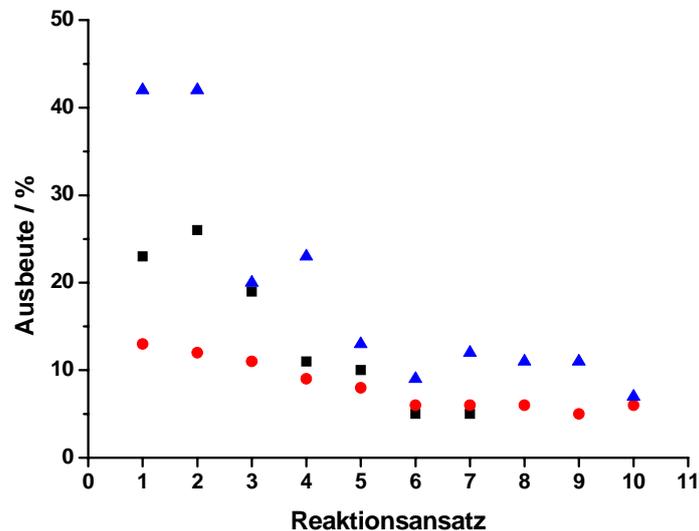


Abbildung 3.46: Ausbeuten der Michael-Reaktion mit verschiedenen immobilisierten Katalysatorsystemen - immobilisierter Diphenylprolinol-methylether **32** (schwarze Quadrate), immobilisierter Diphenylprolinol-methylether **32** mit PPX-Beschichtung (rote Kreise), immobilisierter Diphenylprolinol-trimethylsilylether **34** (blaue Dreiecke).

Die Aktivität des immobilisierten Katalysators **34** ist in den ersten beiden Reaktionen mit 42% deutlich höher als die des Methylethers **32**. Allerdings konnte auch mit diesem immobilisierten Katalysator keine andauernde Aktivität erreicht werden. Ab dem fünften Reaktionsansatz wurden Ausbeuten von weniger als 15% erhalten.

Die Ursache für das Nachlassen der Aktivität konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Ein Herauslösen des Oligomers aus der elektrogesponnenen Faser konnte ausgeschlossen werden. Möglicherweise finden in den Polymerfasern strukturelle Veränderungen statt, die auf die Einwirkung der Reaktionslösung zurückgeführt werden können. Dabei kann es sich um eine Änderung der Zusammensetzung in der Grenzschicht der Polymermischung oder um eine Änderung der Kettenkonformation handeln. Für die katalytische Aktivität ist es essentiell, dass die Endgruppen der Oligomere an der Oberfläche exponiert sind.

Eine Veränderung der Zusammensetzung zu Ungunsten der Aktivität wäre gleichbedeutend mit einer Verarmung des Oligomers in der Grenzschicht. Dieser Effekt würde auftreten, wenn die Grenzflächenenergie des Polymers in der Reaktionslösung geringer wäre als die Grenzflächenenergie des Oligomers. Das Oligomer besitzt per se eine geringere Grenzflächenenergie als das Polymer [125]. Zusätzlich muss der Einfluss der Endgruppen des funktionalisierten Oligomers berücksichtigt werden. Diese sind im Fall der verwendeten immobilisierten Katalysatoren stark polar. Dies gilt auch für die eingesetzten Lösungsmittel in den Reaktionen. Demnach sollte eine Grenzflächenenergie resultieren, die eine Anreicherung des Oligomers in der Grenzschicht fördert. Es ist also unwahrscheinlich, dass das Nachlassen der Aktivität aus einer Änderung der Zusammensetzung herrührt.

Als weitere mögliche Ursache wurde eine Veränderung in der Kettenkonformation erwähnt. Die Polymerketten werden während des Elektrosponnprozesses stark verstreckt [66]. Damit ist eine starke Verringerung der Konformationsentropie verbunden. Die Wechselwirkung mit dem Reaktionsmedium kann eine Bewegung der Kettensegmente verursachen, wodurch eine Umstrukturierung von der gestreckten Kette zum entropisch günstigeren Knäuel möglich wird. Dabei kann das katalytisch aktive Kettenende im Inneren des Knäuels angeordnet werden. Es wäre dadurch weniger exponiert und würde eine geringere Aktivität besitzen. Dieses Problem könnte durch eine Verringerung oder eine Erhöhung des Molekulargewichtes verhindert werden. Bei Verwendung von Oligomeren mit geringeren Kettenlängen würden kleinere Knäule erhalten werden, wodurch der Katalysator weniger stark abgeschottet wäre. Außerdem

würde die entropische Triebkraft der Umstrukturierung verringert werden. Bei einer Erhöhung des Molekulargewichts hingegen würde die Kettenbeweglichkeit verringert werden. Es wäre eine energetische Barriere geschaffen, welche die Umstrukturierung behindert.

Weiterhin ist es möglich, dass der Katalysator selbst in seiner Aktivität nachlässt. GIACALONE et al. immobilisierten Prolin und Prolinamid durch kovalente Anbindung an Polystyrolpartikel [53]. Auch sie verzeichneten eine stark nachlassende Aktivität innerhalb der ersten vier Reaktionszyklen. Bisher konnte jedoch nicht geklärt werden, welche Effekte für diese Beobachtung verantwortlich sind.

### 3.4.3 Scandiumtriflat

Bisher wurden ausschließlich kovalent angebundene Organokatalysatoren untersucht. Bei vielen Katalysatoren handelt es sich jedoch um anorganische Metallkomplexe. Solche Katalysatoren können nur über ionische Wechselwirkungen an ein Trägermaterial angebunden werden. Um das vorgestellte Immobilisierungskonzept an einem anorganischen Katalysator zu testen, sollte ein Oligomer mit einem Chelatliganden als funktioneller Endgruppe synthetisiert werden (s. Abbildung 3.47). Die Polymerisation erfolgte in Anwesenheit von Scandiumtriflat. Dadurch sollte das Scandium(III)-Ion als Zentralatom einen Komplex mit dem funktionalisierten Oligomer als Liganden eingehen. Die Synthese wurde von C. RÖBEN konzipiert und durchgeführt.

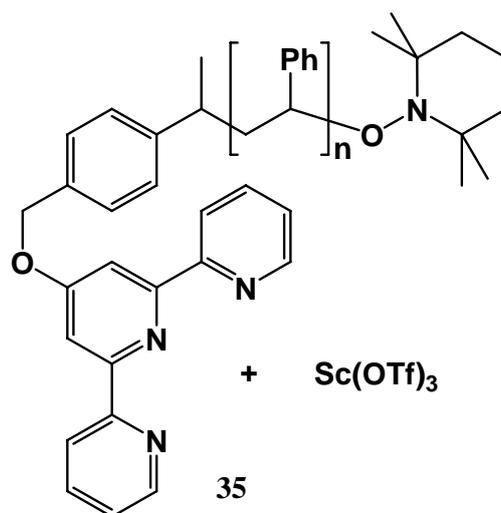


Abbildung 3.47: Mit 2,2':6',2''-Terpyridin funktionalisiertes Oligostyrol **35** und Scandiumtriflat.

Das Oligomer **35** wurde mit einem Molekulargewicht von 6000 g/mol und einem PDI von 1.25 erhalten. Eine elementaranalytische Untersuchung mittels

Atomemissionsspektroskopie ergab, dass das Oligomer 0.34wt% Scandium(III)-Ionen enthält. Aus den analytischen Daten kann ein Verhältnis von Scandiumtriflat zu Terpyridinyl von 0.45 berechnet werden. Das bedeutet, dass maximal 45% der Oligomerketten im Komplex mit Scandium(III)-Ionen vorliegen. Das Oligomer sollte in einer Mischung mit Polystyrol zu Fasern versponnen werden. Verwendet wurde eine Lösung von 3wt% Polystyrol und 30wt% Oligostyrol **35** in DMAc. In Abbildung 3.48 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Fasern gezeigt.

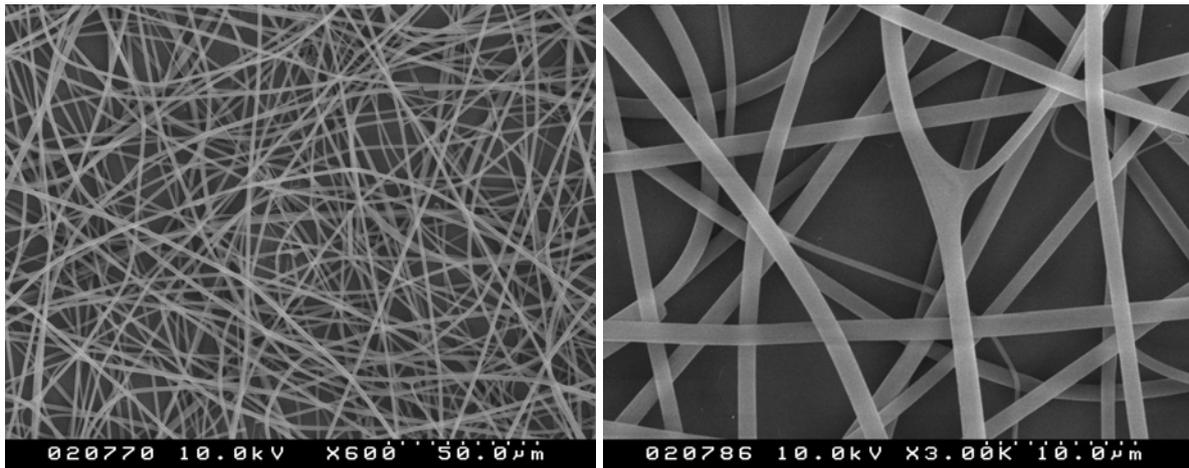


Abbildung 3.48: elektrogesponnene Fasern mit 9wt% Polystyrol und 91wt% funktionalisiertem Oligostyrol **35**.

Die Fasern haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 1.16 µm. Selten konnte beobachtet werden, dass an einer Faser eine Verzweigung auftrat (s. Abbildung 3.48, links). Dies konnte auch in früheren Experimenten mit Mischungen von Polystyrol und Scandiumtriflat beobachtet werden [126]. Solche Verzweigungen können auftreten, wenn bei hoher Oberflächenladungsdichte eine Aufspaltung des Polymerstrahls (engl.: *splaying*) unter Erhöhung der Oberfläche zu einer Stabilisierung des elektrisch geladenen Polymerstrahls führt. Da die hier verwendete Spinnlösung eine hohe Salzkonzentration enthält, ist die Leitfähigkeit entsprechend hoch und das *splaying* kann häufiger beobachtet werden.

Aufgrund des hohen Oligomeranteils ist die Dichte der Kettenverschlaufungen (engl.: *Entanglements*) gering. Das Faservlies zeigte dementsprechend eine niedrige mechanische Stabilität verglichen mit reinen Polystyrolfasern. Für den Einsatz in einer Testreaktion ist eine hohe mechanische Belastbarkeit erforderlich. Die Fasern wurden vor der Verwendung in der Katalyse mit PPX beschichtet, um die Stabilität zu erhöhen. In Abbildung 3.49 sind die beschichteten elektrogesponnenen Fasern.

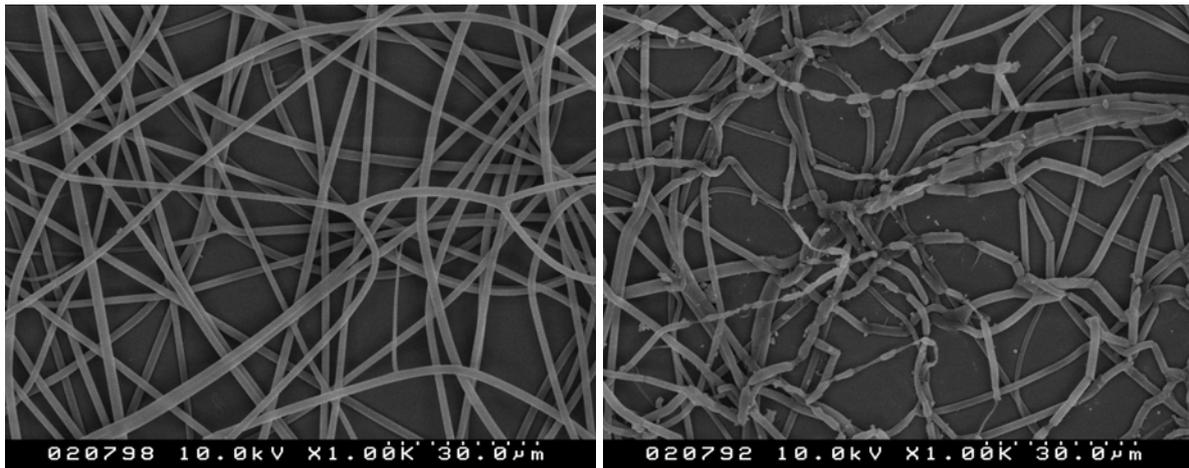


Abbildung 3.49: elektrogewobene Fasern mit 9wt% Polystyrol und 91wt% funktionalisiertem Oligostyrol **35**. Die Fasern wurden mit PPX beschichtet.

Nach der Beschichtung hatten die Fasern einen durchschnittlichen Durchmesser von  $1.52 \mu\text{m}$ . Die PPX-Schicht war demnach durchschnittlich  $0.18 \mu\text{m}$  dick. Im rechten Bild ist zu erkennen, dass die Fasern an mehreren Stellen auseinander gerissen waren. Dies geschah offensichtlich nach der Beschichtung, da die Bruchstücke nicht isoliert vorlagen, sondern durch einen dünnen Polymerstreifen miteinander verbunden waren. An den Bruchstellen könnten Risse in der Beschichtung auftreten. Zur genaueren Untersuchung wurden Nahaufnahmen der entsprechenden Bereiche aufgenommen (s. Abbildung 3.50).

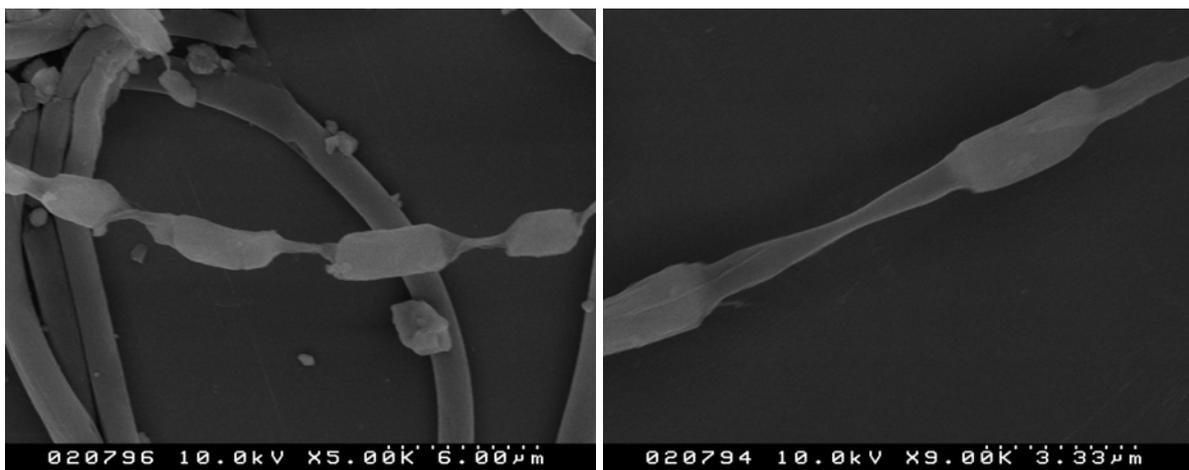


Abbildung 3.50: vergrößerte Ansicht der elektrogewobenen Fasern mit 9wt% Polystyrol und 91wt% funktionalisiertem Oligostyrol **35** nach der Beschichtung mit PPX.

An den betrachteten Bruchstellen konnten keine Beschädigungen in der Beschichtung beobachtet werden. Beim Zerreißen der Kernfaser wird die PPX-Schicht scheinbar nicht zerrissen sondern gedehnt. Dadurch entstehen die gezeigten Strukturen, die an

„aneinanderhängende Würste“ erinnern. Die beschichteten Fasern wurden anschließend von C. RÖBEN in einer Aza-Diels-Alder-Reaktion getestet. Zeigt schematisch die untersuchte Reaktion zwischen 2,3-Dihydrofuran und *N*-Benzylidenanilin.

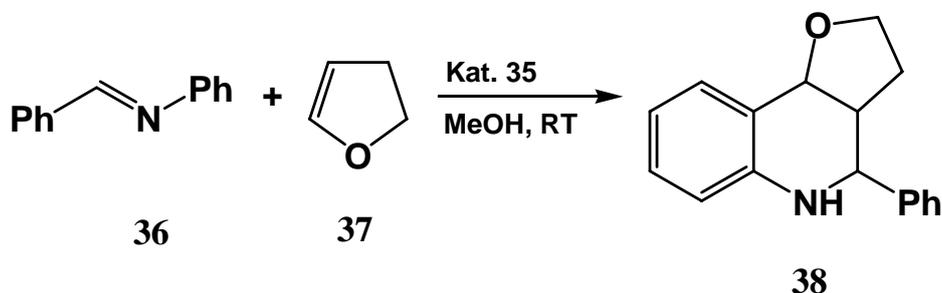


Abbildung 3.51: Reaktionsschema der getesteten Aza-Diels-Alder-Reaktion.

In fünf Reaktionsansätzen wurde das Produkt nur in Spuren erhalten. Weiterhin konnte ein Nachlassen der Aktivität festgestellt werden. Aus  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Messungen ging hervor, dass die Reaktionslösung Triflat-Ionen enthielt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das Oligomer das Scandium-Ion nicht ausreichend komplexiert.

#### 3.4.4 Untersuchungen zur Phasenseparation

Mischungen aus Polystyrol und Oligostyrol sollten erwartungsgemäß aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Struktur eine homogene Mischung bilden. Bei geringen Molekulargewichten steigt jedoch der Einfluss der Endgruppe auf die Mischungseigenschaften, so dass im Falle der verwendeten funktionalisierten Oligomere eine Phasenseparation denkbar wäre. Untersuchungen zum Verhalten der Glasübergangstemperatur in den Mischungen können Aufschluss über die Mischbarkeit der beiden Komponenten geben. In einem homogenen Polymerblend ist nur eine Glasübergangstemperatur zu erkennen. Diese verändert sich abhängig vom Mischungsverhältnis. Im Idealfall ist der Zusammenhang proportional. Im realen Fall zeigt sich jedoch eine Abweichung, die auf Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten zurückzuführen ist. In heterogenen Mischungen liegen die Komponenten separiert vor. Als Konsequenz werden die Glasübergänge der einzelnen Komponenten unabhängig voneinander beobachtet.

Die Glasübergangstemperatur kann mit der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) bestimmt werden. Es wurden Mischungen von Oligostyrol mit Polystyrol in verschiedenen Verhältnissen hergestellt und ihre

Glasübergangstemperatur bestimmt. Das verwendete Oligomer war mit Prolin funktionalisiert und hatte ein Molekulargewicht von 6800 g/mol. In Abbildung 3.52 sind die Ergebnisse für Blends in verschiedenen Mischungsverhältnissen bzw. für reines Poly- und Oligostyrol aufgetragen.

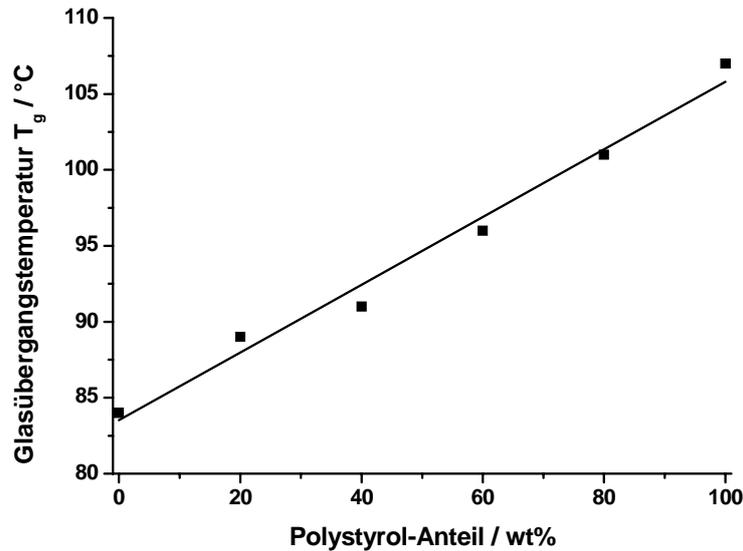


Abbildung 3.52: Glasübergangstemperatur von Polystyrol-Oligostyrol-Mischungen als Funktion des Mischungsverhältnisses.

Bei einem Molekulargewicht von 6800 g/mol tritt der Glasübergang bei ungefähr 84 °C ein. Mit zunehmendem Polystyrol-Anteil steigt die Übergangstemperatur annähernd linear auf ungefähr 107 °C bei reinem Polystyrol an. Der lineare Verlauf der Glasübergangstemperatur spricht dafür, dass sich das verwendete Polystyrol und die funktionalisierten Oligostyrole homogen vermischen lassen. Aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit beider Komponenten ist praktisch keine Abweichung vom ideal linearen Verhalten zu erkennen.

## 4 Herstellung unlöslicher Trägermaterialien

Das vorgestellte Konzept der Immobilisierung über eine Anbindung an Oligomere ist auf Reaktionsmedien begrenzt, in denen das verwendete Polymer nicht löslich ist. In der Regel kommen hier nur Wasser, Methanol oder Ethanol in Frage. Polystyrol erlaubt zusätzlich noch die Verwendung von DMSO. Viele organische Reaktionen werden allerdings in Lösungsmitteln wie z. B. THF oder Dichlormethan durchgeführt. Auf diese Lösungsmittel ist das vorgestellte Konzept bisher nicht übertragbar. Elektrogenesponnene Polymerfasern bleiben ungeachtet dieser Einschränkung aufgrund ihrer hervorragenden Permeabilität, ihrer hohen Oberfläche und ihrer leichten Zugänglichkeit sehr interessant als Trägermaterial für immobilisierte Katalysatoren. Nun stellt sich die Frage, auf welche Weise die positiven Eigenschaften von elektrogenesponnenen Fasern und immobilisierten Katalysatoren synergetisch verknüpft werden können. Hierzu ist es erforderlich, auf der Basis von elektrogenesponnenen Fasern, unlösliche Materialien herzustellen. Hierfür sind zwei Ansätze gangbar. Die erste Möglichkeit besteht darin, das zu verspinnende Polymer durch Vernetzung der Polymerketten derart zu verändern, dass ein unlösliches Polymernetzwerk entsteht. Solche Vernetzungen können photochemisch oder nasschemisch durchgeführt werden. An dieses Netzwerk kann anschließend oder auch während des Vernetzungsprozesses der Katalysator angebunden werden. Der zweite Ansatz basiert auf der Beschichtung der elektrogenesponnenen Polymerfaser mit einem unlöslichen Material und anschließender Entfernung der löslichen Kernfaser. Im TUFT-Prozess werden die Fasern mit dem unlöslichen Polymer PPX beschichtet. Dieses Polymer kann mit einer Reihe von funktionellen Gruppen modifiziert werden [100]. Dadurch wird eine Anbindung von Katalysatoren ermöglicht. Alternativ zur direkten Anbindung an PPX-Röhren können Katalysatoren im Inneren der Röhren eingeschlossen werden. Die PPX-Wand muss in diesem Fall eine Diffusion der Reaktanden und Produkte zu erlauben, eine Diffusion des Katalysators hingegen verhindern. Hier ist es erforderlich, den Katalysator zuvor an größere Träger anzubinden. Als Träger können sowohl organische als auch anorganische Materialien verwendet werden. Im Folgenden werden vier Konzepte der Herstellung unlöslicher Trägermaterialien vorgestellt. Zunächst wird die Herstellung eines vernetzten Polymers beschrieben. Es folgt die Herstellung von modifizierten TUFT-Röhren. Abschließend wird die Verkapselung eines Polymers in PPX-Röhren beschrieben.

## 4.1 Vernetzte elektrogessponnene Fasern

In diesem Ansatz zur Herstellung unlöslicher Fasern als Träger für immobilisierte Katalysatoren wurde das Polymer Polyvinylalkohol (PVA) chemisch vernetzt. Als Vernetzungsreagenz wurde Glyoxal verwendet, welches durch Acetalbildung vier Hydroxyfunktionen des Polymers miteinander verknüpft (s. Abbildung 4.1).

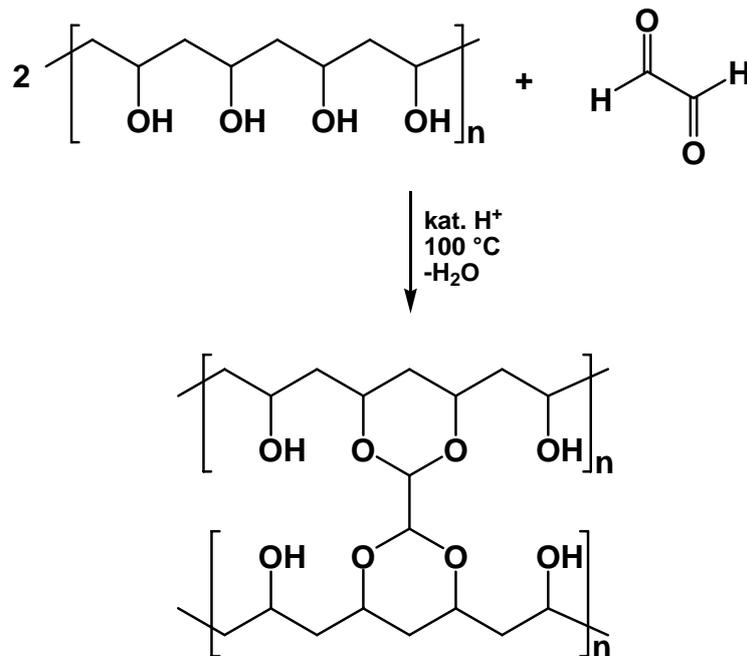


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Vernetzung von PVA durch Glyoxal

Die Reaktion benötigt katalytische Mengen einer Brønsted-Säure. DING et al. nutzten diese Reaktion, um wasserunlösliche elektrogessponnene PVA-Fasern herzustellen [127] und das Quellverhalten dieser Fasern in Wasser zu untersuchen. Hierbei wurde eine wässrige Lösung von PVA, Glyoxal und Phosphorsäure elektroversponnen. Die erhaltenen Fasern wurden anschließend bei 120 °C getempert. Die Vernetzungsreaktion kann weiterhin genutzt werden, um Katalysatoren z. B. über eine Hydroxy- oder Aminfunktion anzubinden. Auch Hydroxyprolin kommt für solch eine Funktionalisierung in Frage. Die Aminfunktion ist aufgrund ihrer Nukleophilie ebenfalls befähigt, mit der Carbonylfunktion des Glyoxals zu reagieren. Daher sollte das Amin vor der Funktionalisierung mit einer *tert*-Butoxycarbonylfunktion geschützt werden. Abbildung 4.2 zeigt die vorgeschlagene Reaktion der Funktionalisierung und Vernetzung von PVA.

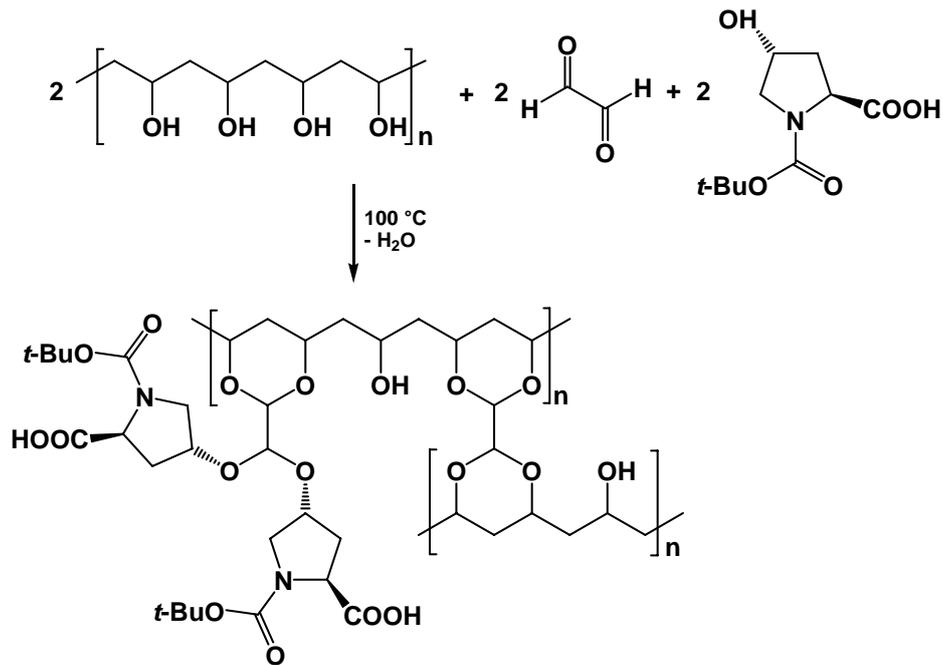


Abbildung 4.2: schematische Darstellung der vorgeschlagenen Reaktion zur Funktionalisierung von vernetztem PVA mit Prolin.

In ersten Experimenten wurde versucht, die Fasern durch Elektrospinnen einer wässrigen Lösung von PVA, Glyoxal und *trans-N-(tert-Butoxycarbonyl)-4-hydroxy-L-prolin* herzustellen. Um eine hohe Katalysatorbeladung zu erreichen, wurde das geschützte Hydroxyprolin im Stoffmengenverhältnis eins zu zwei, bezogen auf die Monomereinheiten von PVA, eingesetzt. Eine entsprechend hohe Menge an Glyoxal wurde verwendet. Es zeigte sich jedoch, dass die säurekatalytische Wirkung des Hydroxyprolins genügte, um eine Vernetzung zu initiieren, so dass noch vor dem Verspinnen der Lösung ein Gel entstand. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zunächst mit geringen Mengen an Glyoxal unfunktionalisierte vernetzte Fasern herzustellen. Diese können im Anschluss durch Benetzung mit einer Lösung von geschütztem Hydroxyprolin und Glyoxal in Wasser funktionalisiert werden. Die Konzentration des Katalysators sollte hierbei gering gehalten werden, da ansonsten eine vierfache Funktionalisierung von Glyoxal auftreten kann.

Im Folgenden wurden die Stabilität und das Quellverhalten von vernetzten PVA-Fasern ohne weitere funktionelle Gruppe gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Zu Beginn wurden 10wt%ige Lösungen von PVA in Wasser mit einem pH-Wert von 2 und mit variierendem Glyoxalgehalt versponnen und die erhaltenen Fasern jeweils für fünf Minuten bei 100 °C thermisch behandelt. Abbildung 4.3 zeigt Fasern, die bei einem Glyoxalgehalt von 0.3wt% erhalten wurden, vor und nach dem Erhitzen.

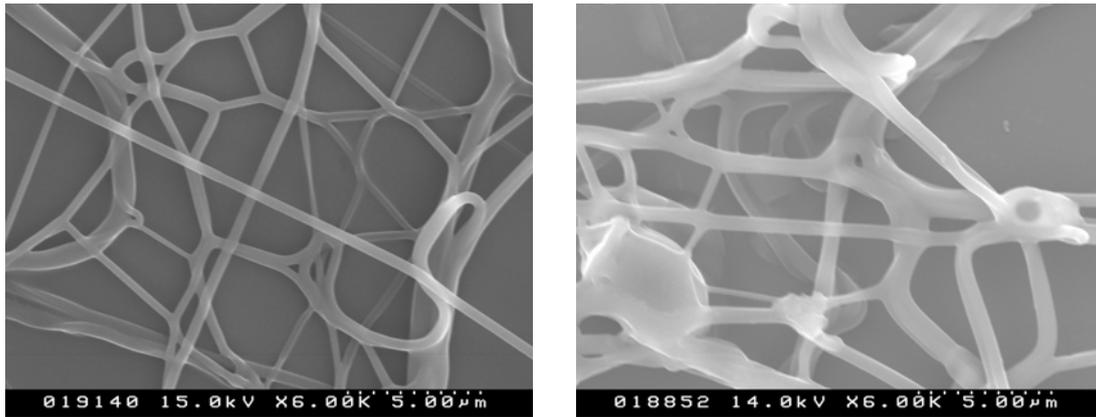


Abbildung 4.3: elektrogewebene Fasern aus einer wässrigen Lösung von PVA (10wt%) und Glyoxal (0.3wt%) direkt nach dem Verspinnen (links) bzw. nach fünfminütiger thermischer Behandlung bei 100 °C (rechts).

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die Fasern an ihren Kreuzungsstellen miteinander verschmolzen sind. Dies trifft auch auf Fasern zu, die nicht erhitzt wurden. Möglicherweise war das Lösungsmittel Wasser noch nicht vollständig verdampft, als der Polymerstrahl auf dem Kollektor abgeschieden wurde. Ebenso könnte die vorhandene Luftfeuchtigkeit (40% relative Luftfeuchtigkeit bei 23 °C) dafür verantwortlich sein, dass das Polymer angelöst wurde und somit ein Zusammenfließen der Fasern an den Kreuzungsstellen ermöglicht wurde. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Fasern durch die thermische Behandlung im Durchmesser zugenommen haben. Beim Erhitzen auf 100 °C wird die Glasübergangstemperatur von PVA überschritten. Die Polymerketten geraten in Bewegung und die Faser kann zerfließen. Die Kettenbewegung kann durch einen höheren Vernetzungsgrad eingeschränkt werden. Daher wurde ein höherer Glyoxalgehalt von 1wt% untersucht (s. Abbildung 4.4).

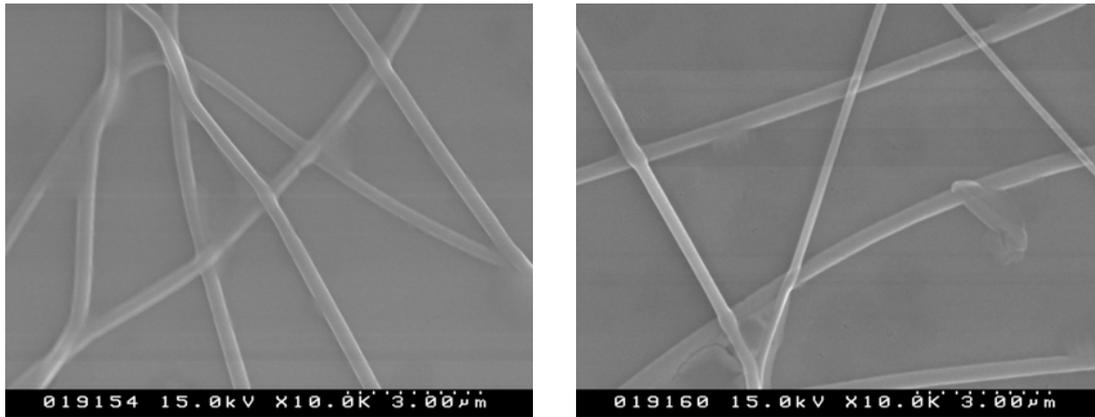


Abbildung 4.4: elektrogewebene Fasern aus einer wässrigen Lösung von PVA (10wt%) und Glyoxal (1wt%) direkt nach dem Verspinnen (links) bzw. nach fünfminütiger thermischer Behandlung bei 100 °C (rechts).

Bei Verwendung von 10wt% Glyoxal, bezogen auf die Masse des Polymers, werden Fasern erhalten, die sich im Verlauf des Erhitzens nicht in ihrem Durchmesser verändern. Weiterhin hat die Verschmelzung der Fasern an den Schnittstellen abgenommen. Beide Effekte können darauf zurückgeführt werden, dass durch den höheren Vernetzungsgrad eine geringere Löslichkeit und Kettenbeweglichkeit resultieren. Nun sollte untersucht werden, welche Folgen die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf die Struktur der vernetzten Fasern hat. Hierfür wurden Wasser, Methanol, Ethanol und DMSO verwendet, die als Lösungsmittel für Reaktionen mit Prolin als Katalysator eingesetzt werden. Die in Abbildung 4.5 gezeigten PVA-Fasern wurden vernetzt und anschließend für zehn Minuten in Wasser gelegt.

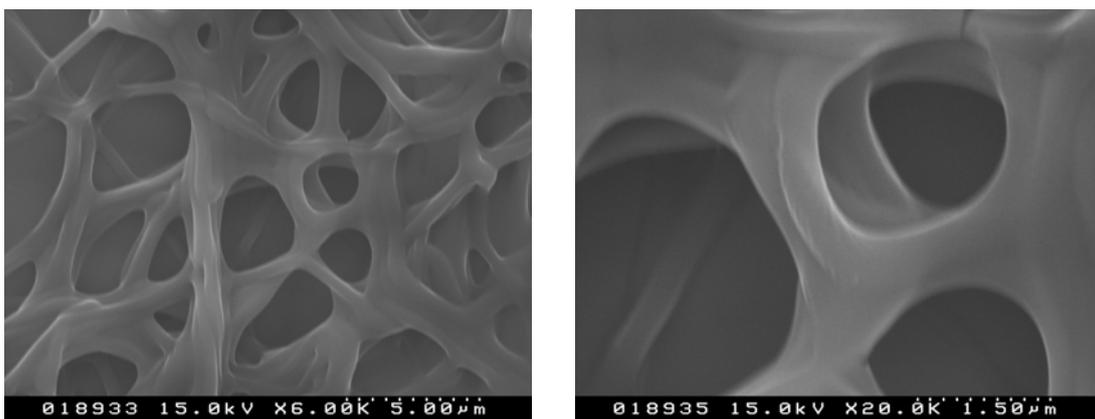


Abbildung 4.5: elektrogewebene Fasern aus einer wässrigen Lösung von PVA (10wt%) und Glyoxal (1wt%) nach fünfminütiger thermischer Behandlung bei 100 °C und anschließender Einwirkung von Wasser.

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen geht hervor, dass durch die Einwirkung von Wasser ein stark gequollenes Fasernetzwerk entsteht. Obwohl der Faserdurchmesser bei diesem Prozess stark zunimmt, kann sich diese Eigenschaft sehr positiv auf die Aktivität eines immobilisierten Katalysators auswirken. Die Quellung der Fasern im Reaktionsmedium würde einen hohen Kontakt zwischen dem Katalysator und den Reaktanden ermöglichen. Das Erwärmen auf 100 °C erwies sich als notwendiger Schritt für eine ausreichende Vernetzung. Vor dem Erhitzen konnte keine genügende Vernetzung erreicht werden. Dies konnte in einem Vergleichsexperiment nachgewiesen werden, in dem die Fasern trotz des Glyoxalgehalts vollständig in Wasser aufgelöst wurden. Weiterhin wurden die Lösungsmittel Methanol, Ethanol und DMSO eingesetzt. Abbildung 4.6 zeigt vernetzte PVA-Fasern nach zehnminütiger Einwirkung von Methanol bzw. Ethanol.

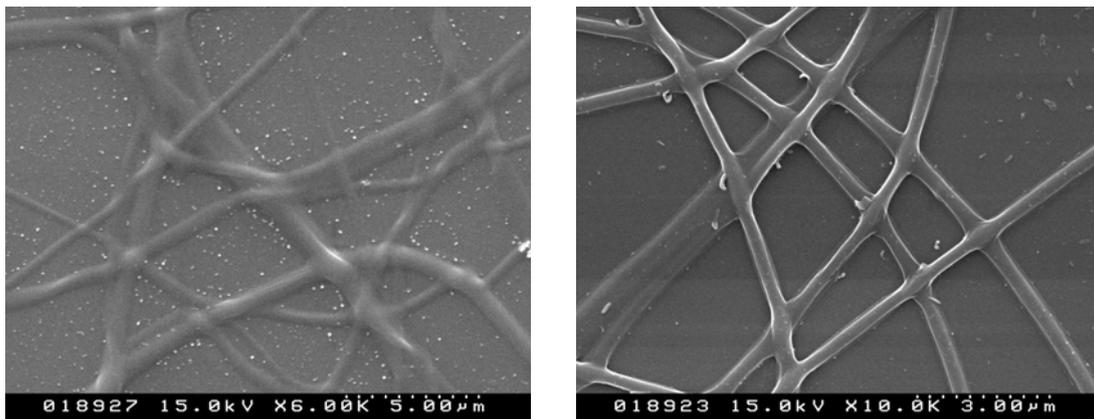


Abbildung 4.6: elektrogesponnene Fasern aus einer wässrigen Lösung von PVA (10wt%) und Glyoxal (1wt%) nach fünfminütiger thermischer Behandlung bei 100 °C und anschließender Einwirkung von Methanol (links) bzw. Ethanol (links).

In beiden Lösungsmitteln findet eine Quellung der Fasern statt. Diese ist in Ethanol aber deutlich geringer ausgeprägt, als es in Methanol der Fall ist. Zuletzt wurden sowohl vernetzte als auch nicht vernetzte PVA-Fasern für zehn Minuten in DMSO eingelegt. Das Ergebnis der Versuche mit nicht vernetzten Fasern ist in Abbildung 4.7 gezeigt.

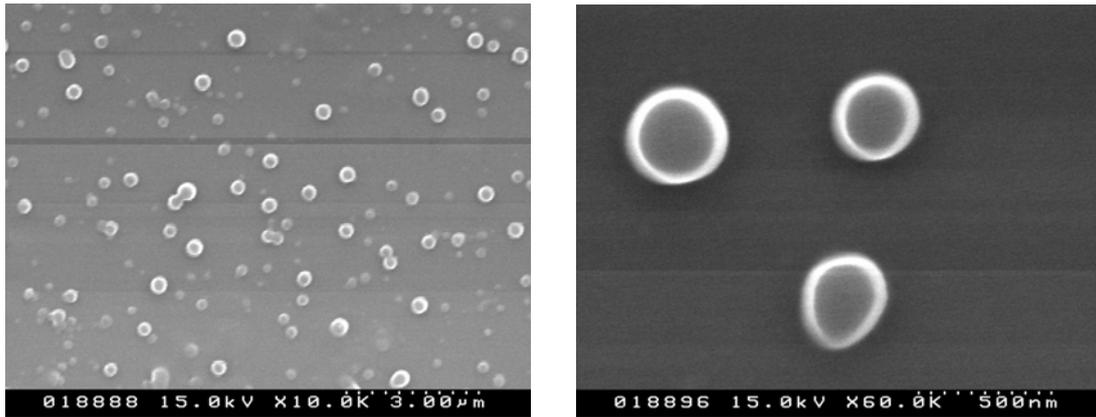


Abbildung 4.7: Partikel resultierend aus elektrogenesponnenen Fasern aus einer wässrigen Lösung von PVA (10wt%) und Glyoxal (1wt%) durch Einwirkung von DMSO.

Das Polymer wurde größtenteils aufgelöst. Allerdings konnten als Rückstand Partikel mit Durchmessern von ungefähr 0.3 µm beobachtet werden. Abbildung 4.8 zeigt das Ergebnis, welches mit vernetzten PVA-Fasern in DMSO erhalten wurde.

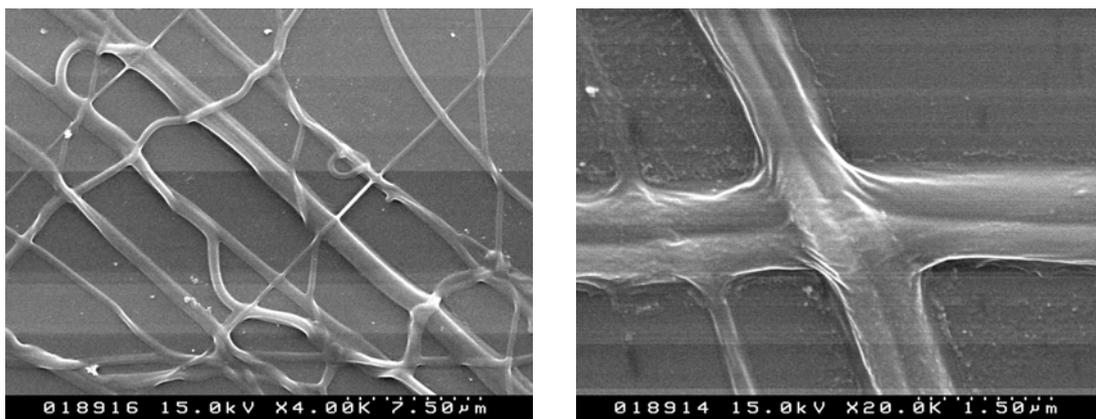


Abbildung 4.8: elektrogenesponnene Fasern aus einer wässrigen Lösung von PVA (10wt%) und Glyoxal (1wt%) nach fünfminütiger thermischer Behandlung bei 100 °C und anschließender Einwirkung von DMSO.

Erwartungsgemäß führt die Vernetzung dazu, dass die Fasern auch in DMSO unlöslich sind. Allerdings findet eine sehr starke Quellung der Fasern statt. Um diese Quellung genauer zu untersuchen, wurden die Massen der vernetzten Fasern vor bzw. nach dem Einlegen in verschiedene Lösungsmittel gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.9 aufgetragen.

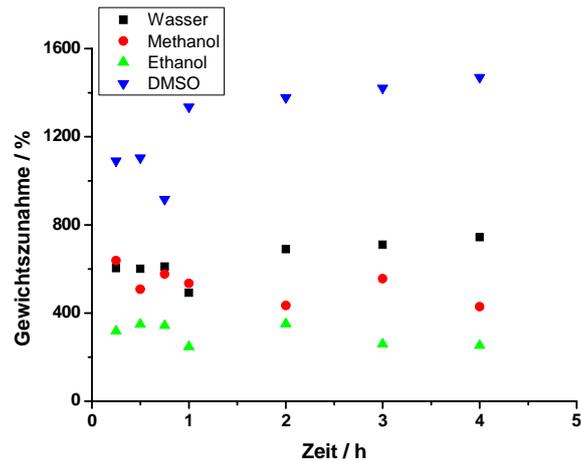


Abbildung 4.9: Prozentuale Gewichtszunahme von vernetzten PVA-Fasern in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit der Quellzeit.

In allen untersuchten Lösungsmitteln findet eine schnelle Quellung der Fasern statt. Bereits innerhalb der ersten 15 Minuten wird die maximale Quellung erreicht. Diese maximale Quellung beträgt zwischen 300% für Ethanol und 1400% für DMSO. Das Ergebnis zeigt, dass die vernetzten Fasern sehr schnell vollständig vom Lösungsmittel durchtränkt werden, was für eine Verwendung als Träger für immobilisierte Katalysatoren von großem Vorteil ist. Ein schneller Kontakt erlaubt nicht nur eine schnellere Reaktionsführung für Reaktionen im Kolben, sondern auch eine höhere Flussrate für kontinuierliche Durchflussreaktionen.

## 4.2 Funktionalisierte TUFT-Röhren

Im Folgenden wird die Herstellung von modifizierten PPX-Röhren durch den TUFT-Prozess beschrieben. Weiterhin wird eine Syntheseroute zur Funktionalisierung dieser Röhren mit Prolin vorgestellt. Die in Abbildung 4.10 gezeigte Synthese eines PPX-Derivats durch CVD wurde von LAHANN et al. beschrieben [100], [128].

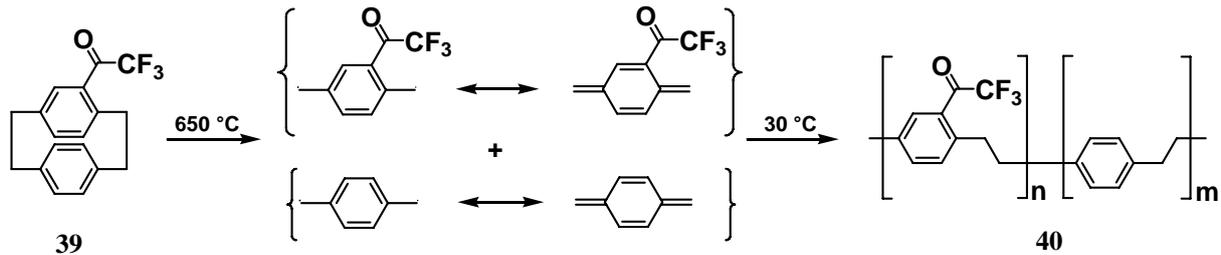


Abbildung 4.10: Syntheschema der Polymerisation von (Trifluormethylcarbonyl)[2.2]paracyclophan **39**.

Die Carbonylfunktion des Polymers kann genutzt werden, um weitere Funktionalitäten kovalent anzubinden. In diesem Ansatz soll das Polymer **40** für die Herstellung von sogenannten TUFT-Röhren verwendet werden. Dazu werden elektrogewebene Fasern im CVD-Verfahren beschichtet und anschließend selektiv entfernt. Die Funktionalisierung mit einem Katalysator kann nun vor der Polymerisation am *Precursor* oder nach der Polymerisation an den Röhren erfolgen. Aus mehreren Gründen erscheint es sinnvoll, die Funktionalisierung an den Röhren durchzuführen. Während des CVD-Verfahrens werden Temperaturen von bis zu 650 °C erreicht. Bei diesen hohen Temperaturen kann eine thermische Zersetzung des Katalysators nicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich besteht die Gefahr, dass der Katalysator durch Spuren von Sauerstoff oxidiert wird. Vor der Sublimation des *Precursors* wird in der Beschichtungsapparatur ein Druck von 5 bis 10 mbar eingestellt. Bei den gegebenen Drücken und Temperaturen liegt die Sauerstoffkonzentration in der Luft im Bereich von 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-4</sup> mol/L. Diese Stoffmenge entspricht mehreren zehn Milligramm des *Precursors* **39** und könnte somit zu erheblichen Einbußen in der Ausbeute führen. Üblicherweise wurde der *Precursor* **39** mit einer Masse in der Größenordnung von 0.1 g eingesetzt. Ein weiterer Grund, der für eine Modifizierung im Anschluss an den Beschichtungsvorgang spricht, besteht darin, dass an den Röhren nur die verfügbaren Kettensegmente des Polymers funktionalisiert werden. Wird hingegen bereits der *Precursor* mit dem Katalysator versehen, so wird im Verlauf der

Polymerisationsreaktion ein wesentlicher Teil der funktionalisierten Kettensegmente von weiterem Polymer eingeschlossen und verliert somit an Aktivität.

Als Kernmaterial für die anschließende Beschichtung wurden elektrogessponnene Fasern aus Polyethylenoxid (PEO) verwendet. PEO ist wasserlöslich und kann durch Extraktion mit Wasser nach der Beschichtung entfernt werden. Das Elektrospinnen wurde mit einer 4wt%igen Lösung von PEO in Wasser durchgeführt. Abbildung 4.11 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Fasern.

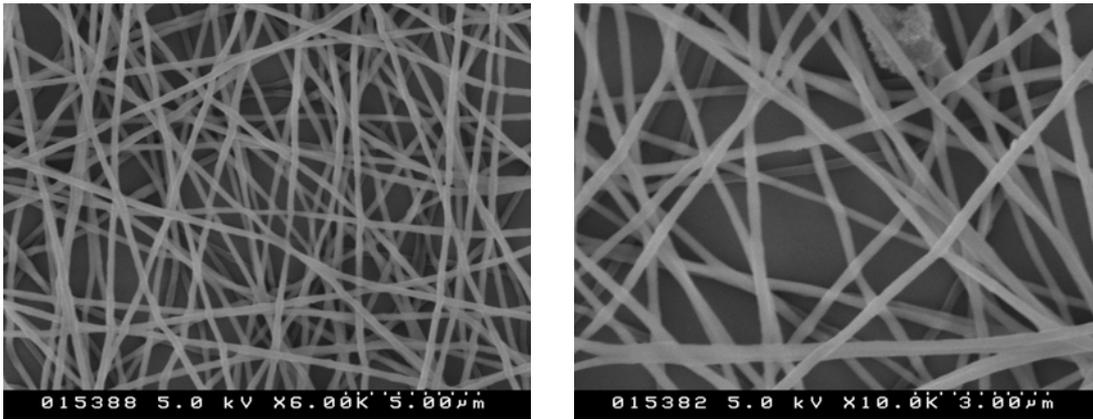


Abbildung 4.11: PEO-Fasern elektrogessponnen aus einer 4wt%igen wässrigen Lösung.

Eine Auswertung der Aufnahmen ergab einen durchschnittlichen Faserdurchmesser von  $0.27 \mu\text{m}$  mit einem Dispersitätsindex von 1.02. Die PEO-Fasern wurden daraufhin mit dem PPX-Derivat **40** beschichtet. Hierfür wurde 100 mg des *Precursors* **39** eingesetzt. Die Synthese dieses *Precursors* wurde von B. JANZA in der Arbeitsgruppe von PROF. DR. A. STUDER durchgeführt. In Abbildung 4.12 sind die resultierenden Kern-Schale-Fasern gezeigt.

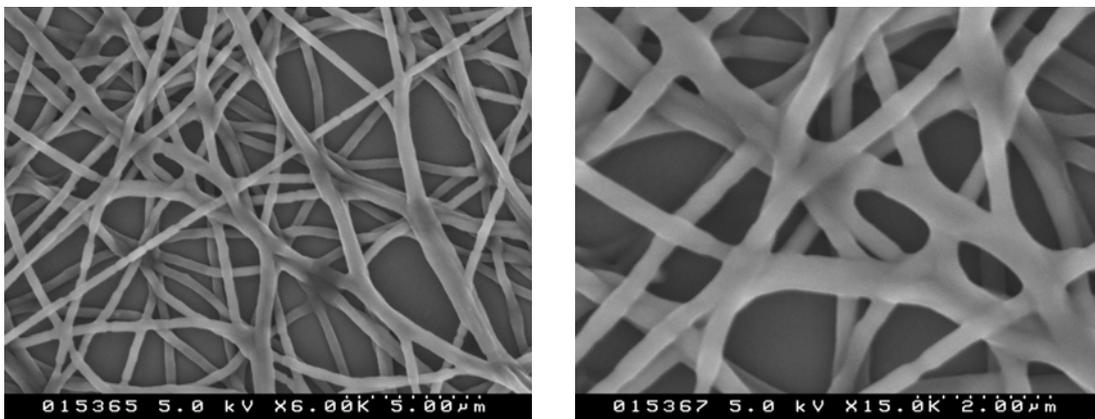


Abbildung 4.12: elektrogessponnene PEO-Fasern nach der Beschichtung mit dem PPX-Derivat **40**.

Die Kern-Schale-Fasern hatten einen durchschnittlichen Durchmesser von  $0.37\ \mu\text{m}$  bei einem Dispersitätsindex von 1.02. Aus dem Vergleich der Durchmesser geht hervor, dass die Dicke der Beschichtung  $0.05\ \mu\text{m}$  beträgt. Der Dispersitätsindex hat sich während der Beschichtung nicht verändert. Dies spricht dafür, dass das PPX-Derivat homogen auf der Faseroberfläche abgeschieden wurde. Anschließend wurde der PEO-Kern durch Extraktion mit Wasser bei  $60\ ^\circ\text{C}$  herausgelöst. In Abbildung 4.13 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der TUFT-Röhren gezeigt.

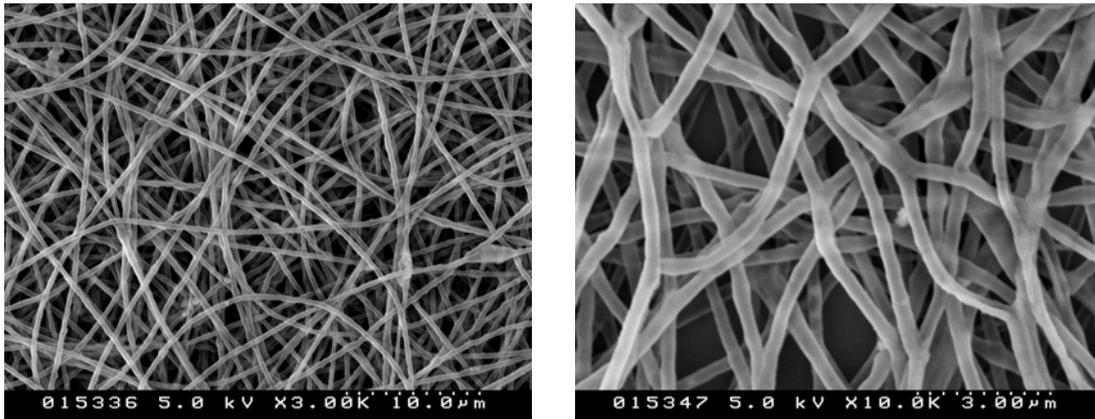


Abbildung 4.13: Über den TUFT-Prozess hergestellte Röhren aus PPX-Derivat 40. Die Kernfaser wurde durch Extraktion in Wasser bei  $60\ ^\circ\text{C}$  herausgelöst.

Ein Vergleich zwischen TUFT-Röhren und Kern-Schale-Fasern zeigt, dass die Beschichtung den Extraktionsprozess völlig unbeschadet überstanden hat. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte keine Veränderung des Durchmessers festgestellt werden. Demnach ist das Beschichtungsmaterial weder gequollen noch kollabiert. Optisch konnte eine Veränderung während der Extraktion beobachtet werden. Während die Kern-Schale-Fasern ein opakes Vlies bilden, verbleibt nach der Extraktion ein transluzentes Material.

Die erhaltenen Röhren können nun funktionalisiert werden. Für die Modifizierung mit Prolin wurde die in Abbildung 4.14 schematisch dargestellte Reaktion vorgeschlagen.

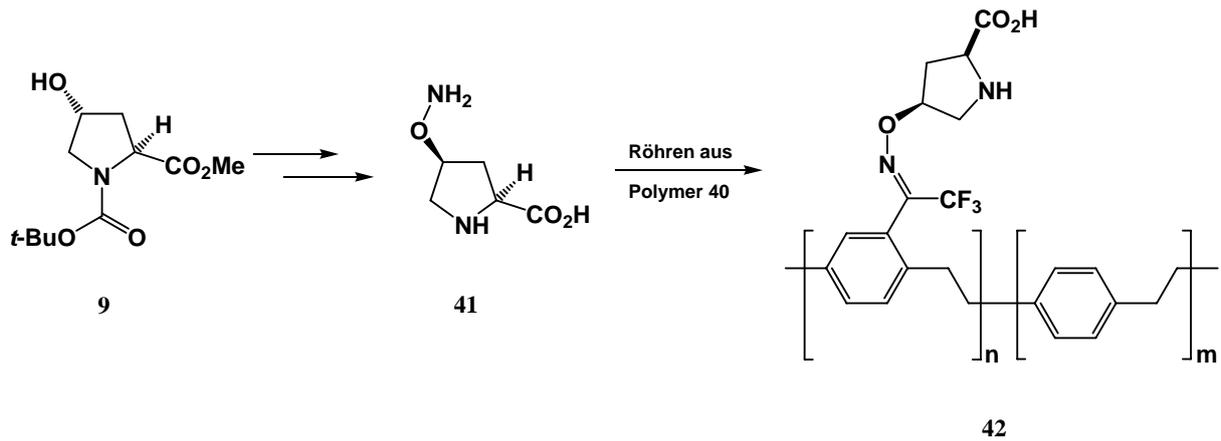


Abbildung 4.14: Funktionalisierung des PPX-Derivats **40** mit Prolin.

Die Synthese des Prolin-Derivats **41** gelang bisher nicht und bleibt als Ziel zukünftiger Forschungsarbeiten.

### 4.3 Immobilisierung von Dendrimern in TUFT-Röhren

Neben der direkten Anbindung an TUFT-Röhren kann die Immobilisierung auch durch Verkapselung in den Röhren stattfinden. Hierfür ist eine Anbindung des Katalysators an größere Träger wie z. B. Dendrimere notwendig. Die Immobilisierung von Katalysatoren an Dendrimere wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen untersucht und in Übersichtsartikeln beschrieben [129], [130]. Zum Teil konnten, durch das Dendrimere bedingte, Effekte wie eine erhöhte katalytische Aktivität oder Selektivität beobachtet werden. Das hier vorgestellte Immobilisierungskonzept sieht die Verkapselung von Makromolekülen wie Polymeren oder Dendrimern in unlöslichen PPX-Röhren vor. Dieses Konzept wurde bereits erfolgreich in der Immobilisierung von Proteinen als Biosensoren eingesetzt [131]. Als Modellsystem für die Verkapselung eines Dendrimers wurde verzweigtes Polyglycerin verwendet. Dieses wurde von J.-P. LINDNER durch anionische Polymerisation von 2,3-Epoxy-1-propanol synthetisiert und mit Dansyl-Gruppen als chromophoren Resten funktionalisiert (s. Abbildung 4.15). Das zahlungemittelte Molekulargewicht des resultierenden Polymers betrug 8000 g/mol.

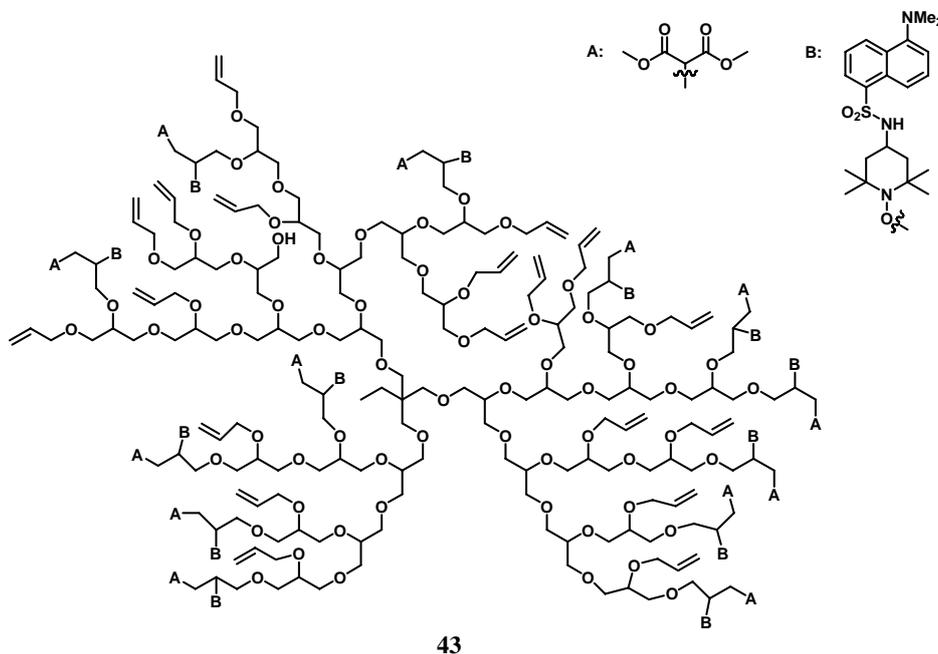


Abbildung 4.15: Struktur des, mit chromophoren Resten funktionalisierten, Polyglycerins **43** [132].

Die Funktionalisierung mit einer chromophoren Gruppe erlaubt die Untersuchung der Freisetzungskinetik aus den PPX-Röhren über UV/VIS-Spektroskopie. Zunächst musste ein geeignetes Kernmaterial für die Herstellung der Röhren gefunden werden. Eine

wichtige Voraussetzung ist, dass das Polymer, welches die Kernfaser bilden soll, und das verzweigte Polymer **43** aus einem gemeinsamen Lösungsmittel zu Fasern versponnen werden können. Hier hat sich das Polymer PEO als geeignet erwiesen. Es kann mit dem Polymer **43** aus Dichlormethan versponnen werden und anschließend z. B. mit Wasser extrahiert werden. Die Entfernung der Kernfaser durch thermische Zersetzung ist in diesem Fall nicht geeignet, da das verzweigte Polymer keine hinreichende Temperaturstabilität besitzt.

Nun sollten Fasern, welche das verzweigte Polymer **43** enthalten, versponnen und mit PPX beschichtet werden. Die Fasern wurden durch Elektrosponnen einer Lösung von 2.1wt% PEO und 0.24wt% des verzweigten Polymers **43** in Dichlormethan hergestellt. Diese wurden anschließend mehrfach mit PPX beschichtet. In jedem Beschichtungsvorgang wurden 0.1 g des *Precursors* [2.2]-Paracyclophan eingesetzt. Abbildung 4.16 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der unbeschichteten Fasern, sowie Kern-Schale-Fasern nach dreimaliger und viermaliger Beschichtung.

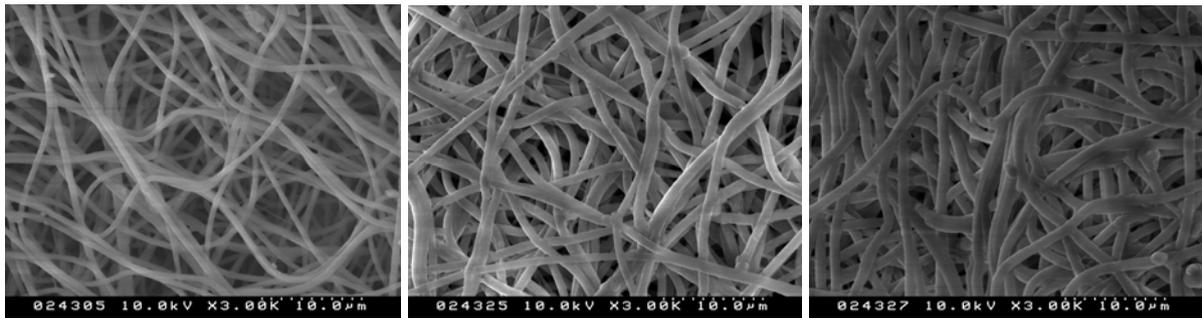


Abbildung 4.16: elektrogessponnene Fasern aus PEO und Polymer **43** ohne Beschichtung (links), nach dreimaliger Beschichtung (Mitte) bzw. nach viermaliger Beschichtung (rechts) mit PPX (*Precursor*-Einwaage: jeweils 0.1 g).

Für die Messung der Freisetzungskinetik wurden die Fasern, welche nach dreimaliger bzw. viermaliger Beschichtung erhalten wurden, verwendet. Eine Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergab, dass die PEO-Fasern einen durchschnittlichen Durchmesser von 0.57  $\mu\text{m}$  hatten. Durch die schrittweise Beschichtung stieg dieser auf 0.94  $\mu\text{m}$  nach dreimaliger und 1.03  $\mu\text{m}$  nach viermaliger Beschichtung an. Die Schichtdicken betragen also 0.19 bzw. 0.23  $\mu\text{m}$ . Anschließend wurde die Freisetzung des Polymers **43** aus den beschichteten Fasern in DMSO untersucht. Die erforderlichen Absorptionmessungen wurden von J.-P. LINDNER an der WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER durchgeführt. In Abbildung 4.17

ist die Extinktion einer DMSO-Lösung mit eingetauchten beschichteten Fasern als Funktion der Eintauchzeit aufgetragen.

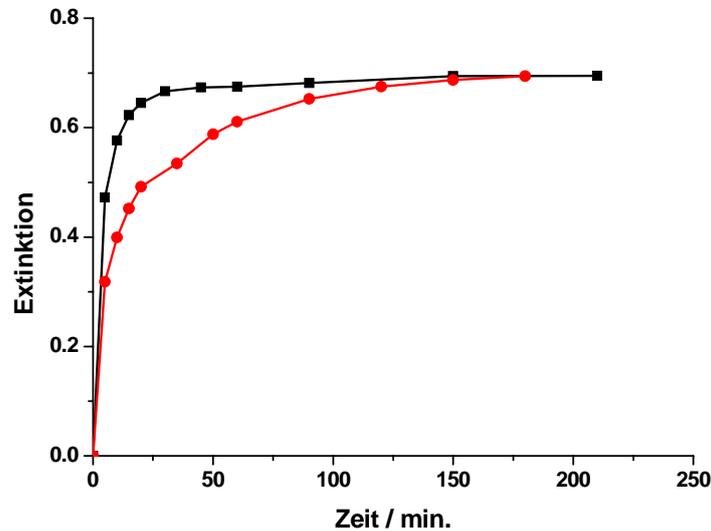


Abbildung 4.17: Extinktion von Licht der Wellenlänge 349 nm einer DMSO-Lösung mit eingetauchten Fasern in Abhängigkeit der Eintauchzeit. Die Fasern bestanden aus PEO Polymer 43 und waren mit PPX beschichtet. Die Schichtdicke betrug 0.19 µm (schwarze Quadrate) bzw. 0.23 µm (rote Kreise).

Die Beschichtung der Fasern mit PPX kann die Auflösung des verzweigten Polymers nicht verhindern. Allerdings findet eine kinetische Hemmung der Freisetzung statt. Aus Fasern mit einer PPX-Schichtdicke von 0.19 µm wurden nach 15 Minuten 90% des verzweigten Polymers freigesetzt. Bei einer Schichtdicke von 0.23 µm war hingegen erst nach 70 Minuten eine Freisetzung von 90% erreicht. Die Ergebnisse zeigen, dass schon eine geringe Erhöhung der Schichtdicke um 0.04 µm einen deutlich sichtbaren Effekt auf die Freisetzungskinetik ausübt. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke erscheint allerdings nicht sinnvoll, da hierdurch auch die Diffusion von Reaktanden und Produkten durch die PPX-Schicht behindert wird, was die Aktivität des immobilisierten Katalysators verringert. Durch Verwendung größerer Dendrimere könnte die Freisetzung ebenfalls weiter verlangsamt oder möglicherweise vollständig unterbunden werden, ohne die katalytische Aktivität negativ zu beeinflussen. Dies zu untersuchen, bleibt zukünftigen Forschungsarbeiten vorbehalten.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die moderne Chemie ist ohne Katalysatoren nicht mehr denkbar. Hierbei geht es nicht nur um die Beschleunigung chemischer Prozesse im Allgemeinen sondern vor allem auch um die stereoselektive Synthese, welche ohne chirale Katalysatoren in vielen Fällen unmöglich wäre. Die chirale Information ist vor allem für pharmazeutische Produkte von Bedeutung. Die Anwendungsgebiete in der Pharmazie und in der Medizin machen weiterhin eine hohe Reinheit von Produkten erforderlich. Für die Produktion im größeren Maßstab sollte der Katalysator leicht vom Produkt abtrennbar sein. Dies sind Faktoren, welche die Entwicklung immobilisierter Katalysatoren ins Blickfeld der Forschung rücken. Ein weiterer Faktor ist die potentielle Wiederverwendbarkeit von Katalysatoren. Im einfachsten Fall werden Reaktionslösung und Katalysator für eine möglichst kurze Zeitspanne in Kontakt gebracht und nach Trennung von Katalysator und Lösung wird das reine Produkt erhalten.

Um diese Vorgehensweise möglich zu machen, muss der Katalysator fest in einem leicht handhabbaren Trägermaterial eingebunden sein und eine hohe katalytische Aktivität besitzen. Eine hohe Aktivität bedingt eine hohe Oberfläche des Trägermaterials. Diese Voraussetzungen werden von elektrogewebenen Nanofasern erfüllt. Da das Elektrogeweben ein kontinuierlicher Prozess ist, können Fasern mit Längen von mehreren Metern erreicht werden. Diese bilden ein stabiles Vlies und erlauben eine leichte Handhabung. Die Durchmesser der Fasern betragen üblicherweise wenige hundert Nanometer und haben damit eine deutlich höhere Oberfläche als bisher verwendete Trägermaterialien mit Strukturgrößen im Mikrometerbereich.

Die Kombination von elektrogewebenen Nanofasern mit der Immobilisierung von Katalysatoren führte zur Entwicklung eines neuartigen Konzepts, welches in dieser Arbeit beschrieben und untersucht werden sollte. Dieses Konzept sieht die Anbindung von Katalysatoren an Oligomeren vor, welche durch Vermischung mit einem Polymer immobilisiert und zu Fasern mit Durchmessern im Nanometerbereich elektrogeweben werden sollen. Zunächst wurden Experimente zum Verspinnen von Mischungen aus Polystyrol und Oligostyrol beschrieben. Es konnte festgestellt werden, dass Fasern mit beliebigen Mischungsverhältnissen Polymer/Oligomer zugänglich sind. Über Fluoreszenzmessungen wurde die Freisetzung der Oligomere aus Mischungen mit Polystyrol untersucht. Durch Variation des Molekulargewichts der Oligomere und des Mischungsverhältnisses von Polymer und Oligomer konnte eine Immobilisierung in der

Polymermatrix erreicht werden. Daraufhin wurden die Oligostyrole synthetisiert, welche mit katalytisch aktiven Endgruppen funktionalisiert waren. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und Selektivität zeigten, dass diese mit der Aktivität homogen gelöster Katalysatoren vergleichbar ist. Weiterhin wurde aber auch deutlich, dass die verwendeten Katalysatoren in ihrer Aktivität nachlassen. Bisher konnte nicht geklärt werden, ob dieser Verlust durch die Wahl des Katalysators bedingt ist. Dies festzustellen sollte das Ziel weiterer Arbeiten sein.

Das vorgestellte Konzept ist zunächst nur auf Reaktionsmedien anwendbar, in denen Polystyrol unlöslich ist und damit nicht in einer Reihe von gängigen Lösungsmitteln wie z. B. Dichlormethan oder Tetrahydrofuran einsetzbar. Die Immobilisierung in Nanofasern sollte daraufhin auf Systeme mit weiteren Lösungsmitteln übertragen werden. Hierzu wurden, ausgehend von elektrogenesponnenen Fasern, drei neue Konzepte zur Immobilisierung in unlöslichen Nanofasern und Nanoröhren vorgestellt und die erforderlichen Materialien hergestellt. Zunächst wurden Nanofasern durch Elektrospinnen hergestellt und chemisch vernetzt. Diese Fasern waren unlöslich und zeigten eine hohe Quellung in verschiedenen Medien. Die Quellung könnte einen positiven Effekt auf die katalytische Aktivität zeigen, da hierdurch eine gute Kontaktierung des immobilisierten Katalysators mit dem Reaktionsmedium gegeben wäre. Weiterhin wurden unlösliche Nanoröhren durch den TUFT-Prozess hergestellt. Diese Röhren können mit Katalysatoren funktionalisiert werden oder als *Nanocontainer* für die Verkapselung von Katalysatoren dienen. Letzteres erfordert die Anbindung des Katalysators an größere Strukturen wie z. B. Dendrimere oder verzweigte Polymere. Diese Strukturen können durch Elektrospinnen mit anschließendem TUFT-Prozess in PPX-Röhren verkapselt werden. Durch UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen wurde gezeigt, dass über die Schichtdicke die Retention eines verzweigten Polymers beeinflusst wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Konzepten zur Immobilisierung von Katalysatoren durch Elektrospinnen entwickelt und analysiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass Katalysatoren in elektrogenesponnenen Fasern immobilisiert werden können und dass sie vergleichbar aktiv mit homogen gelösten Katalysatoren sind. Weiterhin wurden unlösliche Polymerträger auf der Basis elektrogenespinnener Nanofasern hergestellt. Damit wurde ein wichtiger Schritt zur Entwicklung neuartiger immobilisierter Katalysatoren getan. Diese neuartigen Katalysatoren vereinen einfache Handhabung,

allgemeine Verwendbarkeit und hohe Aktivität. Das Ziel weiterer Arbeiten besteht darin, die entwickelten Materialien mit verschiedenen Katalysatoren zu funktionalisieren und diese in der chemischen Synthese einzusetzen.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Verwendete Chemikalien

- Polystyrol,  $M_n = 170000$  g/mol, PDI = 2.06 (ALDRICH)
- Polyvinylalkohol (Mowiol 56-98),  $M_w = 195000$ , 98% Hydrolysegrad (KSE)
- *N,N*-Dimethylacetamid, 99+% (ALDRICH)
- *N,N*-Dimethylformamid, 99% (ALDRICH)
- Dichlormethan, HPLC-grade (ROTH)
- Chloroform (LICHROSOLV®, MERCK)
- Tetrahydrofuran,  $\geq 99.5\%$  (ROTH)
- Ethanol,  $\geq 99.8\%$  (ROTH)
- Dimethylsulfoxid,  $\geq 99\%$  (MERCK)
- Polyethylenoxid,  $M_w = 900000$  g/mol (ACROS ORGANICS)
- Methanol,  $\geq 99.9\%$  (ROTH)
- *trans-N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-4-hydroxy-L-prolin, 97% (ALDRICH)
- Glyoxal in wässriger Lösung (40wt% Glyoxal, ALDRICH)
- [2.2]Paracyclophan (DPX-N, SCS INTERNATIONAL)
- p-dotierte Silizium-*Wafer* (Dopand: Bor, Dicke: 675  $\mu\text{m}$   $\pm 100$   $\mu\text{m}$ , Netzebene: 1-0-0, poliert, SILTRONIC AG)

Die Lösungsmittel Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran, Ethanol und Methanol wurden vor der Verwendung am Rotationsverdampfer destilliert. Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Weitere Chemikalien wurden in der Arbeitsgruppe von PROF. DR. A. STUDER hergestellt und zur Verfügung gestellt.

Von C. RÖBEN wurden hergestellt:

Oligostyrole vom Typ **4**

$M_n$ [g/mol]	PDI
5500	1.2
6400	1.2
7000	1.2
7400	1.2

Oligostyrole vom Typ **7**

$M_n$ [g/mol]	PDI
680	1.1
950	1.1
1200	1.1
3300	1.2

Oligostyrol vom Typ **19** ( $M_n = 6400$  g/mol, PDI = 1.50)

Oligostyrole vom Typ **32**

$M_n$ [g/mol]	PDI
5600	1.12
6700	1.17

Oligostyrole vom Typ **35** ( $M_n = 6000$  g/mol, PDI = 1.25)

Von N. ROSENBERGER wurde hergestellt:

Oligostyrol vom Typ **19** ( $M_n = 16800$  g/mol, PDI = 1.24)

Von J.P. LINDNER wurde hergestellt:

Verzweigtes funktionalisiertes Polyglycerin vom Typ **43**

Von B. JANZA wurden hergestellt:

Oligostyrol vom Typ **34** ( $M_n = 7250$  g/mol, PDI = 1.30)

Der *Precursor* zur Herstellung des PPX-Derivats vom Typ **39**

Von F. SCHLETH wurden hergestellt:

Oligostyrole vom Typ **7**

$M_n$ [g/mol]	PDI
2800	1.2
4400	1.1
6400	1.1
10700	1.1
15200	1.2

## 6.2 Elekterspinnen

Für das Elekterspinnen wurden abhängig von der zu verspinnenden Menge an Polymerlösung zwei verschiedene Aufbauten verwendet. Für geringere Mengen wurde eine 1 mL-Spritze in einer Halterung befestigt. Der kontinuierliche Druck auf den Spritzenstempel wurde über einen mechanischen Vortrieb mit Stufenregelung für die Geschwindigkeit realisiert. Die Kanüle der Spritze wurde über ein kommerziell erhältliches isoliertes Kupferkabel mit der Hochspannungsquelle verbunden. Diese wurde in der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt und konnte stufenlos in einem Spannungsbereich von 2.5 kV bis 20 kV reguliert werden. Die Fasern wurden auf einer Aluminiumfolie gesammelt, die wiederum über ein Kabel auf Masse gelegt war.

Um größere Mengen an Polymerlösung zu verspinnen, wurde der beschriebene Aufbau so modifiziert, dass das gleichzeitige Verspinnen aus vier 1 mL-Spritzen ermöglicht wurde. Hierzu wurde die Halterung erweitert, so dass vier Spritzen an den Ecken eines Quadrates angeordnet werden konnten. Am Vorschub wurde ein Teller befestigt, um eine Kontaktfläche zwischen Vorschub und allen vier Spritzen herzustellen. Zur Kontaktierung wurde ein Kupferdraht um die Kanülen gewickelt und dieser über ein Kabel mit der Hochspannungsquelle verbunden. Da sich die vier entstehenden positiv geladenen Polymerstrahlen gegenseitig abstoßen, kommt es zu einer seitlichen

Auslenkung und die Fasern können nicht mehr auf der Unterlage gesammelt werden. Deshalb mussten seitlich vier Kollektoren aufgestellt werden, die jeweils aus einer auf Masse gelegten Aluminiumfolie bestanden.

Für das Elektrosponnen wurde jeweils Polystyrol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 170000 g/mol und einem Polydispersitätsindex von 2.06 verwendet. In den Experimenten zum Verspinnen von Polystyrol-Oligostyrollösungen in DMAc wurden Oligomere des Typs **4** verwendet. An der Kanüle wurde jeweils eine Spannung von 20 kV angelegt. Der Abstand zum Kollektor, welcher nicht unter elektrischer Spannung stand, betrug jeweils 20 cm. Diese apparativen Spinnparameter wurden, sofern nicht anders erwähnt, zum Verspinnen von Polystyrol-Oligostyrol-lösungen im Allgemeinen verwendet.

Für die Herstellung von Fasern mit einem Polystyrol-Oligostyrol-Verhältnis von 10/1 wurden Lösungen in DMAc mit einer PS-Konzentration von 20wt% und einer OS-Konzentration von 2wt% hergestellt und elektrospunnen.

Für die Herstellung von Fasern mit einem Polystyrol-Oligostyrol-Verhältnis von 2/1 wurden Lösungen in DMAc mit einer PS-Konzentration von 18wt% und einer OS-Konzentration von 9wt% hergestellt und elektrospunnen.

Das Oligomer des Typs **35** wurde aus einer 30wt%igen Lösung in DMAc mit 3wt% Polystyrol elektrospunnen. An der Kanüle wurde eine Spannung von 15.6 kV angelegt. Alle weiteren Parameter wurden wie in den zuvor beschriebenen Spinnprozessen eingestellt.

Für das Verspinnen der Fasern bestehend aus PS und dem funktionalisierten Oligomer des Typs **19** ( $M_n = 16800$  g/mol) im Verhältnis 10/1 wurde eine Lösung in Dichlormethan mit 9.9wt% PS und 1.0wt% OS **19** verwendet. An der Kanüle wurde in diesem Fall eine Spannung von 12.7 kV angelegt. Der Abstand zum Kollektor, welcher nicht unter elektrischer Spannung stand, betrug 15 cm.

Für die Herstellung vernetzter PVA-Fasern wurde eine Lösung von PVA (Mowiol 56-98) in Wasser mit einer PVA-Konzentration von 10wt% mit der gewünschten Menge einer

Lösung von Glyoxal in Wasser (40wt%) versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit Phosphorsäure auf 2 eingestellt. Die Lösung wurde bei einer Spannung von 20 kV und einem Elektrodenabstand von 10 cm zu Fasern versponnen. Diese wurden anschließend zur Vernetzung für fünf Minuten bei 100 °C im Ofen erhitzt.

Polyethylenoxidfasern zur anschließenden Beschichtung mit dem PPX-Derivat **40** wurden aus einer 4wt%igen Lösung in Wasser elektrogewoben. An der Kanüle wurde eine Spannung von 15 kV angelegt. Der Elektrodenabstand betrug 20 cm.

Fasern, bestehend aus Polyethylenoxid und verzweigtem Polyglycerin **43**, wurden durch Elektrogeweben einer Lösung von 2.1 wt% PEO und 0.24 wt% **43** in Dichlormethan erhalten (Spannung: 10 kV, Elektrodenabstand: 20 cm)

### 6.3 Bestimmung der Faserdurchmesser

Zur Bestimmung der Faser- und Röhrendurchmesser wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen mit der Software IMAGEJ ausgewertet. Über einen Vergleich mit der angegebenen Skala wurden je Probe an 100 Stellen die Faser- bzw. Röhrendurchmesser ermittelt. Als durchschnittlicher Faserdurchmesser wurde jeweils das arithmetische Mittel der 100 Messungen verwendet. Zur Berechnung des Dispersitätsindex D der Durchmesservertelung wurden zunächst alle gemessenen Durchmesser auf 0.01 µm gerundet. Mit diesen gerundeten Werten wurde über folgende Gleichung der Index D ermittelt:

$$D = \frac{(\sum n_i \cdot d_i^2) \cdot (\sum n_i)}{(\sum n_i \cdot d_i)^2}$$

$n_i$  : Anzahl der gemessenen Durchmesser mit dem Wert  $d_i$

Die PPX-Schichtdicken wurden als Differenz der durchschnittlichen Radien von beschichteten und unbeschichteten Fasern berechnet.

### 6.4 Herstellung von Polymerfilmen

Zur Herstellung von Polymerfilmen wurde das *Spincoating*-Verfahren angewandt. Dabei wurde ein quadratischer Objektträger mit einer Kantenlänge von 2 cm von einer Pumpe an einen drehbaren Teller angesogen. Der Teller wurde durch einen Rotor mit

Drehgeschwindigkeiten von mehreren hundert Umdrehungen pro Minute in Bewegung versetzt. Während der Rotation wurde eine Lösung des Polymers tropfenweise auf den Objektträger aufgetragen. Durch die Zentrifugalkraft wurde der Tropfen auf dem Objektträger gespreitet, so dass nach der Lösungsmittelverdampfung ein Film homogener Schichtdicke entstand. Sobald ein Tropfen eingetrocknet war, wurde weitere Lösung aufgetropft. Dieser Prozess wurde wiederholt, bis die Filme eine Masse von 5 bis 10 mg hatten.

Für das *Spincoating* von Objektträgern mit Oligomeren des Typs 7 wurden Lösungen in THF mit einer Oligomerkonzentration von 15wt% verwendet.

Für das *Spincoating* mit Filmen, bestehend aus 9wt% Oligostyrol des Typs 7 und 91wt% Polystyrol wurden Lösungen in THF mit einer PS-Konzentration von 8wt% und einer OS-Konzentration von 0.8wt% verwendet.

### 6.5 Absorptions- und Fluoreszenzmessungen

Die Absorptions- und Fluoreszenzmessungen wurden an einem optischen Aufbau durchgeführt, der sich durch seine Flexibilität bezüglich der Einsatzmöglichkeiten auszeichnet. Er wurde von DR. A. BAYER aufgebaut und später von DR. N. FÜCHTJOHANN, DR. R. WOMBACHER und N. FROMMKNECHT modifiziert. Abbildung 6.1 zeigt eine schematische Darstellung dieses Aufbaus.

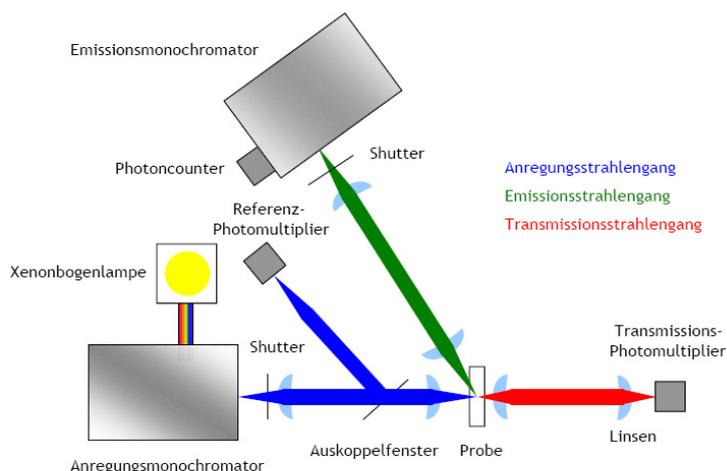


Abbildung 6.1: schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus zur Messung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren [131].

Als Lichtquelle diente eine 500 W Xenonbogenlampe. Die Monochromatoren der Firma ACTON RESEARCH CORPORATION des Typs SP 300I hatten einen Arbeitsbereich von 200 bis 900 nm. Die aus dem Anregungsmonochromator austretende Strahlung wurde durch eine Linse parallelisiert. Alle verwendeten Linsen stammten von der Firma MELLES GRIOT und bestanden aus künstlichem UV-Quarz (*Synthetic Fused Silica*), wodurch eine Transmission bis in den fernen UV-Bereich (~ 200 nm) gewährleistet wurde. Durch ein Quarzfenster (HERAEUS Quarzglas SUPRASIL 2) wurden ca. 8 bis 10% des Anregungsstrahls auf einen Photomultiplier des Typs R 928 der Firma HAMAMATSU gelenkt. Dieser diente als Referenzdetektor, um Schwankungen der Lichtintensität berücksichtigen zu können. Ein weiterer Photomultiplier desselben Typs diente zur Detektion der Strahlung, welche zuvor die Probe passiert hat. Als Probenkammer dienten Fluoreszenzküvetten der Firma HELMA aus Quarzglas SUPRASIL der Firma HERAEUS. Der Strahlengang durch die Probe hatte eine Länge von 10.00 mm. Ein Teil der von der Probe emittierten Strahlung wurde mit Linsen auf den Eintrittspalt des Emissionsmonochromators fokussiert. Ein, an den Monochromator angeschlossener, Photoncounter des Typs R 4632 der Firma HAMAMATSU detektierte die einfallende monochromatisierte Strahlung.

Zur Untersuchung der Auflösung bzw. Freisetzung von Oligomeren wurden die vorbereiteten Faser- bzw. Filmproben in Probengläsern mit dem Lösungsmittel überschichtet. Nach bestimmten Zeitabständen wurden ca. 2 mL der Lösung in eine Küvette umgefüllt und am beschriebenen Aufbau vermessen. Absorptionsspektren wurden im Bereich von 240 bis 400 nm aufgenommen. Da im verwendeten Aufbau keine parallele Transmissionsmessung von Probe und Lösungsmittel möglich war, mussten diese Messungen nacheinander erfolgen. Die Lösungsmitteltransmission wurde jeweils nach dem Einschalten des Aufbaus erneut gemessen. Die Absorptionsbande von 280 bis 330 nm wurde mit der Software ORIGIN integriert. Zur Anregung der Fluoreszenz wurde Licht der Wellenlänge 291 nm verwendet. Das Spektrum wurde im Bereich von 296 bis 400 nm gemessen und im gesamten Bereich integriert. Nach den Messungen wurde die Lösung jeweils zurück in das Probenglas gefüllt.

## 6.6 Quellverhalten von vernetzten Fasern

Um das Quellverhalten elektrogesponnener Fasern zu untersuchen, wurde zunächst das Gewicht der Fasern vor der Quellung gemessen. Daraufhin wurden die Fasern für einen bestimmten Zeitraum in das zu untersuchende Lösungsmittel gelegt und anschließend

mit einem Filterpapier getrocknet. Das Gewicht dieser getrockneten Fasern wurde mit dem ursprünglichen Gewicht verglichen und daraus die prozentuale Gewichtszunahme bestimmt.

## 6.7 Chemische Gasphasenabscheidung

Für Beschichtungen mit PPX bzw. PPX-Derivaten über chemische Gasphasenabscheidung (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) wurde das Beschichtungssystem LABCOATER<sup>®</sup> 1, PARYLENE DEPOSITION UNIT MODEL PDS 2010 der Firma SCS SPECIALTY COATING SYSTEMS verwendet. Die zu beschichtenden Fasern wurden an einem Aluminiumrahmen aufgewickelt und dieser auf dem Probenhalter der Beschichtungsapparatur befestigt. Zur späteren Untersuchung beschichteter Fasern am Rasterelektronenmikroskop wurden Silizium-Träger, auf welche die Fasern zuvor gesponnen wurden, mit einem doppelseitigen Klebestreifen an einem Aluminiumrahmen befestigt. Dieser Rahmen wurde auf dem Probenhalter der Beschichtungsapparatur befestigt. Für alle Beschichtungen wurden identische Parameter eingestellt. Die Temperatur des Pyrolyseofens betrug 650 °C und der Verdampfungssofen wurde auf 175 °C erhitzt. Die Reaktion wurde bei einem Druck von 55 mbar durchgeführt.

Verwendete Einwaagen an [2.2]Paracyclophan:

Für die Beschichtung von Fasern bestehend aus Polystyrol und funktionalisiertem Oligostyrol **32** ( $M_n = 5600$  g/mol) wurden 1.20 g des *Precursors* verwendet.

Für die Beschichtung von Fasern bestehend aus Polystyrol und funktionalisiertem Oligostyrol **35** ( $M_n = 6000$  g/mol) wurden 0.50 g des *Precursors* verwendet.

Für die Beschichtung von Fasern bestehend aus Polyethylenoxid und dem verzweigten Polyglycerin **43** wurden vier Beschichtungsvorgänge durchgeführt. Im ersten Beschichtungsvorgang wurden vier Faservliese beschichtet. Daraufhin wurde nach jeder Beschichtung ein Faservlies aus der Apparatur entfernt und mit den verbleibenden Vliesen eine weitere Beschichtung durchgeführt. Die Einwaagen des *Precursors* in den Beschichtungen waren wie folgt:

1. Beschichtung: 104 mg
2. Beschichtung: 109 mg
3. Beschichtung: 116 mg
4. Beschichtung: 103 mg

Für die Herstellung von Röhren bestehend aus dem PPX-Derivat **40** wurden PEO-Fasern als Kernfaser eingesetzt. Für die Beschichtung wurde der *Precursor 39* mit einer Einwaage von 224 mg verwendet.

## 6.8 Herstellung von Röhren aus beschichteten Fasern

Elektrogesponnene Polyethylenoxidfasern wurden über das CVD-Verfahren mit PPX bzw. einem PPX-Derivat beschichtet. Die resultierenden Kern-Schale-Fasern wurden für 24 h in Wasser bei 60 °C, unter Auflösung der PEO-Kernfaser, gerührt. Für die Untersuchung am SEM wurde zusätzlich ein besponnener und beschichteter Silizium-Träger in das Wasserbad gegeben. Die entstandenen Röhren wurden anschließend für 24 h im Vakuum getrocknet.

## 6.9 Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) wurde an einem *DSC 821* der Firma *Mettler Toledo* durchgeführt. Es wurden jeweils 8-10 mg Substanz in einen 40 µL Aluminiumtiegel eingewogen. Während der Messung der Heizleistung wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 10 K/min von 25 °C auf 200 °C erhöht. Es folgte eine Messung während des Abkühlens der Probe mit -10 K/min und eine Wiederholung dieser beiden Messungen, so dass ein Messzyklus aus insgesamt vier Messkurven bestand. Für die Auswertung wurde jeweils die zweite Aufheizkurve herangezogen. Von dieser zweiten Aufheizkurve wurde mit der Software *Origin* das Minimum der mathematischen Ableitung 1. Ordnung bestimmt. Die Lage des Minimums wurde als Glasübergangstemperatur angegeben.

## 6.10 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (*Scanning Electron Microscope*, SEM) *S-4100* der Firma *Hitachi* erstellt. Zur Probenvorbereitung wurden die Fasern direkt auf leitfähige Silizium-Träger gesponnen. Diese wurden mit einem leitfähigen Kohlenstoffkleber auf einem

Aluminiumteller befestigt und daraufhin zunächst mit Kohlenstoff und anschließend mit Gold bedampft. Das Elektronenmikroskop wurde mit Beschleunigungsspannungen von 5 bis 15 kV betrieben. Die verwendete Spannung musste jeweils an die Probe angepasst werden und ist am unteren Bildrand jeder elektronenmikroskopischen Aufnahme angegeben.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta, *Surf. Sci.* **1974**, *41*, 435.
- [2] R. Imbihl, R. J. Behm, G. Ertl, W. Moritz, *Surf. Sci.* **1982**, *123*, 129.
- [3] I. C. Bassignana, K. Wagemann, J. Kueppers, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1986**, *175*, 22.
- [4] A. Hollemann, E. Büchner, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin und New York **1995**.
- [5] K. W. Kolasinski, *Surface Science*, John Wiley & Sons LTD, Chichester, **2002**.
- [6] A. Tungler, T. Tarnai, L. Hegedus, K. Fodor, T. Mathe, *Plat. Met. Rev.* **1998**, *42*, 108.
- [7] O. S. Alexeev, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 1571.
- [8] H. Bonnemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.
- [9] M. Graeser, E. Pippel, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6032.
- [10] S. Kobayashi, I. Hachiya, H. Ishitani, M. Araki, *Synlett* **1993**, 472.
- [11] S. Kobayashi, I. Hachiya, M. Araki, H. Ishitani, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3755.
- [12] S. Kobayashi, *Synlett* **1994**, 689.
- [13] S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 15.
- [14] S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2256.
- [15] S. Kobayashi, S. Nagayama, T. Busujima, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9221.
- [16] S. Kobayashi, S. Nagayama, *Synlett* **1997**, 653.
- [17] S. Nagayama, S. Kobayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 567.
- [18] S. Kobayashi, R. Akiyama, *Chem. Commun.* **2003**, 449.
- [19] M. Stasiak, A. Studer, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 6150.
- [20] S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2985.
- [21] B. List, *Synlett* **2001**, 1675.
- [22] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3726.
- [23] B. List, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5573.
- [24] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138.
- [25] B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9336.
- [26] B. List, P. Pojarliev, W. T. Biller, H. J. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 827.
- [27] A. P. Kozikowski, B. B. Mugrage, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2274.
- [28] B. List, P. Pojarliev, H. J. Martin, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2423.
- [29] J. M. Betancort, K. Sakthivel, R. Thayumanavan, C. F. Barbas, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4441.

- [30] M. Yamaguchi, N. Yokota, T. Minami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1088.
- [31] R. Thayumanavan, B. Dhevalapally, K. Sakthivel, F. Tanaka, C. F. Barbas, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3817.
- [32] C. Röben, *Diplomarbeit*, Münster, **2006**.
- [33] A. Behr, G. Henze, R. Schomaecker, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1485.
- [34] M. Rabinovitz, Y. Cohen, M. Halpern, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 958.
- [35] J. Yoshida, K. Itami, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3693.
- [36] U. T. Bornscheuer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3336.
- [37] D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, A. Cauvel, M. Lasperas, P. Moreau, F. Di Renzo, A. Galarneau, F. Fajula, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1085.
- [38] J. M. Thomas, R. Raja, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4110.
- [39] I. F. J. Vankelecom, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3779.
- [40] C. Mueller, M. G. Nijkamp, D. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4011.
- [41] C. Ramarao, S. V. Ley, S. C. Smith, I. M. Shirley, N. DeAlmeida, *Chem. Commun.* **2002**, 1132.
- [42] M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4732.
- [43] I. Toth, I. Guo, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 217.
- [44] F. M. de Rege, D. K. Morita, K. C. Ott, W. Tumas, R. D. Broene, *Chem. Commun.* **2000**, 1797.
- [45] A. J. Sandee, V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1999**, 1633.
- [46] B. M. Choudary, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, K. V. Raghavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9220.
- [47] B. M. Choudary, N. S. Chowdari, K. Jyothi, M. L. Kantam, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5341.
- [48] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149.
- [49] C. E. Song, J. W. Yang, E. J. Roh, S. Lee, J. H. Ahn, H. Han, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3852.
- [50] Q. Fan, R. Wang, A. S. C. Chan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1867.
- [51] A. Cornejo, J. M. Fraile, J. I. Garcia, M. J. Gil, S. V. Luis, V. Martinez-Merino, J. A. Mayoral, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5536.
- [52] P. N. Liu, P. M. Gu, F. Wang, Y. Q. Tu, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 169.

- [53] F. Giacalone, M. Gruttadauria, A. M. Marculescu, R. Noto, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *48*, 255.
- [54] K. Tollner, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, D. Milstein, *Science* **1997**, *278*, 2100.
- [55] H. Jia, G. Zhu, B. Vugrinovich, W. Kataphinan, D. H. Reneker, P. Wang, *Biotechnol. Prog.* **2002**, *18*, 1027.
- [56] J. Xie, Y. Hsieh, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 2125.
- [57] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 216.
- [58] Z. Huang, Y. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223.
- [59] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1151.
- [60] W. E. Teo, S. Ramakrishna, *Nanotechnology* **2006**, *17*, R89.
- [61] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670.
- [62] A. Formhals, DRP 584801, **1929**.
- [63] R. Dersch, *Dissertation*, Marburg, **2006**.
- [64] G. Taylor, *Proc. R. Soc. London. Series A, Math. Phys. Sci.* **1964**, *280*, 383.
- [65] L. Larrondo, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1981**, *19*, 909.
- [66] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4531.
- [67] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 3018.
- [68] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **2001**, *13*, 2201.
- [69] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **2001**, *13*, 2221.
- [70] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Polymer* **2001**, *42*, 09955.
- [71] T. Jarusuwannapoom, W. Hongrojjanawiwat, S. Jitjaicham, L. Wannatong, M. Nithitanakul, C. Pattamaprom, P. Koombhongse, R. Rangkupan, P. Supaphol, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 409.
- [72] P. K. Baumgarten, *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, *36*, 71.
- [73] H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker, *Polymer* **1999**, *40*, 4585.
- [74] S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8456.
- [75] C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen, D. C. Martin, *Polymer* **1999**, *40*, 7397.
- [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.
- [77] X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* **2002**, *43*, 4403.

- [78] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N. C. Beck Tan, *Polymer* **2001**, *42*, 261.
- [79] J. Zeng, X. Xu, X. Chen, Q. Liang, X. Bian, L. Yang, X. Jing, *J. Controlled Release* **2003**, *92*, 227.
- [80] H. Hou, D. H. Reneker, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 69.
- [81] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 70.
- [82] S. O. Han, W. K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee, W. H. Park, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2998.
- [83] J. T. McCann, M. Marquez, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1436.
- [84] P. Dayal, J. Liu, S. Kumar, T. Kyu, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7689.
- [85] M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, S. Patel, *Science* **2001**, *292*, 79.
- [86] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2004**, *37*, 573.
- [87] M. Bognitzki, T. Frese, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, A. Schaper, M. Hellwig, *Polym. Eng. Sci.* **2001**, *41*, 982.
- [88] Y. You, J. H. Youk, S. W. Lee, B. Min, S. J. Lee, W. H. Park, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 757.
- [89] G. Jas, A. Kirschning, *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9*, 5708.
- [90] W. Ehrfeld, T. Schwank, WO 2006010490, **2006**.
- [91] K. F. Jensen, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 293.
- [92] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *AIChE J.* **1991**, *37*, 74.
- [93] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 616.
- [94] M. M. Tomadakis, T. J. Robertson, *J. Comp. Mater.* **2005**, *39*, 163.
- [95] R. Dersch, T. Liu, A. K. Schaper, A. Greiner, J. H. Wendorff, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 545.
- [96] M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 637.
- [97] H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2429-2431.
- [98] W. F. Gorham, US 3342754, **1967**.
- [99] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1966**, *4*, 3027.
- [100] H. Chen, Y. Elkasabi, J. Lahann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 374.

- [101] S. Affrossman, M. Hartshorne, R. Jerome, R. A. Pethrick, S. Petitjean, M. Rei Vilar, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6251.
- [102] I. Bitsanis, G. Hadziioannou, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 3827.
- [103] J. F. Elman, B. D. Johs, T. E. Long, J. T. Koberstein, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5341.
- [104] A. P. Narrainen, N. Clarke, S. M. Eggleston, L. R. Hutchings, R. L. Thompson, *Soft Matter* **2006**, *2*, 981.
- [105] A. Hariharan, S. K. Kumar, T. P. Russell, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4163.
- [106] D. T. Wu, G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7919.
- [107] V. S. Minnikanti, L. Archer, *J Chem Phys* **2005**, *122*, 84904.
- [108] V. S. Minnikanti, L. Archer, *J Chem Phys* **2005**, *123*, 144902.
- [109] V. S. Minnikanti, L. A. Archer, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7718.
- [110] A. Hariharan, S. K. Kumar, T. P. Russell, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3584.
- [111] A. Hariharan, S. K. Kumar, T. P. Russell, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4909.
- [112] A. Hariharan, S. K. Kumar, T. P. Russell, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6516.
- [113] A. Hariharan, S. K. Kumar, T. P. Russell, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4041.
- [114] N. Mase, Y. Nakai, N. Ohara, H. Yoda, K. Takabe, F. Tanaka, C. F. I. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 734.
- [115] K. Matyjaszewski, B. E. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, Z. Metzner, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5955.
- [116] C. Pattamaprom, W. Hongrojjanawiwat, P. Koombhongse, P. Supaphol, T. Jarusuwannapoo, R. Rangkupan, *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 840.
- [117] G. Eda, S. Shivkumar, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 5704.
- [118] A. Stoiljkovic, M. Ishaque, U. Justus, L. Hamel, E. Klimov, W. Heckmann, B. Eckhardt, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Polymer* **2007**, *48*, 3974.
- [119] I. B. Berlman, *Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2. Aufl., Academic Press Inc., New York und London, **1966**.
- [120] N. Rosenberger, *Diplomarbeit*, Münster, **2005**.
- [121] M. Stasiak, C. Roeben, N. Rosenberger, F. Schleth, A. Studer, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polymer* **2007**, *48*, 5208.
- [122] B. List, R. A. Lerner, C. F. I. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395.
- [123] B. Rodriguez, C. Bolm, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2888.

- [124] S. Brandau, A. Landa, J. Franzen, M. Marigo, K. A. Jorgensen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4305.
- [125] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, **1982**.
- [126] M. Stasiak, *Diplomarbeit*, Marburg, **2004**.
- [127] B. Ding, H. Kim, S. Lee, C. Shao, D. Lee, S. Park, G. Kwag, K. Choi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2002**, *40*, 1261.
- [128] J. Lahann, R. Langer, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4380.
- [129] R. Van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717.
- [130] B. Helms, J. M. J. Frechet, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1125.
- [131] N. Füchtjohann, *Dissertation*, Marburg, **2006**.
- [132] J. Lindner, *unveröffentlichte Arbeiten*.

## **8 Anhang**

### **8.1 Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere, dass ich meine Dissertation „Neuartige Strategien zur Immobilisierung homogener Katalysatoren durch Elektrospinnen“ selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 06.11.2007

## 8.2 Veröffentlichungen, Tagungs- und Messeteilnahmen

### Veröffentlichungen:

#### **Polymer Fibers as Carriers for Homogeneous Catalysis**

Michael Stasiak, Armido Studer, Andreas Greiner, Joachim H. Wendorff  
Chemistry - A European Journal, 2007, 13, 21, 6150.

#### **Design of polymer nanofiber systems for the immobilization of homogeneous catalysts - Preparation and leaching studies**

Michael Stasiak, Caren Röben, Nadine Rosenberger, Florian Schleth, Armido Studer,  
Andreas Greiner, Joachim H. Wendorff  
Polymer, 2007, 48, 18, 5208.

### Tagungsteilnahmen:

#### **45th Tutzing Symposium: Organocatalysis**

(Tutzing, 08.-11.10.2006)

#### **Chemical Nanotechnology Talks VII**

(Frankfurt am Main, 23.-25.10.2006)

„Immobilization of the homogeneous catalyst *trans*-4-hydroxyproline in electrospun nanofibers“

M. Stasiak, C. Röben, N. Rosenberger, F. Schleth, A. Greiner, A. Studer, J.H. Wendorff  
(Poster)

#### **Materialforschungstag Mittelhessen 2007-11-13**

(Rauischholzhausen, 06.07.2007)

„Immobilization of the homogeneous catalyst *trans*-4-hydroxyproline in electrospun nanofibers“

M. Stasiak, C. Röben, N. Rosenberger, F. Schleth, A. Greiner, A. Studer, J.H. Wendorff  
(Poster)

**Messeteilnahmen:**

**2. Nanotechnologieforum Hessen**

(Hanau, 16.11.2005)

Fachbereich Chemie, Arbeitsgruppen Makromolekulare Chemie

Philipps-Universität Marburg

**NOWA Zukunftsmesse**

(Marburg, 03.-04.07.2007)

Fachbereich Chemie, Arbeitsgruppen Makromolekulare Chemie

Philipps-Universität Marburg

„Elektrospinnen - feinste Fasern für viele Anwendungen“

---

### 8.3 Abkürzungsverzeichnis

ATRP	<i>Atom Transfer Radical Polymerisation</i>
BOC	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl.: <i>Chemical Vapor Deposition</i> )
D	Dispersitätsindex der Durchmesser-Verteilung
DCM	Dichlormethan
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <i>Energy Dispersive X-ray</i> )
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
h	Stunde(n)
$M_n$	zahlangemittelttes Molekulargewicht
$M_w$	massengemittelttes Molekulargewicht
MEK	Methylethylketon
MeOH	Methanol
min.	Minute(n)
mol%	Molprozent
NMP	Nitroxid vermittelte Polymerisation (engl.: <i>Nitroxide Mediated Polymerisation</i> )
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl.: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
OS	Oligostyrol
PEO	Polyethylenoxid
PDI	Polydispersitätsindex
PGA	Polyglykolsäure
PLLA	Poly-L-lactid
PNIPAM	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)
PPX	Poly- <i>p</i> -xylylen
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol

PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: <i>Physical VaporDeposition</i> )
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RT	Raumtemperatur
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: <i>Scanning Electron Microscope</i> )
SSIMS	statische Sekundär-Ionen-Spektrometrie (engl.: <i>Static Secondary Ion Mass Spectrometry</i> )
TEMPO	2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxyl-Radikal
THF	Tetrahydrofuran
TUFT	<i>Tubes by Fiber Templates</i>
UV/Vis	ultraviolett/sichtbar
w. E.	willkürliche Einheiten
wt%	Gewichtsprozent