

*Mesoskopisch strukturierte
Kompositfasern für die Separation und
Immobilisierung von Partikeln*

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

in der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften

(BayNAT)

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Matthias Florian Burgard

aus *Homburg*

Bayreuth, 2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2014 bis August 2017 in Bayreuth am Lehrstuhl der Makromolekularen Chemie II unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Andreas Greiner angefertigt.

Dissertation eingereicht am: 24.09.2018

Zulassung durch das Leitungsgremium: 27.09.2018

Wissenschaftliches Kolloquium: 14.01.2019

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Dirk Schüler

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Andreas Greiner (Gutachter)

Prof. Dr. Thomas Scheibel (Gutachter)

Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt (Vorsitz)

Prof. Dr. Georg Papastavrou

Inhaltsverzeichnis

Liste der Publikationen	I
Summary	II
Zusammenfassung	III
1. Einführung und Stand der Forschung	1
1.1 Zielsetzung.....	1
1.2 Nano-/Mesofasern.....	2
1.2.1 Herstellung und Vorkommen von natürliche Nano-/Mesofasern.....	2
1.2.2 Herstellung von künstlichen Nano-/Mesofasern	4
1.2.3 Methodik des Elektrosinnens.....	9
1.3 Struktureller Aufbau von Materialien	15
1.3.1 Vorkommen von natürlichen hierarchischen Strukturen	15
1.3.2. Biomimetik von künstlichen hierarchischen Strukturen.....	16
1.4 Polymerkomposite.....	21
1.4.1 Faserverbundwerkstoffe	22
1.4.2 Polymerkomposite mit Metallnanopartikel	24
1.5 Filtration	26
1.6 Katalyse an Edelmetallnanopartikeln	28
1.7 Mechanische Eigenschaften von Materialien	30
1.7.1 Methodik von Zugversuchen	30
1.7.2 Methodik der Rasterkraftmikroskopie	31
1.8 Literaturverzeichnis	34
2. Übersicht der Publikationen.....	44
2.1 Mesostructured Nonwovens with Penguin Down Feather-Like Morphology for Efficient Air Filtration	46
2.2 Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform	47

2.3 Tensile versus AFM Testing of Electrospun PVA Nanofibers: Bridging the Gap from Microscale to Nanoscale.....	48
2.4 Individueller Beitrag zu den Publikationen	49
3. Mesostructured Nonwovens with Penguin Down Feather-Like Morphology for Efficient Air Filtration.....	51
3.1 Introduction	53
3.2 Results and Discussion.....	56
3.3 Conclusion	64
3.4 References.....	65
3.5 Supporting Information.....	67
4. Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform	79
4.1 Abstract:.....	80
4.2 Results and Discussion.....	80
4.3 Supporting Information.....	89
4.4 References.....	97
5. Tensile versus AFM Testing of Electrospun PVA Nanofibers: Bridging the Gap from Microscale to Nanoscale.....	99
5.1 Introduction	100
5.2 Results and Discussion.....	103
5.3 Conclusion	109
5.4 Experimental Section	110
5.5 References.....	112
6. Ausblick und Perspektiven.....	115
7. Danksagung	117
8. (Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen.....	118

Liste der Publikationen

[1] B. R. Neugirg*, M. Burgard*, A. Greiner, A. Fery „Tensile versus AFM Testing of Electrospun PVA Nanofibers: Bridging the Gap from Microscale to Nanoscale” Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **2016**, 54, 2418-2424.

*B.R. Neugirg und M. Burgard trugen gleichermaßen zur Publikation bei (contributed equally).

[2] S. Agarwal, M. Burgard, A. Greiner, J. Wendorff „Electrospinning. A Practical Guide to Nanofibers“ De Gruyter, Berlin, **2016**.

[3] J. Schöbel*, M. Burgard*, C. Hils, R. Dersch, M. Dulle, K. Volk, M. Karg, A. Greiner, H. Schmalz “Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform” Angewandte Chemie (International ed. in English) **2017**, 56, 405–408.

*J. Schöbel und M. Burgard trugen gleichermaßen zur Publikation bei (contributed equally).

[4] M. Gernhardt, L. Peng, M. Burgard, S. Jiang, B. Förster, H. Schmalz, S. Agarwal “Tailoring the Morphology of Responsive Bioinspired Bicomponent Fibers” Macromolecular Materials and Engineering **2017**, 303, 1700248.

[5] S. Reich, M. Burgard, M. Langner, S. Jiang, X. Wang, S. Agarwal, B. Ding, J. Yu, A. Greiner “Polymer nanofibre composite nonwovens with metal-like electrical conductivity” npj Flexible Electronics **2018**, 2, 1417.

[6] M. Burgard, D. Weiss, H. Schmalz, S. Agarwal, H.-W. Schmidt, A. Greiner “Mesostructured Nonwovens with Penguin Downy Feather-Like Morphology” eingereicht bei Nature Materials am 29.08.2017 (submitted).

Die Dissertation beruht auf den Publikationen [1], [3] und [6], welche in den Kapiteln 3-5 wiederzufinden sind.

Summary

If hierarchical structures interact over several orders of magnitude in size, one talks about mesostructured systems. Due to the potential for synergetic performances, objective of this work was to artificially synthesize and analyze mesostructured fiber networks. The background of this synergetic effect relies in the nanostructure which could boost the performance of fibrous networks significantly. To consolidate the comprehension of the structure-property relationship in such networks, the two mainly applied mechanical methods of measurements on single nanofibers (tensile tests and atomic force microscopy) were examined and brought to matchable results for the first time. The mesoscopic structuring was achieved by combining electrospun fibers with self-assembled fibers into 1 major system and to efficiently use them for the immobilization and separation of particles. On the one hand, novel filter systems were achieved with quality factors (ratio between efficiency and energy consumption) one order of magnitude higher than comparable systems as HEPA filters. On the other hand, gold nanoparticles were well-arranged immobilized inside of a catalysis platform with tea-bag-like properties, so that no aging was observed over several reaction cycles. At the same time, the reaction speed of this system was 4-times higher by applying 60-times less gold compared to earlier systems.

Zusammenfassung

Wenn hierarchisch aufgebaute Materialstrukturen über mehrere Größenordnungen (beispielsweise vom Nanometerbereich bis zum Zentimeterbereich) zusammenwirken, bezeichnet man dies als ein mesostrukturiertes System. Ziel dieser Arbeit ist es, solche Strukturierungen bei Fasernetzwerken künstlich herzustellen und auf einen synergetischen Effekt hin zu untersuchen. Dieser Effekt soll durch die dimensionsübergreifende Strukturierung einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von Materialsystemen (wie Faservliese) haben. Um das Verständnis zu diesen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen auszubauen, wurden mechanische Messmethoden an Einzelfasern untersucht und erstmals die 2 meistverwendeten Methoden (Zugversuche und Rasterkraftmikroskopie) vergleichbar gemacht. Für die mesoskopische Strukturierung wurden elektrogewebene Fasern mit selbstassemblierenden Fasern zu einem System verbunden und erfolgreich zur Immobilisierung und Separation von Partikeln verwendet. Es wurden neuartige Filtersysteme entworfen, mit Qualitätsfaktoren (Quotient aus Effizienz und Energieverbrauch) die eine Größenordnung über vergleichbarer Systeme liegen, wie beispielsweise HEPA Filter. Zusätzlich wurden Goldnanopartikel geordnet in ein teebeutelartiges Katalysesystem eingebunden, wodurch diese keine Alterung während mehrerer Katalysezyklen zeigten und zusätzlich ca. 4-Mal schnellere Reaktionszeiten aufwiesen als vorangegangene Systeme mit einem 60-Mal höheren Goldgehalt.

1. Einführung und Stand der Forschung

1.1 Zielsetzung

Ziel der Dissertation war die Entwicklung und mechanische Charakterisierung von mesoskopisch strukturierten Kompositvliesen für die Separation und Katalyse. In vorangegangenen Arbeiten wurde die mechanische Vermessung von einzelnen 1,3,5-Tricarboxamidfasern^[1-3], die Darstellung von supramolekularen Substanzen zu selbsttragenden Fasermatten^[4,5] sowie die Veredlung von Fasermatten^[6] und die Kontrolle über die Selbstassemblierung von 1,3,5-Tricarboxamiden^[7] und Blockcopolymeren^[8,9] untersucht. Auf diesen Arbeiten aufbauend, war es das Ziel der vorliegenden Arbeit die Synthese von supramolekularen Fasern mit der Synthese von elektrogewebenen Trägervliesen zu vereinen, um ein mesoskopisch strukturiertes Fasernetzwerk zu erhalten und dieses dann auf die Immobilisierung und der Separation von Partikeln – wie Metallnanopartikeln oder Feinstaub – hin zu überprüfen. Zusätzlich wurde die mechanische Charakterisierung von Einzelfasern vorangetrieben um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von mesoskopisch strukturierten Fasermatten besser zu durchdringen. Als supramolekularer Faseranteil für die mesoskopisch strukturierten Vliese wurden wie in den vorangegangenen Arbeiten, 1,3,5-Tricarboxamide und mizellare Blockcopolymeren verwendet.

1.2 Nano-/Mesofasern

In dieser Arbeit wird der Terminus von Nanofasern für Fasern mit einem Querschnittsdurchmesser von unter einem Mikrometer verwendet. Der Nano-Begriff wird in der Literatur unterschiedlich verwendet. So wird nach IUPAC^[10] der Begriff von Nanopartikeln für einen Bereich von 1-100 nm verwendet, da in diesem Bereich der Anteil an Oberflächenmolekülen und -atomen im Verhältnis zu innenliegenden Molekülen/Atomen eine signifikante Rolle spielen und die physikalischen und chemischen Eigenschaften beeinflussen.^[11] Jedoch wird für den Begriff von Nanokompositen lediglich vorausgesetzt, dass eine Komponente im Nanometerbereich vorliegt, was nach klassischem mathematischem Rundungsprinzip unter einem halben Mikrometer der Fall ist. Allerdings befindet sich derzeit (Stand: August 2017) ein IUPAC Projekt in Bearbeitung, in dem die Terminologie von Nanomaterialien und Nanotechnologie in den Polymerwissenschaften definiert werden soll.^[12] In der Literatur und Industrie wird der Begriff der Nanofaser auch für Bereiche bis 200 nm,^[13,14] 300 nm, 500 nm^[14] und bis 1000 nm verwendet.^[15] Diese niedrigen Durchmesser werden angestrebt, da Nanofasern Vorzüge in der Separation (Filtration; siehe Kapitel 1.5), Mechanik (siehe Kapitel 1.7), der Wirkstofffreisetzung^[16] und dem optischen Erscheinungsbild^[17] (Transparenz) haben.^[18] Um die großenüberspannenden Faktor der Durchmesser besser zu umschreiben wird daher von Mesofasern gesprochen (Übergang zwischen nano-/mikroskopisch zu makroskopisch).^[19]

1.2.1 Herstellung und Vorkommen von natürliche Nano-/Mesofasern

Nichtmetall-Nanofasern bestehen aus natürlichen oder künstlichen Polymeren. Beispiele für natürliche Polymere aus denen Fasern gesponnen werden können, sind Kollagen^[20,21], Cellulose^[22-24], Fibroin^[25-27] (Hauptprotein von Seide), Keratine^[28-30] (Hauptbestandteile der Hornsubstanzen), Gelatine^[31] und Polysaccharide^[32]. Nanofasern basierend auf natürlichen Polymeren weisen eine gute Biokompatibilität auf, weswegen sie vor allem für Tissue Engineering Anwendungen (Gewebezüchtungen) verwendet werden.^[33,34] Für ein gutes Zellwachstum erwies es sich dabei als zielführend, mehrere Komponenten in einzelnen Schritten zusammenzufügen, was in der folgenden Abbildung dargestellt wird.

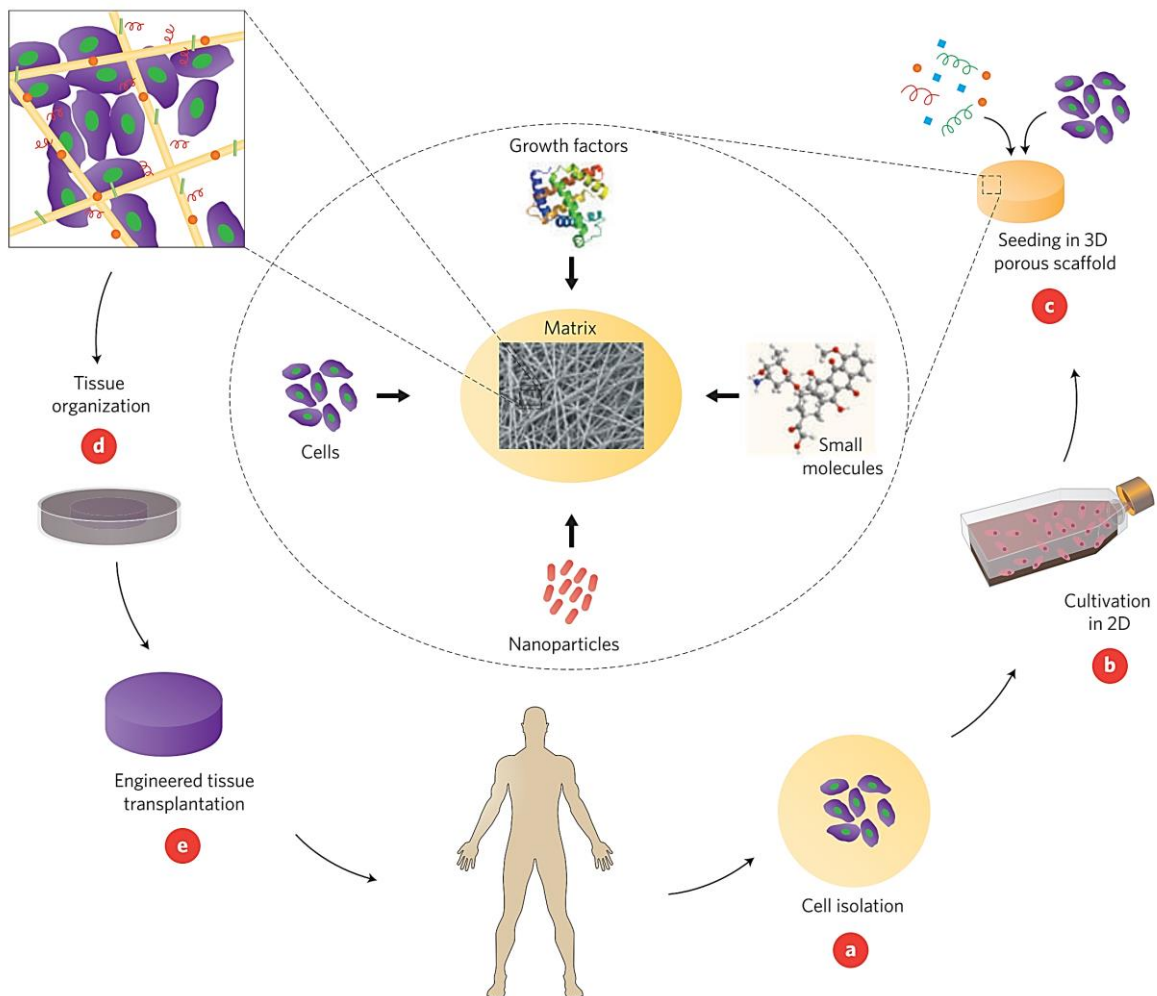


Abbildung 1: Ablauf zur Anfertigung von künstlichen Gewebestücken. Zuerst werden körpereigene Zellen entnommen (a) und in Nährlösung kultiviert (b). Mit den Zellen wird dann ein 3D-Gerüst aus Nanofasern geimpft (c) wodurch diese sich zu einem vollständigen Gewebe (d) zusammenschließen können, welches letztendlich wieder implantiert werden kann (e). © 2011 Springer Nature [Reprinted with permission from T. Dvir, B. P. Timko, D. S. Kohane, R. Langer, Nature Nanotechnology **2011**, 6, 13].^[35]

Darüber hinaus sind natürliche Polymere nachwachsend und bioabbaubar (nachhaltig), haben eine monodisperse Molekulargewichtsverteilung und werden meistens zu einem vergleichbaren Preis wie erdölbasierende Kunststoffe gehandelt, da sie in großen Mengen geerntet werden können (pflanzlich basierend, wie Cellulose) oder als Abfallprodukt bei der Tierverarbeitung anfallen (tierisch basierend, wie

Kollagen).^[36] Eine genauere Beschreibung des Aufbaus von natürlichen Cellulose- und Kollagenfasern ist in Kapitel 1.3.1 zu finden. Die Eignung der genannten Polymere für die Herstellung von Nanofasern ist durch den natürlichen Einsatz vorgegeben, da diese schon in vivo als Nanofasern vorliegen. So besitzen natürliche Cellulose- und Kollagenfibrillen einen Durchmesser von <100 nm.^{[37][38]}

1.2.2 Herstellung von künstlichen Nano-/Mesofasern

Um Nanofasern synthetisch in guter Qualität herstellen zu können, werden spezielle Verfahren benötigt. So führen Methoden wie Schmelzspinnen dazu, dass die Wahrscheinlichkeit für Defekte zu hoch wird, da die Faserdurchmesser hauptsächlich durch die Durchmesser der Spindüsen und durch mechanische Prozesse (wie der Verstreckung) beeinflusst werden.^[15,18] Typische Spinnverfahren für Nanofasern sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht einiger Techniken zur Herstellung von Nanofasern.

Methoden	Vorteile	Nachteile	Quellen
Schmelzblasen	Hohe Produktivität	Geringe Kontrolle über Morphologie/Einheitlichkeit der Fasern (Durchmesser von 200 nm – mehreren Mikrometern kommen zusammen vor)	[15,39,40]
2-Komponenten-spinnen	Hohe Produktivität, Kombinierbar mit jeder anderen Herstellungsmethode	2. Phase muss entfernt werden / Aufwendige Erforschung neuer Systeme	[15,41,42]
Flash-spinnen	Hohe Produktivität	Umgang mit Überdruck / u.U. schädliche Lösungsmittel	[15,39,43,44]
Zentrifugal-spinnen	Kein Gas / elektrisches Feld notwendig	Nur radiale Anordnung der Fasern um Spinnrad möglich / u.U. schädliche Lösungsmittel	[45–47]

Template-synthese	Perfekte Anordnung und Morphologie	Begrenzte Faserlänge / Template muss entfernt werden	[14,48–50]
Selbstassemblierung	Geringer technischer Aufwand	Begrenzte Faserlänge / Aufwendige Forschung für neue Materialien	[7,14,51–54]
Elektrospinnen	Simple und universelle Methode für alle Arten an Morphologien und Systemen	Geringe Produktivität / u.U. schädliche Lösungsmittel	[14,18,55]

Schmelzblasen:

Schmelzblasen ist eine Methode um Fasern in hohem Umsatz aus Thermoplasten herzustellen. Dabei folgt der Aufbau einer Maschine dem einer Schmelzspinnanlage (Extrusion einer Polymerschmelze durch kleine Düsen). Nach der Düse werden einzelne Polymerfasern nochmals durch heiße Luft aufgespalten und der Faserdurchmesser hierdurch gesenkt (Abb.2). Der Faserdurchmesser kann hierbei nur im Durchschnitt kontrolliert werden, da die Durchmesser-Verteilung im Vergleich zu anderen Spinnverfahren (Elektrospinnen, Selbstassemblierung etc) breit ist. Beispielsweise hat eine geringere Durchflussrate bei höheren Luftdurchsatz durchschnittlich niedrigere Faserdurchmesser zur Folge. Durch die unterschiedlichen Interaktionen der Fasern mit der Luft verlieren sie ihre parallele Ausrichtung wodurch ein verschlauftes Faservlies (Nonwoven) entsteht.^[15,39,40,56]

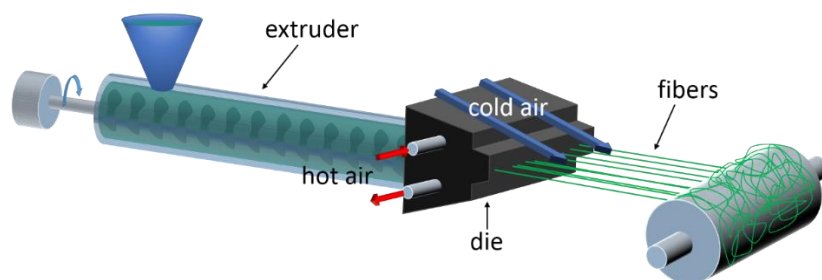


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Schmelzblasanlage. © 2011–2018 Walter de Gruyter GmbH [Reprinted with permission from S. Agarwal, M. Burgard, A. Greiner,

J. Wendorff, Electrospinning. A Practical Guide to Nanofibers, De Gruyter, Berlin, 2016].^[18]

2-Komponentenspinnen:

Beim 2-Komponentenspinnen werden nichtmischbare Polymerblends versponnen, wobei eine Komponente nach dem Spinnen wieder entfernt wird (mechanisch oder durch Herauslösen). Auf diese Weise wird die Blendmorphologie der anderen Komponente freigelegt. Die Methode kann mit fast jeder Technik kombiniert werden um Faserdurchmesser zu reduzieren oder um eine spezielle Fasermorphologie zu erzielen, wie z.B. dem Schmelzspinnen oder auch dem Elektrospinnen. Typische Morphologien sind isle-in-the-sea (INS, Abb.3) oder segmented-pie Strukturen.^[15,41,42]

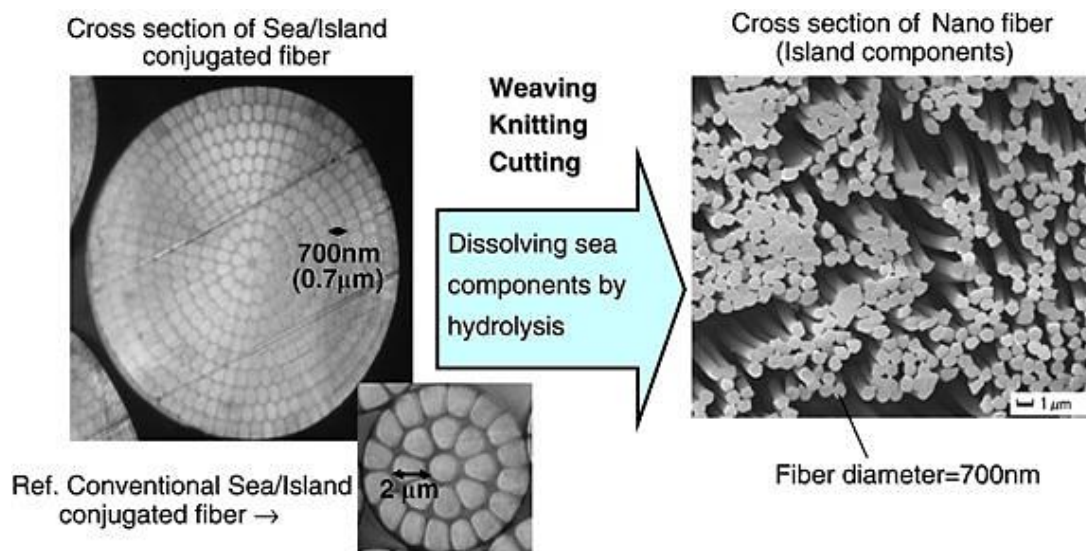


Abbildung 3: REM-Aufnahme einer INS-Faser im Querschnitt, vor und nach Herauslösen der Matrixkomponente. Die Mikrofasern können zuerst in gewünschter Form angeordnet werden – wie durch verweben – und danach erst in Nanofasern umgewandelt werden, was die Verarbeitung erleichtert. © 2018 Macmillan Publishers Limited, part of Springer Nature [Reprinted with permission from M. Kamiyama, T. Soeda, S. Nagajima, K. Tanaka, Polym. J. 2012, 44, 987].^[42]

Flashspinnen:

Die Technik des Flashspinnens oder auch Solution-Blowing genannt, beinhaltet die Beschleunigung einer Polymerlösung über eine Düse mittels Gasdruck. Hierdurch werden bei einem vergleichsweise einfachen Aufbau, welcher mit einer Airbrush-Vorrichtung verglichen werden kann, hohe Faserumsätze erzielt. Nachteilig ist dabei die hohe Durchmesser-Verteilung (ähnlich dem Schmelzblasen) und der Einsatz von möglicherweise schädlichen Lösungsmitteln.^[15,39,43,44] Eine Elektrosppinnkombination (blow-assisted electrospinning oder auch electroblowing) wird verwendet, wenn eine hohe Anzahl an Faserjets erhalten werden soll (höherer Materialumsatz), um eine Sättigung der umgebenden Luft mit Lösungsmittel zu verhindern. Dies hätte aufgrund der zu geringen Trocknungsrate ein Verkleben der Fasern zur Folge.^[57]

Zentrifugalspinnen:

Die Methode des Zentrifugalspinnens folgt dem Prinzip der Zuckerwatteherstellung und beschleunigt durch Radialbewegung eine Polymerlösung oder -schmelze von einer zentral platzierten Spindüse auf einen umgebenden Auffangbereich. ^[45–47] In Kombinationen mit elektrischer Spannung (CES, centrifugal electrospinning^[58]) können hierdurch hohe Produktionsraten bei geringen Faserdurchmessern erreicht werden (letzteres ist u.a. abhängig von der Umdrehungszahl / Beschleunigungskraft).

Templatesynthese:

Bei der Templatesynthese werden die Poren eines vorher präparierten Templates mit einer Polymerschmelze oder -lösung befüllt. Anschließend wird das Template entfernt und ein Negativabdruck des Templates freigelegt. Durch die einheitliche Höhe und Struktur des Templates, ergeben sich Fasern mit definierter Länge und Morphologie (Abb.4). Nachteilig ist dabei die aufwendige Produktion des Templates, da dieses für die Freilegung der Fasern wieder zerstört / entfernt werden muss.^[14,48–50]

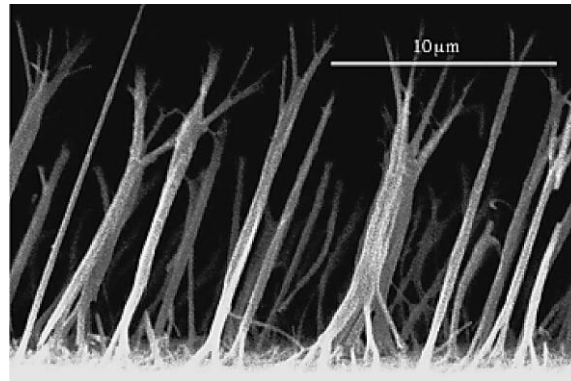


Abbildung 4: REM Aufnahme von PVA Nanofasern, welche durch Templatesynthese hergestellt wurden. Über das zuvor geschaffene Template wird die Struktur vorgegeben, wodurch Fasern mit homogener Länge, Morphologie und Ausrichtung entstehen. © 2002 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA [Reprinted with permission from L. Feng, Y. Song, J. Zhai, B. Liu, J. Xu, L. Jiang, D. Zhu, *Angewandte Chemie* **2003**, 42, 800].^[49]

Selbstassemblierung:

Fasern, welche durch Selbstassemblierung geschaffen werden haben den Vorteil, dass sie eine sehr homogene Morphologie aufweisen. Dabei werden kleine Einzelkomponente – einzelne Moleküle – durch Temperaturunterschiede, Konzentrationsunterschiede oder andere Einflüsse angeregt sich strukturell zu größeren Gebilden zu vereinen, um die Energie der treibenden Kraft wie z.B. durch Grenzflächenspannung, Elektrostatik oder Van-der-Waals-Kräften zu verringern. Die so entstandene Morphologie kann sehr komplex sein, was in der folgenden Abbildung zu sehen ist. Da eine selbstassemblierte makroskopische Strukturbildung auf molekularem Level definiert werden muss, ist die Schaffung neuer Systeme forschungsintensiv.^[7,14,51–54] Selbstassemblierte Micro- und Nanofasern werden auch in dieser Dissertation verwendet, wobei zwei verschiedene Mechanismen Anwendung finden:

- Selbstassemblierung durch Kristallisation aus Polymerschmelze und -lösung (worm-like crystalline core micelles; Kapitel 4)
- Selbstassemblierung durch Kristallisation von niedermolekularen, symmetrischen Molekülen durch Wasserstoffbrückenbindung (molekulares

aufstapeln) und ionischer Makrodipole (supramolekularer Zusammenschluss von 1,3,5-Tricarboxamiden; Kapitel 3).

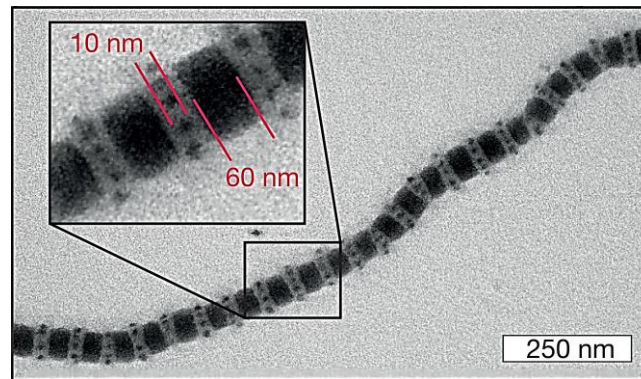


Abbildung 5: TEM Aufnahmen einer selbstassemblierten Faser durch Co-Assemblierung von 2 Triblock-Terpolymeren (SBM, Styrol -b- Butadien -b- Methylmethacrylat und SDM, Styrol -b- 3-butenyl(dodecyl)sulphan -b- Methylmethacrylat) zu einer segmentierten Faser mit Kugelmizellen als Zwischenglieder. Die Gesamtlänge der Faser erstreckt sich über mehr als 10 μm . © 2018 Macmillan Publishers Limited, part of Springer Nature [Reprinted with permission from A. H. Gröschel, A. Walther, T. I. Löbling, F. H. Schacher, H. Schmalz, A. H. E. Müller, Nature **2013**, 503, 247].^[52]

1.2.3 Methodik des Elektrosinnens

In dieser Arbeit ist die Methode des Elektrosinnens zentral zur Herstellung von Polymerfasern, da diese im Gegensatz zu den vorher genannten Techniken die simpelste Variante ist zur Herstellung von Nanofasern bei gleichzeitig hoher Kontrolle über die Morphologie und Qualität. Aus diesem Grund ist die Technik des Elektrosinnens auch die am meisten benutzte Technik in Laboratorien, was eine seit 20 Jahren steigende Anzahl an Publikationen bestätigt (Abb.6).^[59]

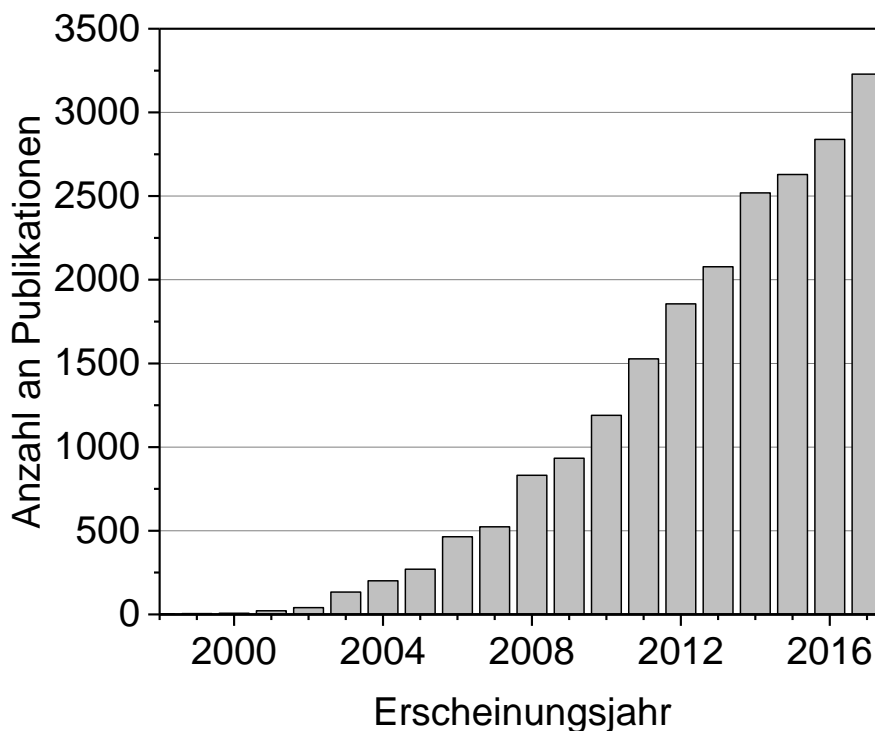


Abbildung 6: Häufigkeit der Publikationen über "Electrospinning" pro Jahr. Auszug der Daten aus „Web of Science“ (apps.webofknowledge.com) am 15.09.2018 mit insgesamt 23806 Publikationen zwischen 1998 und 2017.

Durch die langjährige Etablierung der Technik in Laboratorien, wiederentdeckt auch die Industrie das Elektrospinnen in der heutigen Zeit, mit Produktionsraten von 100 g bis zu mehreren Kilogramm pro Stunde.^[60–62] Die ehemalige Sowjetunion benutzte elektrogespinnene Celluloseacetat Fasern seit den 30ern Jahren in Filtermasken mit Produktionsvolumina von bis zu 21 mio m²/a (Petryanov filters). Die Fasern wurden damals aus einer Dichlorethan/Ethanol Lösung direkt auf ein Mikrofasersubstrat gesponnen um die Handhabung zu erleichtern.^[63,64]

Während des Prozesses des Elektrospinnens wird ein Polymertropfen einer Hochspannung ausgesetzt, wodurch dessen Oberflächenspannung überwunden und ein Faserjet ausgebildet wird. Der Faserjet hat eine Schließung des Stromkreises zur Folge (es fließen nur Ströme im nA – μ A Bereich^[65]). Dabei ist es nicht von Relevanz, ob der Polymertropfen durch eine Polymerlösung oder einer Polymerschmelze zustandekommt. Die Polymerketten müssen frei beweglich sein und sich neu

anordnen können bevor sie während des Verstreckungsvorgangs erstarren. Bei niedermolekularen Flüssigkeiten (wie Wasser) oder bei Polymerlösungen mit Konzentrationen unterhalb der kritischen Verschlaufungskonzentration entstehen Partikel^[66] und kurze Fasern anstatt Endlosfasern/Filamente. Dies wird durch das Bestreben einer Flüssigkeit verursacht, die Oberflächenspannung zu verringern (Plateau-Rayleigh-Instabilitäten), wodurch die Form der geringsten Oberfläche resultiert: Die einer Kugel.^[67,68] Durch die Verschlaufung der Polymere wird die Flüssigkeit während der Verstreckung daran gehindert, Tropfen zu bilden und der Feststoffanteil kann zu einer Faser erstarren. Übergänge zwischen einer reinen Faserform und Tropfen sind bei geringen Polymerkonzentrationen zu beobachten und werden als „Beaded fibers“ bezeichnet.^[69]

In Abb.7 ist schematisch der elementare Aufbau einer Elektrospinnanlage gezeigt. Dabei wird ein Tropfen einer Polymerlösung erzeugt, indem durch eine Spritzenpumpe die Polymerlösung an die Spitze einer Metallkanüle gefördert wird. An der Kanüle wird eine Hochspannung angelegt, wodurch die Polymerlösung ebenfalls der Spannung ausgesetzt wird. Durch den hohen Potentialunterschied zwischen Polymerlösung und Kollektor (Gegenelektrode) wird die Oberflächenspannung der Polymerlösung überwunden und es bildet sich ein Materiefluss zwischen den Elektroden, welcher als Jet bezeichnet wird. Bevor der Materiefluss entwickelt wird verformt sich die Polymerlösung an der Kanülenspitze konusartig, was Taylor-Konus^[70] genannt wird. Sobald die Oberflächenspannung überwunden und der Materiefluss zustande gekommen ist, verläuft die Faserbildung zuerst geradlinig. Da sich auf dem Jet viele gleichnamige Ladungen befinden, wird dieser anfällig für seitliche Auslenkungen (Biegungsinstabilitäten^[71]) und beginnt sich kreisförmig aufzufächern.

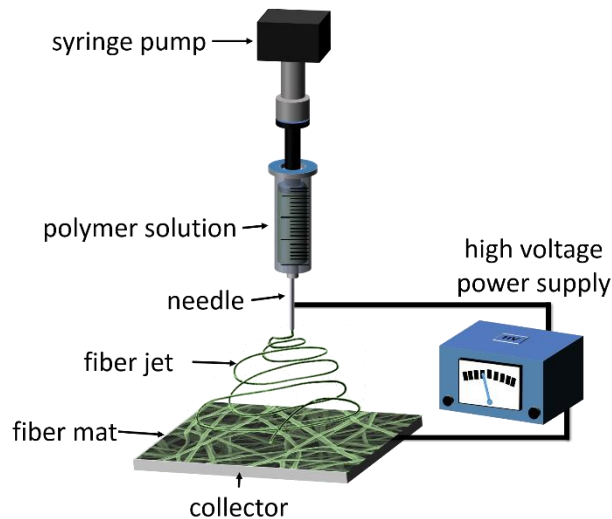


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Anlage zum Elektrospinnen. Die Polymerlösung wird über eine Spritzenpumpe zu einer Metallkanüle gefördert. Durch das Anlegen von Hochspannung wird die Polymerlösung zur Gegenelektrode hin beschleunigt und erstarrt dabei zu einer Faser. © 2011–2018 by Walter de Gruyter GmbH [Reprinted with permission from S. Agarwal, M. Burgard, A. Greiner, J. Wendorff, *Electrospinning. A Practical Guide to Nanofibers*, De Gruyter, Berlin, **2016**].^[18]

Die Verstreckung des Jets auf dem Weg zur Gegenelektrode ist entscheidend für die Faserbildung, da hierdurch die geringen Durchmesser erreicht werden und die Flüssigkeit trocknen oder erstarren kann. Entgegengesetzt zur Verstreckung wirken die Viskosität und elastische Kräfte der Spinnflüssigkeit (Viskoelastizität der Polymerlösung). Die Leitfähigkeit der Spinnlösung kann dabei die Verstreckung positiv beeinflussen und ist über die Wahl des Lösungsmittels oder durch Zusätze – wie Spinnsalze – einstellbar. Eine Verringerung der Lösungsviskosität durch eine geringere Polymerkonzentration oder durch ein geringeres Molekulargewicht des Polymers ist meistens nicht hilfreich, da die Spinnlösung über der kritischen Verschlaufungskonzentration liegen muss um eine reine Faserstruktur – ohne Beads – zu erhalten.^[65,66,71] Die kritische Verschlaufungskonzentration wird bei Polymerlösungen erreicht, wenn die Nullviskosität nicht mehr direkt proportional zur Polymerkonzentration steigt, sondern einem potentiellen Anstieg gleicht.^[18] Positive Einflüsse auf die Viskosität können durch die Wahl des Lösungsmittels erfolgen, da geringere Polymerkonzentrationen verwendet werden können, wenn der Dampfdruck

des Lösungsmittels höher liegt und der Jet schneller erstarrt.^[18] Ein weiteres Hilfsmittel zur Verhinderung von Beaded fibers ist das Herabsetzen der Oberflächenspannung (Verringerung der Plateau-Rayleigh-Instabilitäten). Bei diesem Vorgehen sind jedoch generell höhere Faserdurchmesser die Folge.^[72] Eine Verringerung der Faserdurchmesser kann durch Absenken der Flussrate, Polymerkonzentration und des Kanüledurchmessers erreicht werden oder durch die Steigerung der elektrischen Spannung. Kann Letztere nicht mehr gesteigert werden ohne die Faserbildung zu unterbrechen, kann eine Spinnrichtung von unten nach oben gewählt werden, da sich erst ein Jet ausbildet, wenn zusätzlich die Schwerkraft überwunden wird. Ein bemerkenswerter Nebeneffekt ist dabei ein erhöhtes Vorkommen von verzweigten Fasern.^[73,73] Weitere Einflussfaktoren auf die Faserbildung und Fasermorphologie haben das Molekulargewicht, die Polydispersität, die Kristallisationsrate, die Schmelztemperatur und der Glaspunkt des Polymers, sowie äußere Faktoren wie die Temperatur und Luftfeuchte.^[18] Aus dem beschriebenen Interventionspotential ist ersichtlich, dass Elektrosponnen trotz des einfachen Aufbaus viele Möglichkeiten bietet, die Fasermorphologie an die jeweiligen Anforderungen anzupassen.

Da aus Flüssigkeiten gesponnen wird und die Durchmesser verkleinert durch die Verstreckung des Flüssigkeitsjets passiert und nicht wie bei Makrofaserproduktionen durch Öffnungen begrenzt wird ist es möglich Dispersionen zu verspinnen (Komposite; bis auf die Kanülenöffnung, welche allerdings zwischen 0.2 und 0.9 mm liegt und daher über der 10-fachen Größe an typischen Füllstoffen, wodurch der Einfluss der Kanülenöffnung auf die Rheologie vernachlässigt werden kann^[74]) was auch als Emulsions oder Suspensionselektrosponnen bezeichnet wird.^[75,76] Beispielsweise können hierdurch Kugelmizellen uniaxial zu Fasern aufgereiht werden, wodurch wasserunlösliche Fasern entstehen, welche allerdings zuvor aus wässriger Dispersion hergestellt wurden. Dabei können schädliche Lösungsmittel eingespart werden, was Vorteile im Arbeitsschutz, in der Anwendung (in-vivo oder auf Pflanzen) und für die Umwelt hat (Abwässer, biologischer Fußabdruck etc.). Daher wird in diesem Fall auch von „Green Electrospinning“ gesprochen.^[16,76-79] Es können auch mehrere Spinnflüssigkeiten an der Kanülenöffnung vereinigt werden, was als Multikomponentenelektrosponnen bezeichnet wird. Hierdurch wird zuerst der „Spinntropfen“ konzipiert, welcher danach durch die Verstreckung der Spinnlösung in Multikomponentenfasern mündet. Wird eine „Tropfen-im-Tropfen“ Morphologie

angestrebt, resultiert bei gleichmäßiger Verstreckung des Bikomponententropfens eine Kern-Schale Struktur der Faser. Wird anstelle einer zweiten Polymerlösung reines Lösungsmittel verwendet, kann dieses verdampfen und es wird eine Hohlfaser erhalten. Werden 2 Tropfen in Berührung nebeneinander erzeugt, werden Side-by-Side Fasern erhalten.^[18,80-83] Die angesprochenen kontinuierlichen Morphologien resultieren nur bei ähnlichem rheologischen Verhalten und bei vergleichbaren Oberflächenspannungen. Werden unterschiedliche Lösungseigenschaften verwendet – beispielsweise durch die Variation des Lösungsmittels – können diskontinuierliche Faserstrukturen erhalten werden, wie Fasern der Komponente A auf denen Perlen der Komponente B sitzen.^[69] In der vorliegenden Arbeit wurden diskontinuierliche Bikomponentenfaser angestrebt. Dabei beruht die kontinuierliche Fasermatrix auf einer Komponente A (Polystyrol) und Komponente B auf supramolekularen Fibrillen (1,3,5-Triscarboxamiden oder kristallisierten Triblock-Polymermizellen; siehe Kapitel 3 und 4). Diese wurden erhalten indem coaxiales Elektrospinnen mit Kompositelektrospinnen kombiniert wurde.

1.3 Struktureller Aufbau von Materialien

Natürlich vorkommende Materialien sind häufig hierarchisch aufgebaut. Hierarchische Strukturen bestehen aus geordneten Molekülen oder deren Aggregaten, welche mit anderen Phasen interagieren, die wiederum organisiert angeordnet sind, dies jedoch auf einer höheren Größenskala. Aus diesen mehrstufigen Architekturen entstehen besondere Eigenschaften weswegen in fast allen komplexen, natürlichen Materialien hierarchische Aufbauten zu finden sind.^[84] Einige Beispiele sind in den zwei folgenden Kapiteln zu finden.

1.3.1 Vorkommen von natürlichen hierarchischen Strukturen

Hierarchische Strukturen treten in der Natur häufig als zelluläre/gerüstartige Strukturen auf, da hierdurch gute mechanische Stabilitäten bei gleichzeitig niedrigem Gewicht erreicht werden und somit auch niedrigem Materialaufwand. Als Beispiele hierfür kann Holz, Kork und Knochen angeführt werden. Dabei ist das Material so angeordnet, dass es effizient die bevorzugte Beladungsrichtung abbildet. In Knochen wird diese präferierte Anordnung in Belastungsrichtung mit dem Wolffschen Gesetz^[85] mathematisch umschrieben.^[86] Bei Bäumen (hierarchische Struktur zu finden in Abb. 8a) und bei der Wirbelsäule von Säugetieren orientiert sich die Zellstruktur beispielsweise in Richtung der Schwerkraft, wohingegen in Sehnen die Vorzugsrichtung der Kollagenmoleküle und Kollagenagglomerate in Zugrichtung verlaufen (hierarchische Struktur zu finden in Abb. 8b).^[87] Zwischen den harten Segmenten, welche für die Aufnahme von Zugkräften zuständig sind, verbessern intrasegmentäre Füllstoffe die Zähigkeit. Hierdurch wird eine einzigartige Kombination von mechanischen Eigenschaften gewonnen, da steife Materialien normalerweise nicht zäh sind und zähe Materialien normalerweise nicht zugfest. Erst die Kombination aus beiden Eigenschaftsbereichen in der richtigen hierarchischen Anordnung ermöglicht diese Eigenschaftskombination. ^[19]

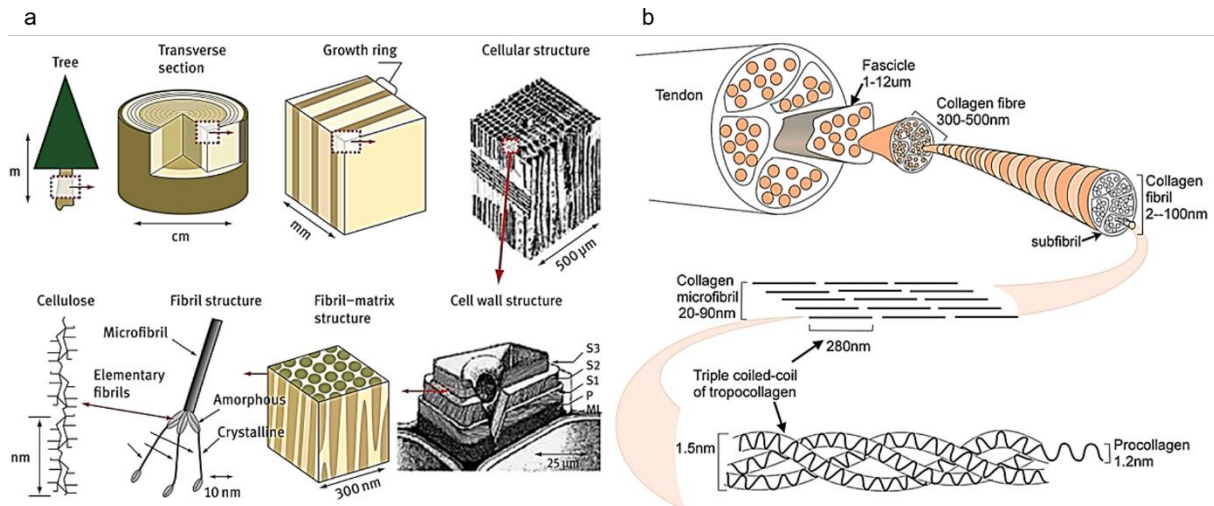


Abbildung 8: Beispiele für hierarchische Aufbauten in der Natur. a, Hierarchischer Aufbau eines Baumstammes vom Meterbereich bis zur Molekularebene. © 2011 IOP Publishing Ltd [Reprinted with permission from M. T. Postek, A. Vladár, J. Dagata, N. Farkas, B. Ming, R. Wagner, A. Raman, R. J. Moon, R. Sabo, T. H. Wegner et al., Meas. Sci. Technol. **2011**, 22, 24005].^[37] b, Hierarchischer Aufbau einer Sehne als Explosionszeichnung. © 2008 Elsevier Ltd. [Reprinted with permission from G. Scarr, J. Bodyw. Mov. Ther. **2010**, 14, 424].^[38]

1.3.2. Biomimetik von künstlichen hierarchischen Strukturen

Es besteht ein hoher Bedarf an stabilen Materialien mit geringem Gewicht um neue Technologien beispielsweise für anspruchsvolle Gebäudekonstruktionen oder für die Energiespeicherung zu entwickeln. Ziel von hierarchisch strukturierten Materialien ist die Gewichtsreduktion bei gleichzeitiger Stabilitätserhöhung, was jedoch einige Schwierigkeiten für die Herstellung aufwirft, da diese ebenfalls in hohen Stückzahlen und bei niedrigem Preis produziert werden müssen. Praktikable Vorbilder für diese leichtgewichtigen Materialien liefert wiederum die Natur, da diese durch die Ordnung von Strukturen, wie bei der hierarchischen Schichtung von keramischen Plättchen in Perlmutter (Abb. 9a), Eigenschaften ermöglichen, welche ohne diese Struktur nicht erreichbar wären.^[19] So besteht das zuvor genannte Perlmutter nicht nur durch eine hohe Steifigkeit durch die keramischen Bestandteile, sondern besitzt auch ein hohes Potential zur Energieaufnahme (Zähigkeit), indem sich Risse durch eine vielschichtige Struktur an Nanoplättchen fortpflanzen müssen, welche einer überlappenden Ziegelstein-Mörtel-Struktur gleicht. Durch einzelne Nanoplättchen (aus

Aragonit/ CaCO_3), welche über Proteine verklebt sind, steigt die Fehlertoleranz und es kommt nicht zu einem katastrophalen Materialversagen, sobald ein einzelnes Plättchen bricht. Zusätzlich konzentrieren sich bei hierarchischen Nanomaterialien Spannungen nicht mehr in der Fehlstelle, da diese durch die Matrix auf umliegendes zugfestes Material übertragen wird. Hierdurch wird die Fehlerfortpflanzung zusätzlich verringert (bzw. die Fehlertoleranz erhöht) und es entsteht im Fall von Perlmutter eine ca. 3000-mal höhere Bruchzähigkeit und eine doppelt so hohe Härte im Vergleich zu reinem CaCO_3 .^{[88][89]} Nach diesem Vorbild wurden beispielsweise über mizellare Selbstanordnung, künstliche Strukturen aus Schichtsilikaten, Tensiden und Polymeren geschaffen, welche als transparente Beschichtungen für Autolacke verwendet werden können.^[90] Nach dem gleichen Strukturprinzip wurden durch das Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme geschichtete Nanokomposite entworfen, welche als keramische Segmente TiO_2 und ZnO (Abb. 9b) beinhalten und über Polyelektrolyte miteinander verbunden sind. Hierdurch wird eine bis 24% höhere Härte und eine bis zu 600% höhere Zähigkeit im Vergleich zu Materialien aus den reinen Metalloxiden erreicht.^[91–93]

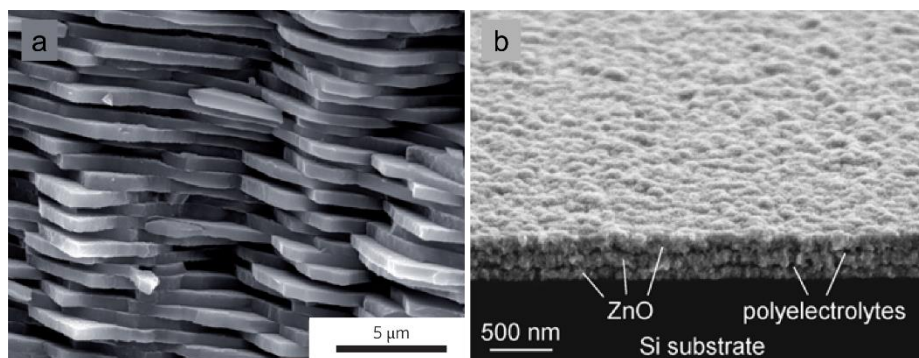


Abbildung 9: a, REM-Aufnahme von natürlichem Perlmutter im Querschnitt. Durch die Schichtung von CaCO_3 -Plättchen mit Biopolymeren als Mörtel, wird eine tausendfach höhere Bruchzähigkeit sowie eine doppelt so hohe Härte gegenüber reinem CaCO_3 erreicht. © 2018 Macmillan Publishers Limited, part of Springer Nature. [Reprinted with permission from R. O. Ritchie, *Nature Materials* **2011**, 10, 817].^[94] b, REM-Aufnahme von geschichteten ZnO Lagen, welche über Polyelektrolyte (Polystyrolsulfonat und Polyaminosäuren) miteinander verbunden sind. Mit dieser Struktur wurde das Grundprinzip des Perlmutteraufbaus kopiert und die Bruchzähigkeit gegenüber reinen ZnO -Schichten 6-fach erhöht. © 2007 IOP Publishing Ltd. [Reprinted with permission

from P. Lipowsky, Ž. Burghard, L. P. H. Jeurgens, J. Bill, F. Aldinger, *Nanotechnology* **2007**, 18, 345707].^[93]

Das Wollfsche Gesetz (siehe Kapitel 1.3.1) hat schon früh Anklang in der Architektur gefunden. Ein prominentes Beispiel welches nach diesem Prinzip erbaut wurde ist der Eiffelturm. Durch den sinnvollen Materialeinsatz konnte so schon im 19. Jahrhundert ein Gerüst entworfen werden, welches mit 300 m das höchste Gebäude der Welt wurde und dabei nur $1/1000$ der Dichte im Vergleich zum Stahl besitzt aus dem er geschaffen wurde (bezogen auf das Gesamtvolumen; $\frac{\rho}{\rho_0} = 1.2 \cdot 10^{-3}$).^[95] Stahlbeton, ein Material, welches insbesondere in der heutigen Architektur verwendet wird, folgt ebenfalls einer hierarchischen Anordnung, mit Beton für die Druckbelastung und Steifigkeit, sowie einem Gitternetz aus Stahl für die Zähigkeit und Zugbelastung. Dabei ist schon der Betonanteil für sich selbst hierarchisch aufgebaut, um die Zähigkeit gegenüber dem reinen Gestein zu erhöhen (Abb. 10): Calciumsilikathydrate (Mikrostruktur; CSH-Phase) → Zementstruktur (Mesostruktur; faserförmige Ettringit Kristalle und plättchenförmige $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Kristalle) → Aggregate (Makrostruktur).^[96–98]

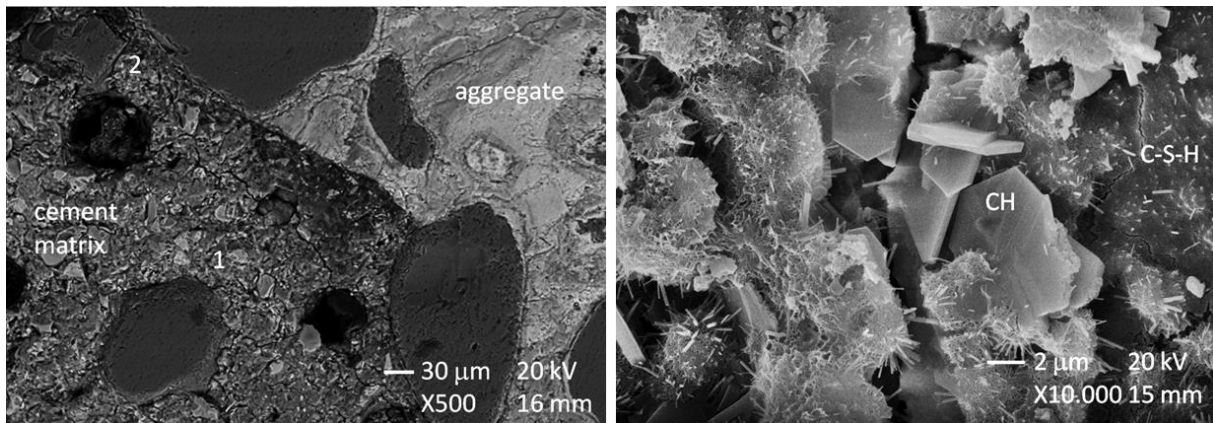


Abbildung 10: REM-Aufnahmen von Betonquerschnitten. Links ist die Makrostruktur erkennbar die nur zwischen Aggregaten und Zement unterscheidet. Rechts ist die Mesostruktur ersichtlich, wobei zwischen Calciumsilikathydrat (CSH), faserförmigem Ettringit und plättchenförmigen Calciumhydroxid (CH) unterschieden werden kann. © 2014 [Reprinted from A. P. M. Trigo, J. B. L. Liborio, *Mat. Res.* **2014**, 17, 16 (Public License)].^[98]

Alle die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme weisen ebenfalls einen hierarchischen Aufbau auf, wobei zwei Systeme besonders durch einen steuerbaren supramolekularen Aufbau hervorstechen. So weisen die patchy hybrid nonwovens (siehe Kapitel 4) eine hierarchische Struktur auf, mit elektrogenesponnenen Fasern und sich darauf befindenden Triblock Terpolymeren die sich zu wurmartigen Mizellen (wccm, wormlike-crystalline-core-micelle) zusammenlagern, indem der Mittelblock kristallisieren kann (Abb. 11a). Diese nicht-kovalente, intramolekulare Bindung ist stabil genug, um den hohen Scherkräften des Elektrosinnens zu trotzen, wodurch mittels coaxialem Spinndüsenaufbau eine Kern-Schale-Struktur geschaffen werden konnte. Dabei liegen die Wurmizellen auf der Oberfläche der elektrogenesponnenen Kernfaser und bilden mit vielen dieser Fasern in Form eines Vliesstoffes ein direkt verwendbares Template um definiert Nanopartikel zu akkumulieren. Die hierarchische Struktur besteht aus folgenden Elementen in absteigender Größenskala: Vliesstoff/Fasernetzwerk (cm) \rightarrow elektrogenesponnene Fasern (μm) \rightarrow wccm (nm) \rightarrow wccm-patches gefüllt mit Metallnanopartikeln (nm) \rightarrow Makromoleküle der wccm und der elektrogenesponnenen Fasern (nm-Å).

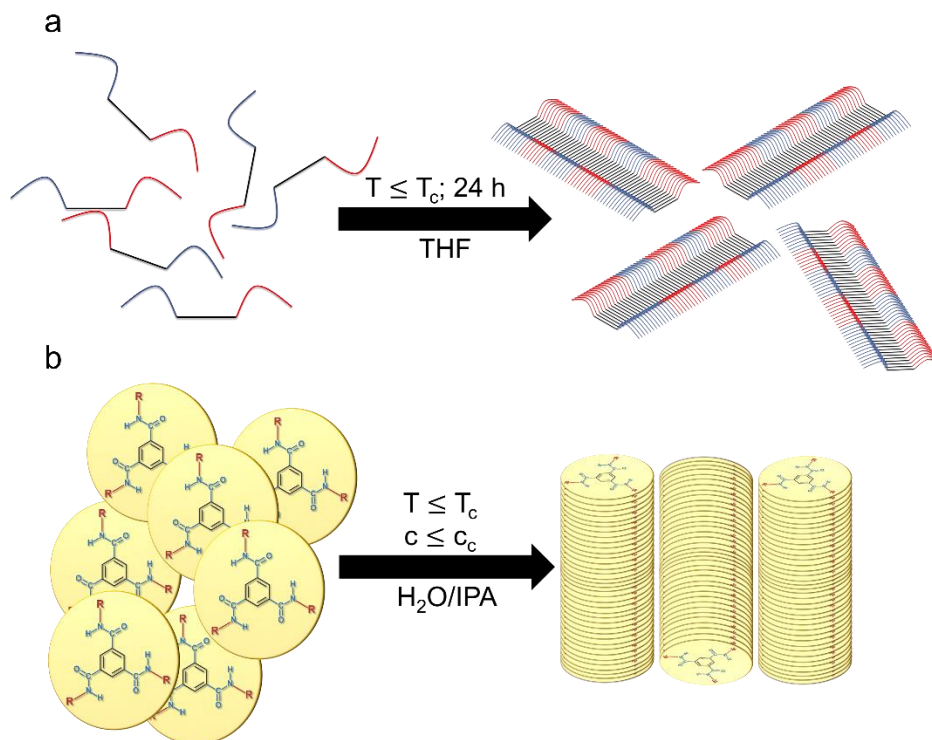


Abbildung 11: Schematische Darstellung der verwendeten Systeme, welche sich supramolekular zu faserartigen Gebilden zusammenlagern. a, Strukturbildung von wccms. Triblock-Terpolymere werden in THF (gutes Lösungsmittel der äußeren

Blöcke) über die Schmelztemperatur des Mittelblocks erhitzt und knapp unter der Kristallisationstemperatur auskristallisieren gelassen. Hierdurch entstehen patchartige hierarchische Mizellen (Mizellen mit kompartimentierten Außenbereichen). Schematisch ist hier die Struktur der Mizellen in 2D dargestellt, wie sie in TEM-Aufnahmen erscheint. b, Strukturbildung von 1,3,5-Tricarboxamiden. Durch den diskusartigen Charakter der Tricarboxamidmoleküle, können sich mehrere horizontal übereinanderstapeln. Die treibende Kraft ist dabei die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und im speziellen Fall der benzolzentrierten Tricarboxamide die Vergrößerung der Delokalisierung an Pi-Elektronen (π -stacking). Darüber hinaus findet eine Verbreiterung der supramolekularen Struktur statt indem sich die entstandenen Gebilde horizontal über Makrodipole zusammenfinden.

Des Weiteren besitzen Fasern in pinguinfederartiger Struktur ebenfalls einen supramolekularen und hierarchischen Aufbau. Pinguinfedern (siehe Abbildung 3.1a) wurden als Vorbild gewählt, da diese einen besonderen, faserartigen Aufbau besitzen. Bei Pinguinfedern wird das Fasernetzwerk aus dicken Fasern (Durchmesser $\approx 20 \mu\text{m}$) aufgebaut, wobei orthogonal abstehende, kleinere Fibrillen (Durchmesser $\approx 5 \mu\text{m}$) die Poren überdecken. Für die vorliegende Arbeit kristallisieren 1,3,5-Tricarboxamide zu Fibrillen, indem diese sich zuerst vertikal über die Wasserstoffbrückenbindungen der Amidgruppen säulenartig zusammenlagern (und hier durch benzolzentrierte Tricarboxamide ebenfalls durch π -stacking) und danach die Säulen durch den geschaffenen Makrodipol horizontal zusammenfinden, was die faserartigen Strukturen in der Breite wachsen lässt (Abb. 11b). Diese selbstassemblierenden Fasern werden daraufhin orthogonal in die Faserstruktur von elektrogenesponnenen Matrixfasern eingebunden. Die orthogonale Kristallisation (in Bezug zur Faserachse der elektrogenesponnenen Faser) wird beim vorgestellten System kontrolliert, indem durch coaxiales Elektrosponnen zuerst Kristallisationskeime auf der Faseroberfläche aufgebracht werden und diese danach als Startpunkt für den weiteren Kristallisationsprozess genutzt werden. Die zweite hierarchische Struktur mit supramolekularen Bestandteilen besteht demnach aus folgenden Elementen in absteigender Größenskala: Vliesstoff/ Fasernetzwerk (cm) \rightarrow elektrogenesponnene Fasern (μm) \rightarrow 1,3,5-Tricarboxamidfasern (μm -nm) \rightarrow 1,3,5-Tricarboxamidsäulen

(nm) → Moleküle der elektrogesponnenen Fasern und 1,3,5-Tricarboxamidmoleküle (nm-Å).

Das strukturelle Zusammenspiel über mehrere Größenskalen wird auch als Mesotechnologie bezeichnet und gilt als Voraussetzung für die Herstellung bioinspirierter oder biomimetischer Systeme.^[19]

1.4 Polymerkomposite

Nach IUPAC sind Komposite Materialien, welche aus mehreren nicht-gasförmigen Phasendomänen bestehen, wobei mindestens eine Phasendomäne kontinuierlich vorliegt.^[99] Mit der Erfindung des ersten synthetischen Polymers Bakelit durch Baekeland^[100] 1907 wurde auch gleichzeitig der Grundstein für synthetische Polymerkomposite^[101] gelegt, da Baekeland mit Mischungen aus Bakelit und Asbest, Kasein, Zinkoxid etc. experimentierte, um so einen Ersatz für Zelluloid und Hartgummi zu finden. Synthetische Komposite gewinnen seit den 60er Jahren durch die Entwicklung von Glasfaserverstärkten Kunststoffen an Bedeutung, was durch Ashby^[102] 1987 festgestellt wurde, welcher die relative Bedeutung von Materialien für die Vergangenheit und für die damalige Zukunft analysierte (Abb. 12). Ziel der Forschung an Kompositmaterialien ist die Erschaffung von Eigenschaftskombinationen, die zuvor nicht möglich gewesen wären. So wurden schon in der Antike für mongolische Bögen Kombinationen aus Horn und Holz bzw. Kuhsehnen verwendet. Horn für die Bereiche wo die Kompression überwiegt und verklebte Holz/Kuhsehnen Verbindungen für die Bereiche der Zugeinwirkung. Nach dem gleichen Prinzip gewinnt der Damaszener Stahl an mechanischen Vorzügen. Waffen aus hartem Stahl bleiben länger scharf und behalten ihre Form, brechen jedoch leichter als Waffen aus weichem Eisen. Durch die geordnete Einarbeitung von weichem Eisen in harten Stahl wird die Synergie beider Eigenschaften erreicht.^[103]

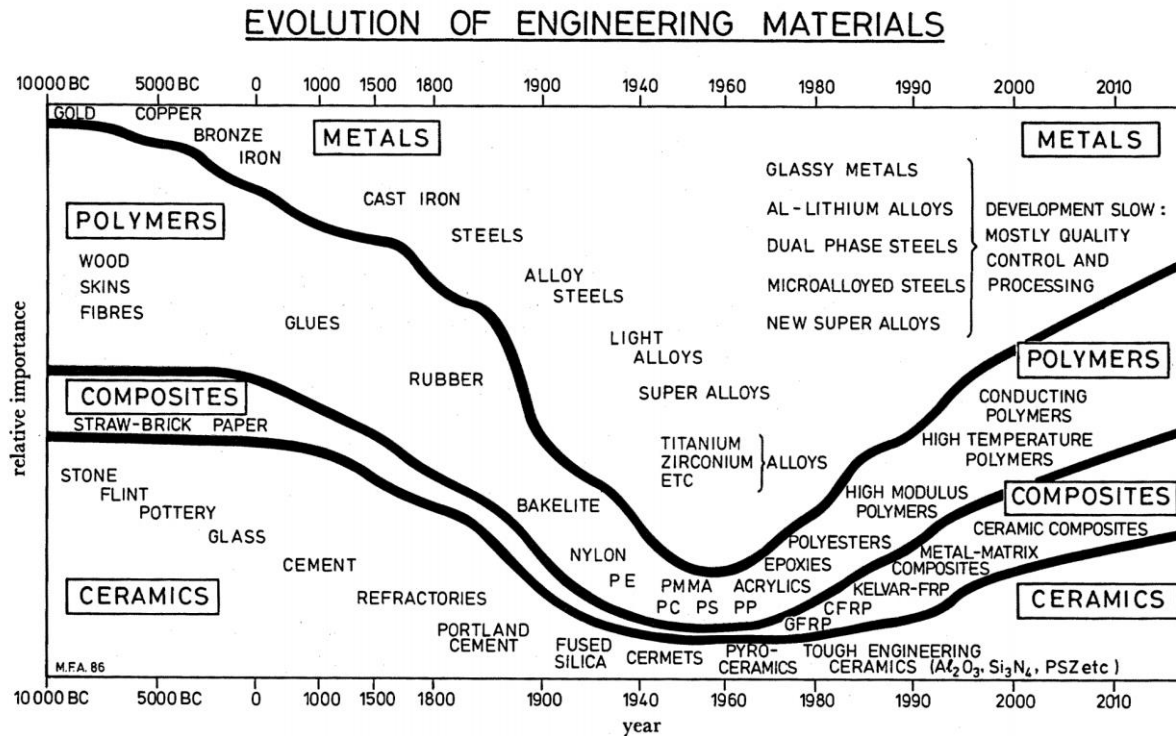


Abbildung 12: Historischer Verlauf der Bedeutung von Materialien für die jeweilige Zeit. Die Bedeutung von Metallen erreichte ihr Maximum ca. 1950 (maximale Produktionsmenge) und nimmt seither rapide ab, da der Anteil an synthetischen Materialien immer mehr an Bedeutung gewinnt. © 2017, Royal Society [Reprinted with permission from M. F. Ashby, S. F. Bush, N. Swindells, R. Bullough, G. Ellison, Y. Lindblom, R. W. Cahn, J. F. Barnes, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **1987**, 322, 393].^[102]

1.4.1 Faserverbundwerkstoffe

Erst durch die Verwendung von faserverstärkten Kunststoffen können Polymere in mechanische Verwendungsbereiche vordringen, wie beispielsweise Schiffs- und Fahrzeugbau, die vorher nur Metallen überlassen waren, also in den Bereichen, in denen ein geringes Gewicht vorteilig ist. Die Fasern nehmen dabei die Hauptbelastung auf und das Matrixpolymer ermöglicht die stabile Formgebung, ohne welches die Fasern nur so formgebunden wären wie Seile. Zusätzlich verteilt die Matrix die Last unter den Fasern und schützt die Fasern vor Schäden und Abknicken (Glasfasern und Kohlefasern sind äußerst spröde und brechen leicht).^[104] Die angesprochenen synergetischen Effekte kommen allerdings nur zum Tragen, wenn eine gute Anbindung zwischen der Matrix und dem Füllstoff geschaffen wird, zum Beispiel durch

Haftvermittler, da sonst die Belastungskraft nicht übertragen werden kann^[105] oder der Füllstoff eine schlechte Verteilung aufweist. Beispielsweise kann die Oberfläche von Kohlenstoffnanoröhrchen mit Triblock Terpolymernizellen ausgestattet werden, wodurch diese eine feinere Verteilung in PS-PMMA Blends aufweisen.^[106] Im Rahmen der Promotion wurden besondere Faserverbundwerkstoffe hergestellt, da keine Haftvermittler benötigt werden und die Matrix ebenfalls aus freistehenden Fasern besteht. Es liegen demnach faserverstärkte Fasern vor (fiber reinforced fibers). Polymere besitzen in Faserform generell eine ca. 10-mal höhere Festigkeit als die kompakten Gegenstücke^[105] was in der Orientierung der Makromoleküle durch den jeweiligen Spinnprozess begründet ist. Zusätzlich steigt die Zugfestigkeit mit sich verringerndem Faserdurchmesser, was erstmals durch Griffith^[107] 1921 an Glasfasern festgestellt wurde (siehe Abb.13). Dieser Beobachtung wird mit der geringer werdenden Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Fehlstellen begründet.^[105]

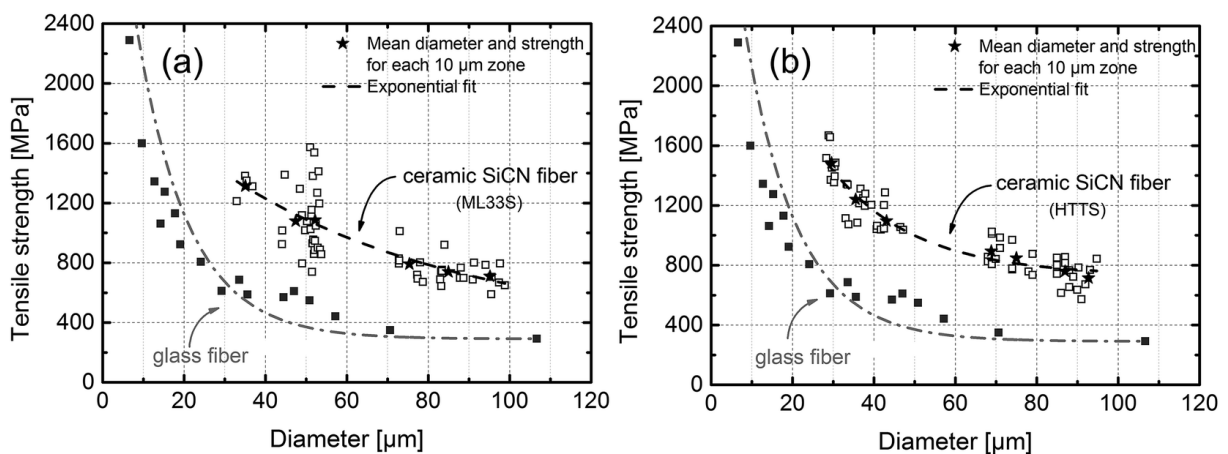


Abbildung 13: Verbesserung der Zugfestigkeit mit kleiner werdendem Faserdurchmesser von Glasfasern und Siliciumcyanidfasern. © 2015 Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence [O. Flores, R. K. Bordia, S. Bernard, T. Uhlemann, W. Krenkel, G. Motz, RSC Adv. **2015**, 5, 107001–107011].^[108] Daten der Glasfasern nach Griffith.^[107]

In Kapitel 3 und 4 werden Faseradditive verwendet, welche auf der Oberfläche und nicht innerhalb größerer Matrixfasern angebracht sind, um diese funktional nutzbar zu machen (es könnte von einem inversen Komposit gesprochen werden). So trat in dieser Arbeit die hohe spezifische Oberfläche dieser Nanofaseradditive in den Vordergrund, die eine überlegene Filtrationsfähigkeit besitzt (Materialaustausch) – für die Filtration von Staubpartikeln aus der Luft oder für die Filtration von Nanopartikeln

aus wässriger Dispersion. Die Verwendung von Fasern für die Matrix resultiert aus dem hohem Potential des Materialaustausches bzw. aus der hohen Diffusionsrate bei gleichzeitig homogener Durchdringung des Komposites durch das Filtrationsmedium. Da die größeren Fasern jedoch Trägermaterial sind und nicht der typischen Verteilung einer kontinuierlichen Phase folgen, ist sogar der Begriff eines Komposits nach IUPAC Definition (siehe Kapitel 1.4) in Frage zu stellen, jedoch wird dieser hier verwendet, da er allgemein für Materialien mit nicht-mischbarer Phasen verwendet wird.

1.4.2 Polymerkomposite mit Metallnanopartikel

Komposite mit mindestens einer Phasendomäne und einer Größendimension im Nanometerbereich werden als Nanokomposite bezeichnet.^[99] Alle Komposite, die für diese Forschung produziert wurden sind daher Nanokomposite. Durch die Verbindung von Metallnanopartikeln und Polymeren werden Eigenschaftskombination möglich, welche optisch (z.B. Veränderung der Farbe je nach Polarisation),^[109,110] mechanisch (Erhöhung des Elastizitätsmodul bei gleichzeitiger Erhöhung der Energieaufnahme),^[111,112] elektronisch (Erhöhung der Leitfähigkeit)^[113–115] oder chemisch (verbesserte, katalytische Eigenschaften wie der Wechselzahl/ Turnover Frequency – TOF)^[79,116,117] interessant sein können. Kleinste Veränderungen in Größe und Morphologie der Nanopartikel haben dabei drastische Auswirkungen auf deren Eigenschaften.^[114,118] Daher ist die Kontrolle über die Morphologie von Nanopartikeln ein wichtiger Bestandteil für die spätere Anwendung. Mögliche Herangehensweisen um diese Eigenschaftsausprägung zu erlangen ist die Verwendung von Polymerkäfigen^[119] oder durch mikrophasenseparierte Copolymere (Abb. 14).^[120–123]

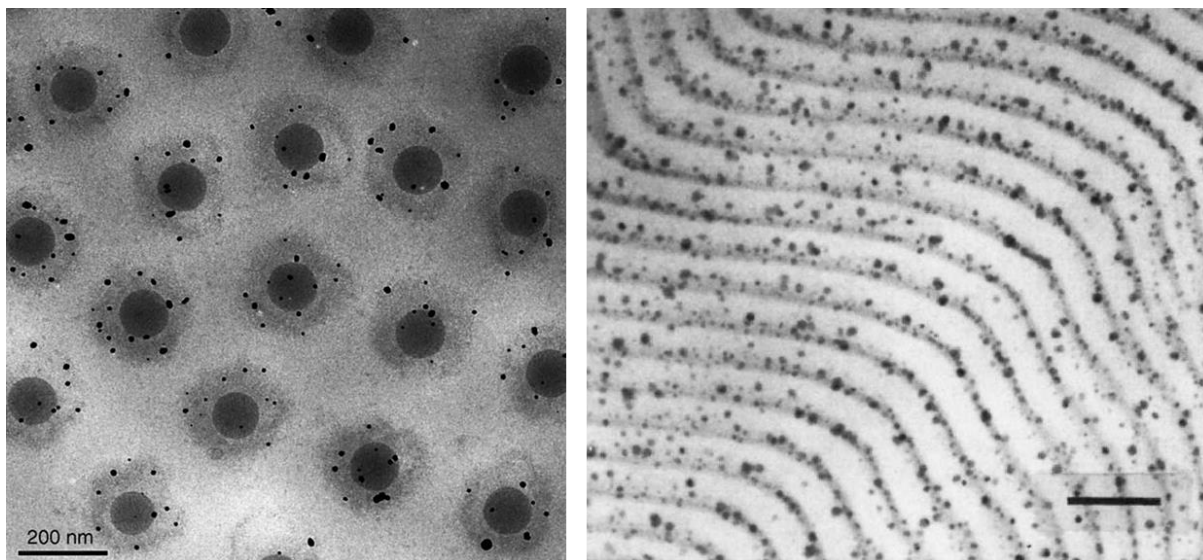


Abbildung 14: Links: Cryo-TEM Aufnahme eines Silbernanopartikel Komposites, geordnet durch mikrophasenseparierte Kern-Schale Copolymere. Die Silbernanopartikel lagern sich lediglich in der Hülle der Polymerpartikel an. Der Kern besteht aus Polystyrol und ist selektiv angefärbt durch RuO_4 . Die Schale besteht aus thermoresponsiven PNIPAm, wodurch die Katalyseeigenschaften thermisch gesteuert werden können. © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA [Reprinted with permission from Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2006**, 45, 813].^[122] Rechts: TEM Aufnahme eines $[\text{NORPHOS}]_{20}[\text{MTD}]_{300}$ Copolymerfilmes. Die Silbernanopartikel sind im zylinderförmigen NORPHOS-Anteil gebunden, welcher selektiv durch RuO_4 angefärbt ist. Die Zylinder haben einen ungefähren Durchmesser von 10 nm und sind hier der Länge nach Aufgeschnitten worden. Größenskala entspricht 100 nm. © 1992 American Chemical Society [Reprinted with permission from Y. N. C. Chan, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 24].^[120]

In dieser Arbeit wird ebenfalls eine Stabilisierung von Metallnanopartikeln durch mikrophasenseparierte Blockcopolymere angestrebt um die Nanopartikel zu stabilisieren und gleichzeitig katalytisch effektiv nutzbar zu machen. Hierzu werden gepatchte Wurmmizellen aus kristallisierten Polymeren verwendet,^[124,125] bei denen lediglich eine von drei Phasendomänen eine Affinität zu den Nanopartikeln besitzt. Durch die definierte Größe der Phasendomänen werden Nanopartikel mit einer definierten Größe eingelagert, was die Homogenität der Partikel und somit die Reaktionseigenschaften vereinheitlicht. Trotz dieser Stabilisierung sind die

Nanopartikel weiterhin für Katalysen einsetzbar, was die guten Reaktionsraten (viermal höhere Reaktionsrate als vorangegangene Arbeit bei 60-fach geringerem Goldgehalt)^[79] beweisen (siehe Kapitel 4).

1.5 Filtration

Der Prozess der Filtration beschreibt die Abtrennung von Bestandteilen aus einem fließendem Medium, also einem Gas oder einer Flüssigkeit. Je nach Partikelgröße und Oberflächenladung der Partikel werden 5 verschiedenen Abscheidemechanismen unterschieden:^[126,127]

1. Diffusion (Brownsche Molekularbewegung)
2. Interception (durch Reibung am Filtermedium)
3. Inertial impaction (durch direktes Auftreffen auf das Filtermedium)
4. Gravitational settling (durch die Schwerkraft)
5. Electrostatic attraction (durch elektrostatische Anziehung)

Da die Häufigkeit der Abscheidemechanismen 1-4 von der Partikelgröße Abhängig sind, werden in der vorliegenden Arbeit standardisierte Partikelgrößenverteilungen betrachtet, welche nach PM_{2.5} für lungengängige Partikel definiert wurden.^[128]

Luftfilter bestehen in der Regel aus vielen einzelnen Fasern, die sich über die Filtertiefe hinweg zu einem Netzwerk mit Porenkanälen ausweiten. Durch diese Kanäle kann im Idealfall nur das jeweilige Medium, nicht jedoch die zu separierende Komponente hindurchströmen (Größenausschluss und Sorption).^[127]

Die Effizienz, also die Wirksamkeit eines Filters, hängt stark vom mittleren Durchmesser dieser penetrierenden Poren ab (Mean flow pore size = MFPS). Nach den Modellen von Kuwabara^[129] und Happel^[130] (unabhängig jeweils 1959; Abb. 15), die um jede Faser einen frei für Teilchenbewegungen verfügbaren Raum annehmen, steht deren Größe in direktem Zusammenhang zum Faserdurchmesser im Filter. Diese Annahme wurde experimentell durch Hussain^[131] auch für elektrogesponnene Fasermatten bestätigt.

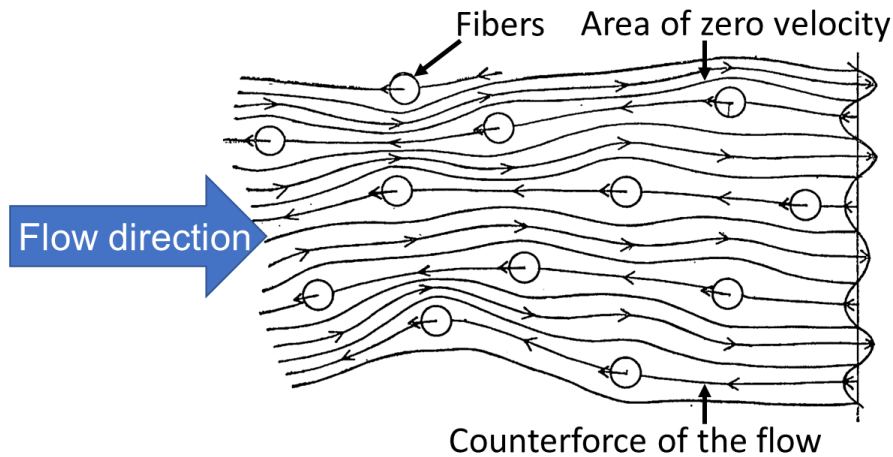


Abbildung 15: Strömungsmodell durch einen Filter nach Kuwabara. Im direkten Bereich um eine Faser findet keine Strömung statt, wodurch Partikel eher über Diffusion oder Elektrostatik filtrierte werden. Je kleiner die Faser des Filtermediums, desto höher ist der prozentuale Anteil der „zero velocity area“ in einem Filtermedium und desto kleiner werden hierdurch die Poren. Adaptiert von Kuwabara © 1959 The Physical Society of Japan (J. Phys. Soc. Jpn. 14, doi: 10.1143/JPSJ.14.527).

Je kleiner der Durchmesser der Faser, desto mehr werden kleinste Bestandteile wie Submikrometer-Partikel am Durchströmen gehindert. Gleichzeitig steigt mit kleiner werdendem Faserdurchmesser auch der Druckverlust über den Filter, was einen höheren Energieaufwand bei der Filtration zur Folge hat.^[132] Eine Balance dieser beiden Effekte zu erreichen ist ein wesentlicher Bestandteil derzeitiger Forschungsarbeiten.

Die Bewegung von Teilchen in fluiden Medien wird wesentlich von Stößen der Teilchen untereinander und mit der umgebenden Wand beeinflusst. Der Raum, der einzelnen Teilchen zur Bewegung zur Verfügung steht bevor diese einen Zusammenstoß erfahren, wird mit der mittleren freien Weglänge (λ) bemessen. Unter Normalbedingungen dominieren die Stöße zwischen den Teilchen, weshalb sich das Fluid als kontinuierliches Medium fortbewegt. Beim Evakuieren eines Gefäßes nimmt λ zu, da innerhalb des gleichen Raums bei sinkendem Druck weniger Teilchen vorhanden sind. Liegt der Durchmesser des Gefäßes in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge, so werden Stöße mit den Wänden statistisch wahrscheinlicher. Die Porenkanäle von Fasermatten können modellartig als Gefäße betrachtet werden, wodurch der größere Druckabfall bei geringerem

Porendurchmesser erklärbar wird (Porendurchmesser wird vergleichbar mit der mittlere freie Weglänge).^[127]

Eine Kennzahl zur Beschreibung des Verhältnisses von interpartikulären Stößen und Kollisionen mit der Gefäßwand wurde von M. Knudsen eingeführt und trägt deshalb den Namen Knudsen-Zahl.^[133]

$$\text{Kn} = \frac{\lambda}{d_f} \quad [1]$$

Ab $\text{Kn} \geq 1$, also bei einem Gefäßdurchmesser (Porendurchmesser bei Filtern) d_f von ca. $0.1 \mu\text{m}$ (bei Normaldruck), überwiegen schließlich die Kollisionen der Teilchen im Fluid (hier das Gas) mit der Gefäßwand, weshalb das Medium nicht mehr als kontinuierlich angesehen werden kann. Man spricht in diesem Bereich auch von der Knudsen-Strömung.^[127]

Ein Porenkanal im Filter kann als ein Gefäß angesehen werden, innerhalb dessen die Wände von den einzelnen Fasern gebildet werden. Steigt die Knudsen-Zahl, so geht dies mit einer erhöhten Anzahl an Teilchenkollisionen im Fluid mit den Fasern einher. Die höhere Anzahl an Kollisionen zwischen Teilchen und Fasern erhöht das Filtrationsvermögen. Wie bereits angeführt, wirkt sich dies jedoch negativ auf den Druckabfall und damit ebenfalls negativ auf den Energieaufwand aus.

Für zukünftige, komplexe Filtrationsaufgaben ist es deshalb notwendig, die Regime des kontinuierlichen Flusses und Knudsen-Flusses in Synergie zu vereinen. Dies wurde im Rahmen dieser Forschung erreicht (Kapitel 3), indem die Porenkanäle durch große Mikrometerfasern konstruiert werden und nur die Porenwände mit kleinen Nanofaserstacheln ausgestattet sind.

1.6 Katalyse an Edelmetallnanopartikeln

Wie sich in der ausgeprägten Publikationsintensität über Nanotechnologie abbildet, erfährt dieses Forschungsfeld in den letzten Jahren gesteigerte Aufmerksamkeit. Dies eröffnet neue Möglichkeiten für die heterogene Katalyse von organischen Molekülen.^[134] Katalysierte Reaktionen ermöglichen eine ressourcenschonendere Herstellung von Chemikalien, da durch das Herabsenken der Aktivierungsenergie zum einen die Reaktionsrate gesteigert und zum anderen die Reaktionsbedingungen milder

sein können. Dies geschieht natürlich ohne Einfluss auf das Reaktionsgleichgewicht oder auf den Betrag der freien Enthalpie (gleiches Ausgangs- bzw. Endniveau der Energie).^[135,136] So können Zeolithe beispielsweise nicht nur als Katzenstreu, sondern mit definierter Porengröße auch als gröÙenselektive Katalysatoren für das Aufarbeiten (Cracken) von Erdöl verwendet werden.^[137]

Durch die mittlerweile zielgerichteten Kontrollmöglichkeiten über Form und Stabilität^[138] von Nanopartikeln können Systeme geschaffen werden, die genau an die jeweiligen Anforderungen angepasst sind.^[134] Allerdings gibt es immer noch einige Herausforderungen die in derzeitigen Forschungsarbeiten behandelt werden, wie die kontinuierliche Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit, beispielsweise durch bimetallische Nanopartikel^[139], überwacht an Standardreaktion wie der der Reduktion von Nitrophenol zu Aminophenol^[79,140–143] (Abb. 16), der Abtrennung des Katalysators nach der Reaktion^[144,145] oder der Herabsetzung des benötigten Katalysators durch eine höhere Aktivität^[146] oder durch eine bessere Verfügbarkeit.^[143]

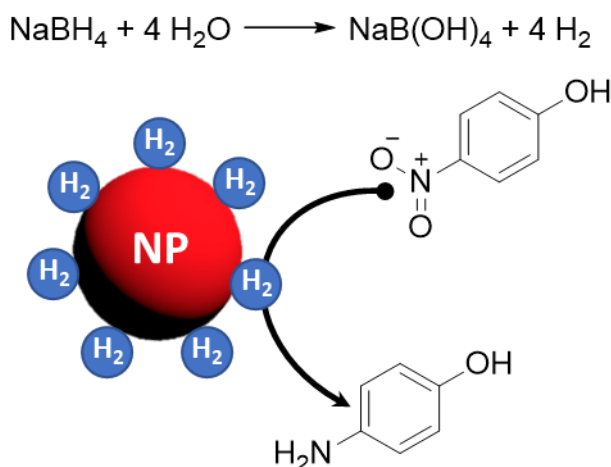


Abbildung 16: Schematische Darstellung der katalytischen Hydrierung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol. Durch Metallnanopartikel (NP) wird der Wasserstoff besser für die Reduktion verfügbar gemacht. Die Reaktion ist einfach durch UV-Vis Messungen nachvollziehbar und wird daher typischerweise als Benchmark-Reaktion für die katalytische Aktivität von Metallnanopartikeln herangezogen.

In dieser Forschungsarbeit wurde ein System hergestellt (siehe Kapitel 4), welches sich nach einem Teebeutelsystem^[79] zu einer Reaktionslösung zufügen und wieder abtrennen lässt. Zusätzlich wurden hohe und vor allem stabile Reaktionsraten erzielt,

was für eine gute Verfügbarkeit des Katalysators, sowie für eine hohe Stabilisierung durch die Polymerliganden steht.

1.7 Mechanische Eigenschaften von Materialien

1.7.1 Methodik von Zugversuchen

Die Erstellung von Zug-Dehnungsdiagrammen durch Zugversuche ist die am weitesten verbreitete Methode zur mechanischen Charakterisierung von Materialien. Hierzu werden Werkstoffe mit einem definierten Querschnitt A in definiertem Abstand d von zwei Klemmen eingespannt und danach verstreckt. Dabei ist eine Seite statisch, wobei sich die andere Seite parallel zur Testrichtung vom Startpunkt wegbewegt. Die dabei auftretenden Kräfte F werden durch eine geeignete Kraftmessdose erfasst und in das Verhältnis zur prozentualen Dehnung gestellt. Hieraus ergeben sich unter anderem folgende Werte, die der darauffolgenden Abbildung näher beschrieben sind:^[18,147]

- Elastizitätsmodul – Widerstand gegen elastische Deformationen (E)
- Zugfestigkeit – Maximale Zugspannung (σ_M)
- Bruchdehnung – Maximale Dehnung der Probe (ϵ_B)
- Zähigkeit – maximale Energieaufnahme (T)

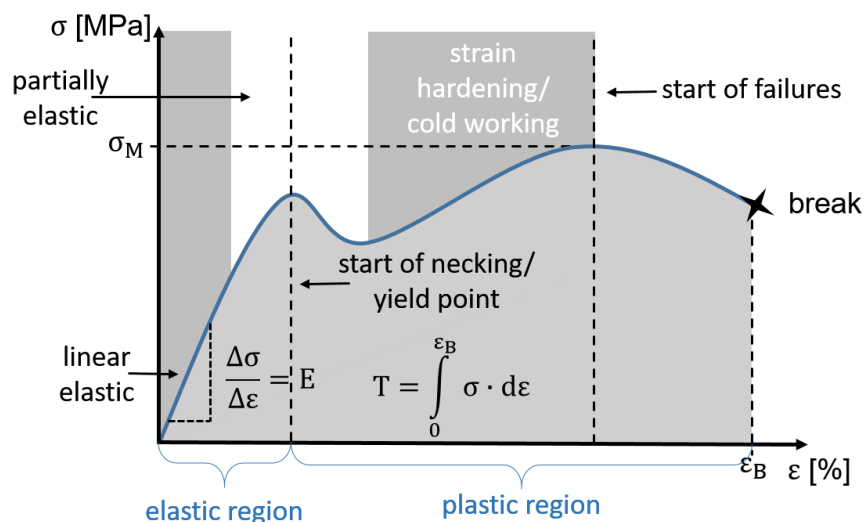


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Verlaufs einer Zug-Dehnungskurve an einer Faser oder Fasermatte sowie die wichtigsten Kennwerte die daraus herzuleiten sind. © 2011–2018 by Walter de Gruyter GmbH [Reprinted with permission from S.

Agarwal, M. Burgard, A. Greiner, J. Wendorff, *Electrospinning. A Practical Guide to Nanofibers*, De Gruyter, Berlin, **2016**].^[18]

Da in der vorliegenden Arbeit (siehe Kapitel 5) die Werte des Elastizitätsmoduls zwischen Zugversuchen und AFM-Dreipunktbiegeversuchen miteinander verglichen werden, ist hier lediglich der linear-elastische Bereich von Bedeutung. Wie im folgenden Kapitel noch näher beschrieben wird, liegen bei AFM-Dreipunktbiegeversuchen keine reinen Zugkräfte an, sondern Kompressionskräfte im gleichem Maße. Zusammen mit der Poissonzahl (Verhältnis der Volumenänderung durch Kompression bzw. Dehnung) lassen sich die Moduln für Kompression, Elastizität (Dehnung) und Schub (Scherung oder Torsion) ineinander umrechnen, solange von einem isotropen Material ausgegangen wird.^[148] Die mechanischen Besonderheiten von Nanofasern sind in Kapitel 1.3.1 beschrieben.

1.7.2 Methodik der Rasterkraftmikroskopie

Rasterkraftmikroskope (atomic force microscopes, AFM) werden hauptsächlich für die bildliche Darstellung von Oberflächeneigenschaften verwendet. Dabei wird eine sehr feine Nadel (typischerweise mit Spitzendurchmessern im Bereich um 20 nm) über eine Oberfläche mit Rauigkeiten im Nanometer- bis Mikrometerbereich gerastert. Der vereinfachte Aufbau ist in der folgenden Abbildung zu sehen.^[149]

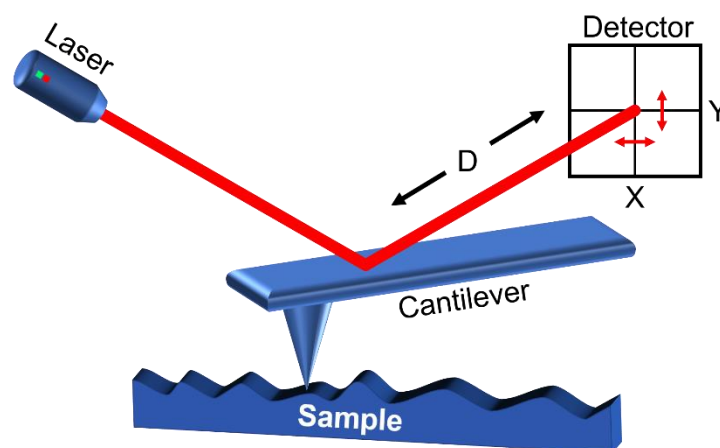


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Rasterkraftmikroskops. Ein Cantilever mit sehr feiner Spitze wird zeilenförmig über eine Probe gerastert. Ein Laser projiziert die Auslenkungen des Cantilevers auf einen

Photodetektor. Je größer der Abstand D ist, desto genauer können die Auslenkungen erfasst werden.

Indem die Nadel an einer Blattfeder (Cantilever) hängt, kann über die Auslenkung der Blattfeder Rückschlüsse über die Oberfläche gezogen werden. Das Detektionsprinzip beruht dabei auf der Projektion der Bewegung durch einen fokussierten Laser auf einen viergeteilten Photodetektor. Je höher der Wegunterschied D ist (Abb.18), desto feinere Auslenkungen können detektiert werden (bis unter 1 nm). Die Spitze berührt dabei nicht die Oberfläche, sondern wird durch ein Gleichgewicht aus attraktiven Kräften (Van-der-Waals- und Kapillarkräften) sowie durch repulsive Kräfte (Pauli-Prinzip und Coulomb-Abstoßung) auf Abstand gehalten, was durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben werden kann. Damit die Spitze jeden Punkt einzeln vermisst und nicht durch den vorangegangenen Punkt beeinflusst wird, kann diese durch ein Piezoelement definiert in Schwingung gehalten werden. Wird gleichzeitig der Betragsunterschied zwischen oberer und unterer Hälfte bzw. linker und rechter Hälfte des Photodetektors aufgezeichnet, kann dies auf die unterschiedlich starke Verdrehung des Cantilevers durch die Probenoberfläche zurückgeführt werden, was Rückschlüsse auf die Materialzusammensetzung zulässt (Intensität der Reibung). Die Torsionsdetektion kann aber auch verwendet werden, um die Kraft zwischen Probe und Nadel konstant zu halten.^[149]

Durch die feine Messbarkeit der Cantileverbewegung zusammen mit der Federkonstante des Cantilevers, kann der Aufbau auch zum Manipulieren und mechanischen sowie elektrischen Vermessen von kleinen Strukturen verwendet werden.^[150–153] Zum mechanischen Vermessen muss ein Cantilever zuerst kalibriert werden, woraufhin force-versus-distance Kurven (F-D curves) aufgenommen werden können, die dem Lennard-Jones Potential folgen. Mit Kalibration ist die Verbindung der gemessenen Auslenkung im Photodetektor, in Kombination mit der Kraft, die dabei auf den Cantilever wirkt, gemeint.^[154] Typische Methoden mit denen mechanische Messungen an Fasern mittels Rasterkraftmikroskope durchgeführt werden, sind Zugversuche (Einzelfasern werden an den Cantilever geklebt), Dreipunktbiegeversuche (gezogen oder gedrückt / lateral oder vertikal) oder Nanoindentierungen (Eindringen mit der Nadel in die Probe).^[153,155] Diese Arbeit beschäftigt sich lediglich mit gedrückten (vertikalen) Dreipunktbiegeversuchen. Hierzu

werden Fasern auf ein Glassubstrat gesponnen, welches vorgegebene, kanalartige Vertiefungen aufweist. Da die Kanäle nur eine geringe definierte Tiefe aufweisen und zusätzlich die vertikale Bewegung durch die Beweglichkeit eines z-Piezoelements begrenzt ist, werden nur kleine Auslenkungen – im linear-elastischen Bereich – vermessen.^[156–158] Der Elastizitätsmodul oder Young's modulus wird (wie im vorherigen Kapitel beschrieben) in diesem Deformationsbereich gemessen. Jedoch wirken bei Dreipunktbiegeversuche nicht nur Zugkräfte auf das Material (nur auf der konvexen Seite), sondern auch Kompressionskräfte auf der konkaven Seite, wie in der folgenden Abbildung verdeutlicht wird. Nach dem Modell von Heidelberg et. al.^[159] kann hieraus der gleiche Elastizitätsmodul berechnet werden, wie aus reinen Zugversuchen. Es zeigte sich jedoch im Vergleich zu den Zugversuchen, dass eher das erweiterte Modell nach Calahorra et al.^[160] zu einer Übereinstimmung der Werte führte, welches zusätzlich die Vorbelastung der Faser miteinbezieht (siehe Kapitel 5).

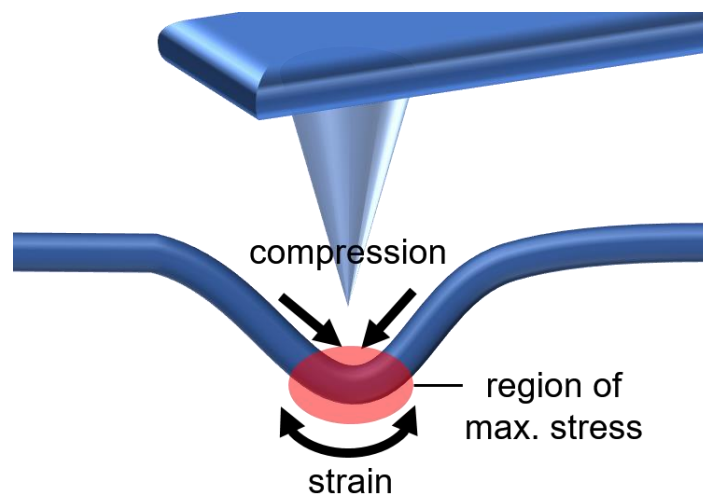


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Faserverformung während eines AFM-Dreipunktbiegeversuches. Durch die Biegebelastung wird eine Seite der Faser komprimiert, wogegen die andere Seite gestreckt wird.

1.8 Literaturverzeichnis

- [1] D. Kluge, F. Abraham, S. Schmidt, H.-W. Schmidt, A. Fery, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, 26, 3020–3023.
- [2] D. Kluge, J. C. Singer, B. R. Neugirg, J. W. Neubauer, H.-W. Schmidt, A. Fery, *Polymer* **2012**, 53, 5754–5759.
- [3] D. Kluge, J. C. Singer, J. W. Neubauer, F. Abraham, H.-W. Schmidt, A. Fery, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2012**, 8, 2563–2570.
- [4] A. Bernet, M. Behr, H.-W. Schmidt, *Soft Matter* **2011**, 7, 1058–1065.
- [5] J. C. Singer, R. Giesa, H.-W. Schmidt, *Soft Matter* **2012**, 8, 9972.
- [6] H. Misslitz, K. Kreger, H.-W. Schmidt, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, 9, 2053-8, 2025.
- [7] A. Timme, R. Kress, R. Q. Albuquerque, H.-W. Schmidt, *Chemistry* **2012**, 18, 8329–8339.
- [8] L. V. Sigolaeva, D. V. Pergushov, C. V. Synatschke, A. Wolf, I. Dewald, I. N. Kurochkin, A. Fery, A. H. E. Müller, *Soft Matter* **2013**, 9, 2858.
- [9] E. Betthausen, C. Hanske, M. Müller, A. Fery, F. H. Schacher, A. H. E. Müller, D. J. Pochan, *Macromolecules* **2014**, 47, 1672–1683.
- [10] R. G. Jones, *Compendium of polymer terminology and nomenclature. IUPAC recommendations*, 2008, RSC Pub.; IUPAC, Cambridge, **2009**.
- [11] E. Riedel (Hrsg.) *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [12] IUPAC, Polymer Division (400), "2012-001-1-400; Terminology of Nanomaterials and Nanotechnology in Polymer Science".
- [13] Hoo Y. Chung, John R. B. Hall, Mark A. Gogins, Douglas G. Crofoot, Thomas M. Weik, US 6924028 B2, **2005**.
- [14] S. Ramakrishna, *An introduction to electrospinning and nanofibers*, World Scientific, Singapore, **2005**.
- [15] F.-L. Zhou, R.-H. Gong, *Polym. Int.* **2008**, 57, 837–845.
- [16] A. R. Bagheri, S. Agarwal, J. Golenser, A. Greiner, *Global Challenges* **2017**, 1, 1600011.
- [17] J. Xu, C. Liu, P.-C. Hsu, K. Liu, R. Zhang, Y. Liu, Y. Cui, *Nano letters* **2016**, 16, 1270–1275.
- [18] S. Agarwal, M. Burgard, A. Greiner, J. Wendorff, *Electrospinning. A Practical Guide to Nanofibers*, De Gruyter, Berlin, **2016**.

- [19] U. G. K. Wegst, H. Bai, E. Saiz, A. P. Tomsia, R. O. Ritchie, *Nature materials* **2015**, 14, 23–36.
- [20] N. Ribeiro, S. R. Sousa, C. A. van Blitterswijk, L. Moroni, F. J. Monteiro, *Biofabrication* **2014**, 6, 35015.
- [21] J. A. Matthews, G. E. Wnek, D. G. Simpson, G. L. Bowlin, *Biomacromolecules* **2002**, 3, 232–238.
- [22] O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, J. Bras, *Industrial Crops and Products* **2016**, 93, 2–25.
- [23] S. Sulaiman, M. N. Mokhtar, M. N. Naim, A. S. Baharuddin, A. Sulaiman, *Applied biochemistry and biotechnology* **2015**, 175, 1817–1842.
- [24] M. J. Lundahl, V. Klar, L. Wang, M. Ago, O. J. Rojas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 8–19.
- [25] B.-M. Min, G. Lee, S. H. Kim, Y. S. Nam, T. S. Lee, W. H. Park, *Biomaterials* **2004**, 25, 1289–1297.
- [26] S. H. Kim, Y. S. Nam, T. S. Lee, W. H. Park, *Polym J* **2003**, 35, 185–190.
- [27] Y. Qi, H. Wang, K. Wei, Y. Yang, R.-Y. Zheng, I. S. Kim, K.-Q. Zhang, *International journal of molecular sciences* **2017**, 18.
- [28] H. Nishikiori, M. Endo, N. Tanaka, S. Kubota, T. Fujii (Hrsg.) *In Situ Probing of Oxygen-Containing Groups on Acid-treated Carbon Nanofibers using Aromatic Molecules*, INTECH Open Access Publisher, **2010**.
- [29] A. Aluigi, A. Varesano, A. Montarsolo, C. Vineis, F. Ferrero, G. Mazzuchetti, C. Tonin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104, 863–870.
- [30] J. G. Rouse, M. E. van Dyke, *Materials* **2010**, 3, 999–1014.
- [31] A. A. Aldana, G. A. Abraham, *International journal of pharmaceutics* **2017**, 523, 441–453.
- [32] Y. Zhao, Y. Qiu, H. Wang, Y. Chen, S. Jin, S. Chen, *International Journal of Polymer Science* **2016**, 2016, 1–17.
- [33] A. Haider, S. Haider, I.-K. Kang, *Arabian Journal of Chemistry* **2015**.
- [34] I. M. El-Sherbiny, M. H. Yacoub, *Global cardiology science & practice* **2013**, 2013, 316–342.
- [35] T. Dvir, B. P. Timko, D. S. Kohane, R. Langer, *Nature nanotechnology* **2011**, 6, 13–22.

- [36] A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Druzal, Natural fibers, biopolymers, and their biocomposites, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [37] M. T. Postek, A. Vladár, J. Dagata, N. Farkas, B. Ming, R. Wagner, A. Raman, R. J. Moon, R. Sabo, T. H. Wegner et al., Meas. Sci. Technol. **2011**, 22, 24005.
- [38] G. Scarr, J. Bodyw. Mov. Ther. **2010**, 14, 424–444.
- [39] T. Nakajima, K. Kajiwara, J. E. McIntyre, Advanced fiber spinning technology, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, New Delhi, India, **1994**.
- [40] L.S. Pinchuk, V.A. Goldade, A.V. Makarevich, V.N. Kestelman, Melt blowing. Equipment, technology, and polymer fibrous materials, Springer, [Place of publication not identified], **2013**.
- [41] K. Nakata, K. Fujii, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Numata, M. Kamiyama, Macromol. Rapid Commun. **2007**, 28, 792–795.
- [42] M. Kamiyama, T. Soeda, S. Nagajima, K. Tanaka, Polym. J. **2012**, 44, 987–994.
- [43] S. J. Eichhorn, Handbook of textile fibre structure, Woodhead Pub, Cambridge, **2009**.
- [44] J. L. Daristotle, A. M. Behrens, A. D. Sandler, P. Kofinas, ACS applied materials & interfaces **2016**, 8, 34951–34963.
- [45] M. R. Badrossamay, H. A. McIlwee, J. A. Goss, K. K. Parker, Nano letters **2010**, 10, 2257–2261.
- [46] S. Padron, A. Fuentes, D. Caruntu, K. Lozano, Journal of Applied Physics **2013**, 113, 24318.
- [47] E. Stojanovska, E. Canbay, E. S. Pampal, M. D. Calisir, O. Agma, Y. Polat, R. Simsek, N. A. S. Gundogdu, Y. Akgul, A. Kilic, RSC Adv. **2016**, 6, 83783–83801.
- [48] H. Li, Y. Ke, Y. Hu, J. Appl. Polym. Sci. **2006**, 99, 1018–1023.
- [49] L. Feng, Y. Song, J. Zhai, B. Liu, J. Xu, L. Jiang, D. Zhu, Angewandte Chemie **2003**, 42, 800–802.
- [50] Y. Xie, D. Kocaeffe, C. Chen, Y. Kocaeffe, Journal of Nanomaterials **2016**, 2016, 1–10.
- [51] J. D. Hartgerink, E. Beniash, S. I. Stupp, Science **2001**, 294, 1684–1688.
- [52] A. H. Gröschel, A. Walther, T. I. Löbbling, F. H. Schacher, H. Schmalz, A. H. E. Müller, Nature **2013**, 503, 247–251.

- [53] H. Qiu, Z. M. Hudson, M. A. Winnik, I. Manners, *Science* (New York, N.Y.) **2015**, 347, 1329–1332.
- [54] J. Qian, M. Zhang, I. Manners, M. A. Winnik, *Trends in biotechnology* **2010**, 28, 84–92.
- [55] J. H. Wendorff, S. Agarwal, A. Greiner, *Electrospinning. Materials, processing, and applications*, John Wiley & Sons, Weinheim, Hoboken, N.J., **2012**.
- [56] Y. Lee, L. C. Wadsworth, *Polymer* **1992**, 33, 1200–1209.
- [57] A. Valipouri, *JTP* **2017**, 5, 8–16.
- [58] H. Peng, Y. Liu, S. Ramakrishna, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134, 111.
- [59] SciFinder, "Publications with Electrospinning as Topic - Sorted by Natural Order", **2018**.
- [60] M. Mirjalili, S. Zohoori, *J Nanostruct Chem* **2016**, 6, 207–213.
- [61] L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen, D. Pisignano, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, 298, 504–520.
- [62] C. J. Luo, S. D. Stoyanov, E. Stride, E. Pelan, M. Edirisinghe, *Chemical Society reviews* **2012**, 41, 4708–4735.
- [63] Q. Wei, *Functional nanofibres and their applications*, Woodhead Publishing, Oxford, **2012**.
- [64] Y. Filatov, A. Budyka, V. Kirichenko, *Electrospinning of micro-and nanofibers. Fundamentals and applications in separation and filtration processes*, Begell House, Inc. (50 Cross Highway, Redding, CT 06896), Redding, Conn., **2007**.
- [65] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, 46, 5670–5703.
- [66] S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, G. E. Wnek, *Polymer* **2005**, 46, 3372–3384.
- [67] J. A. F. Plateau, *Statique experimentale et theorique des liquides soumis aux seules forces moleculaires*, Gauthiers-Villars, Paris, **1873**.
- [68] F.R.S. Rayleigh, *Proceedings of the London Mathematical Society* **1878**, s1-10, 4–13.
- [69] M. Gernhardt, L. Peng, M. Burgard, S. Jiang, B. Förster, H. Schmalz, S. Agarwal, *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, 414, 1700248.
- [70] G. Taylor, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1969**, 313, 453–475.

- [71] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *Journal of Applied Physics* **2000**, 87, 4531–4547.
- [72] H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, *Polymer* **1999**, 40, 4585–4592.
- [73] F. Abdel-Hady, A. Alzahrany, M. Hamed, *ISRN Nanotechnology* **2011**, 2011, 1–14.
- [74] T. Mezger, *Das Rheologie-Handbuch. Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 4. Aufl., Vincentz Network, Hannover, **2012**.
- [75] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology* **2003**, 63, 2223–2253.
- [76] S. Agarwal, A. Greiner, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22, 372–378.
- [77] K. Bubel, Y. Zhang, Y. Assem, S. Agarwal, A. Greiner, *Macromolecules* **2013**, 46, 7034–7042.
- [78] J. Sun, K. Bubel, F. Chen, T. Kissel, S. Agarwal, A. Greiner, *Macromolecular rapid communications* **2010**, 31, 2077–2083.
- [79] F. Mitschang, H. Schmalz, S. Agarwal, A. Greiner, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2014**, 53, 4972–4975.
- [80] A. K. Moghe, B. S. Gupta, *Polymer Reviews* **2008**, 48, 353–377.
- [81] Y. Zhang, Z.-M. Huang, X. Xu, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3406–3409.
- [82] R. Khajavi, M. Abbasipour, *Scientia Iranica* **2012**, 19, 2029–2034.
- [83] D. H. Reneker, H. Fong (Hrsg.) *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington, DC, **2006**.
- [84] National Research Council, *Hierarchical structures in biology as a guide for new materials technology*, National Academy Press, Washington, D.C., **1994**.
- [85] J. Wolff, D. Wessinghage, *Das Gesetz der Transformation der Knochen*, 1892. Aufl., Schattauer, Stuttgart, **1991**.
- [86] R. L. Duncan, C. H. Turner, *Calcif Tissue Int* **1995**, 57, 344–358.
- [87] L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular solids. Structure and properties*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, **1997**.
- [88] A. P. Jackson, J. F. V. Vincent, R. M. Turner, *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* **1988**, 234, 415–440.
- [89] H. Gao, B. Ji, I. L. Jager, E. Arzt, P. Fratzl, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, 100, 5597–5600.

- [90] C. J. Brinker, A. Sellinger, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, W. Gong, *Nature* **1998**, 394, 256–260.
- [91] Z. Burghard, L. P. Bauermann, A. Tucic, L. P. H. Jeurgens, V. Srot, P. Bellina, P. Lipowsky, R. C. Hoffmann, E. Gutmanas, J. Bill et al., *MRS Proc.* **2007**, 1007, 89.
- [92] Z. Burghard, A. Tucic, L. P. H. Jeurgens, R. C. Hoffmann, J. Bill, F. Aldinger, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 970–974.
- [93] P. Lipowsky, Ž. Burghard, L. P. H. Jeurgens, J. Bill, F. Aldinger, *Nanotechnology* **2007**, 18, 345707.
- [94] R. O. Ritchie, *Nat. Mat.* **2011**, 10, 817–822.
- [95] R. Lakes, *Nature* **1993**, 361, 511–515.
- [96] V. V. Pansiūk, V. I. Marukha, V. P. Silovaniūk, *Injection technologies for the repair of damaged concrete structures*, Springer, Dordrecht, **2014**.
- [97] P. K. Mehta, *Concrete. Microstructure, Properties, and Materials*, McGraw-Hill Professional, New York, **2006**.
- [98] A. P. M. Trigo, J. B. L. Liborio, *Mat. Res.* **2014**, 17, 16–22.
- [99] J. V. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad et al., *Pure and Applied Chemistry* **2007**, 79.
- [100] American Chemical Society, *The Bakelizer. Booklet*, National Museum of American History Smithsonian Institution, **1993**.
- [101] W. J. Work, K. Horie, M. Hess, R. F. T. Stepto, *Pure and Applied Chemistry* **2004**, 76.
- [102] M. F. Ashby, S. F. Bush, N. Swindells, R. Bullough, G. Ellison, Y. Lindblom, R. W. Cahn, J. F. Barnes, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1987**, 322, 393–407.
- [103] D. Gay, *Composite materials. Design and applications*, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton, London, New York, **2015**.
- [104] L. Hollaway, *Handbook of polymer composites for engineers*, Woodhead; British Plastics Federation, Cambridge [England], **2008**.
- [105] G. W. Ehrenstein, *Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften*, 2. Aufl., Hanser, München [u.a.], **2006**.

- [106] T. Gegenhuber, M. Krekhova, J. Schöbel, A. H. Gröschel, H. Schmalz, *ACS Macro Lett.* **2016**, 5, 306–310.
- [107] A. A. Griffith, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1921**, 221, 163–198.
- [108] O. Flores, R. K. Bordia, S. Bernard, T. Uhlemann, W. Krenkel, G. Motz, *RSC Adv.* **2015**, 5, 107001–107011.
- [109] Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, *Journal of Materials Science* **1999**, 34, 3859–3866.
- [110] W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 705–722.
- [111] T. Hanemann, D. V. Szabó, *Materials* **2010**, 3, 3468–3517.
- [112] D. Guo, G. Xie, J. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, 47, 13001.
- [113] T. K. Sarma, D. Chowdhury, A. Paul, A. Chattopadhyay, *Chem. Commun.* **2002**, 1048–1049.
- [114] U. Schürmann, W. Hartung, H. Takele, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, *Nanotechnology* **2005**, 16, 1078–1082.
- [115] S. Reich, M. Burgard, M. Langner, S. Jiang, X. Wang, S. Agarwal, B. Ding, J. Yu, A. Greiner, *npj Flex Electron* **2018**, 2, 1417.
- [116] Y. Shiraishi, N. Toshima, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 169, 59–66.
- [117] K. An, G. A. Somorjai, *ChemCatChem* **2012**, 4, 1512–1524.
- [118] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arabian Journal of Chemistry* **2017**.
- [119] Z. Fan, X. Chen, M. Köhn Serrano, H. Schmalz, S. Rosenfeldt, S. Förster, S. Agarwal, A. Greiner, *Angewandte Chemie* **2015**, 54, 14539–14544.
- [120] Y. N. C. Chan, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 24–27.
- [121] J. P. Spatz, S. Mößmer, M. Möller, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1552–1555.
- [122] Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2006**, 45, 813–816.
- [123] O. M. Folarin, E. R. Sadiku, A. Maity, *Int. J. Phys. Sci.* **2011**, 6, 4869–4882.
- [124] J. Schmelz, M. Karg, T. Hellweg, H. Schmalz, *ACS nano* **2011**, 5, 9523–9534.
- [125] J. Schmelz, A. E. Schedl, C. Steinlein, I. Manners, H. Schmalz, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 14217–14225.
- [126] I. Colbeck, M. Lazaridis (Hrsg.) *Aerosol science. Technology and applications*, John Wiley & Sons Inc, West Sussex, United Kingdom, **2014**.

- [127] S. Dunnett in *Aerosol science. Technology and applications* (Hrsg.: I. Colbeck, M. Lazaridis), John Wiley & Sons Inc, West Sussex, United Kingdom, **2014**.
- [128] M. Chan, *Air quality guidelines. Global update 2005 ; particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, **2006**.
- [129] S. Kuwabara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1959**, 14, 527–532.
- [130] J. Happel, *AIChE J.* **1959**, 5, 174–177.
- [131] D. Hussain, F. Loyal, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polymer* **2010**, 51, 3989–3997.
- [132] J. Goldfield, K. Gandhi, *Journal of the Air Pollution Control Association* **1981**, 31, 95–97.
- [133] H. M. Hiersig, *Lexikon Ingenieurwissen-Grundlagen*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1995**.
- [134] J. Wang, H. Gu, *Molecules* **2015**, 20, 17070–17092.
- [135] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical chemistry*, 8. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [136] K. J. Laidler, *Pure and Applied Chemistry* **1996**, 68, 149–192.
- [137] W. Vermeiren, J.-P. Gilson, *Top Catal* **2009**, 52, 1131–1161.
- [138] I. Fratoddi, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* **2017**, 8.
- [139] T. Ma, F. Liang, R. Chen, S. Liu, H. Zhang, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* **2017**, 7.
- [140] S. Harish, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, V. Yegnaraman, *Catal Lett* **2009**, 128, 197–202.
- [141] T. Ma, F. Liang, R. Chen, S. Liu, H. Zhang, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* **2017**, 7.
- [142] M. J. Vaidya, S. M. Kulkarni, R. V. Chaudhari, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, 7, 202–208.
- [143] G. Duan, M. Koehn-Serrano, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, 38.
- [144] I. Wysocka, E. Kowalska, K. Trzciński, M. Łapiński, G. Nowaczyk, A. Zielińska-Jurek, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* **2018**, 8.
- [145] I. Geukens, D. E. De Vos in *Nanomaterials in catalysis* (Hrsg.: P. Serp, K. Philippot), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

- [146] Y. Ohkubo, T. Aoki, S. Seino, O. Mori, I. Ito, K. Endo, K. Yamamura, *Nanomaterials* (Basel, Switzerland) **2017**, 7.
- [147] V. V. Vasil'ev, E. V. Morozov, *Mechanics and analysis of composite materials*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [148] H.-G. Elias, *Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [149] P. J. Eaton, P. West, *Atomic force microscopy*, Oxford University Press, Oxford, New York, **2010**.
- [150] G. Papastavrou, *Colloid Polym Sci* **2010**, 288, 1201–1214.
- [151] M. R. Nellist, Y. Chen, A. Mark, S. Gödrich, C. Stelling, J. Jiang, R. Poddar, C. Li, R. Kumar, G. Papastavrou et al., *Nanotechnology* **2017**, 28, 95711.
- [152] H. Zhang, J. Huang, Y. Wang, R. Liu, X. Huai, J. Jiang, C. Anuso, *Optics Communications* **2018**, 406, 3–17.
- [153] B. R. Neugirg, S. R. Koebley, H. C. Schniepp, A. Fery, *Nanoscale* **2016**, 8, 8414–8426.
- [154] M. Munz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, 43, 63001.
- [155] H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surface Science Reports* **2005**, 59, 1–152.
- [156] J.-P. Salvetat, G. Briggs, J.-M. Bonard, R. Bacsá, A. Kulik, T. Stöckli, N. Burnham, L. Forró, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 944–947.
- [157] L. Yang, C. F. C. Fitié, K. O. van der Werf, M. L. Bennink, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Biomaterials* **2008**, 29, 955–962.
- [158] B. R. Neugirg, M. Burgard, A. Greiner, A. Fery, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2016**, 54, 2418–2424.
- [159] A. Heidelberg, L. T. Ngo, B. Wu, M. A. Phillips, S. Sharma, T. I. Kamins, J. E. Sader, J. J. Boland, *Nano letters* **2006**, 6, 1101–1106.
- [160] Y. Calahorra, O. Shtempluck, V. Kotchetkov, Y. E. Yaish, *Nano letters* **2015**, 15, 2945–2950.
- [161] Q. Zhang, J. Welch, H. Park, C.-Y. Wu, W. Sigmund, J. C.M. Marijnissen, *Journal of Aerosol Science* **2010**, 41, 230–236.
- [162] J. Li, F. Gao, L. Q. Liu, Z. Zhang, *Express Polym. Lett.* **2013**, 7, 683–689.
- [163] A. Nicosia, W. Gieparda, J. Fokowicz-Flaczyk, J. Walentowska, D. Wesotek, B. Vazquez, F. Prodi, F. Belosi, *Separation and Purification Technology* **2015**, 154, 154–160.

- [164] J. Schöbel, M. Karg, D. Rosenbach, G. Krauss, A. Greiner, H. Schmalz,
Macromolecules **2016**, 49, 2761–2771.

2. Übersicht der Publikationen

Die Dissertation besteht aus drei in sich abgeschlossenen und thematisch verwandten Publikationen (siehe Abb. 20 und Kapitel 3, 4, 5). Das übergeordnete Prinzip der Arbeiten ist die Vermessung und Analyse von neuen Eigenschaften in Faservliesen, welche durch eine mesoskopische Strukturierung geschaffen wurden. Um ein Verständnis über die Besonderheiten von mesoskopisch strukturierten Fasernetzwerken aufzubauen, war auch eine Vertiefung der mechanischen Charakterisierung von Fasern von Beginn an Bestandteil der Promotion (siehe Kapitel 1.1 – Zielsetzung). Dabei fiel die Übertragungsschwierigkeit zwischen den meistgenutzten Methoden der Einzelfaservermessung auf (Zugversuche und AFM-Dreipunktbiegeversuche an Einzelfasern; siehe Kapitel 1.7). Daher liegt der Fokus auch auf der Vereinbarkeit dieser zwei Messmethoden, was in Kapitel 5 beschrieben wird. Die mesoskopischen Strukturierungen wurden geschaffen, indem elektrogesponnene Fasern mit selbstassemblierenden supramolekularen Fasern vereint wurden. Dabei wurde festgestellt, dass diese Vereinigung nur dann sinnvoll realisierbar ist, wenn der selbstassemblierende Bestandteil schon während des Elektrosinnens berücksichtigt wird, da sonst lediglich zwei Systeme erhalten werden, die den gleichen Raum einnehmen, aber nicht synergetisch zusammenfinden. Konkreter bedeutet dies: Wurden supramolekulare Fasern innerhalb von elektrogesponnenen Fasern wachsen gelassen, nahmen diese schlicht den verfügbaren freien Raum ein, anstatt die Porenstruktur mitzugestalten.

Um die beiden Systeme (Bottom-Up und Top-Down) zu vereinen, wurde ein coaxialer Spindüsenaufbau verwendet, wobei nicht wie üblich Kern-Schale Fasern produziert wurden, sondern die äußere Spinnlösung lediglich zum Aufbringen der supramolekularen Substanzen diente. Hierzu wurden aus Gründen der guten Verfügbarkeit und Kooperationsmöglichkeit, 1,3,5-Tricarboxamide oder mizellare Blockcopolymere verwendet.

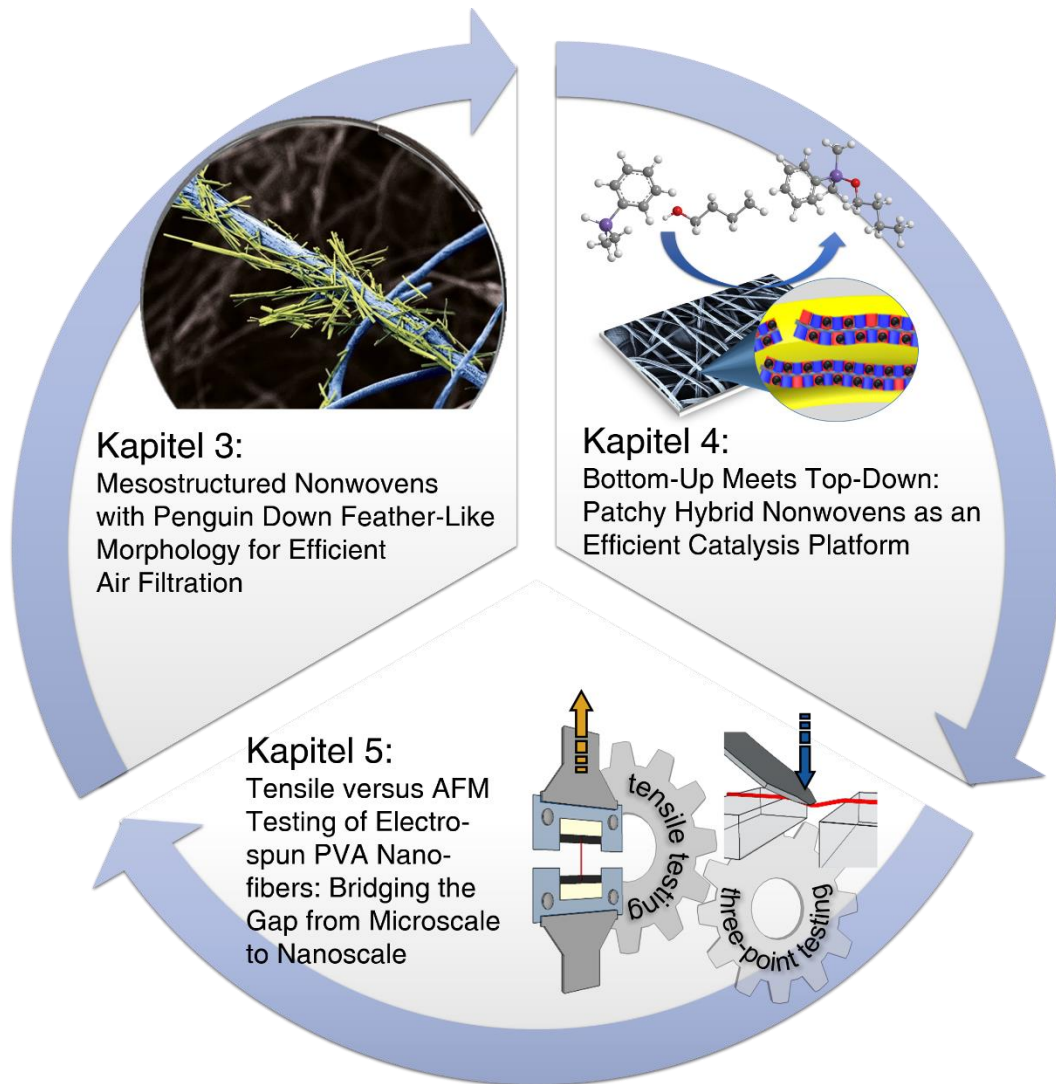


Abbildung 20: Übersicht über die Publikationen. Ziel der Arbeit war die Synthese und der Ausbau des Verständnisses zu mesoskopisch strukturierten Faservliesen. Hierzu wurden mittels coaxialem Spinn Aufbau elektrogesponnene Fasern in-situ mit supramolekularen Faserbildnern ausgestattet, wodurch nicht zwei sich durchdringende Fasersysteme erhalten wurden, sondern jeweils ein hierarchisch / mesoskopisch strukturiertes Fasernetzwerk, welche zur Separation und Immobilisierung von Partikeln (Metallnanopartikeln und Feinstaub) verwendet wurde (Kapitel 3 und 4). Da nutzbare Eigenschaften meistens durch die Struktur von Stoffen beeinflusst wird (Struktur-Eigenschaftsbeziehung), wurde das Verständnis über Faservliese vorangetrieben, indem Methoden zur Messung und Entwicklung von Einzelfasern beforscht wurden (Kapitel 5).

2.1 Mesostructured Nonwovens with Penguin Down Feather-Like Morphology for Efficient Air Filtration

In dieser Publikation werden mesoskopisch strukturierte Fasernetzwerke aus 1,3,5-Tricarboxamiden und elektrogesponnenen PS-Fasern hergestellt. Es wurde der Beweis geführt, dass durch die mesoskopische Strukturierung ein synergetischer Effekt für die Separation von Feinstaub generiert werden kann. Dieser Synergieeffekt beruht auf der Strukturierung der Porenkanäle gemeinsam durch beide Fasertypen: Elektrogesponnene Mikrofasern und orthogonal von den elektrogesponnenen Fasern abstehende, selbstassemblierte 1,3,5-Tricarboxamid Nanofasern. Wie in schon vorangegangenen Arbeiten^[6] gezeigt werden konnte, können Filter durch 1,3,5-Tricarboxamidfasern veredelt werden, da hierdurch die Filtereffizienz gesteigert wird. Nachteilig ist, dass der zusätzliche Faseranteil die Durchflussrate verringert und somit den potentiellen Energieverbrauch erhöht. Durch die strukturelle/mesoskopische Vereinigung der unterschiedlichen Fasergrößenordnungen, können Porenkanäle geschaffen werden, welche durchlässig/geöffnet bleiben, aber deren Außenwände durch hineinragende Fibrillen bestückt sind, wodurch ebenfalls die Filtereffizienz steigt. Ein Maß für den Energieverbrauch pro Effizienz ist der Qualitätsfaktor. Bei der optimalen Konzentration an selbstassemblierten Fasern konnte dieser um eine Größenordnung gegenüber anderen Filtersystemen (und auch im Vergleich zu derzeitigen HEPA Filtern)^[161–163] gesteigert werden.



Abbildung 21: TOC-Abbildung der Publikation.

2.2 Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform

Diese Publikation umfasst die Synthese, Charakterisierung und Anwendung von mesoskopisch strukturierten Faservliesen aus elektrogesponnen Fasern und faserförmigen Polymermizellen. Dabei wurde im Speziellen eine Separationsfähigkeit gegen Goldnanopartikel (AuNP) angestrebt, um diese für Katalysen nutzbar zu machen. Wie in vorangegangenen Arbeiten gezeigt werden konnte, eignen sich Triblock-Terpolymermizellen aus Kristallisation zum Sammeln und Stabilisieren von Nanopartikeln^[164] und sind gleichzeitig oberflächenaktiv^[106]. Um die Polymermizellen für Katalysen nutzbar zu machen, wurden sie in-situ während des Elektrosponnvorgangs auf der Trägerfaser angebracht, indem ein coaxialer Spindüsenaufbau verwendet wurde. Hierdurch vereinigen sich die Mizellen mit der noch beweglichen Oberfläche der Fasern während des Spinnvorgangs und sind gleichzeitig gebunden und dennoch leicht zugänglich. Durch die leichte Zugänglichkeit konnte diese Struktur genutzt werden, um effizient und geordnet (terminiert durch die Kompartimentgröße der Blockcopolymeren) AuNP einzulagern. Gleichzeitig erwies sich die ausgeprägte Erreichbarkeit der AuNP als gewinnbringend für die Reaktionsrate und die gute Stabilisierung als dienlich für die Wiederverwendbarkeit. Letzteres wird maßgeblich durch die Abtrennbarkeit des Katalysatorsystems aus der Reaktionslösung beeinflusst. Die Verwendung des Trägervlieses folgt dem Teebeutelprinzip. So lässt sich die Reaktion in Sekunden unterbrechen und erneut starten, wenn der Katalysator herausgeholt bzw. wieder eingetaucht wird.

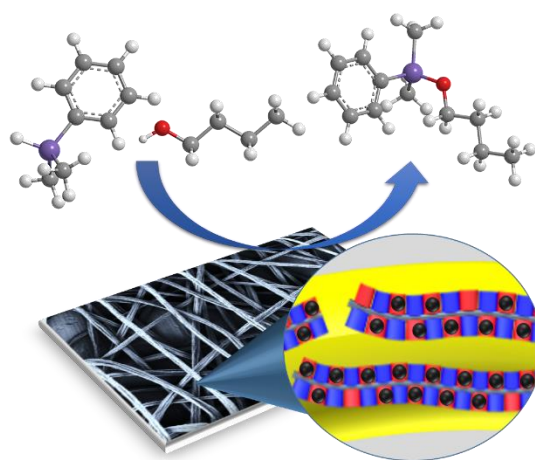


Abbildung 22: TOC-Abbildung der Publikation.

2.3 Tensile versus AFM Testing of Electrospun PVA Nanofibers: Bridging the Gap from Microscale to Nanoscale

Ziel der Publikation ist es die beiden meistgenutzten Methoden zur mechanischen Charakterisierung von einzelnen Nanofasern miteinander zu vergleichen. Durch die geringen Durchmesser von Nanofasern ist die Probenpräparation für die Messung von einzelnen Nanofasern eine besondere Herausforderung. Als Charakterisierungsmethode verwendete die Forschungsgruppe des Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie II der Universität Bayreuth typischerweise Zugversuche an Einzelfasern, welche in ein gestanztes Kartongestell eingefangen wurden. Am Lehrstuhl der Physikalischen Chemie II wurden hingegen Einzelfasern durch Techniken der Rasterkraftmikroskopie charakterisiert. Es zeigte sich, dass keine Aussage über die Vereinbarkeit der Werte getroffen werden konnte, auch wenn jeweils der Elastizitätsmodul als Materialkennwert angestrebt wurde. Die Schwierigkeit des Vergleichs liegt in den unterschiedlichen Belastungsvarianten der beiden Methoden. So ist die Krafteinwirkung bei Zugversuchen eine reine Zugbelastung, wogegen die typische AFM-Untersuchung durch Biegung geschieht, was Zug- und Kompressionsbelastungen gleichermaßen zur Folge hat (siehe Kapitel 1.7). Zusätzlich spielt die Probenlänge bei mechanischen Messungen eine große Rolle, da bei kürzerer Probenlänge die Wahrscheinlichkeit für Fehlstellen sinkt und die Werte somit höher liegen müssten und die bei AFM-Dreipunktbiegeversuchen ca. 250 Mal niedriger angesiedelt sind. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass nur unter Einberechnung der Vorspannung von Nanofasern vergleichbare Werte resultieren, die jedoch – wie vermutet – bei AFM Messungen über denen von Zugversuchen liegen.

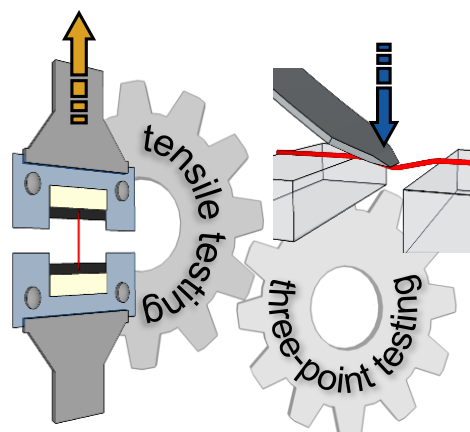


Abbildung 23: TOC-Abbildung der Publikation.

2.4 Individueller Beitrag zu den Publikationen

Alle Publikationen die in dieser Doktorarbeit angeführt werden, sind in Zusammenarbeit mit Kollegen entstanden. Der individuelle Beitrag umfasst jeweils die Synthese und Charakterisierung der Fasersysteme sowie die Interpretation der gewonnenen Daten. Die genauen Beiträge der einzelnen Autoren sind im Folgenden zu finden.

Kapitel 3 – Mesostructured Nonwovens with Penguin Down Feather-Like Morphology for Efficient Air Filtration

submitted

Matthias Burgard, Andreas Greiner, Hans-Werner Schmidt und Holger Schmalz konzipierten den Forschungsplan und entwickelten die Studie. Holger Schmalz führte die Raman und AFM gekoppelten Messungen durch. Daniel Weis stellte die Tricarboxamidlösungen her. Matthias Burgard synthetisierte die Fasersysteme und führte die Experimente und Analysen durch. Alle Autoren trugen zur Anfertigung des Manuskriptes bei.

Kapitel 4 – Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform

Dieser Artikel wurde bei der Zeitschrift Angewandte Chemie publiziert.

Matthias Burgard, Holger Schmalz, Judith Schöbel, Matthias Karg und Andreas Greiner konzipierten die Idee und entwarfen die Studie. Judith Schöbel stellte die Triblock-Terpolymer-Mizellen her. Matthias Burgard verwendete diese Mizellen und stattete mit ihnen die Oberfläche von elektrogewebten Fasern aus. Zusätzlich führte er die SE-REM und BSE-REM Messungen, sowie die Charakterisierung der Katalysen mittels GC-MS durch. Christian Hils entwarf das System zum Sammeln der AuNP. Roland Dersch half bei jeglichen Fragen des Elektrogewebens und der optischen Mikroskopie. Martin Dulle verrichtete die SAXS Messungen und Kirsten Volk die UV-Vis Messungen in Reflektion. Alle Autoren trugen zur Anfertigung des Manuskriptes bei.

Kapitel 5 – Tensile versus AFM Testing of Electrospun PVA Nanofibers: Bridging the Gap from Microscale to Nanoscale

Dieser Artikel wurde bei der Zeitschrift Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics publiziert.

Matthias Burgard, Benedikt Neugirg, Andreas Greiner und Andreas Fery konzipierten die Idee und entwarfen die Studie. Matthias Burgard synthetisierte die Fasern, stellte die Proben bereit und führte die Charakterisierung der Zugversuche und REM Messungen an Nanofasern durch. Benedikt Neugirg charakterisierte die Proben mechanisch und bildgebend mittels AFM. Zusätzlich entwarf er die Abbildungen des Manuskriptes. Alle Autoren trugen zur Anfertigung des Manuskriptes bei.

3. Mesostructured Nonwovens with Penguin Down Feather-Like Morphology for Efficient Air Filtration

submitted

Air pollution is a major burden for the 21st century human society. Usually, there is a congruence of filtration efficiency and energy needed for filtration. We herein resolve this issue by applying hierarchically mesostructured penguin nonwovens.



Air pollution is a serious and worsening issue that demands efficient and low-energy filter technologies for reducing the concentration of particulate matter in air. High filtration efficiencies have been realized employing submicron diameter fibres due to their high surface-area-to-volume ratio. However, a further decrease in fibre diameter to improve filtration efficiency leads to a significant increase in pressure drop over the filtration membrane and thus, to a significantly higher energy consumption. To overcome this issue, we took inspiration from the structure of penguin down feathers, which are composed of a thick middle strand with orthogonally emanating thinner strands, utilizing the intriguing concept of hierarchical structure formation found in natural materials. We present mesostructured nonwovens composed of electrospun polystyrene (PS) fibres (ca. 1.6 μm in diameter) on which supramolecular 1,3,5-

Mesostructured Nonwovens with Penguin Down Feather-Like Morphology for Efficient Air Filtration

benzenetricarboxamide (BTA) nanofibrils (ca. 200 nm in diameter) are grafted via a seed-mediated growth process, resembling the structure of penguin down feathers. These mesostructured nonwovens show a superior filtration efficiency of 99.8% for the filtration of 0.3 μm aerosol particles, being significantly higher compared to the value obtained for neat electrospun PS nonwovens as bench-mark (52.6%). Remarkably, the pressure drop observed in filtration tests and thus, the energy consumption during filtration, did not increase up to a certain content of supramolecular nanofibrils. Hence, the new hierarchical structure of the presented composite nonwovens opens the way to air filters with superior efficiency at lower energy consumption.

3.1 Introduction

Filtration of particulate matter is an inevitable tool for ensuring a high air quality and for reducing the consequences of climate change, manifesting in its significant impact on current environmental policies.^[1] Electrospun nonwovens are of particular interest for filtration,^[2] as electrospinning allows the production of fibres with varying diameters (nanometer to micrometer range) and shapes.^[3] The use of complex spinneret designs, such as coaxial, triaxial or side-by-side, opens the way to complex multicomponent fibre morphologies.^[4] Moreover, hierarchically structured nonwovens, composed of chemically different fibres with different diameters and fibre morphologies (circular and ribbon-like cross sections), can be obtained by parallel electrospinning employing two different solutions.^[5]

Filtration is the separation of particles from a transport medium, such as a gas or a liquid. Filters are commonly composed of nonwovens, consisting of a network of pores connecting both sides of the filter. Ideally, only the transport medium passes through the filter pores, while any particulate matter becomes entrapped in the filter due to size exclusion and/or adsorption. The efficiency of a filter, i.e., the fraction of trapped particulate matter, is directly related to the diameter of these interconnected pores. From the models of Kuwabara and Happel^[6], which assume a zone of zero air flow rate around a fibre, the diameter of interconnected pores is directly related to the diameter of the filter fibres. Accordingly, using smaller diameter fibres allows the filtration of smaller sized particulate matter. However, with decreasing pore size the probability of impacts between gas molecules and the channel walls increases, resulting in a higher pressure drop over the filtration membrane. As a result, improving the filter efficiency of conventional nonwoven filters goes along with an undesired increase in pressure drop over the filtration membrane, which in turn causes higher energy consumption for filtration. This conflict between filtration efficiency and pressure drop is an unresolved problem. Thus, there is a strong demand for the development of new filter concepts to overcome this problem.^[7]

Supramolecular benzenetricarboxamide micro- and nanofibers can grow within the pores of polymer nonwovens.^[8] The micro- and nanofibres were not grafted on the polymer nonwovens but formed their own pore structure. It was shown that the filter efficiencies increased with the amount of supramolecular fibres. However, the pressure

drop increased simultaneously. The filling of the pores of nonwoven based filters with comparably dense networks of nanofibres can increase the filter efficiency but leads instantly to an unwanted increase in pressure drop, which corresponds to the beforementioned general issue between pressure drop and filter efficiency. To resolve this conflict, we have investigated a new concept for filtration nonwovens based on the morphology of Penguin downy feathers. Penguin down feathers are composed of a thick middle strand with orthogonally emanating thinner strands (Figure 3.1a). In contrast to ordinary bird feathers the orthogonal thinner strands are arranged all around the middle strand and thereby fill the pores between the middle strands in a three-dimensional way. Transferring this hierarchical structure to nonwoven filters would allow to increase the filter efficiency by adjusting the density of orthogonally grafted fibres, while at the same time keeping the pressure drop low, as the grafted fibres protrude only partially into the filter channels without blocking them.

Based on this concept we have designed a novel type of mesostructured nonwovens which is based on an electrospun polymer nonwoven with grafted nanofibers. Consequently, smaller particles could be filtered more efficiently without increase of pressure drop. Some related morphologies were reported in the literature but could not be utilized for filtration applications. So-called “barbed fibres” are accessible under very special electrospinning conditions.^[9] Another way is to graft inorganic nanowires on electrospun fibres, such as electrospun IrO_2 fibres with grafted RuO_2 nanowires,^[10] or to grow carbon fibrils from carbonized electrospun polyacrylonitrile fibres by a nanoparticle assisted growth method.^[11] Short inorganic fibres with feather-like morphologies produced via directional, controlled crystallization have been described by Shi et al.^[12] Utilizing the epitaxial crystallisation of semi-crystalline polymers onto carbon nanotubes (one-dimensional nucleation agent) produces so-called nanohybrid shish-kebab structures, where the central carbon nanotube is decorated in a periodical manner with polymer crystals grown perpendicular to the carbon nanotube long axis.^[13] However, access to grafted fibres with tuneable morphology and chemical composition remains a challenge. Despite the wealth of nonwoven science and the existing nonwoven industry, very few reports on mesostructured nonwovens have been published so far,^[14] and none have investigated these nonwovens in the context of filtration.

In this paper, we report the preparation of mesostructured composite nonwovens made of electrospun PS fibres, which are grafted with supramolecular N, N', N''-tris(1-(methoxymethyl)propyl)benzene-1,3,5-tricarboxamide (BTA)^[15] nanofibrils (Figure 3.1b-c). Using coaxial electrospinning of a PS solution as core and a BTA solution as shell resulted in PS fibres coated with BTA seed particles (Figure 3.1b). Subsequently, supramolecular BTA nanofibrils were grown from the PS fibre's surface via a seed-mediated growth process.

3.2 Results and Discussion

First, we tested our concept on PS fibres with BTA seed particles that were electrospun on a glass slide as carrier (Figure 3.1c), as this eases characterization of the composite fibre morphology in comparison to the study of three-dimensional nonwovens, which will be addressed later on. The composite fibres comprising BTA seeds on the PS fibre's surface (seeded PS fibres) were prepared by coaxial electrospinning of a 4 wt% PS solution in chloroform, forming the core, and a 0.2 wt% BTA solution in water/isopropanol (60/40 w/w) as shell, forming the seed particles. Subsequently, the glass slide, bearing the seeded PS fibres, was immersed in a 0.3 wt% BTA solution in water/isopropanol (60/40 w/w) to initiate seeded-growth of BTA nanofibrils during slow evaporation of the solvent at 20 °C. The obtained composite fibres were rinsed with a water/isopropanol mixture (60/40 w/w) to remove BTA fibrils that were formed by homogenous nucleation and as a result do not adhere to the PS fibres. In the following, we will use the notation S_xG_y for the prepared composite fibres and nonwovens, with x denoting the BTA mass concentration used in the shell-solution for coaxial electrospinning and y the BTA mass concentration used for subsequent seeded BTA growth from the fibre's surface, respectively. Consequently, the notation for the composite fibres shown in Figure 3.1c is $S_{0.2}G_{0.3}$. The successful formation of composite fibres with a penguin down feather-like morphology by seed-initiated growth of BTA nanofibrils from the PS fibre's surface is demonstrated in Figure 3.1c. The BTA nanofibrils grown from the seeded PS fibres have significantly smaller diameters compared to the non-seeded BTA fibrils grown on a glass slide with neat PS fibres (without BTA seed particles) and on a blank glass slide, respectively. This indicates a heterogeneous nucleation for the seeded growth and a homogenous nucleation for non-seeded growth. There is also a clear difference in the morphology of the formed BTA nanofibrils. While single BTA nanofibrils grow from the surface of the seeded PS fibres, the fibrils formed by unseeded growth show a star-like morphology with several fibrils emanating from a central nucleus.

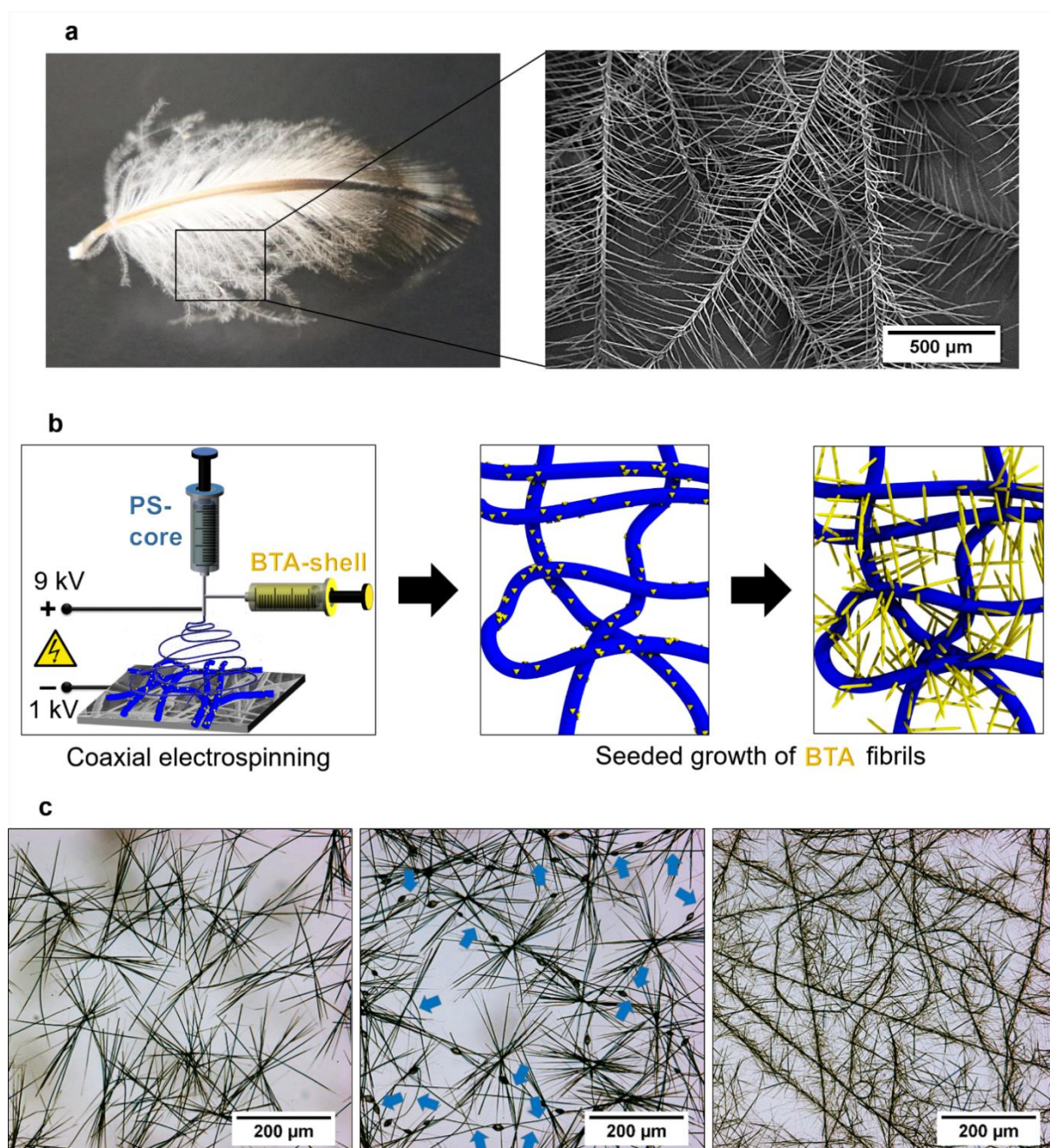


Figure 3.1. Concept for the preparation of hierarchically structured composite nonwovens with penguin down feather-like morphology. (a) Photograph of a Humboldt penguin (*Spheniscus humboldti*) down feather (left), collected from a compound at the Nuremberg Zoo and certified by the Washington Convention/CITES, and corresponding scanning electron microscopy (SEM) image (right) of the downy lower barbs of the feather. (b) Illustration of the process steps for preparing mesostructured composite nonwovens. (c) Optical microscopy images (from left to right) of non-seeded BTA fibrils grown on a glass slide, non-seeded BTA fibrils grown on a glass slide with

electrospun neat PS fibres (the blue arrows indicate the locations of PS fibres) and $S_{0.2}G_{0.3}$ composite fibres with seeded BTA nanofibrils grown from PS fibre's surface.

The molecular composition of the produced composite fibres with seed-initiated BTA nanofibrils was confirmed by Raman imaging (Figure 3.2a-c; the individual Raman spectra of PS and BTA can be found in Figure S3.1). The supramolecular BTA nanofibrils (coloured in yellow in Figure 3.2c) clearly start to grow from the surface of the PS seed fibres (coloured in blue) and the rod-like yellow regions on top of the PS fibres indicate the BTA seed particles. This is supported by the atomic force microscopy (AFM) topography image (Figure 3.2d, cross-sectional analysis can be found in Figure S3.2), revealing the presence of grafted BTA nanofibrils with diameters in the sub-micrometre range, as well as by scanning electron microscopy (SEM), showing BTA seeds on the PS fibre surface (Figure S3.3).

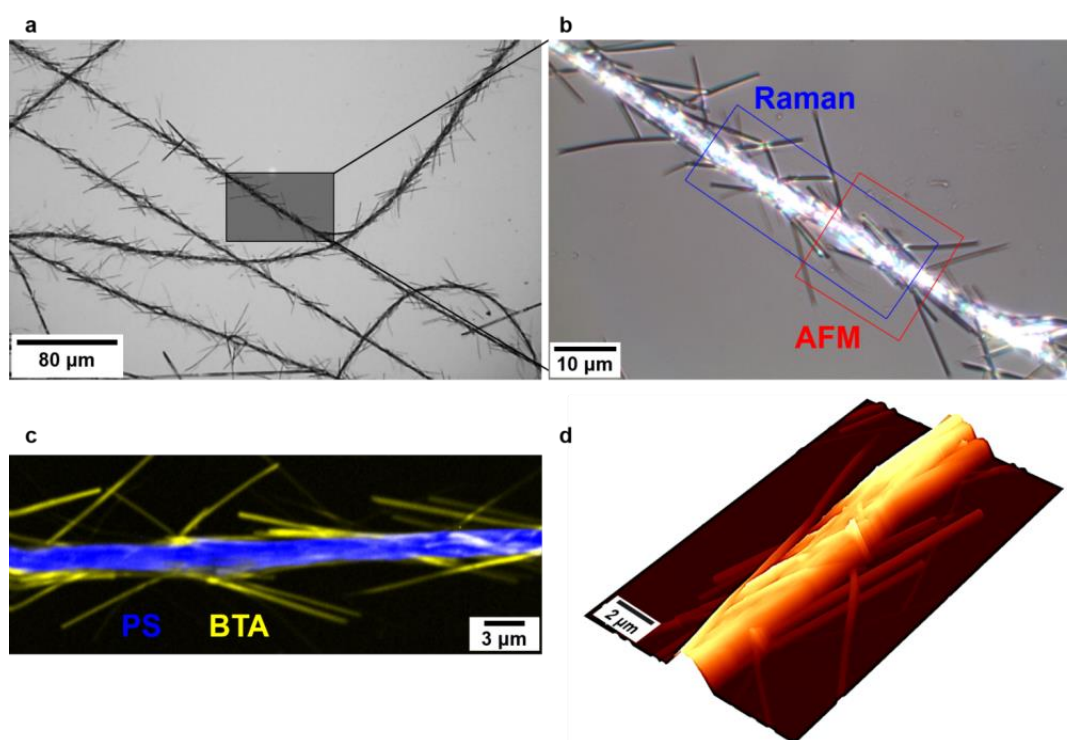


Figure 3.2. Co-localized Raman/AFM imaging of composite fibres. (a) Overview microscopy image of $S_{0.2}G_{0.3}$ composite fibres with seed-initiated BTA nanofibril grafts. (b) A higher-magnification view of optical micrograph (a) with marked regions for Raman imaging and AFM measurements. (c) Color-coded confocal 2D Raman image

of a composite fibre; blue- and yellow-coloured domains correspond to PS and BTA, respectively. (d) AFM topography image of the composite fibre ($\Delta z = 1.3 \mu\text{m}$).

In the next step, we transferred this method to the preparation of composite nonwovens with penguin down feather-like morphology and varied systematically the BTA concentration in the BTA shell-solution used for coaxial electrospinning (0.05 and 0.2 wt% in water/isopropanol (60/40 w/w)), as well as the concentration of BTA in the solution for the subsequent seeded growth of BTA nanofibrils (0.1, 0.3 and 0.5 wt% in water/isopropanol (60/40 w/w)). Details on the preparation of composite nonwovens can be found in the Supporting Information. The average diameter of the seeded PS fibres obtained by coaxial electrospinning was between $1.6 \mu\text{m} \pm 0.4 \mu\text{m}$ and $1.7 \mu\text{m} \pm 0.3 \mu\text{m}$, as determined by SEM image analysis. In addition, a neat PS nonwoven (without BTA seed particles) with an average fibre diameter of $1.6 \mu\text{m} \pm 0.3 \mu\text{m}$ was prepared as reference. The presence of BTA nanofibrils was proven by FT-IR spectroscopy (Figure S3.4-S3.6), showing a characteristic amide A vibrational mode at 3233 cm^{-1} and amide I and amide II vibrational modes at 1636 cm^{-1} and 1555 cm^{-1} , respectively, accounting for the formation of three-fold intermolecular hydrogen bonds between the BTA units in the nanofibrils.^[15,16] Figure 3.3 displays the SEM images of the prepared composite nonwovens. Two general trends can be deduced, supporting the efficient seeded growth of BTA nanofibrils from the seed fibres. For a given series, i.e., for nonwovens prepared from seeded fibres with a constant amount of BTA seed particles (Figure 3.3a-c and d-f) the density of grafted BTA nanofibrils increases with the BTA concentration in the immersion solution. Furthermore, keeping the BTA concentration in the immersion solution constant but increasing the number of seeds on the PS fibres shows the same effect (Figure 3.3a,c, b,e, and c,f). The smallest average diameter for the BTA nanofibrils in the composite nonwovens was observed for sample $S_{0.2}G_{0.3}$ ($D = 140 \pm 60 \text{ nm}$, Figure S3.7-S3.8). Notably, the BTA treatment of the non-seeded PS nonwoven resulted in significantly thicker BTA fibrils with diameters in the micrometre range, which are randomly distributed within the nonwoven (Figure S3.7-S3.9).

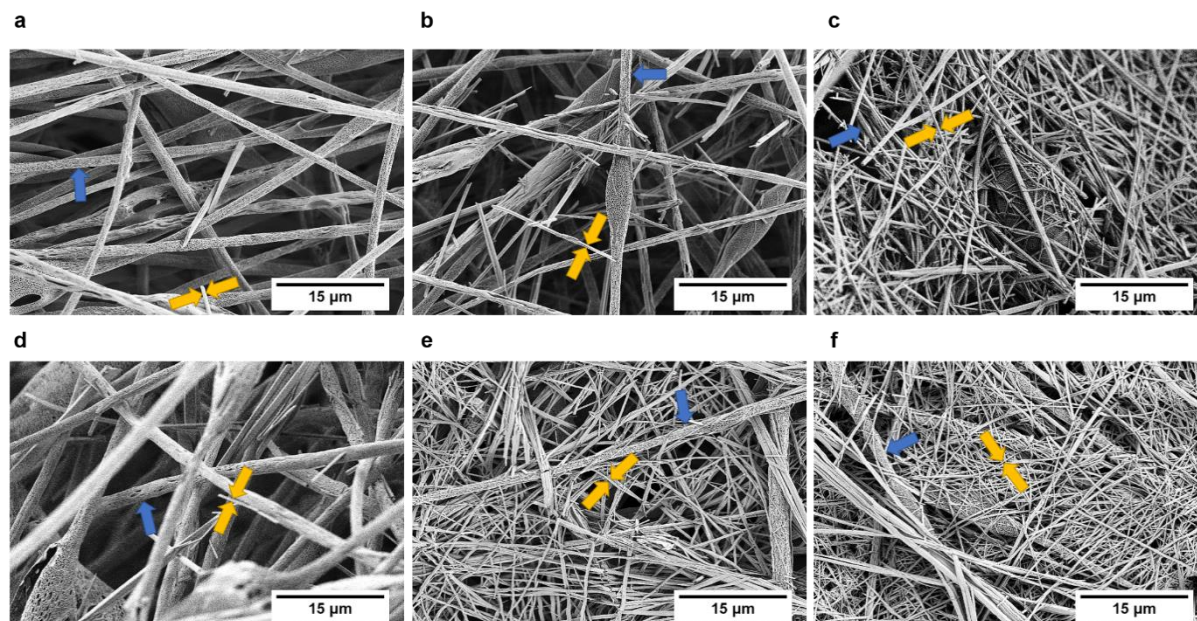


Figure 3.3. Morphology of mesostructured composite nonwovens. SEM micrographs of composite nonwovens prepared by seeded-growth of BTA nanofibrils from seeded PS fibres obtained by coaxial electrospinning with BTA concentrations of 0.05 (a-c) and 0.2 wt% (d-f) in the shell solution. For each series, the employed BTA concentrations in the immersion solution for seeded growth were 0.1, 0.3 and 0.5 wt%. The blue arrows indicate the PS matrix fibres and the orange arrows the BTA nanofibril grafts. Average BTA nanofibril diameters: (a) 640 ± 180 nm ($S_{0.05}G_{0.1}$); (b) 370 ± 130 nm ($S_{0.05}G_{0.3}$); (c) 220 ± 110 nm ($S_{0.05}G_{0.5}$); (d) 710 ± 200 nm ($S_{0.2}G_{0.1}$); (e) 140 ± 60 nm ($S_{0.2}G_{0.3}$); (f) 150 ± 40 nm ($S_{0.2}G_{0.5}$). Corresponding frequency distributions of BTA nanofibril diameters are shown in Figure S3.7.

Air filtration tests showed that the efficiency of the mesostructured composite nonwovens for the filtration of particulate matter in the critical sub-1 μm particle range ($\text{PM}_{1.0}$)^[17] is significantly improved with respect to that of the neat PS nonwovens and to that of the PS nonwovens with BTA fibres originating from non-seeded growth (S_0G_y). Figure 3.4a compares the filter efficiency of a neat PS nonwoven (S_0G_0) with that of composite nonwovens, where the amount of BTA seeds on the PS fibres was varied, while keeping the BTA concentration in the immersion solution for seeded growth constant at 0.1 wt% ($S_xG_{0.1}$). Even for this low BTA concentration an increase in filtration efficiency from 53% (neat PS nonwoven) to 82% ($S_{0.2}G_{0.1}$) was observed for the smallest particles with sizes of 0.3 μm in the test aerosol. In general, the filtration

Mesostructured Nonwovens with Penguin Down Feather-Like Morphology for Efficient Air Filtration

efficiency increases with increasing amount of seeds on the PS fibres, i.e., from $S_0G_{0.1}$ to $S_{0.2}G_{0.1}$. A similar trend is observed by increasing the BTA concentration in the immersion solution (0.1, 0.3 and 0.5 wt%) for composite nonwovens bearing a constant amount of seeds on the PS fibres ($S_{0.2}G_y$, Figure 3.4b; $S_{0.05}G_y$, Figure S3.11). Outstanding filtration efficiencies of >99% for 0.3 μm particles can be realized for composite nonwovens of the series $S_{0.2}G_y$ prepared at a BTA concentration of 0.3 wt% or higher in the immersion solution for seeded growth.

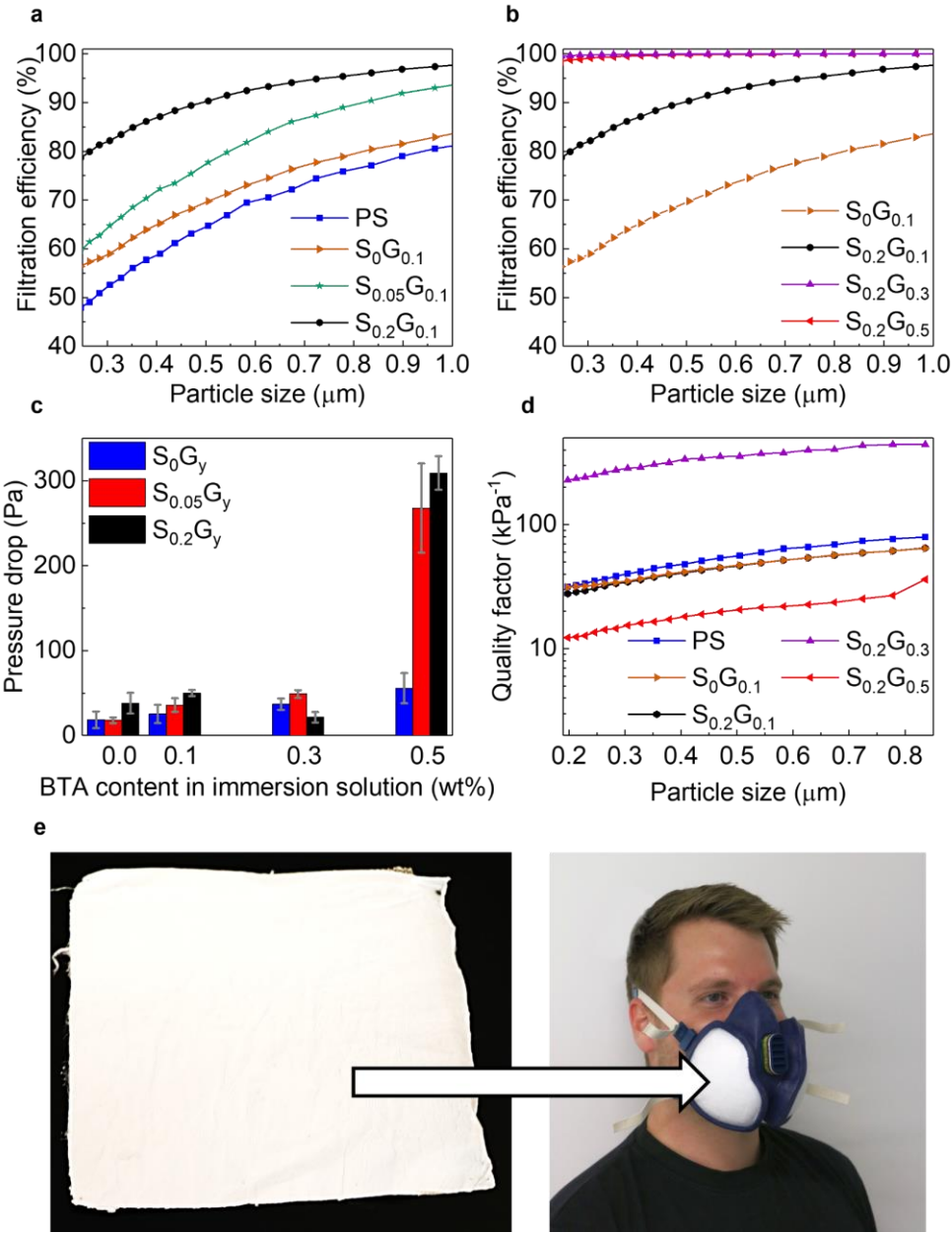


Figure 3.4. Filtration experiments. (a) Filtration efficiency of a neat PS nonwoven in comparison to composite nonwovens, which were prepared with different amounts of BTA seeds on the PS fibres, while keeping the BTA concentration for seeded-growth

constant at 0.1 wt% ($S_xG_{0.1}$). (b) Filtration efficiencies of composite nonwovens in dependence of the BTA concentration in the immersion solution; the amount of seeds on the PS fibres was kept constant ($S_{0.2}G_y$). The curves in (a) and (b) represent the average values of at least three measurements of separately manufactured samples; the applied filter test bench is shown in Figure S3.10. (c) Pressure drop during filtration for mesostructured composite nonwovens in dependence of the BTA concentration employed during seeded growth; the pressure drop for a neat PS nonwoven is included as a reference. (d) Quality factors for composite nonwovens of the series $S_{0.2}G_y$ in comparison to $S_0G_{0.1}$. (e) Example how a penguin nonwoven can be directly applied in everyday life as part of a respiratory mask.

Surprisingly, it was found that the pressure drop Δp over the filtration membrane, which is directly related to the energy consumption for filtration, did not increase with composite nonwovens with penguin down feather-like morphology. The measured pressure drops (Figure 3.4c) are below 50 Pa, except for the composite nonwovens prepared with a 0.5 wt% BTA immersion solution ($S_xG_{0.5}$), showing 5-6 times higher values for Δp . This is attributed to the higher density of BTA nanofibril grafts in the composite nonwovens, as revealed by SEM (Figure 3.3c,f). The filtration quality factor (QF), which represents the ratio between trapping efficiency and the work required to penetrate a filter, is commonly used to quantify the performance of a filter. The QF can be calculated by the following equation:^[18]

$$QF = \frac{-\ln P}{\Delta p} \quad (1)$$

where P represents the fraction of particles that fully penetrate a filter, and Δp is the pressure drop (Figure 3.4c) caused by the filter. The QF for 0.3 μm aerosol particles ranged from about 29.0 – 40 kPa^{-1} for the majority of the tested composite nonwovens, including those nonwovens with BTA fibres originating from non-seeded growth (here $S_0G_{0.1}$), and are in a suitable range for air filtration, applying a flow velocity of 5 cm s^{-1} (Figure 3.4e).^[19] Remarkably, the composite nonwoven $S_{0.2}G_{0.3}$ shows a significantly higher QF of 284.8 kPa^{-1} (with a pressure drop of 21.6 Pa at a filter efficiency of 99.8% for 0.3 μm particles in the test aerosol). Here, the density of BTA nanofibrils in the composite nonwoven is sufficiently high to ensure an efficient trapping of particulate

matter $PM_{1.0}$, but still low enough to keep the pressure drop over the membrane, and in turn the energy consumption during filtration, low. To assess the stability of the composite nonwovens, clean air filtration experiments were performed on sample $S_{0.2}G_{0.3}$ for a period of 25 h at a considerably higher air flow rate of 3 m s^{-1} compared to that employed for the filtration tests (5 cm s^{-1}) (Figure S3.12). The pressure drop remained constant over the duration of the test. This shows that the BTA nanofibril grafts are stable and do not break off from the composite nonwovens, an important safety issue for applications like particulate respirators.

The tailored hierarchical structure of the produced composite nonwovens with a penguin down feather-like morphology opens the way to high performance filters with excellent filter efficiencies of $> 99\%$ for particulate matter $PM_{1.0}$, while keeping the pressure drop and, thus, the energy demand for filtration low. The BTA nanofibril grafts increase the probability of impacts between particulate matter and the nonwoven, resembled by the observed increase in nonwoven density with increasing density of BTA nanofibrils (Figure 3.3 and Figure S3.13), resulting in the observed excellent filter efficiencies. Most importantly, this does not go along with a blocking of the pores, as the pressure drop over the filtration membrane is not increased with respect to that of a neat PS nonwoven (Figure 3.4c). This is underlined by pore studies, showing an almost constant mean flow pore size for composite nonwovens prepared at BTA concentrations of up to 0.3 wt% in the immersion solution (Figure S3.14). Additionally, the higher filtration efficiencies are not a consequence of a higher surface area-to-volume ratio due to the BTA nanofibril grafts, as the BET surface area of the composite nonwoven $S_{0.2}G_{0.3}$, showing the highest QF, is slightly lower compared to the value of the neat PS nonwoven (Figure S3.15). This indicates the need for a differentiation between accessible surface and non-accessible surface, since the surface of porous PS fibres is less effective in filtration as the surface of smoother but smaller BTA fibres. The composite nonwovens with penguin down feather-like morphology could be applied directly as a superior filter in respiratory masks for usage in contaminated areas (Figure 3.4e).

3.3 Conclusion

The new mesostructured composite nonwovens with penguin down feather-like morphology showed outstanding filtration performance that cannot be explained with known filtration models. In contrast to the present understanding a decrease in fibre diameter did not increase pressure drop with the mesostructured nonwovens. This significantly increases the filtration quality factor and leads to practical filters with much lower energy consumption levels for example for face mask filtration, which could be of importance for example for firefighters, mineworkers or building workers. To the best of our knowledge, mesostructured nonwovens have not been utilized for filtration. However, the filtration results proof that mesostructured nonwovens lead to a novel class of materials with unexpected properties. We are confident, that other unexpected properties are waiting to be discovered with the structure concept on composite nonwovens with penguin down feather-like morphology.

Acknowledgements

The authors are indebted to DFG (SFB 840, project B8) for financial support, to A. Kern, P. Hofmann and M. Schwarzmann for support in measurements, to Marius Feldmann for support in graphics and to K. Kreger for helpful discussions. We thank the Nuremberg Zoo for providing the penguin feathers.

3.4 References

- [1] S. Fuzzi, U. Baltensperger, K. Carslaw, S. Decesari, H. van der Denier Gon, M. C. Facchini, D. Fowler, I. Koren, B. Langford, U. Lohmann et al., *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, 15, 8217.
- [2] L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen, D. Pisignano, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, 298, 504.
- [3] a) D. Adam, *Nature* **2001**, 411, 236; b) S. MacNeil, *Nature* **2007**, 445, 874; c) R. J. Wade, E. J. Bassin, C. B. Rodell, J. A. Burdick, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6639; d) C. Niu, J. Meng, X. Wang, C. Han, M. Yan, K. Zhao, X. Xu, W. Ren, Y. Zhao, L. Xu et al., *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7402.
- [4] a) K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 759; b) J.-H. Park, P. V. Braun, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 496; c) S. Agarwal, M. Burgard, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Electrospinning. A practical guide to nanofibers*, De Gruyter, Berlin, **2016**.
- [5] A. Holzmeister, M. Rudisile, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 4859.
- [6] a) S. Dunnet, I. Colbeck, M. Lazaridis (Eds.) *Aerosol science: Technology and applications. 5. filtration mechanisms*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, **2014**; b) J. Happel, *AIChE J.* **1959**, 5, 174; c) S. Kuwabara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1959**, 14, 527.
- [7] J. Goldfield, K. Gandhi, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1981**, 31, 95.
- [8] a) H. Misslitz, K. Kreger, H.-W. Schmidt, *Small* **2013**, 9, 2053; b) D. Weiss, D. Skrybeck, H. Misslitz, D. Nardini, A. Kern, K. Kreger, H.-W. Schmidt, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 14885.
- [9] A. Holzmeister, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym. Eng. Sci.* **2009**, 49, 148.
- [10] J. Lee, H.-S. Yang, N.-S. Lee, O. Kwon, H.-Y. Shin, S. Yoon, J. M. Baik, Y.-S. Seo, M. H. Kim, *CrystEngComm* **2013**, 15, 2367.
- [11] a) H. Hou, D. H. Reneker, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 69; b) C. Lai, Q. Guo, X.-F. Wu, D. H. Reneker, H. Hou, *Nanotechnol.* **2008**, 19, 195303.
- [12] H. Shi, L. Qi, J. Ma, H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3450.

- [13] E. D. Laird, C. Y. Li, *Macromolecules* **2013**, 46, 2877.
- [14] a) M. Schieder, T. Lunkenbein, C. Bojer, M. Dulle, J. Vom Stein, G. Auffermann, T. Löbbling, J. Schöbel, H. Schmalz, J. Brey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 1829; b) B. Tian, S. A. Shankarappa, H. H. Chang, R. Tong, D. S. Kohane, *Nano Lett.* **2013**, 13, 4410; c) R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11652.
- [15] D. Weiss, K. Kreger, H.-W. Schmidt, *Macromol. Mater. Eng.* **2016**.
- [16] P. J. M. Stals, M. M. J. Smulders, R. Martin-Rapun, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2071.
- [17] a) D. Massey, A. Kulshrestha, J. Masih, A. Taneja, *Build. Environ.* **2012**, 47, 223; b) Y. Li, Q. Chen, H. Zhao, L. Wang, R. Tao, *Atmosphere* **2015**, 6, 150.
- [18] S.-H. Huang, C.-W. Chen, Y.-M. Kuo, Lai, Chane-Yu, McKay, Roy, C.-C. Chen, *Aerosol Air Qual. Res.* **2013**, 13, 162.
- [19] P. Li, C. Wang, Z. Li, Y. Zong, Y. Zhang, X. Yang, S. Li, F. Wei, *RSC Adv.* **2014**, 4, 54115.

3.5 Supporting Information

Experimental Section

Materials: Isopropanol (CSC Jaeklechemie, technical grade, purified twice by distillation), water (demineralized and purified with a Millipore-Q Plus purification system; column: QPAK[®] 2; electrical conductivity: 18.2 M Ω ·cm), chloroform (VWR, AnalaR NORMAPUR, 99.3% purity), and polystyrene (prepared by anionic polymerization; $M_n = 1.4 \cdot 10^6$ g mol⁻¹, $\bar{D} = 1.1$) were used for the experiments. The synthesis of *N, N', N''*-tris(1-(methoxymethyl)propyl)-benzene-1,3,5-tricarboxamide (BTA) has been reported elsewhere^[15].

Coaxial electrospinning: All seeded and non-seeded nonwovens were produced with the same custom-built coaxial electrospinning setup, employing a nozzle-in-nozzle design as spinneret. The solution of the core material was a 4 wt% PS solution in chloroform (flow rate 2 ml h⁻¹). The spinning solution for the shell material (flow rate 1 ml h⁻¹) was a mixture of water and isopropanol (60/40 w/w) with BTA concentrations of 0.05 wt% and 0.2 wt% for seeded PS fibres and without BTA for non-seeded PS fibres, respectively. The prepared spinning solutions were stable over one year and showed no precipitation.

The voltage at the coaxial nozzle was set to +11.5 kV and at the rotating drum collector (diameter: 8 cm; length: 20 cm; rotation speed: 60 rpm) to -1 kV, ensuring a homogenous deposition of the electrospun fibres. The drum was covered with baking parchment to allow an easy and non-destructive removal of the nonwovens. The resulting nonwovens had dimensions of ca. 20 cm x 25 cm. The distance between the needle and collector was 20 cm. All experiments were conducted at a constant temperature of 20 °C and a relative humidity of 55 - 65%.

Immersion process: For the immersion process, 0.1 wt%, 0.3 wt% and 0.5 wt% solutions of BTA in a water/isopropanol mixture (60/40 w/w) were freshly prepared by heating the respective mixture in a closed glass flask to 75 °C. Subsequently, the solution was cooled to room temperature, poured into a glass petri dish and the nonwovens (10 cm x 10 cm) were immersed and soaked for 5 s. After removal of the nonwovens they were fixed on a piece of cardboard and dried overnight under ambient

conditions (21 °C and 45% relative humidity). It is noted that the 0.1 wt% BTA solution is stable for several months. The 0.3 wt% and 0.5 wt% solutions were stable during the immersion process. However, BTA fibrils start to precipitate from these solutions after 12 h (Figure S3.16).

Co-localized Raman/AFM imaging: For the co-localized Raman/AFM measurements a confocal WITec alpha 300 RA+ imaging system equipment with a UHTS 300 spectrometer and a back-illuminated Andor Newton 970 EMCCD camera was used. Raman spectra were acquired using an excitation wavelength of $\lambda = 532$ nm and an integration time of 0.2 s pixel⁻¹ (100x objective, NA = 0.9, step size 100 nm for x,y-imaging, software WITec Control FOUR 4.1). All spectra were subjected to a cosmic ray removal routine and baseline correction. The spatial distribution of PS and BTA in the fibres was determined by basis analysis using the Raman spectra of the neat components (Figure S3.1) as references (software WITec Project FOUR 4.1). AFM measurements were performed in AC mode.

Scanning electron microscopy (SEM): SEM images were taken at an acceleration voltage of 1 kV using a Zeiss LEO 1530 (Gemini) equipped with a field emission cathode and a SE2 detector. Before the measurements, the samples were sputter-coated with a Cressington 208HR high-resolution sputter coater equipped with a quartz crystal microbalance thickness controller (MTM-20), yielding a 2 nm thick platinum layer to prevent charging during scanning.

Filtration tests: For the filtration tests, a Palas MFP 2000 filter test station was used. The test was performed with bis(2-ethylhexyl) sebacate (PALAS DEHS) as a test aerosol. The total volume flow was 8.5 L min⁻¹ at a flow velocity of 5 cm s⁻¹ and a filter area of 28.3 cm². A total number of ca. 30,000 particles was measured per filtration test (PALAS aerosol sensor welas[®] 2100), and at least three filters were tested per filter system.

Clean air test: To assess the stability of the composite nonwovens, a 25 h test was conducted with clean air using the same apparatus employed for the filtration tests. The filter area was reduced from 28.3 cm² to 9.4 cm² to achieve a higher flow rate of 3 m s⁻¹. In these tests, the pressure drop was measured every 30 s by two pressure sensors placed at the front and back side of the filter membrane, and any loose

particles were analysed using a PALAS aerosol sensor welas[®] 2100 (particle size range: 0.2 – 43.7 μm).

Pore size measurements: A TOPAS PSM 165/H porometer was utilized for the pore size measurements, using a measurement area of 0.95 cm^2 and TOPOR (density: 1.9 g cm^{-3} ; surface tension: 16.0 mN m^{-1}) as the test liquid. The values of at least three measurements were averaged.

Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy: The FT-IR studies were performed on a Digilab Excalibur 3000 system equipped with an ATR unit at a resolution of 2 cm^{-1} . A total of 256 measurements were averaged per sample to obtain higher signal-to-noise ratios.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurements: The surface area measurements were performed on a Quantachrome Instruments Nova 2000e BET machine using nitrogen as the analysis gas. The specimens (50 - 70 mg) were degassed for at least 12 h at a temperature of 50 $^{\circ}\text{C}$ prior to the measurement.

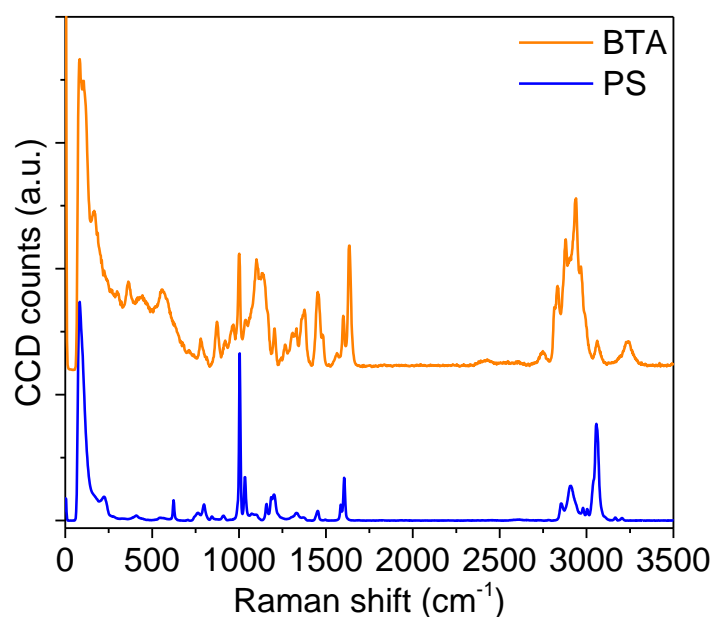


Figure S3.1. Raman spectra of PS and BTA. The Raman spectra were used as references for the analysis of the Raman imaging data. The traces were shifted vertically for clarity.

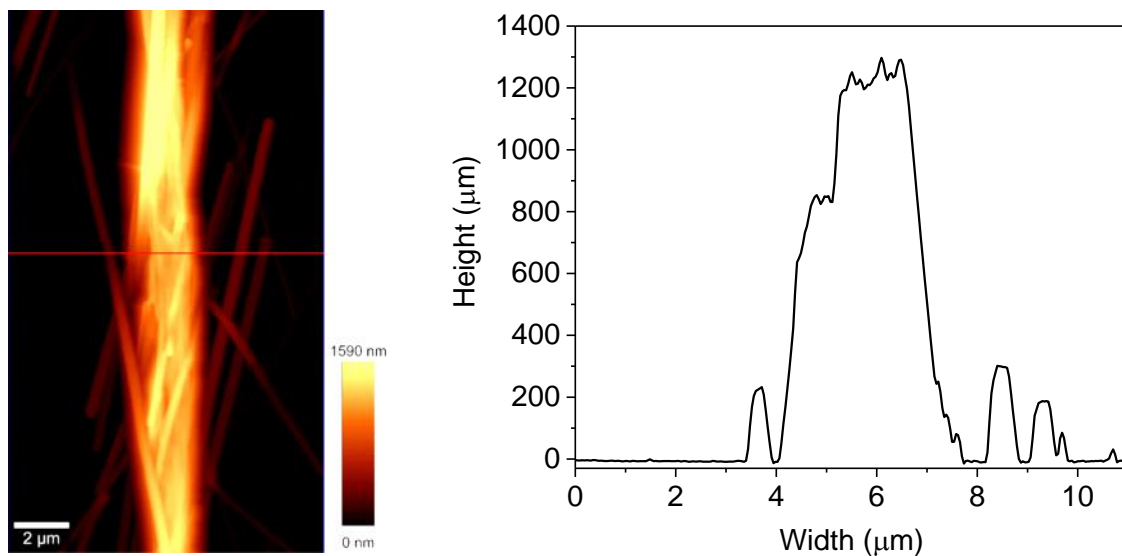


Figure S3.2. AFM topography image and corresponding cross-section analysis, showing the height profile of a $S_{0.2}G_{0.3}$ composite fibre deposited on a glass slide.

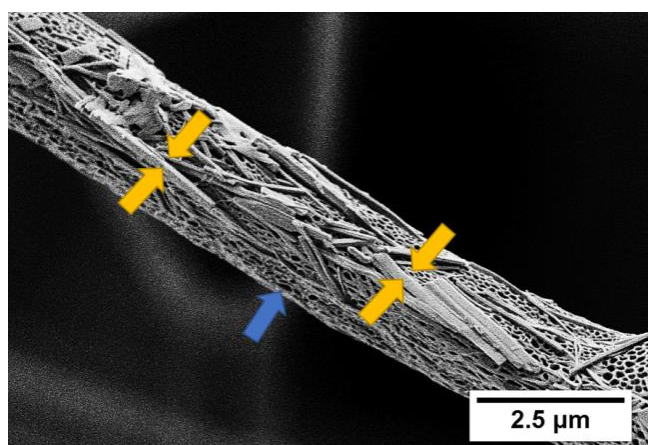


Figure S3.3. SEM image of BTA seeds on the surface of a $S_{0.2}G_0$ fibre.

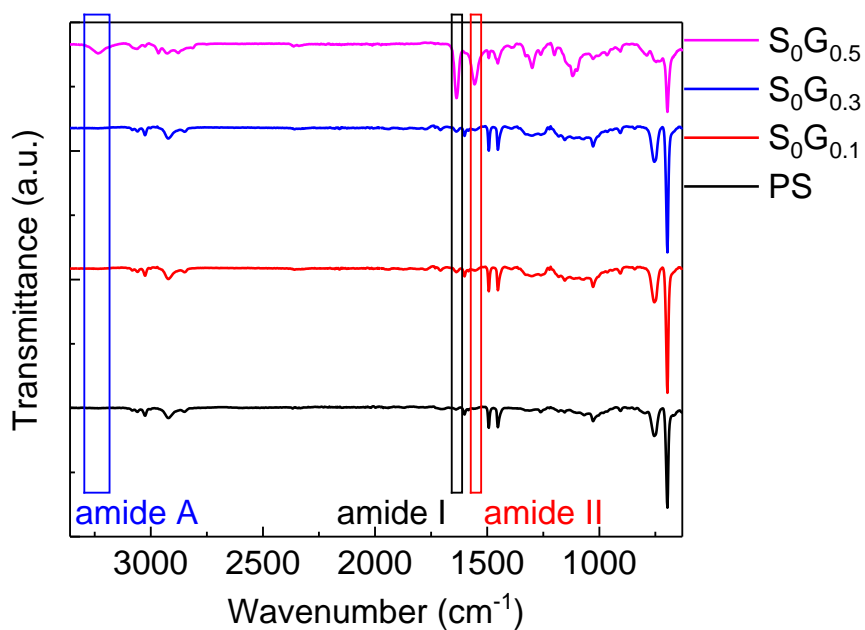


Figure S3.4. ATR FT-IR measurements on non-seeded PS fibres (S₀G_y) prepared with different concentrations of BTA in the immersion solution. Traces were shifted vertically for clarity.

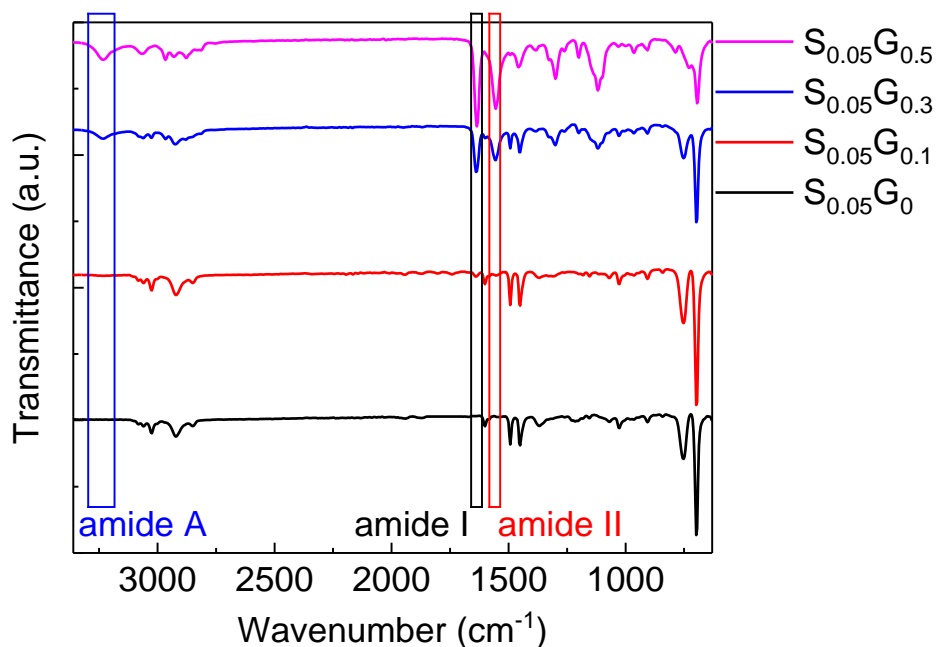


Figure S3.5. ATR FT-IR measurements on seeded PS fibres prepared with a 0.05 wt% BTA solution during coaxial electrospinning and with different concentrations of BTA in the immersion solution (S_{0.05}G_y). Traces were shifted vertically for clarity.

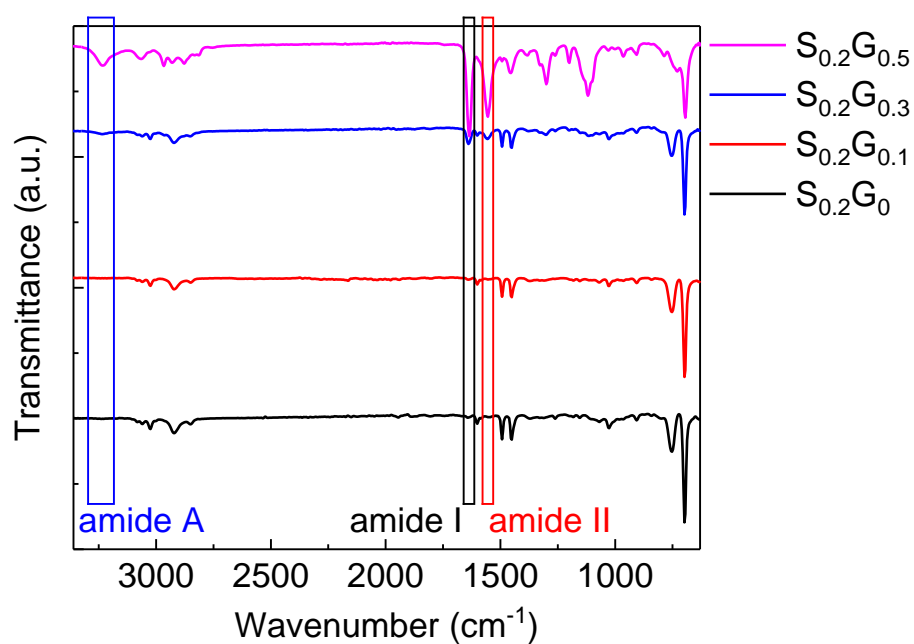


Figure S3.6. ATR FT-IR measurements on seeded PS fibres prepared with a 0.2 wt% BTA solution during coaxial electrospinning and with different concentrations of BTA in the immersion solution ($S_{0.2}G_y$). Traces were shifted vertically for clarity.

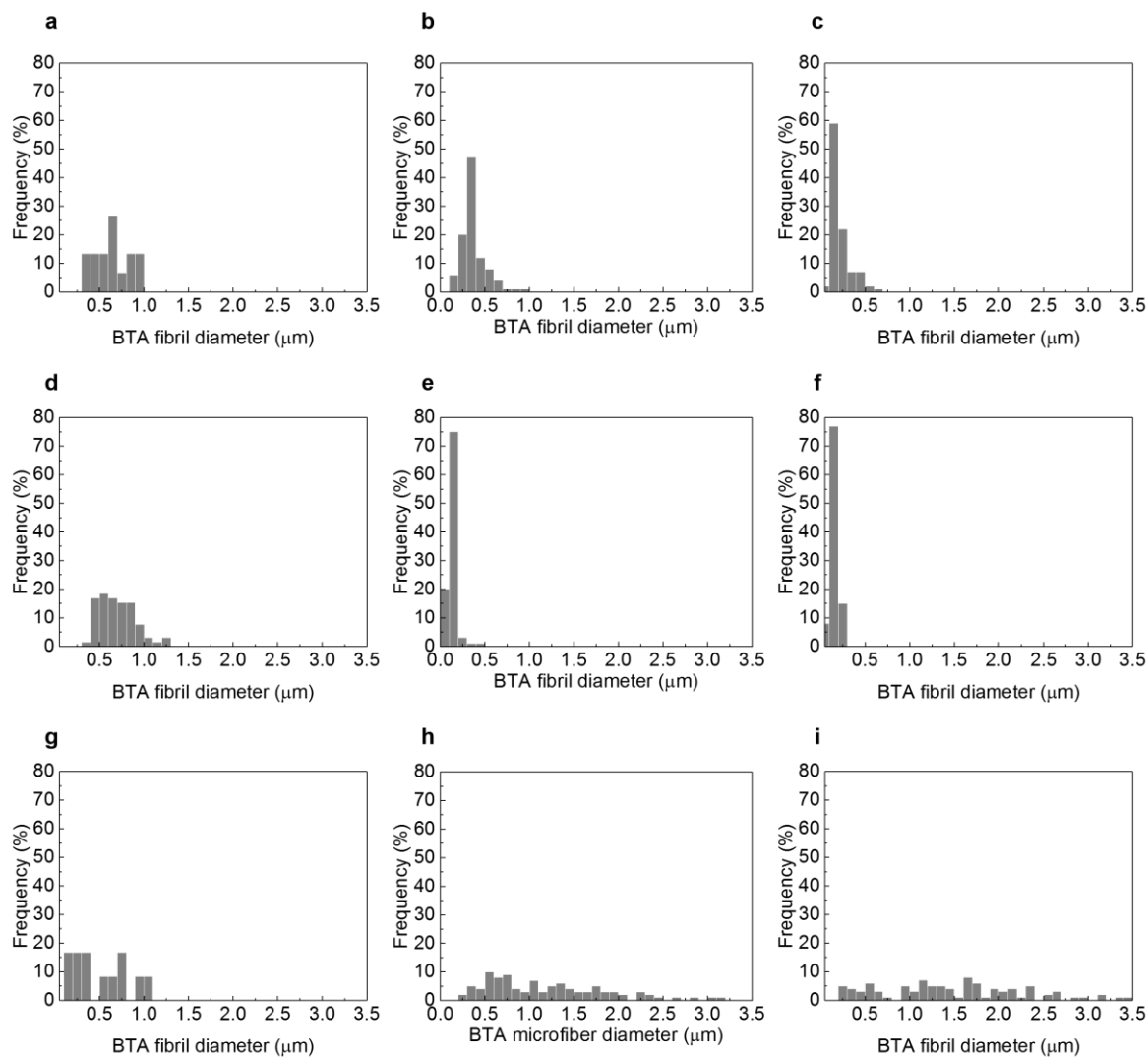


Figure S3.7. Frequency distribution of BTA fibril diameters. (a) $S_{0.05}G_{0.1}$; (b) $S_{0.05}G_{0.3}$; (c) $S_{0.05}G_{0.5}$; (d) $S_{0.2}G_{0.1}$; (e) $S_{0.2}G_{0.3}$; (f) $S_{0.2}G_{0.5}$; (g) $S_0G_{0.1}$; (h) $S_0G_{0.3}$; (i) $S_0G_{0.5}$.

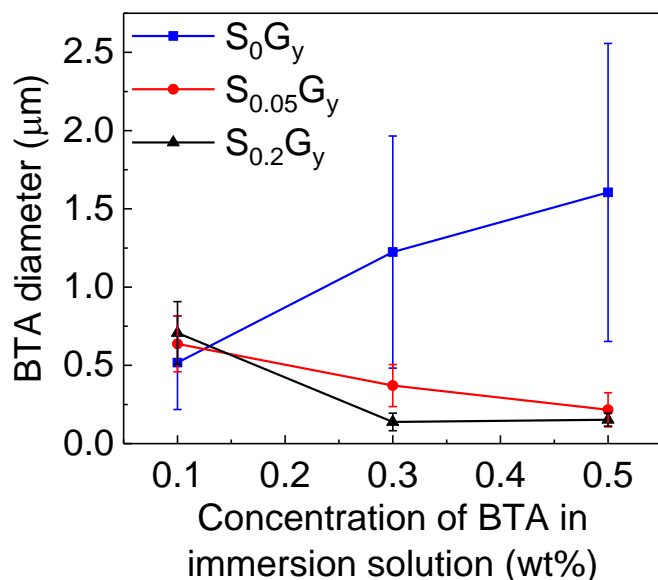


Figure S3.8. BTA fibril diameter distribution in mesostructured composite nonwovens prepared by immersion in BTA solutions of different concentrations (error bars denote the standard deviations). The diameter distributions were obtained from SEM images by counting 100 fibrils per shown data point.

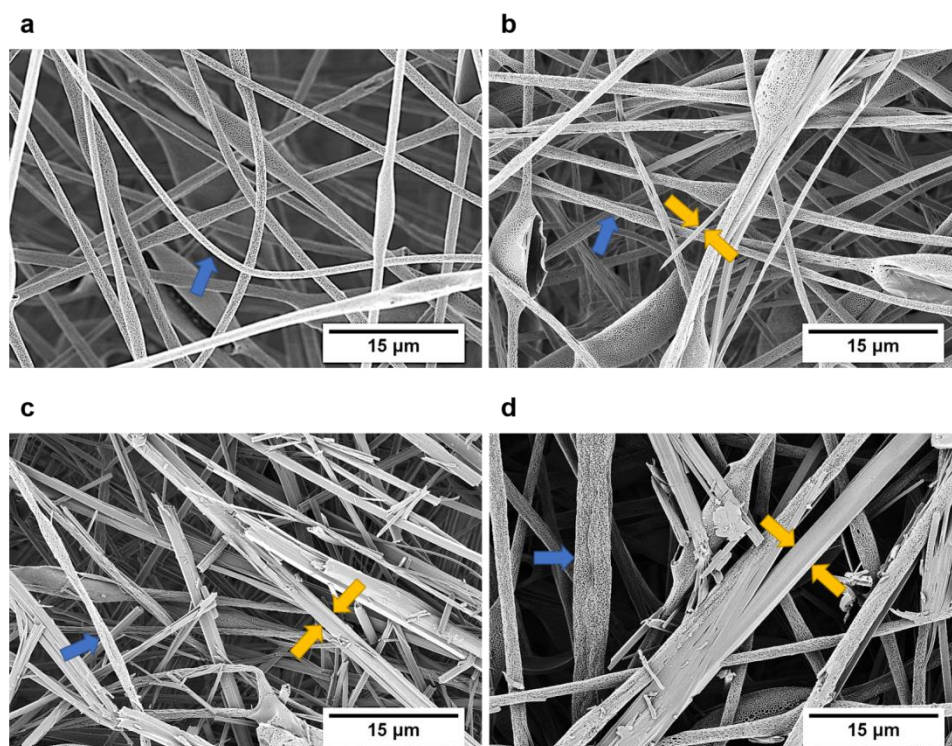


Figure S3.9. SEM micrographs of composite nonwovens prepared by non-seeded-growth of BTA fibrils from neat PS nonwovens. Average BTA fibril diameters: (a) not

Mesostructured Nonwovens with Penguin Down Feather-Like Morphology for Efficient Air Filtration

applicable (neat PS); (b) 520 ± 300 nm ($S_0G_{0.1}$); (c) 1220 ± 740 nm ($S_0G_{0.3}$); (d) 1610 ± 950 nm ($S_0G_{0.5}$). The blue arrows indicate the PS matrix fibres and the orange arrows indicate the BTA fibrils.

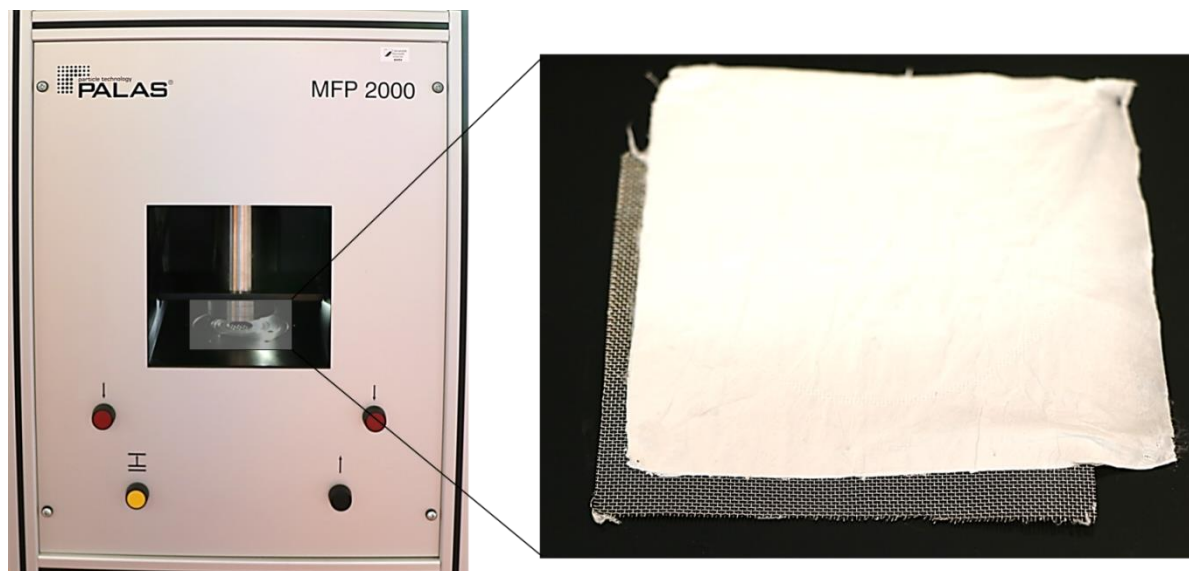


Figure S3.10. Filter test bench indicating the region where the filter is placed, as well as the appearance of the applied test filter.

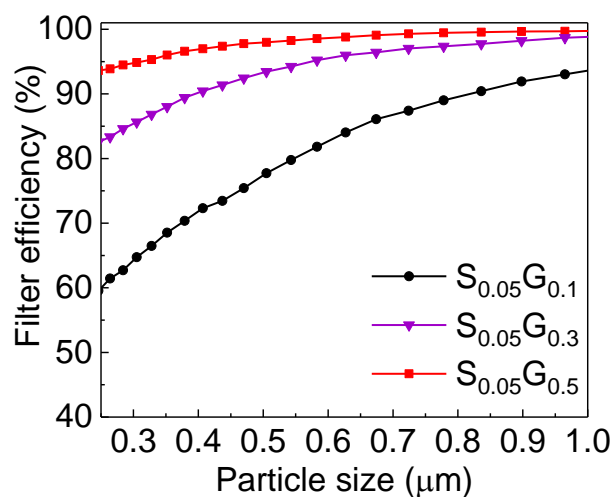


Figure S3.11. Filter efficiencies of $S_{0.05}G_y$ nonwovens. With increasing concentration of BTA in the immersion solution the filter efficiencies increase.

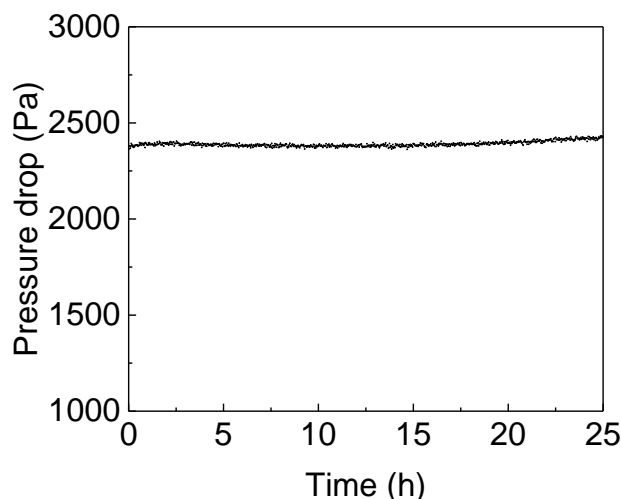


Figure S3.12. Long-term stability test. Evolution of the pressure drop during a stability test for 25 h on a $S_{0.2}G_{0.3}$ nonwoven. The flow rate was 3 m s^{-1} on a filter area of 9.4 cm^2 and values were obtained at intervals of 30 s.

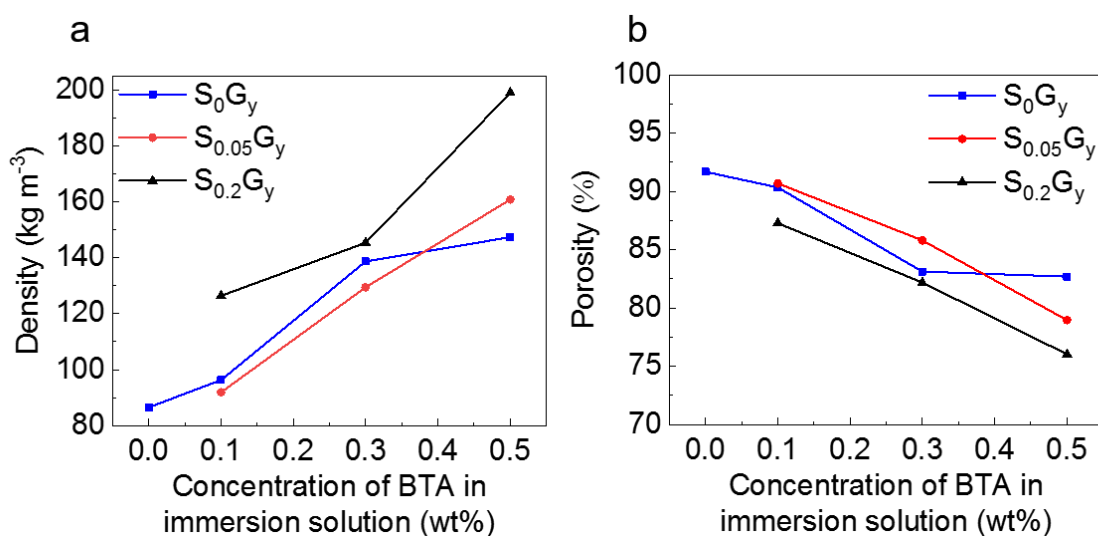


Figure S3.13. Density measurements and porosity calculations for the nonwovens. The nonwoven densities were determined from the size (measured by using a vernier calliper) and the weight (measured by using a micro balance) of the nonwovens, respectively. Porosities were calculated from the measured nonwoven density and the theoretical bulk density of a corresponding compact sample. Consequently, the bulk density of Irgaclear XT386 (0.225 kg m^{-3}), which is a commercial BTA of BASF SE, and the bulk density of PS (1.04 kg m^{-3}) were used together with the respective weight

fractions of PS and BTA in the nonwovens, as determined by thermogravimetric analysis.

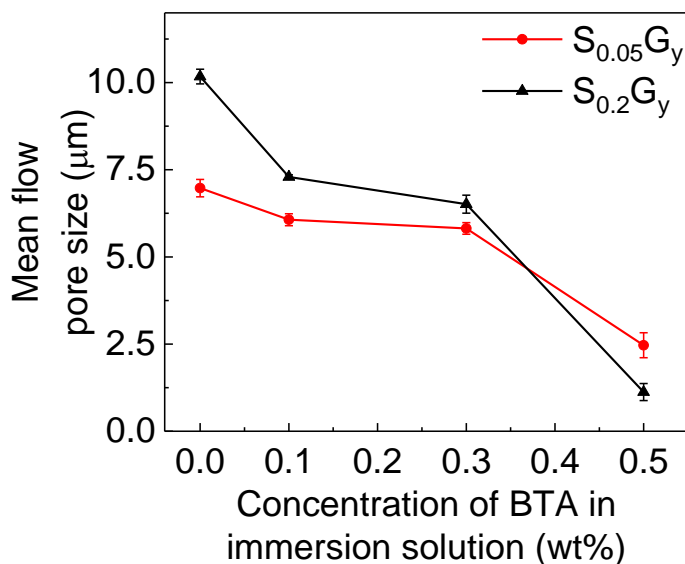


Figure S3.14. Mean flow pore sizes of mesostructured composite nonwovens (test area: 0.95 cm²) prepared by immersion in BTA solutions of different concentrations (error bars denote the standard deviations). At least three samples were analysed and averaged per data point.

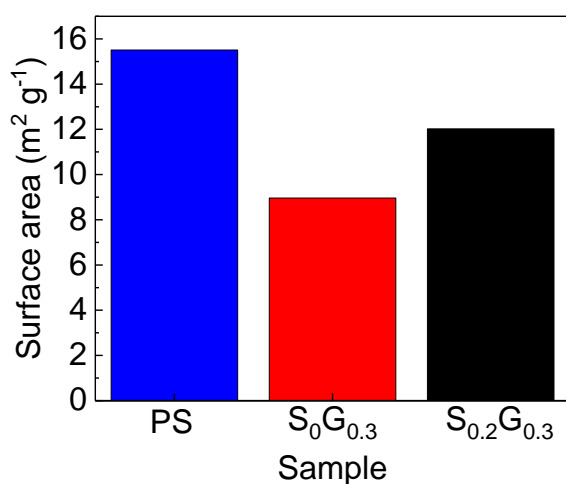


Figure S3.15. BET surface area measurements. Nitrogen was used as the analysis gas with a minimum degassing time of 12 h at a temperature of 50 °C.



Figure S3.16. Photograph of the three BTA solutions employed for the immersion procedure, taken 12 h after dissolution. The 0.1 wt% BTA solution is stable, whereas BTA fibrils precipitate from the 0.3 wt% and 0.5 wt% BTA solutions.

4. Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform

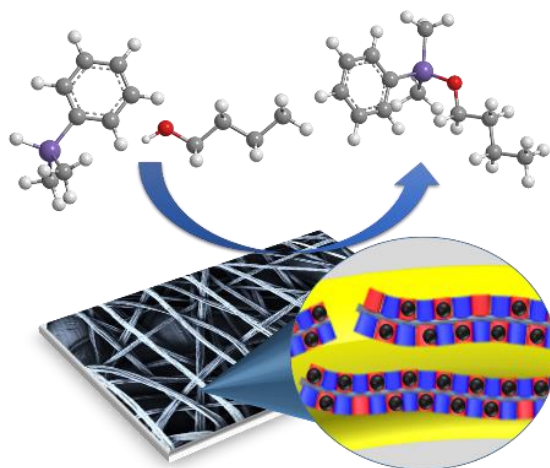
Reprinted with permission from:

J. Schöbel*, M. Burgard*, C. Hils, R. Dersch, M. Dulle, K. Volk, M. Karg, A. Greiner, H. Schmalz “Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform” *Angewandte Chemie Int. ed.* **2017**, 56, 405– 408

© 2017 Wiley Periodicals, Inc

*J. Schöbel und M. Burgard contributed equally to this work.

Going patchy. Combining top-down (electrospinning) with bottom-up (crystallization-driven self-assembly) approaches is an elegant route to nonwovens with a patch-like nanostructured surface for efficient binding and stabilization of catalytically active nanoparticles. The hybrid nonwovens are utilized as efficient and reusable catalysis platform in the alcoholysis of silanes, highlighting their potential for future applications in catalysis.



4.1 Abstract:

Heterogeneous catalysis utilizing supported nanoparticles (NPs) is a highly active field of research. However, the efficient stabilization of NPs without deteriorating their catalytic activity is challenging. By combining top-down (coaxial electrospinning) and bottom-up (crystallization-driven self-assembly) approaches, we prepared patchy nonwovens with functional, nanometer-sized patches at the nonwoven's surface. These patches can selectively bind and efficiently stabilize AuNPs. The catalytic efficiency of the AuNP loaded patchy nonwovens was demonstrated in the alcoholysis of dimethylphenylsilane, showing full conversion at comparably mild conditions and short reaction times. The absence of Au leaching or a slowing down of the reaction even after 10 subsequent cycles manifests the excellent reusability of this catalysis platform. The flexibility of the presented approach allows easy transfer to other nonwoven supports and catalytically active NPs, which promises a broad applicability.

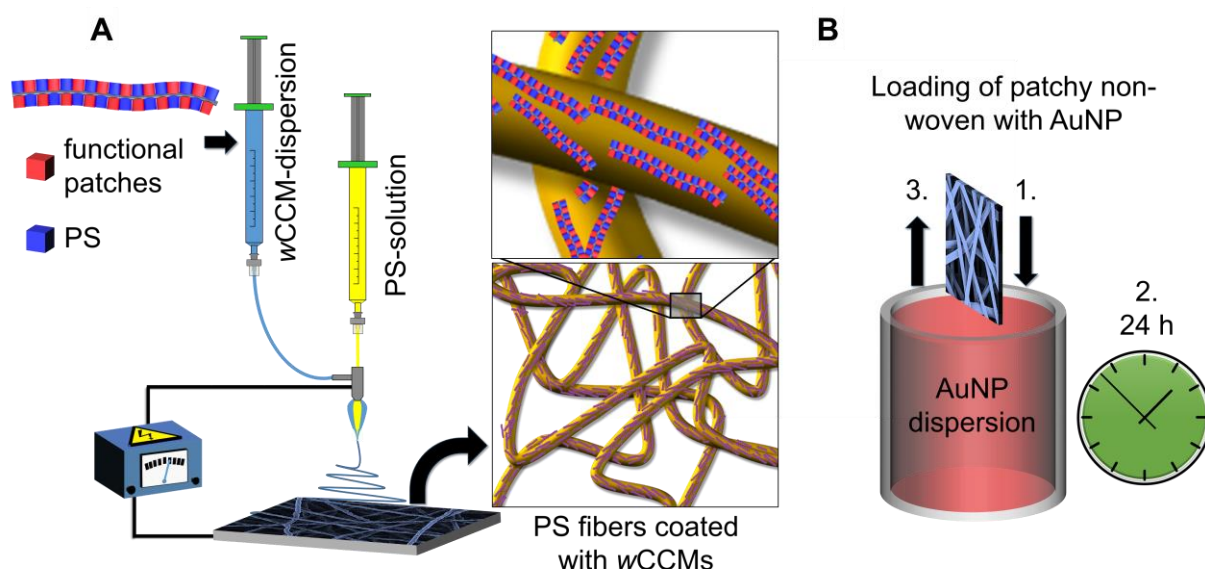
4.2 Results and Discussion

The unique properties of metal nanoparticles (NPs) pave the way for various multidisciplinary applications, e.g., in catalysis, drug delivery or optoelectronic devices.^[1,2] For decades, gold was considered as poor catalyst because of its use in bulk state. In the 1970s, first studies showed that AuNPs are able to catalyze hydrogenation reactions due to their high surface-to-volume ratio.^[3,4] Since then, research on AuNPs gained increasing attention in the field of catalysis, e.g., for oxidation of CO, hydrogenation of alkynes or reduction of nitrophenol.^[4,5] To preserve the excellent catalytic activity, aggregation of NPs and, hence, a loss of surface area needs to be efficiently prevented.^[6] At the same time, however, a reuse of the AuNPs demands an efficient separation from the reaction mixture after catalysis. Supported, heterogeneous catalysis provides an ideal platform to fulfill these requirements, as has been shown for supported AuNPs on, e.g., transition metal oxides, carbon or polymers.^[7,8] NPs immobilized in spherical polyelectrolyte brushes (SPBs) show excellent catalytic activity and reusability, but are limited to aqueous media because of the solubility of the SPBs.^[9] Other studies deal with metal organic frameworks as host materials, which can be used in organic solvents, although recovery of the catalyst and reusability are limited.^[10] The immobilization of NPs on the surface of nanofibers allows

Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform

the use in different reaction media since the polymer template can be removed by heat treatment.^[11,12] A facile separation and reusability of the catalytically active nonwoven is realizable, but these hybrid nonwovens lack in precise confinement of NPs, since the template removal leads to sintering of NPs, which reduces the surface-to-volume ratio.

Here, we present a versatile approach toward patchy hybrid nonwovens as efficient catalysis platform, utilizing coaxial electrospinning as a precise “top-down” coating technique.^[11,13] The core of the fibers consists of polystyrene (PS) and acts as carrier for functional, patchy worm-like crystalline-core micelles (wCCMs), forming the shell (Scheme 4.1A).



Scheme 4.1 Preparation of catalytically active hybrid nonwovens: functional, patchy nonwovens are produced by coaxial electrospinning of PS (core, yellow) and wCCMs (shell, blue) (A), followed by loading with AuNPs by a simple dipping process (B).

The patchy wCCMs were produced by crystallization-driven self-assembly (CDSA, “bottom-up”), which is a versatile method for the formation of well-defined cylindrical micelles.^[14] Owing to the living nature of CDSA, this method provides access to cylindrical micelles of defined length and length dispersity,^[15] as well as to a variety of complex micellar architectures and superstructures.^[16,17] In this work, patchy wCCMs with a semi-crystalline polyethylene (PE) core and a corona consisting of alternating nanometer-sized PS and functional, amino-group containing patches were employed. To this end, the poly(methyl methacrylate) block of a polystyrene-block-polyethylene-

block-poly(methyl methacrylate) (SEM) triblock terpolymer was functionalized by post-polymerization modification in order to introduce diisopropylamino groups. Consequently, the functional, patchy wCCMs were prepared by dissolving the triblock terpolymer in THF above the melting point of the semicrystalline PE block, followed by cooling in order to induce CDSA (a more detailed description on wCCM preparation can be found in the Supporting Information).^[18,19] The PS patches guarantee a good adhesion of the wCCMs to the PS core fiber and the functional corona patches, bearing diisopropylamino groups, were tailored for an efficient binding of AuNPs. In a next step, the patchy nonwovens were loaded with preformed citrate-stabilized AuNPs by a facile dipping method (Scheme 4.1B). Hereby, the patchy structure at the nonwovens' surface provides a spatial separation of the embedded AuNPs ("nanoconfinement"), which efficiently prevents aggregation and, thus, ensures a large catalytically active surface area.

The use of a carrier material is indispensable for the preparation of patchy nonwovens via coaxial electrospinning, as the neat wCCM dispersion shows electrospaying in the conventional electrospinning process. To this end, a high molecular weight PS ($M_n = 1.4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) was used since it forms well-defined, bead-free and comparably thin fibers under the employed conditions (low applied voltage) for coaxial electrospinning (for details see Supporting Information). The neat electrospun PS nanofibers have an average diameter of $D = 1.2 \pm 0.2 \text{ }\mu\text{m}$ and exhibit a rather rough surface structure as revealed by scanning electron microscopy (SEM, Figure 4.1A).

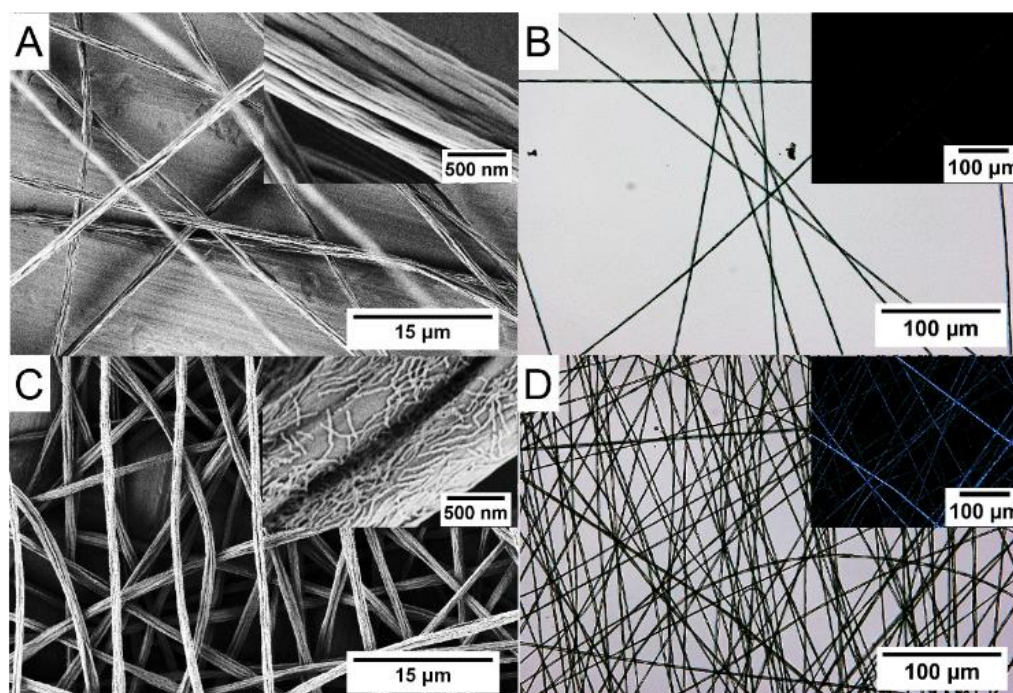


Figure 4.1. SEM and optical micrographs of a neat PS (A, B) and a patchy nonwoven (C, D). The insets in B) and D) show polarized optical microscopy images.

Upon coaxial electrospinning, the morphology of the fibers changes significantly, appearing smoother in comparison to the neat PS fibers and the wCCMs are clearly observable on the fibers' surface (Figure 4.1C). The length of the wCCMs determined from SEM ($L = 470 \pm 210$ nm) is in good accordance with the wCCM length in the initial dispersion used for electrospinning ($L = 500 \pm 155$ nm), as determined from transmission electron microscopy (Figure S4.1). This confirms the stability of the wCCMs during the electrospinning process. The preferential orientation of the wCCMs along the PS fiber long axis is a result of shear forces during electrospinning. Polarized optical microscopy proves the successful coating of PS fibers with wCCMs (Figure 4.1B, D). In contrast to the neat amorphous PS fibers, the wCCM coated fibers show a distinct birefringence, which is attributed to the semicrystalline PE core of the wCCMs on the fiber surface. This is further supported by the presence of characteristic bands for the wCCMs in the corresponding FT-IR spectrum of the patchy nonwoven (Figure S4.2).

Next, the patchy nonwoven was loaded with AuNPs (Scheme 4.1B, Figure 4.2A) by dipping into an aqueous dispersion of preformed citrate-stabilized AuNPs (Figure S4.3, $D = 11 \pm 3$ nm), prepared by a method reported by Schaal et. al.^[20] The tertiary amino group containing patches of the wCCMs stabilize AuNPs since amines are well known

Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform

as efficient anchor groups in AuNP synthesis.^[18] The discoloration of the aqueous AuNP dispersion and the corresponding red-purple color of the patchy nonwoven indicate successful loading with AuNPs. We assume that the strong binding of the AuNPs in the patchy nonwoven is mainly due to replacement of the citrate ligands by the multidentate, amino-group containing patches, as under the employed conditions (AuNP dispersion shows a pH of 8) electrostatic interactions might be neglected.

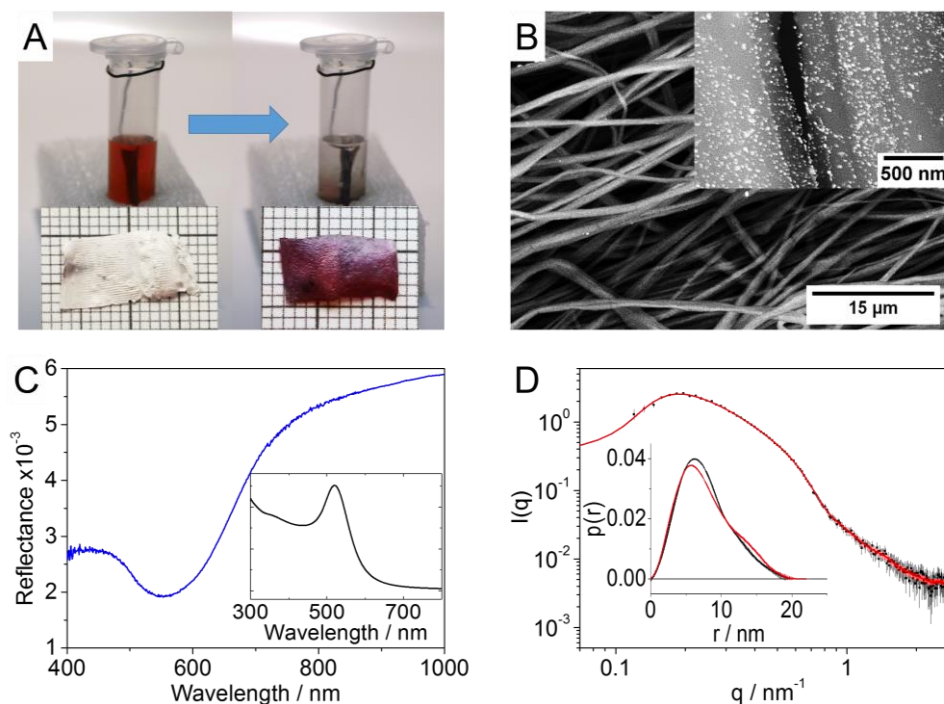


Figure 4.2. A) Loading of a patchy nonwoven with AuNPs by dipping into an aqueous AuNP dispersion. B) SEM micrographs of a AuNP loaded patchy nonwoven analyzed with a backscattered electron detector; the AuNPs appear as bright dots. C) UV-Vis reflectance spectrum of the AuNP loaded patchy nonwoven. Inset: UV-Vis absorbance spectrum of the employed aqueous, citrate-stabilized AuNP dispersion. D) SAXS profiles (black) of the AuNPs immobilized in the patchy nonwoven and the corresponding GIFT fitting function (red). Inset: PDDF of AuNPs in the patchy nonwoven (red) and in the corresponding aqueous dispersion (black).

The immobilized AuNPs on the surface of the patchy nonwoven are well-separated, as revealed by SEM using a backscattered electron detector (Figure 4.2B). Here, the AuNPs appear bright as they feature a higher scattering intensity than the polymeric fibers. In contrast, loading a patchy nonwoven with poly(methyl methacrylate) patches instead of functional patches (nonwoven is decorated with SEM wCCMs) leads to the

formation of AuNP aggregates at the nonwoven surface (Figure S4.4). The UV-Vis reflectance spectrum of the patchy hybrid nonwoven shows a well-defined localized surface plasmon resonance (LSPR) at $\lambda = 550$ nm, further supporting the presence of nicely distributed AuNPs (Figure 4.2C). The relatively large red shift of 30 nm compared to the LSPR in solution ($\lambda = 520$ nm) can be explained by changes in the surrounding refractive index and weak plasmon resonance coupling of AuNPs in close proximity. The presence of plasmon resonance coupling is also supported by the slightly broadened resonance peak as compared to the LSPR of the AuNPs in dispersion. This is reasonable as the inter-particle distance of the AuNPs at the surface of the patchy nonwoven is predefined by the patch size of the wCCMs (14 ± 3 nm), which is in the range of the AuNPs' size ($D = 11 \pm 3$ nm, Figure S4.3). Hence, we expect that at least a fraction of the adsorbed AuNPs will have inter-particle distances in the order of a few nm. At this short distance, plasmon resonance coupling will occur and contribute to the spectrum.

The AuNP loaded nonwoven was further characterized by small-angle X-ray scattering (SAXS). The SAXS data of the aqueous AuNP dispersion as well as the patchy nonwoven before and after loading can be found in Figure S4.5 and S4.6, respectively. The scattering data of the NP dispersion showed no indication of the presence of NP aggregates. The data can be well-described by a form factor fit using a simple spherical model with polydispersity of the radius, providing a particle diameter of $D_{\text{SAXS}} = 11 \pm 2.2$ nm (Figure S4.5). This value agrees very well with the one obtained from TEM ($D = 11 \pm 3$ nm, Figure S4.3).^[21] The scattering intensity of the AuNPs immobilized in the patchy nonwoven (Figure 4.2D) was extracted by subtracting the scattering intensity of the AuNP loaded nonwoven by that of the neat patchy nonwoven (details in Supporting Information). The scattering of the embedded AuNPs shows no sign of aggregation, which would be apparent by a steep increase in scattering intensity towards lower q values. On the contrary, it shows even a small decline. This decline could stem from the close proximity of the NPs on the patchy nonwovens' surface and can be interpreted as a structure factor contribution to the scattering curve. With the use of the GIFT routine,^[22] we were able to determine the pair distance distribution function (PDDF) of the embedded NPs as well as an apparent structure factor. In order to compare the AuNPs before and after incorporation we also calculated the PDDF of the dispersion. The PDDF of the AuNPs before and after incorporation are virtually

identical, which shows that the AuNPs are still well-dispersed and separated after immobilization on the functional patchy surface of the nonwoven. The mean center-to-center distance, obtained from the structure factor peak, is 15.1 nm and fits well with the domain size of the patchy micelles (14 ± 3 nm). This finding strengthens our claim that the NPs sit in individual patches on the surface of the fibers and are accessible for catalysis.

We studied the catalytic activity of the AuNP loaded nonwoven employing the alcoholysis of dimethylphenylsilane with n-butanol as model reaction (Figure 4.3A). Using AuNPs supported on aluminum oxide ($D = 3 - 4$ nm, 0.05 mol% with respect to silane), a conversion of 99 % was reported employing rather harsh conditions (3 h at 100 °C).^[23] A significant improvement could be achieved by a tea-bag like catalysis system consisting of AuNPs immobilized in poly(p-xylylene) tubes, showing quantitative conversion after 26 h at room temperature (6.6 mol% Au with respect to silane).^[24]

Using a AuNP loaded patchy nonwoven (10 x 10 mm, 720 µg; 41 µg Au, 0.1 mol% Au with respect to silane) quantitative conversion of dimethylphenylsilane at room temperature was already obtained after 7 h (Figure 4.3B, experimental details in Supporting Information). This is significantly faster compared to the literature,^[24] besides the fact that the used Au amount is about 70 times lower. This is attributed to the high accessibility of the well-separated AuNPs on the patchy nonwoven surface, which prevents diffusion limitations and provides a high catalytically active surface area. It is noted that the patchy nonwoven was pre-swollen in n-butanol prior to catalysis, as this turned out to significantly increase the reaction rate (Figure S4.7). Even after 10 cycles the catalytic activity remains almost constant. Au leaching from the nonwoven during catalysis is effectively prevented as proven by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES).

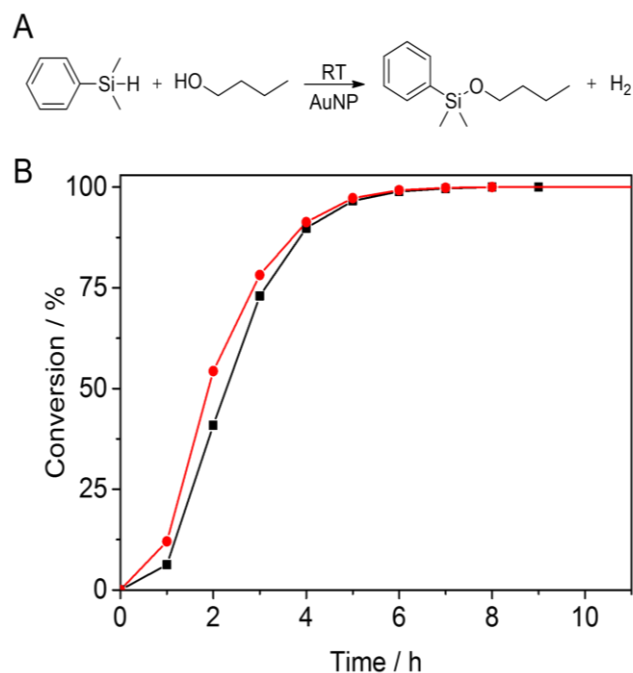


Figure 4.3. A) Catalytic alcoholysis of dimethylphenylsilane with n-butanol. B) Corresponding reaction kinetics using an AuNP loaded patchy nonwoven as catalyst (cycle 1: black; cycle 10: red).

In this work, AuNP loaded patchy nonwovens, prepared by combining “top-down” (coaxial electrospinning) and “bottom-up” (crystallization-driven self-assembly) approaches, are presented as highly efficient and reusable catalysis platform. This system showed superior stability and performance in the catalytic alcoholysis of dimethylphenylsilane as model reaction, which is attributed to the immobilization of the AuNPs within the functional patches of the nonwoven (“nanoconfinement”), yielding to an efficient stabilization of the NPs while keeping their high catalytic activity. The modular design of this catalysis platform allows for easy modification of the supporting nonwoven, i.e., hydrophilic, thermally stable or elastic. Furthermore, the functionality of the patchy wCCMs coated on the fibers’ surface can be tailored to meet the demands with respect to stabilization of the incorporated NPs. This opens the possibility for the selective incorporation of NPs of varying types, shapes and sizes for application in catalysis, which will be the focus of further studies.

Acknowledgements

This work was supported by the German Research Foundation in the framework of the Collaborative Research Center SFB 840 (projects A2 and B8). The authors appreciate

Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform

support of the Keylab for Optical and Electron Microscopy of the Bavarian Polymer Institute (BPI). J.S. and M.B. appreciate support of the Graduate School of the University of Bayreuth. K.V. acknowledges funding from the Fonds der Chemischen Industrie (FCI) through the Verband der Chemischen Industrie e.V. (VCI) and support from the Elite Network of Bavaria (ENB).

4.3 Supporting Information

Materials

All chemicals were used as received unless otherwise noted. DMF, DMSO and THF: Sigma Aldrich, p.a. grade. PS: synthesized by anionic polymerization, $M_n = 1.4 \times 10^6$ g mol⁻¹, $\bar{D} = 1.08$. S₄₀E₂₁M₃₉¹⁰⁸: prepared by a combination of sequential anionic polymerization and subsequent hydrogenation as published elsewhere.^[25] N,N-diisopropylethylenediamine: Acros Organics, 97 %, purified by distillation prior to use; tetrachloroauric acid trihydrate: Alfa Aesar, 99.99 %, ≥ 49 % Au basis; sodium borohydride: Fluka, ≥ 96 %; sodium citrate: Sigma-Aldrich, ≥ 98 %, anhydrous; dimethylphenylsilane: Sigma-Aldrich, ≥ 98 %; n-butanol: Sigma-Aldrich, 99.8 %, anhydrous.

Methods

Scanning Electron Microscopy (SEM). SEM micrographs were obtained by using a LEO 1530 (Gemini) scanning electron microscope at an acceleration voltage of 1-10 kV. For detection, a SE2- and a backscattered electron detector were used. The samples were sputter-coated with 2.0 nm of platinum with a Cressington sputter coater (208HR, 40 mA) before measurement. The average diameter of the fibers was determined by measuring at least 100 fibers using the software ImageJ.

Transmission Electron Microscopy (TEM). For determination of wCCM length and morphology, elastic bright-field transmission electron microscopy (TEM) on a Zeiss 922 Omega EFTEM (Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany) was done. Zero-loss filtered images were recorded digitally on a bottom mounted CCD camera system (Ultrascan 1000, Gatan) at an acceleration voltage of 200 kV. The micrographs were processed with the digital imaging processing system of Gatan (Digital Micrograph 3.9 for GMS 1.4). Before measurement, the samples were diluted to 0.1 g L⁻¹ and one droplet was placed onto a carbon coated copper grid. The residual solvent was immediately blotted by filter paper. The samples were dried in a vacuum oven (20 mbar, room temperature) and stained with RuO₄ vapor, which selectively stains

PS. The average length and patch size of the micelles and the average size of AuNPs were determined by measuring at least 100 micelles/NPs using the software ImageJ.

Optical Microscopy and Polarized Optical Microscopy. The optical micrographs were recorded using a Keyence VHX-100 with a VH-Z500 unit. Polarized optical microscopy was performed on a Leica DMRX equipped with a Leica DC 200 camera.

UV-Vis Spectroscopy. Reflection spectra were recorded with a Cary 5000 (2.23) from Agilent Technologies equipped with a universal measurement accessory (UMA) unit. The samples were fixed onto glass slides (Thermo Scientific, 76 x 26 mm) with scotch tape and measured at an angle of incidence of -10° and detection of $+10^\circ$. Spectra were recorded in the wavelength range of 300 to 1000 nm. The spectra were background corrected.

Gas Chromatography Coupled with Mass-Spectrometry (GC-MS). For GC-MS, a GC 7890 B with a 30 m capillary column (Agilent HP-5ms; 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) and a mass spectrometer 5977 A from Agilent Technologies were used. The heating profile was set as following: the starting temperature of 50°C was kept for 2 min; subsequently, the temperature of the oven was raised to 150°C applying a heating rate of 10 K min^{-1} , followed by heating to 300°C at 35 K min^{-1} . The applied carrier gas was helium (5.6; purified with an Agilent CP17973 gas clean filter). For the determination of conversion, undecane was added as a reference. For calculation, the ratio of integrals of dimethylphenylsilane ($R_t = 6.41\text{ min}$, $m\text{ z}^{-1} = 136\text{ [M]}$, $121\text{ [M-(CH}_3\text{)]}^+$, $105\text{ [C}_6\text{H}_5\text{Si]}^+$) and butoxydimethylphenylsilane ($R_t = 12.40\text{ min}$, $m\text{ z}^{-1} = 193\text{ [M-(CH}_3\text{)]}^+$, $137\text{ [C}_6\text{H}_5\text{Si(CH}_3\text{)(OH)]}^+$, $91\text{ [C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{]}^+$) to the reference were used.

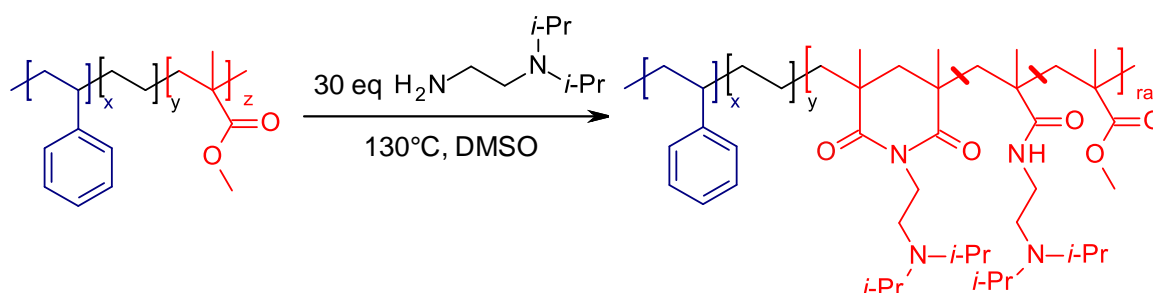
Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). ICP-OES was measured on a VARIAN Vista-Pro (40 MHz, Argon Plasma) equipped with a ASX-510 autosampler, an Echelle polychromator and an Argon humidifier. Before measurement, 0.3 g of the samples were dried at 60°C . The residue was dissolved in 0.5 mL aqua

regia and diluted with 9.5 mL of ultrapure water. A CCD semiconductor detector was used for the detection.

Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS). All SAXS data were measured using the small-angle X-ray system “Double Ganesha AIR” (SAXSLAB, Denmark). The X-ray source of this laboratory-based system is a rotating anode (copper, MicoMax 007HF, Rigaku Corporation, Japan) providing a micro-focused beam at $\lambda = 0.154$ nm. The data were recorded by a position sensitive detector (PILATUS 300K, Dectris). The circularly averaged data were normalized to incident beam, sample thickness and measurement time.

Synthesis and Supplementary Analytical Data

Synthesis of SEDiPA-55. For synthesis of SEDiPA-55, 1 g of a polystyrene-block-polyethylene-block-poly(methyl methacrylate) ($S_{40}E_{21}M_{39}^{108}$, where subscripts denote the weight fraction and superscript gives the overall molecular weight) triblock terpolymer (1 eq with respect to MMA units) was dispersed in DMSO ($c = 10$ g L⁻¹) at 130 °C for 4 h. Afterwards, the dispersion was cooled to room temperature and degassed for 30 min with argon. 20 mL of freshly distilled and degassed N,N-diisopropylethylenediamine (30 eq.) were added to the dispersion. The dispersion was heated to 130 °C for 65 h. The product was purified by dialysis against deionized water and subsequent freeze-drying. This post polymerization modification of the PMMA block leads to a random copolymer consisting of remaining MMA, amide and imide units (Scheme S4.1).^[18] The amidation resulted in $S_{35}E_{19}DiPA_{46}^{123}$ with a degree of functionalization of $f = 55\%$.



Scheme S4.1. Amidation of a SEM triblock terpolymer to SEDiPA-f.

CDSA of SEDiPA-55. A 20 g L⁻¹ dispersion of SEDiPA-55 in THF was heated to 65 °C for 30 min in order to dissolve the polymer. Subsequent quenching of the solution to 27 °C for 24 h leads to crystallization driven self-assembly into wCCMs with a patchy corona (Figure S4.1).

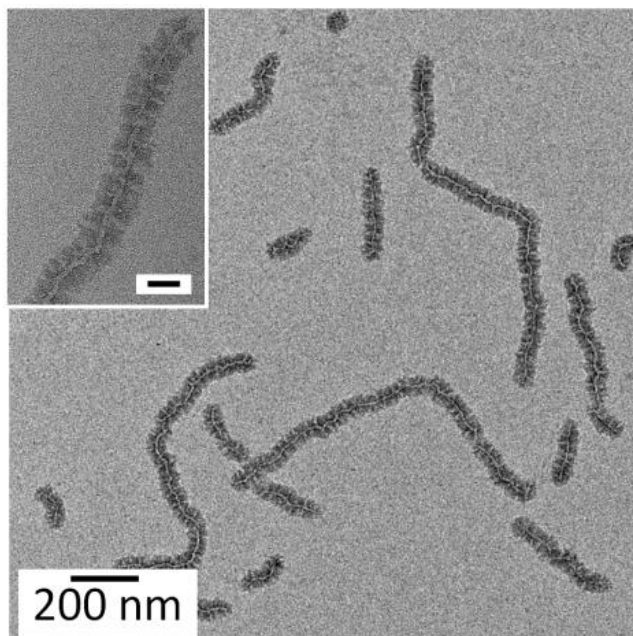


Figure S4.1. SEDiPA-55 wCCMs obtained by crystallization driven self-assembly in THF (20 g L⁻¹, T_c = 27 °C). The sample was stained with RuO₄, which selectively stains the PS patches in the wCCM corona. Scale bar in inset: 50nm.

Coaxial Electrospinning of SEDiPA-55@PS Nonwovens. For coaxial electrospinning of SEDiPA-55@PS nonwovens two different solutions were prepared. For the core a 7 wt% PS (M_n = 1.4 x 10⁶ g mol⁻¹) solution in N,N-dimethylformamide and for the shell a 20 g L⁻¹ dispersion of SEDiPA-55 wCCMs in THF were used. The fibers were spun on a fast-rotating collector (800 rpm) in a distance of 5 cm at a temperature of 20.6 °C and a relative humidity of ca. 53%, using a homemade coaxial nozzle. For electrospinning a high voltage of 9.3 kV at the nozzle and -1.0 kV at the collector was used. The feed rate of the PS core solution was 1.0 mL h⁻¹ and that of the SEDiPA-55 wCCMs shell dispersion 0.9 mL h⁻¹, respectively. The parameter settings for the coaxial electrospinning were found to be crucial for the successful preparation of the patchy nonwovens. The voltage at the nozzle was set to values below 10 kV in order to ensure coating of the wCCMs on the PS support fibers. For these comparably low

voltages, a high molecular weight PS was needed to guarantee a stable electrospinning process producing bead-free fibers.

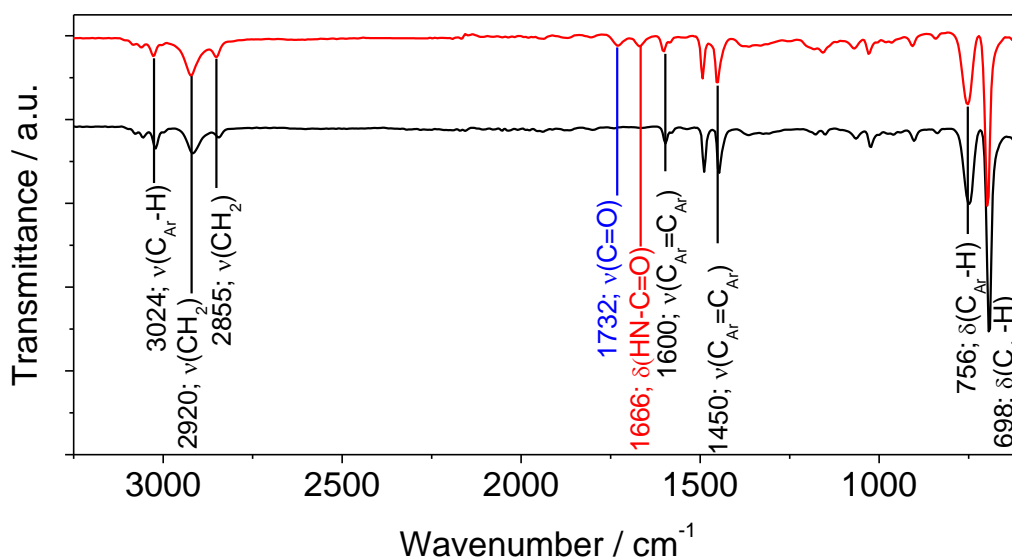


Figure S4.2. ATR FT-IR spectra of pure PS fibers (black) and PS fibers coated with SEDiPA-55 wCCMs (red). The latter shows the characteristic vibrations of ester (1732 cm^{-1}) and amide (1666 cm^{-1}) units corresponding to the SEDiPA-55 wCCMs. The spectra were shifted vertically for better visualization.

Synthesis of AuNP. The citrate stabilized AuNPs were prepared according to the procedure reported by Schaal et. al.^[20] The average size of the nanoparticles was determined by TEM to $D = 11 \pm 3\text{ nm}$ (Figure S4.3).

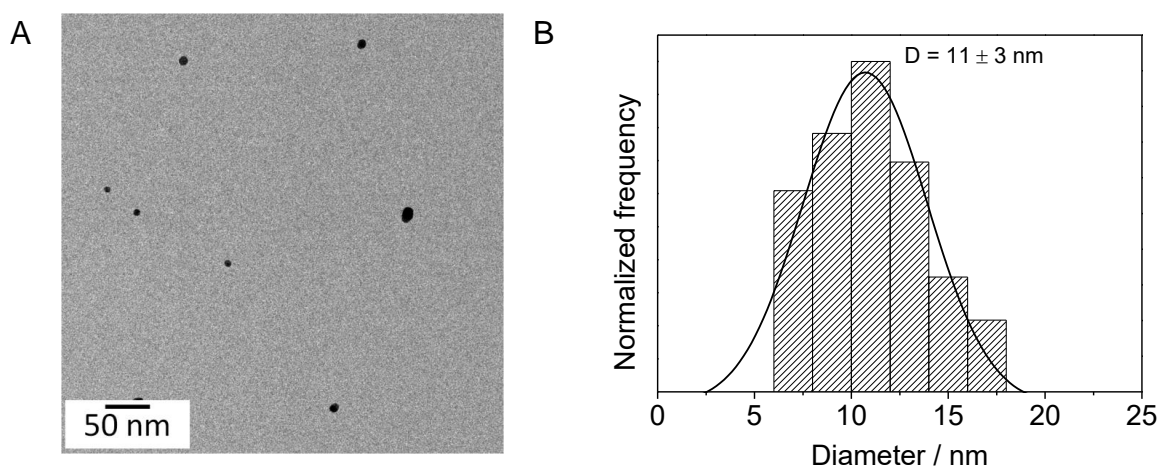


Figure S4.3. TEM micrograph (A) and size distribution (B) of the synthesized AuNPs. For calculating the average diameter, 100 NPs were measured.

Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform

Incorporation of AuNPs in SEDiPA-55@PS Nonwovens. The loading of the nonwovens was done by dipping a piece of nonwoven (10 x 10 mm, 720 μg) fixed in a cage made of stainless steel mesh into the aqueous dispersion of the preformed citrate stabilized AuNPs for 24 h. After incorporation of the AuNPs, the nonwovens were subsequently washed with a 5 mM sodium citrate solution and ultrapure water in order to remove excess, non-bound AuNPs. The nonwovens were dried in a vacuum oven (< 5 mbar, 40 $^{\circ}\text{C}$) for 15 h.

The amount of Au in the patchy nonwovens was determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). The aqueous AuNP dispersions before and after loading of the patchy nonwovens were evaporated to dryness and each of the obtained residues were dissolved in 0.5 mL aqua regia. The solutions were diluted by addition of 9.5 mL ultrapure water before ICP-OES measurements. Consequently, the difference in Au content of the dispersion before and after loading corresponds to the amount of Au immobilized in the patchy nonwoven.

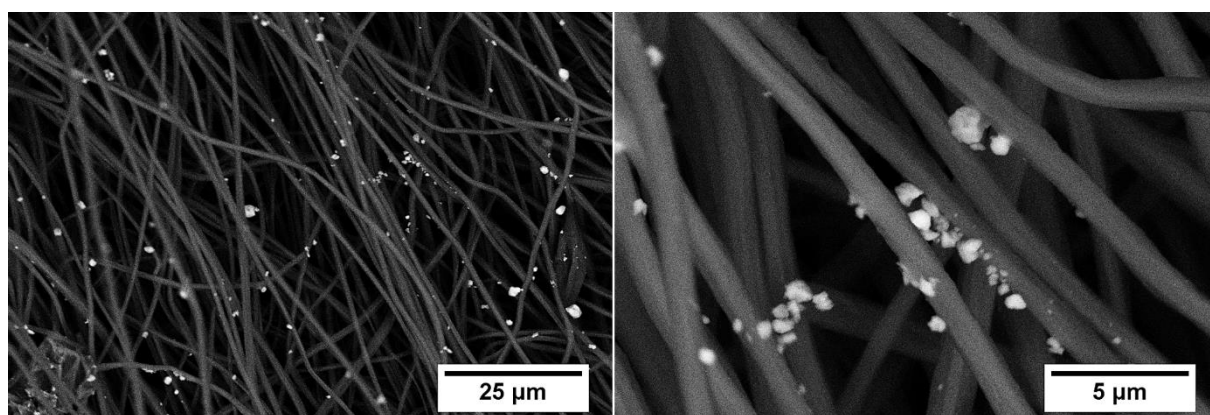


Figure S4.4. Scanning electron micrographs (backscattered electron detector) of a patchy nonwoven without functional patches after loading with AuNPs. The nonwoven was prepared by coaxial electrospinning employing wCCMs with non-functional PS and PMMA patches as shell (prepared by CDSA of a $\text{S}_{40}\text{E}_{21}\text{M}_{39}^{108}$ triblock terpolymer). The AuNPs aggregate due to insufficient stabilization (Au appears bright).

SAXS Analysis of AuNP Dispersion and SEDiPA-55@PS Nonwovens.

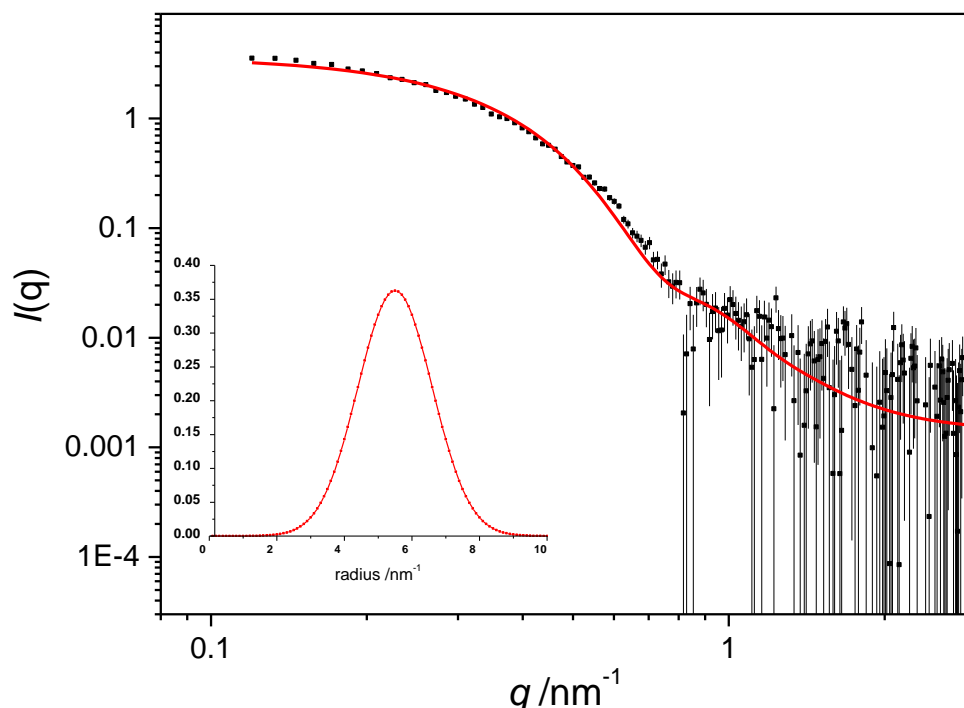


Figure S4.5. Scattering intensity for the aqueous, citrate stabilized AuNP dispersion determined by SAXS. The inset shows the NP size distribution obtained from a form factor fit using a simple spherical model with polydispersity of the radius.

The neat patchy nonwoven, i.e., before loading with AuNPs, shows no distinct scattering features except a decay for $I(q)$ to q^{-4} , which is typical for large structures where only the surface scattering can be obtained (Figure S4.6). This scattering curve was used as background for the AuNP loaded patchy nonwoven. Here, the scattering cross-terms of NPs and the nonwoven is neglected. This is reasonable as the scattering contrast of the AuNPs is much higher compared to that of the nonwoven and, thus, these cross-terms are very weak. Consequently, by subtracting the scattering intensity of the AuNP loaded nonwoven with that of the patchy nonwoven before loading results in the scattering intensity of the embedded AuNPs in the patchy nonwoven (Figure 4.2, main text).

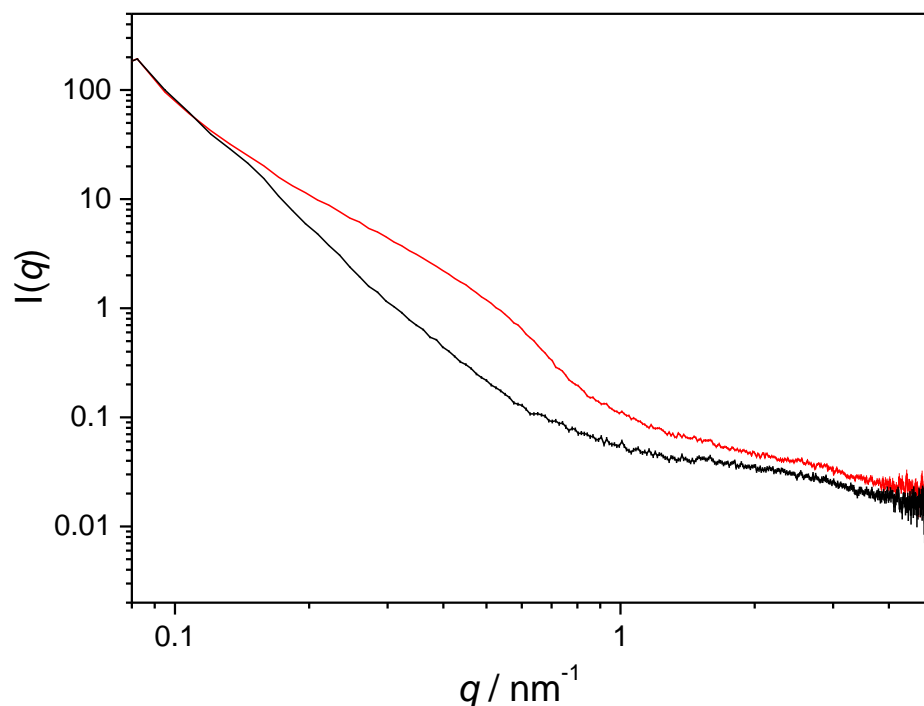


Figure S4.6. Scattering intensity of the patchy nonwoven before (black) and after (red) loading with AuNPs determined by SAXS.

Catalytic Alcoholysis of Dimethylphenylsilane. In a typical synthesis, 32 mg of dimethylphenylsilane and 36.7 mg of undecane (reference for GC-MS) were dissolved in 4 g of dry n-butanol. The solution was overlaid by argon. An AuNP loaded nonwoven (720 μg , amount of Au in fibermat: 41 μg , 0.1 mol% with respect to silane), which was pre-swollen for 24 h in pure n-butanol, was placed in the reaction solution. The reaction was shaken at 400 rpm (Heidolph Multi Reax Shaker) for 24 h, taking aliquots of 4 μL of the reaction solution after different periods of time. The aliquots were diluted by 1 mL of acetone for GC-MS measurement. This procedure was repeated 9 times using the same AuNP loaded nonwoven and a freshly prepared reaction mixture. Before reuse, the AuNP nonwoven was washed with n-butanol. After each catalysis cycle, ICP-OES measurements of the reaction mixtures proved the absence of AuNP leaching. Furthermore, a neat patchy nonwoven, i.e., without AuNP, was tested for catalytic activity. Here, no significant conversion was observed even after 24 h.

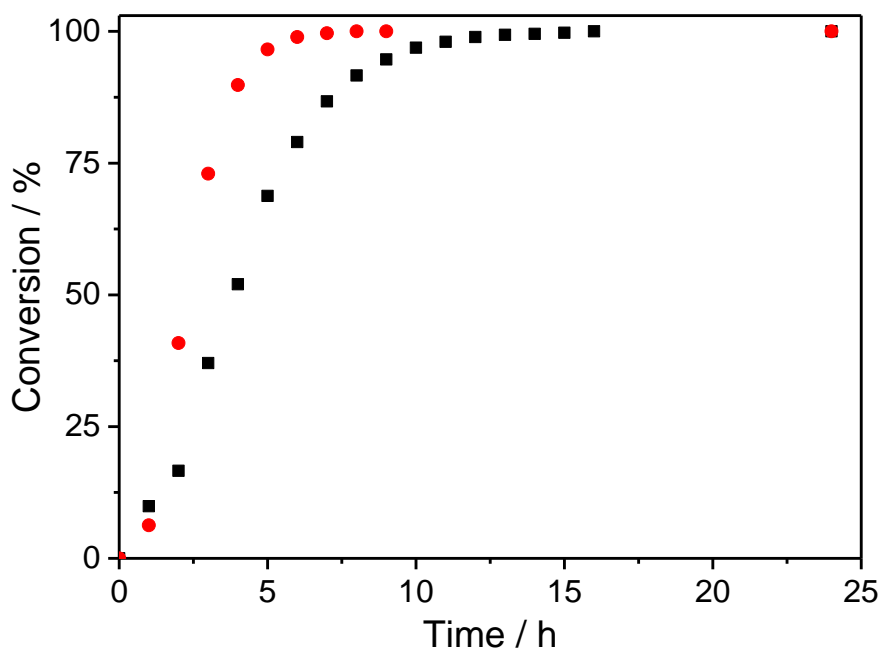


Figure S4.7. Conversion of dimethylphenylsilane for a pre-swollen (24 h in n-butanol, red circles) and a non-pre-swollen AuNP loaded nonwoven (black cubes) as catalyst.

The pre-swelling of the hybrid nonwovens in n-butanol was determined to be crucial for a fast conversion of dimethylphenylsilane, which is attributed to the hydrophobicity of the nonwovens. The tertiary amino groups containing patches, which bear the AuNPs, have to swell in n-butanol to give access of the reaction mixture to the surface of the AuNPs. Thus, swelling prior to catalysis ensures the accessibility of the embedded AuNPs across the whole nonwoven. Consequently, the reaction rate is significantly enhanced.

4.4 References

- [1] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1232–1261.
- [2] P. Herves, M. Perez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzan, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5577–5587.
- [3] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [4] M. Haruta, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75–87.

- [5] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2129–2132.
- [6] A. Cao, R. Lu, G. Vesper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 13499–13510.
- [7] M. Stratakis, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4469–4506.
- [8] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7852–7872.
- [9] Y. Lu, M. Ballauff, *Prog. Polym. Sci.* **2016**, 59, 86–104.
- [10] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5262–5284.
- [11] S. Agarwal, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 963–991.
- [12] C.-L. Zhang, S.-H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 4423–4448.
- [13] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 5670–5703.
- [14] J. Schmelz, F. H. Schacher, H. Schmalz, *Soft Matter* **2013**, 9, 2101–2107.
- [15] X. Wang, G. Guerin, H. Wang, Y. Wang, I. Manners, M. A. Winnik, *Science* **2007**, 317, 644–647.
- [16] P. A. Rupar, L. Chabanne, M. A. Winnik, I. Manners, *Science* **2012**, 337, 559–562.
- [17] Z. M. Hudson, C. E. Boott, M. E. Robinson, P. A. Rupar, M. A. Winnik, I. Manners, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 893–898.
- [18] J. Schöbel, M. Karg, D. Rosenbach, G. Krauss, A. Greiner, H. Schmalz, *Macromolecules* **2016**, 49, 2761–2771.
- [19] J. Schmelz, M. Karg, T. Hellweg, H. Schmalz, *ACS nano* **2011**, 5, 9523–9534.
- [20] P. A. Schaal, U. Simon, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, 4, 336–344.
- [21] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, Chapman and Hall, New York, London, **1955**.
- [22] A. Bergmann, G. Fritz, O. Glatter, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33, 1212–1216.
- [23] P. Raffa, C. Evangelisti, G. Vitulli, P. Salvadori, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3221–3224.
- [24] F. Mitschang, H. Schmalz, S. Agarwal, A. Greiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 4972–4975.
- [25] H. Schmalz, J. Schmelz, M. Drechsler, J. Yuan, A. Walther, K. Schweimer, A. M. Mihut, *Macromolecules* **2008**, 41, 3235–3242.

5. Tensile versus AFM Testing of Electrospun PVA Nanofibers: Bridging the Gap from Microscale to Nanoscale

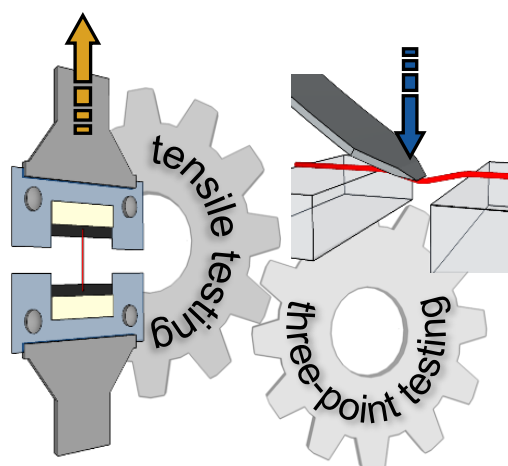
Reprinted with permission from:

B. R. Neugirg*, M. Burgard*, A. Greiner, A. Fery “Tensile versus AFM Testing of Electrospun PVA Nanofibers: Bridging the Gap from Microscale to Nanoscale” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2016**, 54, 2418-2424

© 2017 Wiley Periodicals, Inc.

* B. R. Neugirg und M. Burgard contributed equally to this work.

Design and application of mechanically extraordinary electrospun nanofibers requires their full comprehension, based on conclusive testing methods. The non-trivial task of mechanical nanofiber probing is commonly faced by specialized tensile or AFM-based three-point testing. Despite the methods' inherent dissimilarity, we herein resolve their conformity for the first time, with respect to the determination of Young's moduli.



Design and application of mechanically extraordinary nanofibers requires their full comprehension, based on conclusive testing methods. Electrospun polymer nanofibers, for instance, show a progressive and pronounced increase in their Young's moduli when diameters decrease below the μm scale. Measurement of mechanical

properties in this diameter range is challenging and in the vast majority of reports, two classes of methods are commonly used: highly sensitive tensile testing and atomic force microscopy (AFM) three-point deformation testing. Despite the methods' inherent dissimilarity, we resolve their conformity for the first time, with respect to the determination of Young's moduli. Here, we benchmark them against each other for electrospun PVA nanofibers, a well-defined model system. Our results provide an experimental basis for a comprehensive understanding of nanofiber structures and its implications on their mechanical properties.

5.1 Introduction

Nanofibers are the commonly shared structural building component in both, nature's evolved mechanical high-performance composites^[1] and designed modern multi-functional materials.^[2] Their attractiveness arises from their beneficial physical properties that differ significantly from the ones of the respective bulk material. High aspect ratios at diameters down to the nanoscale provide nanofibers with e.g. superior toughness^[3] or extraordinary electrical properties.^[4] Opening up the opportunity for the technical use of nanofibers, electrospinning has emerged as a popular and versatile technique which is capable of shaping a wide variety of materials into well-defined nanofibers even at industrially relevant scales.^[5] One example which is especially attractive for applications are mechanically exceptional, stiff yet tough electrospun polymer nanofibers.^[3, 6]

While such nanofibers provide exciting perspectives for high-performance materials, the lack of quantitative information on fiber mechanics in the sub-micron regime is a major bottleneck for rational design of next-generation nanofibers. Intricate issues associated with mechanical testing of single nanofibers are their handling, sufficient force and extension resolution during testing, and the determination of the fiber's cross-sectional area. As conventional techniques are stretched to their limits or simply fail when facing nanofibers, new approaches have emerged: particularly instrumented highly sensitive tensile testing^[3, 7] (Figure 5.1a) and three-point deformation tests^[6, 8] that employ the atomic force microscope (AFM) (Figure 5.1b).^[9] Among other approaches these two are most commonly applied to determine the (axial) Young's modulus E of nanofibers. In contrast, e.g. widely used nanoindentation measurements

aim at the radial fiber modulus which is distinct from the axial one in anisotropic (electrospun) fibers.

Both methods – instrumented tensile and AFM-based three-point testing – were used individually and independently in different studies investigating the mechanical properties of similar single polymer nanofibers. While studies on poly(L-lactic acid) (PLLA) revealed comparable results for E irrespective of the testing method and preparation procedure,^[10] the results for nylon 6 show a pronounced distribution^[11] and in the case of poly(ϵ -caprolactone) measured E values differ up to a factor of almost 60.^[7, 12] This overall inconsistency of results may adequately be attributed to the non-uniformity of material (e.g. molecular weight) and spinning parameters (solvent type and concentration, voltage applied, flow rate, and many more) between the different studies. Yet, a thorough validation of the consistency of the testing methods themselves is still lacking and restraining fiber design. Here, for the first time, we bridge this gap between tensile and AFM-based three-point testing and elucidate their conformity studying equally electrospun single polyvinyl-alcohol (PVA) nanofibers with both methods, accordingly.

Besides the distinct fiber deformation modes, both testing methods predominantly differ in the respective length L of the specimen (Figure 5.1a&b). Tensile testing requires an L of several mm which is the lower limit for feasible fiber handling. In contrast, AFM testing was reported for suspended segment lengths as short as several hundreds of nm^[13] and up to several hundreds of μm .^[14] The probability of flaws and defects is proportional to L , hence relatively low on a μm -scale and accordingly higher for mm long fibers (albeit more dominant in brittle materials). Therefore, it is of central importance – especially when comparing the testing methods - to probe nanofibers that are homogeneous throughout these scales, i.e. diameter variations should be restricted to a minimum and catastrophic flaws must be avoided. In order to obtain such homogenous fibers we employed electrospinning. Here, a droplet of a material's (predominantly polymer's) solution or melt is forced by high electrical fields to eject thin jets which undergo bending and stretching as they travel towards a counter electrode collector.^[5] Electrospinning of PVA was shown to be well-suited to form homogeneous and uniform nanofibers with lengths on the meter-scale.^[15]

Tensile versus AFM Testing of Electrospun PVA Nanofibers: Bridging the Gap from Microscale to Nanoscale

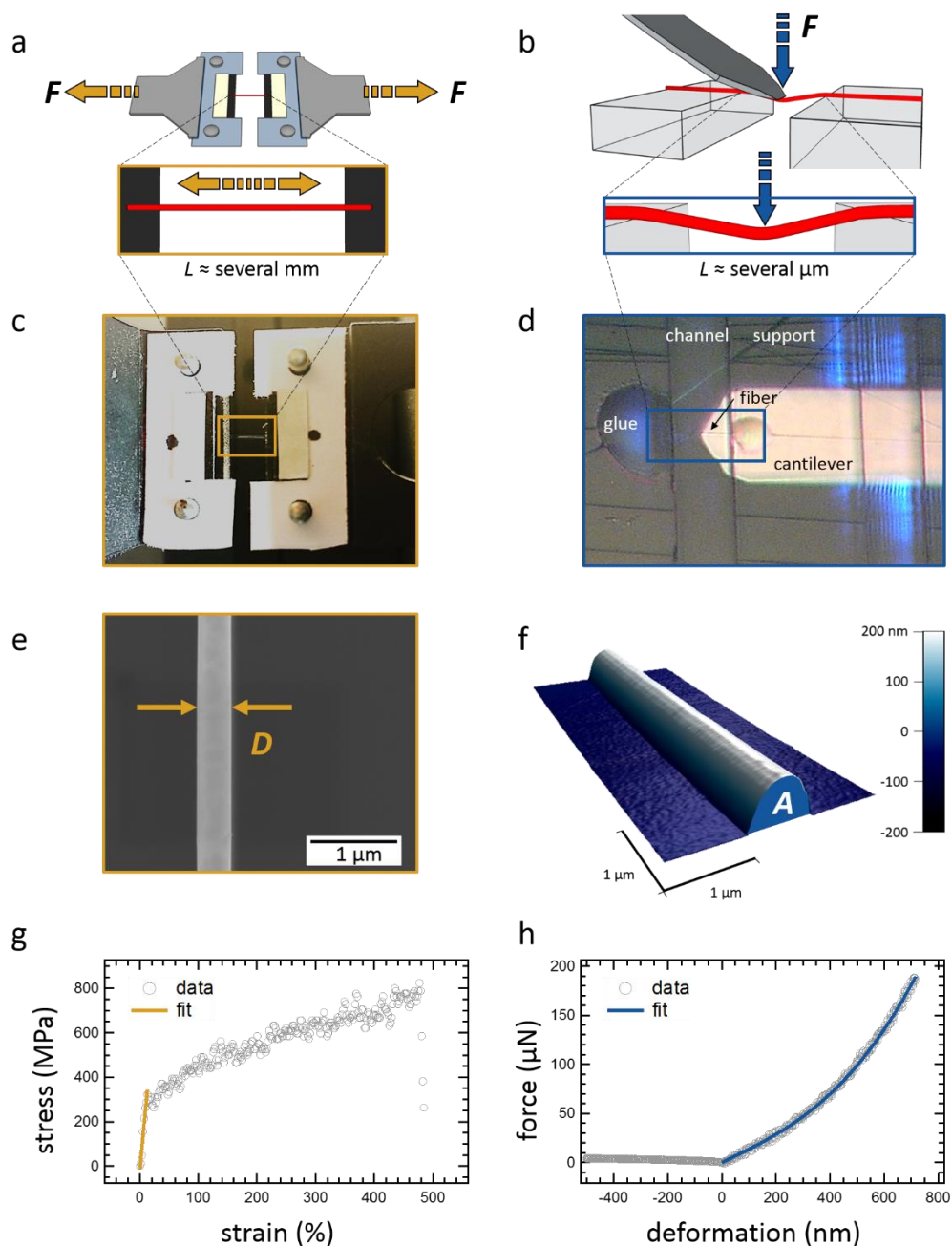


Figure 5.1. Single fiber tensile (left column) and AFM-based three-point testing (right column). Schematics of tensile (**a**) and AFM testing (**b**) as well as optical images of the experimental configurations (**c** and **d**). (**d**) shows a bottom-view optical micrograph during fiber testing. The channel width is $20 \mu\text{m}$. The fiber's diameter D and cross-sectional area A can be determined ex-situ from SEM (**e**) and AFM (**f**) micrographs, respectively. The respective loading data for each method is given in (**g**) and (**h**) including a linear fit of the initial stress-strain slope (**g**) and a fit of the force-deformation data based on the model of Hudson et al.^[8c] (**h**). Both fits yield the axial Young's modulus of the fiber.

5.2 Results and Discussion

We prepared PVA nanofibers with diameters below 500 nm by electrospinning from an aqueous polymer solution at controlled and constant spinning parameters (i.e. temperature, humidity, voltage, flow rate, and distance of electrodes) throughout. As counter electrode collector, we used a metal frame which yielded continuous single fibers spanning the frame in free-standing, cm-long segments.^[16] Individual PVA nanofibers were isolated, transferred to a corresponding substrate and consecutively subjected to both methods of mechanical testing.

We performed two independent sets of mechanical measurements, one using a tensile tester (Figure 5.1 left column) and one using AFM-based three-point testing (Figure 5.1 right column). During all testing, we kept the environmental conditions constant, i.e. room temperature and 44 % relative humidity (RH). Especially the RH is known to alter mechanical properties as it has a plasticizing effect on hydrophilic materials that causes pronounced softening.^[17] Therefore, thorough drying processes after fiber preparation (3 days at 40 °C and 7 mbar) and precise control of RH during the mechanical tests are essential to obtain comparable results. By using a polymer with humidity dependent mechanics, we show that the used mechanical testing methods are not only comparable for standardized low effort polymers such as polystyrene or poly(methyl methacrylate), but can rather be transferred even to demanding approaches.

The first set of measurements utilizes a highly sensitive tensile tester with a force and extension resolution of 100 nN and 100 nm, respectively. To test an individual nanofiber, it is glued onto a cardboard frame which is then mounted in the tensile tester grips. Upon cutting the frame joints, the grips move apart in opposite directions applying a uniaxial force (Figure 5.1a&c). The fiber is stretched until failure thus covering the complete stress-strain relation. To determine the fiber's cross-sectional area A , we imaged each fiber beyond the clamping points on the cardboard frame by scanning electron microscopy (SEM) (Figure 5.1e). The normalization of the measured forces to A and the deformation to the initial fiber length yields a stress-strain curve as shown in Figure 5.1g. The Young's modulus is defined as the initial (elastic) slope of the stress-strain curve and can be obtained from a linear fit. Overall, this method is fast and benefits from straightforward data conversion and evaluation and the

comprehensive mechanical information. Yet, its drawbacks are a relatively coarse force and extension resolution and the delicate fiber handling.

For the second set of measurements – AFM-based three-point testing – we deposited electrospun PVA fibers from the collector frame onto a glass substrate that is pre-structured with micro-channels of 20 μm width. The fibers span those channels leaving segments suspended and accessible to AFM-based testing (Figure 5.1b&d). To ensure well-defined boundary conditions, we immobilized the supported fiber segments by gluing them to the substrate (glue droplets on both sides of the channel in Figure 5.1d). To achieve the precise application of such small volumes of glue, we equipped a micromanipulation setup with a separate tipless AFM cantilever as a micro-“spatula”. After transfer to the AFM setup, the free-standing fiber portion between these two anchoring points is subjected to vertical loading at its midpoint by a calibrated tipless AFM cantilever. The deformation range is limited by the reach of the piezo-actuators that move the cantilever. Hence, most studies focus on the deformation of the fiber vertical to the substrate, which naturally limits the experiments to small, elastic deformations. In a few cases, deformations of the fiber parallel to the substrate plane were investigated, which gives access to deformations until mechanical failure, similar to the tensile tests at the cost of lower force resolution.^[18]

In the AFM-based approaches, force and deformation resolution are superior, yet data conversion and interpretation is generally more complex. First, the raw data needs to be converted and corrected for the cantilever deflection to obtain the fiber’s force-deformation (F-d) relation. A representative approach F-d curve is shown in Figure 5.1h. Secondly, an appropriate model to determine E needs to be identified. At the forces applied here, deformations beyond one fiber radius R (R = 109 nm in the case shown in Figure 5.1h) occur resulting in a non-linear F-d relationship. This indicates that bending and stretching contributions superimpose as described by Heidelberg et al. (Equation 1).^[8b]

$$F = \frac{192EI}{L^3} \cdot f(\alpha) \cdot d \quad (1)$$

Where I is the area moment of inertia, L the length of the suspended fiber segment and $f(\alpha)$ can be derived from Equation 2.

$$f(\alpha) = \frac{\alpha}{48 - \frac{192 \cdot \tanh(\sqrt{\alpha}/4)}{\sqrt{\alpha}}} \quad (2)$$

We found an expansion of the Heidelberg model - as derived by Hudson et al.^[8c] and Calahorra et al.^[19] - which additionally accounts for pre-tension in the fiber, to conclusively fit our data. Here, $f(\alpha)$ can be derived depending on the pre-tension T_0 from Equation 3.^[8c]

$$\left(1 - \frac{L^2 T_0}{\alpha EI}\right) \left(\frac{EA}{T_0 + EA}\right) \cdot \left[\frac{\alpha \cosh^2(\sqrt{\alpha}/4)}{2 + \cosh(\sqrt{\alpha}/2) - 6 \frac{\sinh(\sqrt{\alpha}/2)}{\sqrt{\alpha}}} \cdot \left(1 - 4 \frac{\tanh(\sqrt{\alpha}/4)}{\sqrt{\alpha}}\right)^2 \right] = \frac{A}{l} d^2 \quad (3)$$

In contrast to the simple Euler-Bernoulli bending model, this model describes a larger deformation range (beyond one R) rendering the results unambiguous. Furthermore, it is worth noting that the length-to-diameter ratios of all tested fibers are well above 10 (> 67 in all cases), which is the limit for significant contribution of shearing. Hence, shearing contributions can be neglected in this study. AFM imaging allows for precise determination of the suspended fiber length L and the fiber cross-sectional area A that are required as input parameters to derive E . A representative AFM image of the supported fiber segment to derive A is shown in Figure 5.1f.

Despite the different loading modes, both testing methods yield the same axial Young's modulus E . While a tensile tester applies uniaxial forces in opposite directions (Figure 5.1a) inducing homogenous stresses throughout the fiber, the force in three-point testing acts perpendicular to the fiber's long axis (Figure 5.1b). However, the latter analogously probes the axial E as the material is respectively stretched or compressed along the fiber direction at the bending points. Furthermore, at deformations larger than one fiber radius, the whole free-standing segment experiences additional tensile stresses.^[8b]

Figure 5.2 summarizes the results of E derived from both techniques, respectively. The diameters of the tested fibers range from 100 – 470 nm with the tensile data (yellow) covering the regime of larger D (approximately 150 – 470 nm) whereas the AFM data (blue) focuses on fibers with smaller D (below 300 nm). Each set seen individually reproduces the trend from ref. ^[6] for PVA nanofibers: E significantly increases with decreasing D . In the limit of large diameters, the tensile testing results approach a Young's modulus of roughly 1 GPa which corresponds to the modulus that was determined macroscopically for PVA at corresponding RH.^[20] Additionally, the values from tensile and AFM-based testing coincide on one master curve as indicated by the gray line which is an exponential fit and serves as guide to the eye. This overall

consistency of the magnitude and the trend of the Young's moduli for PVA nanofibers determined independently by tensile and AFM-based testing convincingly illustrates the conformity of both methods. Furthermore, our twofold mechanical study also mutually verifies the respective approaches that are based on complementary deformation modes.

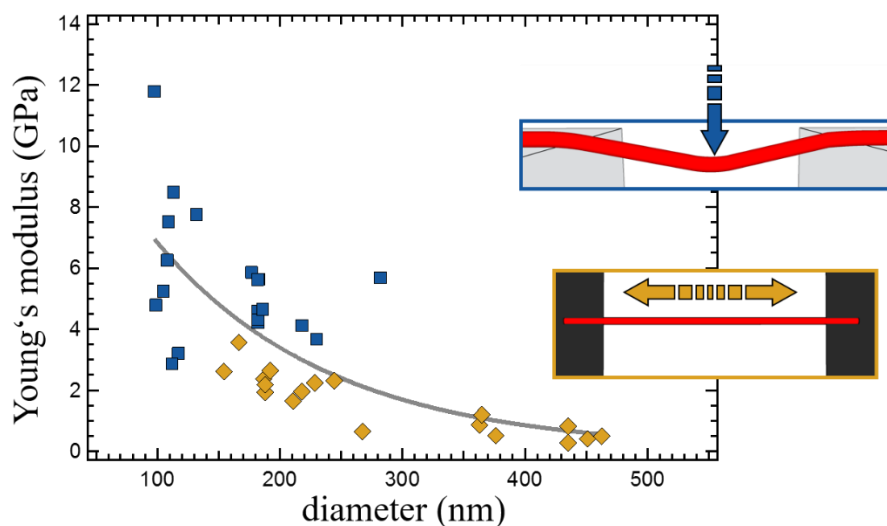


Figure 5.2. Young's moduli determined via three-point bending (blue) and tensile testing (yellow) vs fiber diameters. The gray line is an exponential fit and serves as a guide to the eye.

A dependence of E on the diameter as reported here, was also found for several polymer-based electrospun nanofibers^[3, 6] and can be attributed to a process cascade unique to electrospinning: the high electrical field forces the polymer jet to pass through the surface of the Taylor cone. This specific process involves enormous shear rates that orient the polymer chains on the jet's surface preferentially along the fiber axis. Consecutive rapid loss of solvent and fast solidification largely conserve the jet's molecular structure in the resulting solid nanofibers including aligned chains in proximity to the fiber surface.^[3, 6, 21] Usually, polymers exist in bulk as an entangled network of randomly coiled chains. These coils respond to tension as relatively soft entropic springs. The chains at the surface of electrospun polymer fibers are pre-stretched and oriented in strain direction because of the aforementioned processes

during electrospinning. Upon stretching of such a fiber, on average more extended polymer chains are probed which are significantly stiffer. Reducing the fiber diameter down to nanoscale dimensions dramatically increases the surface-to-volume ratio. This intensifies the surface contribution to the fiber's overall mechanical response. Consequently, one expects that fiber properties (especially E) are changing, as the diameter decreases. Indeed several studies point towards dramatic changes in mechanical properties when fiber diameters approach the sub-micron regime^[3, 6] and the same trend is evidenced by our results.

Analyzing the diameter range in which E values from both methods are available (150 – 270 nm), it becomes obvious that E derived from tensile testing tends to be lower than respective AFM data and also lower than expected from previous results.^[6] Furthermore, the results acquired by AFM are subjected to a larger scatter especially at very small fiber diameters. These two aspects require further discussion:

The former aspect can be explained by inevitable diameter variations along mm-long fiber segments in tensile testing. We found, for instance, the diameter of a fiber to vary by approximately 5 % around the average value of 310 nm within a segment length of 7.7 μm as measured by SEM (data not shown). Therefore, deviations should be estimated on the order of 10 %, which includes actual diameter variations as well as variations due to intricacies in SEM imaging and diameter determination. The established mechanical evaluation procedure supposes a perfectly homogeneous fiber with a cross-sectional area A which can be derived from the fiber's diameter at basically any position prior to stretching. We determined two diameter values for each fiber via SEM, namely at both ends protruding from the clamping points. Despite the overall homogeneity of electrospun fibers, small diameter variations remain experimentally inevitable. Hence, A might be smaller somewhere along the mm-long fiber segment. Upon stretching, the applied force is the same throughout the fiber but the stresses will peak at the position of rejuvenation. Consequently, when the true stresses are underestimated, the Young's modulus based on the measured (broader) diameters will be underestimated, accordingly. As the cross-sectional area depends on the square of the diameter, small variations will cause significant effects. However, imaging the fiber at its clamping points is established^[22] and convenient whereas further imaging of the fiber prior to testing would be very time-consuming and might require additional fiber

treatment (e.g. sputtering of a metal layer) which in turn might alter the mechanical behavior.

In case of the AFM data, diameter variations play a minor role as the suspended segments were just 20 μm in length and were monitored via optical microscopy. Furthermore, the argument for the underestimation of E in tensile testing (stated above) cannot be applied analogously with respect to an overestimation. The observed scatter might be explained by the sensitivity of AFM-based three-point testing to experimental parameters which are progressively critical as fiber diameters decrease. Issues such as unobservable defects, convolution effects during the determination of the cross-sectional area, or fiber slack influence the data interpretation. Yet another factor that remains to be resolved is whether glue used to immobilize the supported fiber segments is absorbed to a certain extent.^[12e, 23] If so, it might enhance the rigidity of the fiber, especially at the bending points close to the channel edges, and consecutively lead to an overestimation of E . Furthermore, the data interpretation in nanoscopic three-point tests itself is still not standardized (as in tensile testing). The three-point configuration provides an F - d relation that contains the convoluted contributions of bending, stretching, and possibly pre-tension. Despite existing models that account for this superposition^[8b, 8c, 19] and that were applied here, the evaluation is not fully established and remains a subject of current research.

The aforementioned aspects, however, are inevitable when manipulating, deforming, and analyzing nanofibers and need to be kept in mind when interpreting the results. A precise assessment of errors is difficult due to the unpredictable manifestation of different effects within single fiber specimen (as diameter variations or defects). Therefore, we can only estimate an error of 10 % accounting for diameter variations in tensile tested fibers as well as an error of 20 % for the AFM results based on the uncertainties related to cantilever calibration. However, all incalculables are superimposed by the scatter of the data points of Figure 5.2. This scatter is reasonable due to inter-fiber variations and typically seen in single fiber studies.^[3] Yet it does not blur the conformity of tensile and AFM testing as evidenced by our results for PVA nanofibers. Both methods agree very well on the trends and the magnitude of E for electrospun PVA nanofibers. Our study represents a thorough basis vindicating the comparability of Young's moduli derived for nanofibers by either tensile or AFM-based three-point testing.

5.3 Conclusion

We demonstrated the conformity of tensile and AFM-based three-point testing for the determination of the Young's moduli by means of electrospun PVA nanofibers. We have chosen PVA intentionally as it is a well-studied polymer for electrospinning and highly relevant for a variety of applications, for example in technical filtration. PVA can be readily shaped into equal and long, yet homogenous fibers by electrospinning. This homogeneity of specimen produced at constant spinning parameters is a crucial prerequisite for a comparative mechanical study. Despite different specimen lengths, deformation modes, and evaluation routines, we unambiguously proved the consistency of tensile and AFM-based testing: the Young's moduli derived from both methods exhibit the same magnitude and dependence on the fiber diameter. The observed increase in E for decreasing fiber diameters can be attributed to polymer chain orientations on the fiber surface which enhance fiber stiffness.

The experimental conformity of uniaxial and perpendicular loading as evidenced here is only valid for elastic deformations and elastic properties such as the Young's modulus. At larger deformations, stress and strain distributions throughout the specimen remain homogeneous in tensile testing but exhibit pronounced local peaks at the bending points in three-point testing. These peaks render the exact determination of e.g. rupture properties such as stress and strain at break extremely difficult in a nanofiber three-point testing experiment. The comparability of both methods in that deformation regime is yet to be resolved. Our study acts as a first approach to conclusively unify mechanical testing of nanofibers to ensure consistent and reproducible results which facilitate the identification, verification, and design of advanced nanofiber-based materials.

5.4 Experimental Section

Materials and solution preparation:

PVA powder was purchased from Sigma Aldrich (87-89% hydrolyzed, $M_w = 146000 - 186000 \text{ g mol}^{-1}$) and was dissolved in distilled water (distilled water, again purified with a Millipore-Qplus machine; Column: QPAK® 2; electrical conductivity: $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) to produce a 6 wt% PVA solution.

Electrospinning:

Electrospinning was performed on a custom-built device. The voltage at the syringe was set to be +17 kV and -2 kV at the metal frame collector (inner dimensions: 17.5 cm x 3.0 cm; frame thickness: 0.5 cm; frame depth: 0.1 cm). The distance between needle and collector was 30 cm. The temperature during electrospinning was 21 °C at a relative humidity of 16%. After electrospinning, the samples were dried in a vacuum oven at 40 °C and 7 mbar for 3 days. For the electrospinning process a short initial pump impulse was executed, so that the electrospinning process endured only a few seconds. With that, mostly separated single nanofibers were collected on the metal frame.

Tensile testing:

For tensile testing, a single fiber was isolated on the metal frame collector by removing all neighboring fibers. This was possible as observing the collector frame against a light source uncovered the fiber positions due to light refraction and allowed for deliberate removal of individual fibers. The remaining fiber was consecutively transferred onto a cardboard frame, which was equipped with double-sided, conductive adhesive tapes to ensure fixation. This process furthermore prevented any fiber damage, as the transfer from collector to cardboard frame exclusively strained and ruptured the exterior fiber portions, while the fiber segment within the frame remained relaxed as it was fixed on both sides by the adhesive tape. After mounting the cardboard frame into the tensile tester (JSF10 Powereach; load cell: ULA-10GR Minebea Company, Japan, 0.01 – 98.07 mN measuring range, 100 nN load resolution; stepping motor: BSHB366 Shenzhen Baishan Mechatronics, China, 0.1 μm step resolution) the linked side of the cardboard frame was cut to ensure free movability of the two clamping points, which were 5 mm apart. The tests were performed at 21-22

°C and 44% relative humidity. The speed of the test was set to be 0.094 mm s^{-1} (strain rate: 0.0188 s^{-1}). For the analysis of the cross-section area of the fibers, the two regions of the conductive adhesive tape where a fiber was attached were cut out and analyzed with a Zeiss 1530 SEM, equipped with a field-emission electron source. The samples were coated with 1.3 nm Pt with a 208HR high resolution sputter coater, equipped with a quartz crystal and a Cressington MTM-20 thickness controller to precisely control the sputtered thickness. The acceleration voltage of the SEM was 1 kV. As tests were conducted without pre-loading and the initial region of baseline noise removed for convenient data representation.

AFM three-point bending & data analysis:

PVA fibers were transferred from the metal frame collector to prestructured glass substrates (GeSiM, Grosserkmannsdorf, Germany) by simple physical contact. We identified individual fibers that appeared homogeneous and spanned a substrate channel ($2 \mu\text{m}$ deep and $20 \mu\text{m}$ wide) perpendicularly by optical microscopy and immobilized the adjacent supported segments by gluing (UHU plus endfest 300, UHU GmbH & Co, Baden-Baden, Germany) using a micromanipulator (MP-285, Sutter Instrument, Novato, California) equipped with a separate tipless AFM cantilever as micro-“spatula”. Before gluing and prior to mechanical testing, the fiber’s cross section and the exact length of the free-standing segment, respectively, were determined by AFM imaging (MFP3D, Asylum Research, Santa Barbara, California). Consecutively, the same AFM setup was equipped with a calibrated^[24] tipless cantilever (NSC12/TL/AIBS, μmasch , Sofia, Bulgaria) which was positioned over the midst of the free-standing fiber segment with the assistance of an optical microscope (Olympus IX 71, Olympus, Tokyo, Japan). On each fiber segment we performed at least 15 deformation curves at $2 \mu\text{m/s}$ and a force setpoint of 50 – 100 nN. The ambient humidity during testing was adjusted by the ratio of a dry and a humid He-flow within the measurement cell. Each of the force-deformation curves was fit individually to the model of Hudson et al.^[8c] and the average of a Gaussian distribution of the Young’s moduli is given as the respective value for each fiber.

Acknowledgements

The authors are indebted to DFG (SFB 840 project B8) for financial support. BRN acknowledges the support of the Elite Network of Bavaria. Matthias Burgard and Benedikt R. Neugirg contributed equally to this work.

5.5 References

- [1] a) P. Fratzl, R. Weinkamer, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, 52, 1263; b) U. G. K. Wegst, H. Bai, E. Saiz, A. P. Tomsia, R. O. Ritchie, *Nat Mater* **2015**, 14, 23.
- [2] a) M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, 339, 535; b) U. Boudriot, R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Artif. Organs* **2006**, 30, 785; c) F. Mitschang, H. Schmalz, S. Agarwal, A. Greiner, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2014**, 53, 4972.
- [3] D. Papkov, Y. Zou, M. N. Andalib, A. Goponenko, S. Z. D. Cheng, Y. A. Dzenis, *Acs Nano* **2013**, 7, 3324.
- [4] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C. M. Lieber, *Mater. Today* **2006**, 9, 18.
- [5] a) A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2007**, 46, 5670; b) S. Agarwal, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 963.
- [6] U. Stachewicz, R. J. Bailey, W. Wang, A. H. Barber, *Polymer* **2012**, 53, 5132.
- [7] E. P. S. Tan, S. Y. Ng, C. T. Lim, *Biomaterials* **2005**, 26, 1453.
- [8] a) D. Kluge, F. Abraham, S. Schmidt, H.-W. Schmidt, A. Fery, *Langmuir* **2010**, 26, 3020; b) A. Heidelberg, L. T. Ngo, B. Wu, M. A. Phillips, S. Sharma, T. I. Kamins, J. E. Sader, J. J. Boland, *Nano Lett.* **2006**, 6, 1101; c) S. D. Hudson, V. Zhurov, V. Grbic, M. Grbic, J. L. Hutter, *J. Appl. Phys.* **2013**, 113.
- [9] a) B. R. Neugirg, S. R. Koebley, H. C. Schniepp, A. Fery, *Nanoscale*, DOI: 10.1002/NR-REV-01-2016-000863; b) E. P. S. Tan, C. T. Lim, *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66, 1102.

- [10] a) E. P. S. Tan, C. T. Lim, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1603; b) I. Ryuji, K. Masaya, R. Seeram, *Nanotechnology* **2005**, 16, 208; c) D. Jaeger, J. Schischka, J. Bagdahn, R. Jaeger, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 114, 3774.
- [11] a) L. Li, L. M. Bellan, H. G. Craighead, M. W. Frey, *Polymer* **2006**, 47, 6208; b) Y. Ding, P. Zhang, Y. Jiang, F. Xu, J. Yin, Y. Zuo, *Mater. Lett.* **2009**, 63, 34; c) M. B. Bazbouz, G. K. Stylios, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2010**, 48, 1719; d) A. Arinstein, M. Burman, O. Gendelman, E. Zussman, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 59.
- [12] a) S. Y. Chew, T. C. Hufnagel, C. T. Lim, K. W. Leong, *Nanotechnology* **2006**, 17, 3880; b) S.-C. Wong, A. Baji, S. Leng, *Polymer* **2008**, 49, 4713; c) C. T. Lim, E. P. S. Tan, S. Y. Ng, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 141908; d) F. Croisier, A. S. Duwez, C. Jérôme, A. F. Léonard, K. O. van der Werf, P. J. Dijkstra, M. L. Bennink, *Acta Biomater.* **2012**, 8, 218; e) S. R. Baker, S. Banerjee, K. Bonin, M. Guthold, *Mater. Sci. Eng.: C* **2016**, 59, 203.
- [13] a) J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stockli, N. A. Burnham, L. Forro, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 944; b) T. W. Tomblér, C. W. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. J. Dai, L. Lei, C. S. Jayanthi, M. J. Tang, S. Y. Wu, *Nature* **2000**, 405, 769.
- [14] H. C. Schniepp, S. R. Koebley, F. Vollrath, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 7028.
- [15] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng, *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 423.
- [16] V. Beachley, X. Wen, *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, 29, 663.
- [17] T. Vehoff, A. Glisovic, H. Schollmeyer, A. Zippelius, T. Salditt, *Biophys. J.* **2007**, 93, 4425.
- [18] a) B. Wu, A. Heidelberg, J. J. Boland, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 525; b) C. R. Carlisle, C. Coulais, M. Namboothiry, D. L. Carroll, R. R. Hantgan, M. Guthold, *Biomaterials* **2009**, 30, 1205.
- [19] Y. Calahorra, O. Shtempluck, V. Kotchetkov, Y. E. Yaish, *Nano Lett.* **2015**, 15, 2945.
- [20] Q. Y. Soundararajah, B. S. B. Karunaratne, R. M. G. Rajapakse, *J. Compos. Mater.* **2009**.

- [21] M. Richard-Lacroix, C. Pellerin, *Macromolecules* **2013**, 46, 9473.
- [22] a) S. Jiang, G. Duan, E. Zussman, A. Greiner, S. Agarwal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 5918; b) F. Chen, X. W. Peng, T. T. Li, S. L. Chen, X. F. Wu, D. H. Reneker, H. Q. Hou, *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2008**, 41.
- [23] A. Gestos, P. G. Whitten, G. M. Spinks, G. G. Wallace, *Polym. Test.* **2013**, 32, 655.
- [24] J. L. Hutter, J. Bechhoefer, *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, 64, 1868.

6. Ausblick und Perspektiven

Wie in den Publikationen zur Immobilisierung und Separation von Partikeln gezeigt werden konnte, bietet eine Mesostrukturierung signifikante Vorteile im Bereich der Durchdringbarkeit von Fasernetzwerken. Bei gleichbleibendem Energieaufwand hat dieser Umstand eine verstärkte Interaktion der Inhaltsstoffe des durchfließenden Mediums mit dem Faservlies zur Folge, was in einer der vorliegenden Arbeiten zu einer verbesserten Filterleistung geführt hat (Kapitel 3) und in einer anderen Arbeit zu höheren Reaktionsraten bei der Verwendung als Trägersystem für Katalysatoren (Kapitel 4). Die Anforderungen für die Generierung eines Katalysesystems sind demnach ähnlich zu denen eines Filtersystems: Der Katalysator muss zuerst aus einem Medium herausgefiltert werden und dann ortsgebunden auf der Oberfläche immobilisiert werden, ohne jedoch den Filter zu verstopfen. Das Anströmverhalten des Katalysators wird in der Folge durch das Anströmverhalten des Filters positiv beeinflusst. Um dieses Prinzip logisch fortzuführen, wäre ein Filtersystem mit maßgeschneiderten attraktiven Wechselwirkungen für Katalysatoren, die danach wiederverwendet werden können, denkbar. Denkbar wäre auch die Verwendung von Metallnanopartikel-sammelnden 1,3,5-Tricarboxamidfasen für die Herstellung von Pinguinfasern, welche zum Aufreinigen bzw. Wiederaufsammeln schon verwendeter Reaktionslösungen verwendet werden können. Hierdurch würden die Filtrationsmedien gleichzeitig mit Katalysator ausgestattet werden, um sie daraufhin als Katalysatorsystem im Teebeutelformat wiedereinzusetzen. Das hohe Potential der mesoskopisch strukturierten Vliese liegt demnach nicht in Batchreaktionen, sondern in Strömungsreaktoren. Pinguinfasermatten zeigten eine hohe Stabilität, was in Anströmungsexperimenten über 25 h und bei deutlich erhöhter Durchflussrate gezeigt werden konnte. Jedoch erwiesen sich die Filter nicht stabil genug gegen ein vollständiges Falten beziehungsweise Abknicken. Die Entwicklung von elastischen 1,3,5-Tricarboxamiden, wäre die finale Lösung für die tatsächliche Implementierung der beschriebenen Pinguinfedern in Filtermasken für Endanwender. Die Flexibilität könnte erreicht werden, indem unterschiedliche Ausgangsstoffe zum Co-Assemblieren angeregt werden, beispielsweise in mehrschichtigen Kern-Schale-Strukturen, ähnlich den Wachstumsringen bei Bäumen. Im Bereich der Blockcopolymermizellen sind weiteren Möglichkeiten ebenfalls logisch vorgegeben. So wurde nur ein von zwei möglichen Kompartimenten für die Aufnahme von Nanopartikeln verwendet. Demnach

wäre der nächste Schritt die Nanopartikelaufnahme-fähigkeit des zweiten Kompartimentes zu erreichen. Zusätzlich wäre es möglich, die Polymermizellen zuerst zu beladen und dann für das Elektrospinnen zu verwenden, wodurch zwei oder mehrere Beladungsarten auf einer Faser verwendet werden können, um beispielsweise Kaskadenreaktionen durchzuführen. Darüber hinaus zeigten erste Experimente, dass die Polymermizellen auch für sich alleine das Potential besitzen Fasern zu bilden, wodurch die Beladungsdichte drastisch erhöht werden könnte. Im Bereich der Methodenentwicklung für mechanische Messungen an Einzelfasern wurden bereits erste Versuche unternommen, die Einzelfasermessung auf Fasernetzwerke mit einer geringen Anzahl an Überschneidungspunkten zu übertragen. Dies wäre der erste Schritt, das mechanische Verhalten von Einzelfasern in einen direkten Kontext zu attraktiven und repulsiven Interfaserwechselwirkungen von Netzwerken zu stellen und hieraus empirische Modelle für zukünftige Fasernetzwerke zu entwickeln.

7. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Andreas Greiner für die langjährige Betreuung und Begleitung seit dem Bachelorstudiengang. Mein Studium wäre wohl deutlich anders verlaufen, wenn er mich nicht für die Makromolekulare Chemie begeistert hätte und mir gleichzeitig einen Platz zum Forschen und zum Entfalten geboten hätte. Gleichermäßen möchte ich mich bei Frau Prof. Agarwal bedanken, die mir (obwohl sie nicht meine Dokormutter ist) immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat, mich motivierte und es ermöglichte, dass ich Coautor eines gemeinsamen Fachbuches werden durfte. Vielen Dank ihnen Beiden für das Vertrauen und die langjährige Unterstützung.

Danken möchte auch den „zwei alten Hasen“ des Arbeitskreises: Dr. Roland Dersch, der mich von Anfang an beim Elektrosinnen begleitet und beraten hat. Seine detaillierten Berichte von verrückten Experimenten haben meinen Forscherdrang täglich auf's Neue geweckt. Dr. Holger Schmalz danke ich für seinen reichen Erfahrungsschatz, aus dem ich und die gesamte Arbeitsgruppe stets schöpfen durften und der zu dem hohen Qualitätsniveau der Forschungsarbeit an diesem Lehrstuhl beigetragen hat. Vielen Dank für euere ständig offenen Ohren und eure Freundschaft.

Danken möchte ich auch allen Wegbegleitern, die den mitunter anstrengenden und steinigen Weg der Promotion mitgegangen sind und den Arbeitskreis zu einem zweiten Zuhause werden ließen: Marius Feldmann, Markus Langner, Florian Käfer, Martin Pretscher, Lisa Schönfelder, Julia Kronawitt, Steffen Reich, Christian Hils, Paul und Amanda Pineda-Contreras, Fabian Mitschang, Noah Al Nakeeb, Viola Buchholz, Tobias Moss, Hadi Bakhshi, Li Liu, Amir Bagheri.

Besonders möchte ich meiner Familie danken, ohne die ich nicht wäre wo ich nun bin. Danke, dass ihr mich durch alle Höhen und Tiefen begleitet und zu dem macht, der ich bin. Das gilt vor allem für meine Frau Elena. Alles ist nur so gut wie das Fundament auf dem es gebaut ist.

8. (Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

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

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

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

(§ 9 Satz 2 Nr. 4 PromO BayNAT)

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

(§ 9 Satz 2 Nr. 7 PromO BayNAT)

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

(§ 9 Satz 2 Nr. 8 PromO BayNAT)

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

Schwalbach am Taunus, 26.01.2019

.....

Ort, Datum, Unterschrift