

# Herstellung von Nanofaservliesstoffen durch das elektrostatische Spinnen

Martin Dauner

Institut für Textil- und Verfahrenstechnik, Denkendorf

## 1. Einleitung

Für die Filtration von Aerosolen, von industriell immer bedeutender werdenden Nanopartikeln wie auch von Bakterien ( $< 0,3 \mu\text{m}$ ), Viren oder anderen Mikroorganismen steigt der Bedarf nach Filtermedien im Submikrometerbereich.

Möglichst kleine Porengröße bei hoher Porosität werden bei einem textilen Filtermedium v.a. durch den Faserquerschnitt bestimmt. Die Reduktion der Porengröße unter den Faserdurchmesser schränkt zunehmend die Porosität ein und beeinträchtigt damit die Durchströmbarkeit. Oder, die Filtrations-Effizienz nimmt wesentlich mit abnehmendem Faserdurchmesser zu.

Der übliche Durchmesser von natürlichen wie von synthetischen Fasern bewegt sich im Bereich von  $10 - 20 \mu\text{m}$ . Mit Mikrofasern und Bikomponenten-Splittfasern werden  $3$  bis  $7 \mu\text{m}$  realisiert, während die Melt Blow Technologie und der Flashspinnprozeß in den  $1 \mu\text{m}$  Bereich vorstößt. Im Submikrometerbereich sind seit langem Glasfasern eingeführt, die jedoch für viele Filtrationsanwendungen obsolet sind.

Bereits 1934 erhielt Formhals ein Patent auf das elektrostatische Spinnen von Fasern [1], das jedoch erst in den 80er Jahren wirtschaftliche Bedeutung durch C.F. Freudenberg AG, Weinheim erhielt [2]. In einer Sandwichstruktur wurden die elektrostatisch gesponnenen Fasern zwischen eine Trägerschicht und einen Vorfilter angeordnet. Die Fasern erreichten zwischen  $1$  und  $10 \mu\text{m}$  Durchmesser. Durch die Verwendung von Polycarbonat konnte zusätzlich ein Elektreteffekt erzielt werden [3].

In den 70er wurden Anstrengungen unternommen, Gefäßprothesen durch das elektrostatische Verspinnen von Polyurethanlösung herzustellen [4, 5]. Auch in diesem Fall wurden Fasern im  $\mu\text{m}$ -Bereich erzeugt, die so aber auch durch das konkurrierende, am ITV entwickelte, jedoch wesentlich produktivere Luftsprühverfahren [6] erzielbar sind.

Der Durchbruch in den Nanometer-Bereich erfolgte in 90er Jahren zunächst in einer Flut von wissenschaftlichen Veröffentlichungen v.a. aus den USA. Neben technischen Polymeren wurden vielfältig auch medizinische Polymere wie Polylactid und Polcaprolacton, aber auch Collagen und selbst DNA [7] verarbeitet. Für Grundlagenuntersuchungen werden bevorzugt wasserlösliche Polymere (Polyethylenoxid und Polyvinylalkohol) eingesetzt, deren technische Verwendung naheliegenderweise limitiert ist. Im Jahre 2000 brachte Fa. Donaldson, USA Staubfilter mit einer dünnen Lage von Nanofasern auf der Anströmseite auf den Markt, die als Vorfilter die Bildung des Filterkuchens unterstützen und das Eindringen größerer Partikel in das eigentliche Filtermedium verhindern sollen. Seitdem werden weltweit, v.a. auch in Korea, Anstrengungen unternommen Filter mit elektrostatisch gesponnenen Vlieslagen effizienter zu machen. Nach unseren Erkenntnissen liegen die Faserdurchmesser jedoch vorwiegend im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Es werden Dicken von 0,5 mm hergestellt. Hierbei erhebt sich die Frage nach einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Elektrosponnen vs. die Melt Blow Technik, wobei die Polymeraspekte berücksichtigt werden müssen.

Der Begriff „Nano“ ist nicht klar abgegrenzt. Während die Grenze nach oben z.T. bei  $1 \mu\text{m}$  gesehen wird, wird im folgenden der Bereich  $< 0,3 \mu\text{m}$  als Nanometerbereich verstanden.

## **2. Der elektrostatische Spinnprozeß**

Der elektrostatische Spinnprozeß und der Mechanismus für die Erzielung von Fasern im Nanometermaßstab wurde am besten von Reneker und seinem Mitarbeiter beschrieben (s.u.).

Zunächst ist der prinzipielle Aufbau - und die Realisierung in den meisten universitären Forschungslabors – denkbar einfach (Abb. 1). Polymerlösung wird unter einem definierten Vordruck einer Düse zugeführt. Zwischen dieser und einem Kollektor (rotierenden Trägerstab oder Förderband) wird ein elektrisches Feld angelegt. Ob hierbei die Düse oder der Träger auf Potential gelegt wird, spielt zunächst keine Rolle. Auch ist in vielen Fällen die wahlweise Verwendung von positiver oder negativer Ladung möglich. Unabhängig von Polymer, Lösungsmittel und Lösungskonzentration hat sich ein Verhältnis von Spannung zu Düsenabstand in

der Größenordnung von 1 kV/cm als geeignet erweisen. Der Düsendurchmesser liegt üblicherweise um 100 µm.

Reneker hat gestützt auf Videoaufnahmen den Mechanismus, der zur Erreichung der Faserdurchmesser im Nanometerbereich führt, zunächst als ein vielfaches Aufspalten eines Blitzes beschrieben [8]. So erreicht man bei einem 10-fachen Aufspalten einer Primärfaser von 1 µm Durchmesser Fibrillen von ca. 0,3 µm Durchmesser. Für einen Durchmesser von 0,1 µm kann man leicht eine Aufspaltungsrate von 100-fach errechnen.

2001 veröffentlicht Reneker dann die wissenschaftliche Begründung für einen anderen Mechanismus, dem sog. „Whipping“, dessen Entdeckung der verbesserten Videotechnik zu verdanken ist [9] (Abb. 1): Die Primärfaser bleibt nach Verlassen der Düse bis zum Träger solange stabil, wie sich Oberflächenspannung, elektrische Ladung und äußere Einflüsse wie die Luftreibung im Gleichgewicht befinden. Kommt es durch eine Störung zu einer Auslenkung der Faser, wird diese so weit verstärkt, bis sich die Kräfte auf ein neues Gleichgewicht eingestellt haben. Dies kann man sich als Schleudereffekt des metastabilen Fadens vorstellen. Bei gleichbleibenden Randbedingungen (Fördervolumen und Aufwickelgeschwindigkeit) bedeutet dies eine Verstreckung der Faser. Auch hier kann man leicht die Durchmesserreduktion von 1 µm auf 0,1 µm berechnen als 100-fache Verstreckung der Primärfaser. (Zusätzlich muß die Verdunstung des Lösungsmittels berücksichtigt werden.)

Eigene Erkenntnisse, Literaturdaten [10] und persönliche Diskussionen mit Reneker legen nahe, daß abhängig vom Polymerlösungssystem beide Mechanismen mit unterschiedlicher Bedeutung eine Rolle spielen können.

### **3. Polymer und Lösungsmittel**

#### **3.1 Polymere**

Die Anforderungen an das Polymer sind zunächst vergleichbar den anderen Fadenbildungsprozessen aus Lösung. Mit amorphen Polymeren werden sehr regelmäßige Vliesstrukturen durch das elektrostatische Spinnen erzeugt. Nanofasern konnten in eigenen Versuchen bislang jedoch nur mit kristallbildenden Polymeren erzielt werden. Für das elektrostatische Spinnen sollte das Polymer polare Struktur

aufweisen. So konnten mit Polyvinylidenfluorid bislang keine Fasern durch das elektrostatische Spinnen erzielt werden.

Mit verschiedenen Polyurethanen und Co-Polyestern konnte regelmäßige Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich erzeugt werden. Interessant ist insbesondere die Erzeugung von mikroporösen Faseroberflächen, wie sie auch für Polymilchsäure gezeigt werden konnten [11].

Mit Lösungen aus Polyethylenoxid PEO, Polyvinylalkohol PVA, Polyacrylnitril PAN sowie Polyimid wurden Fasern im Nanometerbereich hergestellt (Abb. 2 – 5). Die Messung der Faserquerschnitte ist nur, und mit Einschränkung, im Elektronenmikroskop möglich.

### 3.2 Lösungsmittel

Wie bei den Polymeren ist eine hohe Polarität des Lösungsmittels für die elektrostatische Verarbeitbarkeit günstig. Daneben ist eine hohe Leitfähigkeit zu fordern, sollen Nanofasern erzeugt werden [12].

PVA und PEO zeichnen sich für den Versuch dadurch aus, daß sie aus wässriger Lösung verarbeitbar sind und damit keine Sicherheitsmaßnahmen, weder wegen Toxizität noch hinsichtlich Explosivität, erfordern. Daneben ist Wasser sehr polar und damit für das elektrostatische Spinnen hervorragend geeignet.

Damit sind wesentliche Anforderungen an die Lösungsmittel definiert. In der Praxis liegen diese Idealvoraussetzungen nicht vor.

Die Verwendung chlorierter Lösungsmittel ist für medizinische Anwendungen noch tragbar, bei denen nur geringe Mengen verarbeitet werden. Für großtechnische Anlagen werden Betriebsgenehmigungen schwer zu erhalten sein, obwohl die geringe Entzündungsgefahr ein wichtiger Sicherheitsaspekt ist. Bei Kohlenwasserstoffen steht die Entzündlichkeit im Fokus der Sicherheitsmaßnahmen.

Der Dampfdruck ist kein vorrangiger Aspekt für die Verarbeitung durch das Elektrospinnen. So können Dimethylacetamid DMAC und Dimethylformamid DMF mit sehr geringem Dampfdruck für bestimmte Polymere geeignet sein. Jedoch ist die Entfernung der Restlösungsmittel hier ein Problem. Andererseits ist kann ein sehr hoher Dampfdruck Verarbeitungsprobleme durch zu frühes Verdampfen des Lösungsmittel mit sich bringen.

### 3.3 Lösungskonzentrationen

Die geeigneten Lösungskonzentrationen sind naheliegenderweise abhängig von Polymer, dessen Molmasse sowie dem Lösungsmittel. Bei zu geringer Konzentration bilden sich keine Fasern aus. Zu hohe Konzentration macht die Förderung der Lösung und v.a. ihre Filtration unmöglich.

Gute Ergebnisse wurden zwischen 5 und 20 Vol.-% erzielt, wobei der Vorzug im mittleren Bereich liegt.

## 4. Produktivität

In der Regel verlaufen erzielbare Faserdurchmesser und Produktivität gleichsinnig. Bei dem Vergleich der Erzeugung von Fasern im Melt Blow Prozess mit Durchmesser um 5  $\mu\text{m}$  gegenüber 1  $\mu\text{m}$ , wie auch beim Lösungsspinnen und beim Elektrosponnen kann in erster Näherung von einer Proportionalität ausgegangen werden. Dies wird beim Elektrosponnen durch den Verlust des „Whipping“ bzw. des „Splayings“ bei großen Massedurchsätzen verstärkt. Bei großen Volumenströmen kann u.U. das Lösungsmittel nicht ausreichend verdampfen, so daß die Fasern auf dem Träger wieder aufgelöst werden. Maßnahmen zur Steigerung der Produktivität werden vom ITV im Rahmen eines AiF-Vorhabens untersucht.

## 5. Literatur

- 1 Formhals US 1975505 (1934)
- 2 A. Wegmann, Nonwovens Industry, 24, Nov. 1982
- 3 R. Lathrache: Performance evaluation of electrostatically charged nonwovens as filter media in air filtration, Index Congress, Genf 1990
- 4 ICI & University of Liverpool: A process for setting a product comprising electrostatically spun fibers, and products prepared according to this process, E'P 0011437 A1 (1979)
- 5 Ethicon: Manufacturing vascular prostheses by electrostatic spinning GB 2142870 A (1983)
- 6 H. Planck: Gefäßprothese; DE 2806030
- 7 B.S. Hsiao et al.: Biopolymer nanofiber scaffolds for biomedical applications; 6<sup>th</sup> Austrian Polymer Meeting, 15.-17. Sept. 2003, Wien, Österreich
- 8 D. H. Reneker, I. Chun: Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinning; Nanotechnology 7 (1995) 216-223
- 9 D. H. Reneker et al.: Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning; J. Appl. Phys. 87 (9), (2000) 4531-4547
- 10 S. Koombhongse, D.H. Reneker: Branched and split fiber from electrospinning process; The Fiber Society, New Frontiers in Fiber Science, Spring Meeting, 23.-25. 5. 2001
- 11 M. Bognitzki et al.: Nanostructured fibers via electrospinning; Adv. Mater. 13 (1), (2001) 70-72
- 12 J. Böbel: Entwicklung von nanostrukturierten Oberflächen für das Tissue Engineering auf Basis des Elektrosponnens; Studienarbeit, DITF/Universität Stuttgart 2003

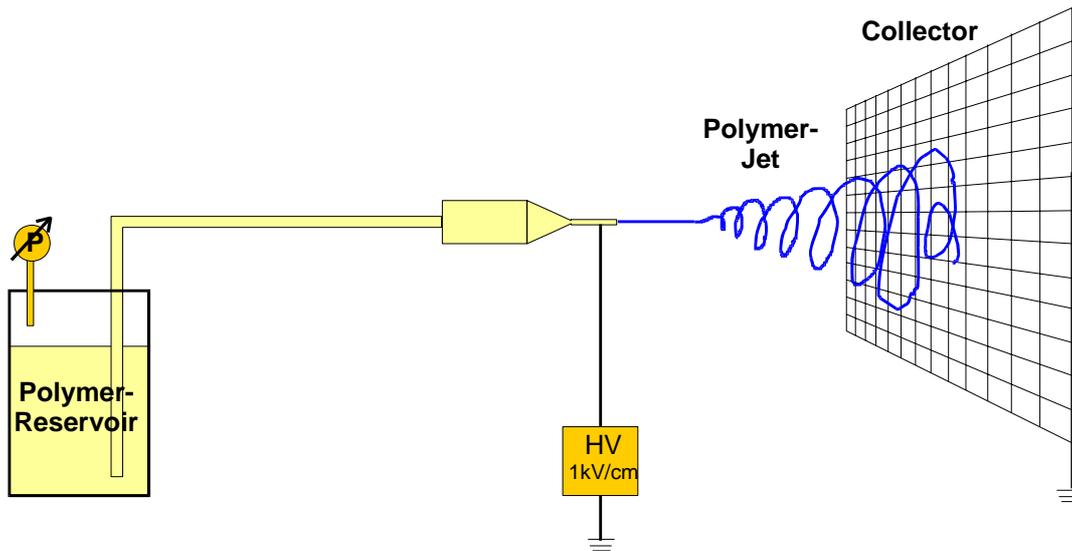


Abb. 1: Anordnung zum elektrostatischen Spinnen; (Reneker [9])

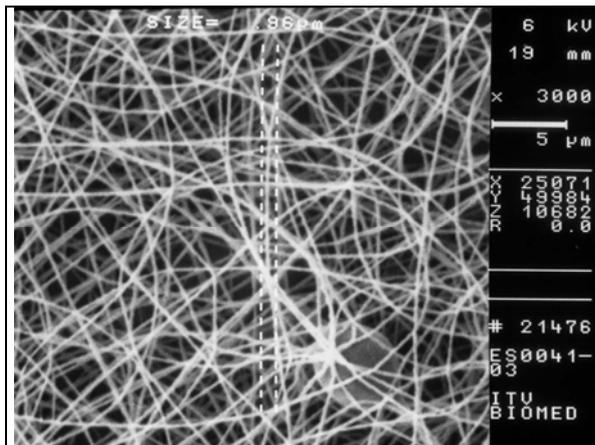


Abb. 7: Polyethylenoxid in Wasser  
1 kV/cm

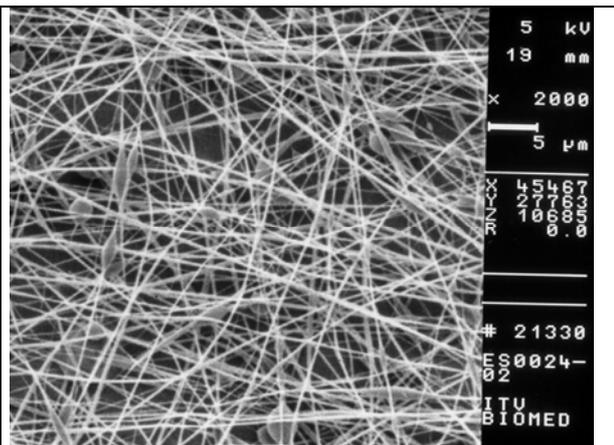


Abb. 8: Polyvinylalkohol in Wasser  
1 kV/cm

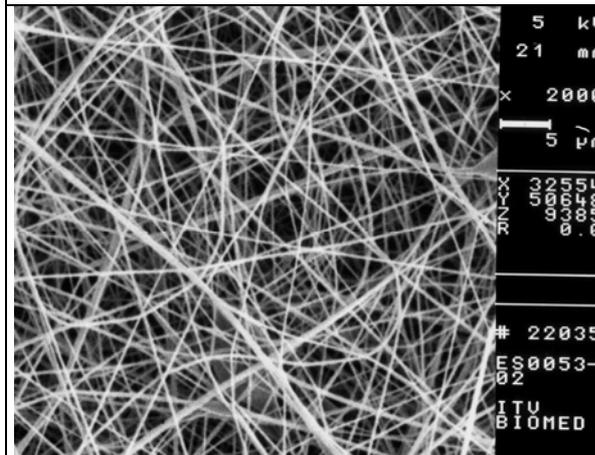


Abb. 9: Polyacrylnitril in DMAC  
1 kV/cm

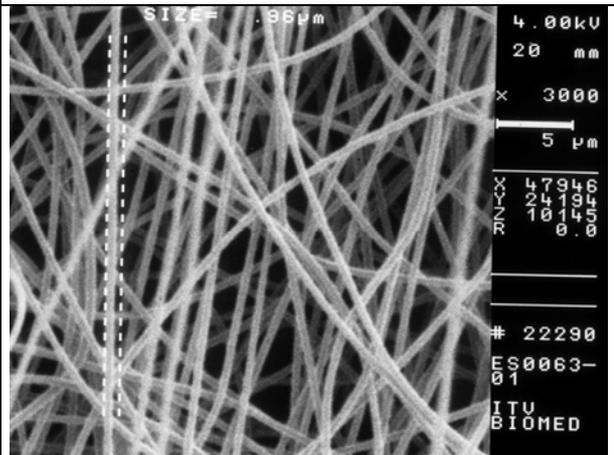


Abb. 10: Polyimid in DMAC/DMF  
1 kV/cm