Die Einkapselung reaktiver, chiral-nematischer Flüssigkristalle mittels koaxialem Elektrospinnen zur optischen Gassensorik

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

- Dr. rer. nat. -

der Fakultät der Naturwissenschaften der Universität Paderborn

vorgelegt von

LUKAS PSCHYKLENK

geboren in Krappitz

Paderborn, Februar 2024

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen einer Kooperation des Instituts für Sicherheitsforschung der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg und der Arbeitsgruppe von Dr. Thorsten Wagner im Department Chemie der Universität Paderborn. Sie wurde im Zeitraum von November 2014 bis Februar 2024 angefertigt.

Gutachter:

Prof. Dr. Michael Tiemann

Prof. Dr. Peter-Michael Kaul

Versicherung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit ist zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt worden.

Paderborn, den 04.02.2024

Lukas Pschyklenk

Danksagung

Ich möchte die Gelegenheit nutzen und mich bei den Menschen bedanken, ohne die die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Aber auch bei denjenigen, die mich durch ihren Rat oder durch fachliche Gespräche unterstützt hatten.

Mein Dank gilt in erster Linie Prof. Dr. Peter Kaul, der mir die Gelegenheit gab und das Vertrauen schenkte ein im Institut für Sicherheitsforschung bislang unbehandeltes Thema eigenständig zu erforschen. Ich bedanke mich für die finanzielle Unterstützung, den experimentellen Freiraum sowie die unzähligen fachlichen Diskussionen zu jeder Tageszeit. Ich danke auch für das eine oder andere ermutigende Wort, welches mir geholfen hat, das Ziel nicht aus den Augen zu verlieren.

Ich danke Prof. Dr. Michael Tiemann, der sich bereits zu Beginn meiner Forschungsarbeit sofort bereit erklärt hatte die Arbeit zu betreuen. Ich bedanke mich sehr für das stetige Interesse an meiner Arbeit und den immer freundlichen Kontakt. Ich danke nun vor allem für die Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten und die Funktion des Erstprüfers zu übernehmen.

Ich möchte mich bei Dr. Thorsten Wagner bedanken, der die Rolle des Doktorvaters übernommen hat und mich über viele Jahre unterstützt hat. Ich danke für die vielen Ratschläge und Hilfestellungen, die Einbindung in die Arbeitsgruppe sowie die Verknüpfung mit anderen Wissenschaftlern der Universität Paderborn und außerhalb. Besonders erwähnen möchte ich Dr. Alexander Lorenz, der mir viele Ratschläge zur experimentellen Vorgehensweise gab und auch bei fachlichen Fragestellungen immer ein offenes Ohr hatte. Ich danke auch Dr. Hans Egold, der über viele Tage hinweg versuchte den Nachweis für eine in dieser Arbeit postulierte Reaktion zu erbringen.

Ein besonderer Dank gilt meinen vielen ehemaligen Kollegen aus dem Institut für Sicherheitsforschung sowie dem Institut für Detektionstechnologien an der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg. Ich danke euch allen herzlich für eine unvergessliche Zeit, die mein Leben geprägt hat. Diese Zeit werde ich immer sehr positiv im Gedächtnis behalten.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Jan Lagerwall von der Universität Luxemburg für die sehr freundliche und kooperative Zusammenarbeit über weite Strecken meiner Forschungszeit. Ich bin sehr dankbar für die vielen Denkanstöße, die Möglichkeit den Arbeitskreis kennenlernen zu dürfen und die Erweiterung meines Netzwerkes im Forschungsgebiet. Ein Beispiel ist die Herstellung des Kontaktes mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Giese von der Universität Duisburg-Essen. Diese war so fruchtbar, dass zwei Publikationen daraus entstanden sind. Ich danke Prof.

Giese herzlich für die Einladung nach Essen und die enge Zusammenarbeit in den Folgejahren.

Zuletzt gilt ein besonderer Dank meiner Familie. Meinen Eltern, die nur mit ein paar Koffern in der Hand in dieses Land kamen und mir durch ihre harte, aufopfernde Arbeit eine bessere Zukunft ermöglichten. Ich danke besonders meiner Frau Frances für ihren unermüdlichen Glauben an mich und die selbstlose Unterstützung seit Beginn des Studiums. Ich danke dir und unseren Töchtern für vor allem für eure Geduld. Ohne eure Unterstützung gäbe es diese Arbeit nicht.

Inhaltsverzeichnis

1. **Kurzfassung** ..... - 1 -
2. **Abstract** ..... - 3 -
3. **Einleitung** ..... - 5 -
4. **Grundlagen** ..... - 7 -
   - 4.1 Flüssigkristalle ..... - 7 -
   - 4.1.1 Aufbau und Struktur ..... - 8 -
   - 4.1.2 Die smektische und nematische Phase ..... - 9 -
   - 4.1.3 Die chiral-nematische Phase ..... - 12 -
   - 4.1.4 Optische Eigenschaften chiral-nematischer Phasen ..... - 15 -
   - 4.1.5 Flüssigkristalle als Sensoren ..... - 21 -
   - 4.2 Das Elektrospinnverfahren ..... - 24 -
   - 4.2.1 Spinnparameter ..... - 26 -
   - 4.2.2 Multiaxiales Spinnen ..... - 31 -
5. **Experimentelles** ..... - 34 -
   - 5.1 Entwicklung des Messaufbaus für gassensorische Messungen ..... - 34 -
   - 5.2 Elektrospinnaufbau ..... - 37 -
   - 5.3 Verwendete Geräte zur Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung ..... - 42 -
   - 5.4 Untersuchte Dotiermittel ..... - 43 -
   - 5.5 Probenpräparation ..... - 43 -
   - 5.6 Bestimmungen der HTP ..... - 47 -
   - 5.7 Versuche mit CO_2 sensitivem Dotiermittel ..... - 48 -
   - 5.8 Charakterisierung und sensorische Versuche mit 2,2′-Bis[(S-1,1′-binaphthyl-2,2′-dimethyl)phosphino]diethylamin ..... - 50 -
   - 5.9 Charakterisierung und sensorische Versuche mit (S)-1,1′-Binaphthyl-2,2′-disulfonimide ..... - 52 -
   - 5.10 Charakterisierung und sensorische Versuche mit (R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid ..... - 54 -
   - 5.11 Charakterisierung der gesponnenen Fasern ..... - 55 -
   - 5.12 Vernetzung von koaxial gesponnenen PVP-Fasern ..... - 56 -

6. **Auswertung und Diskussion** ..... - 58 -
6.1 Entwicklung des Messaufbaus ..... - 58 -
6.2 Elektrospinnaufbau ..... - 60 -
6.3 Auswertung verschiedener Probenpräparationsarten ..... - 63 -
6.4 Bestimmung der HTP ..... - 66 -
6.5 Versuche mit CO_2 sensitivem Dotiermittel ..... - 69 -
6.6 Charakterisierung und sensorische Versuche mit BBNP ..... - 79 -
6.7 Charakterisierung und sensorische Versuche mit DSI ..... - 84 -
6.8 Charakterisierung und sensorische Versuche mit DSDC ..... - 88 -
6.9 Koaxial und triaxial gesponnene Fasern ..... - 91 -
6.9.1 Koaxiales Spinnen von PS in Toluol und THF ..... - 91 -
6.9.2 Koaxiales Spinnen von PMMA ..... - 93 -
6.9.3 Multiaxiale Spinnversuche mit PAN ..... - 95 -
6.9.4 Multiaxiale Spinnversuche mit PVAc ..... - 97 -
6.9.5 Koaxiale PVP Fasern ..... - 99 -
6.10. Vernetzung von koaxial gesponnenen PVP-Fasern ..... - 106 -
7. **Zusammenfassung und Ausblick** ..... - 109 -
8. **Literatur** ..... - 114 -
9. **Anhang** ..... - 125 -
10. **Abbildungsverzeichnis** ..... - 132 -
11. **Tabellenverzeichnis** ..... - 138 -
12. **Liste der Publikationen** ..... - 139 -
12.1 Peer-Review Publikationen ..... - 139 -
12.2 Konferenzbeiträge ..... - 139 -

1. Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die nematischen Flüssigkristallgemische (E7 und E8) zum Zwecke der Gassensorik mit einer reaktiven, optisch aktiven Substanz dotiert. Die Dotierung verursacht die Ausbildung einer chiral-nematischen Phase, die einen eindimensionalen photonischen Kristall mit Reflexionsmaxima im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums erzeugt. Innerhalb dieser Phase besitzen die Mesogene des Flüssigkristallgemisches eine helikale Überstruktur. Jedes der untersuchten Dotiermittel hat einen stoffspezifischen Wert, der als helical twisting power (HTP) bezeichnet wird. Je höher dieser Wert, desto kleiner die Ganghöhe der helikalen Struktur und desto kleiner die Wellenlänge im reflektierten Wellenlängenbereich. Durch die kalamitische (stäbchenförmige) Mesogenform und der Annahme, dass der Orientierungsvektor $\vec{r}$ (Vektor durch die Moleküllängsachse) und $-\vec{r}$ bei Drehung um 180° identisch sind, entspricht die Ganghöhe dem doppelten Wert der Gitterkonstanten des photonischen Kristalls. Infolge einer chemischen Reaktion des Dotiermittels mit dem einem Analyten ändert sich mit seiner chemischen Zusammensetzung auch dessen helical twisting power (HTP). Diese Änderung verursacht eine Verschiebung des reflektierten Wellenlängenbereichs, was als Änderung der farblichen Erscheinung mit dem bloßen Auge wahrgenommen werden kann. Obwohl Flüssigkristalle einige Eigenschaften eines anisotropen Festkörpers aufweisen, handelt es sich dennoch um Fluide, die zum Zwecke des Gassensorik dem Analyten leicht zugänglich gemacht werden müssen. Jegliche Abdeckungen zum Schutz des Flüssigkristalls vor Umwelteinflüssen oder mechanischen Belastungen würden einen negativen Einfluss auf die Funktionalität eines solchen Sensors zur Folge haben. In dieser Arbeit wird das koaxiale Elektrospinnen verwendet, um Flüssigkristalle in Polymerfasern von wenigen Mikrometern Durchmesser einzukapseln. Beim koaxialen Elektrospinnen werden zwei konzentrisch angeordnete Kanülen verwendet. Durch die äußere Kanüle wird eine Polymerlösung, durch die Innere der dotierte Flüssigkristall in chiral-nematischer Phase geleitet. An beide Kanülen wird eine Hochspannung angelegt, wodurch die nun geladene Polymerlösung in Richtung der wenige Zentimeter entfernten Gegenelektrode beschleunigt wird. Durch diverse Instabilitäten wird während dieser Flugphase der Durchmesser der Fasern immer geringer, wobei gleichzeitig das Lösemittel verdampft. Es entstehen an der Gegenelektrode feste Polymerfasern, in deren Kern sich der chiral-nematische Flüssigkristall befindet. Die extreme Streckung der Fasern während dieses Prozesses fördert die planare Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle

im Inneren und sorgt für eine senkrecht zur Faserachse ausgerichtete optische Achse der chiral-nematischen Phase. Es wird untersucht, ob der durch die Polymerhülle eingebrachte zusätzliche Diffusionsweg von der gesteigerten Oberfläche des Flüssigkristalls derart kompensiert wird, dass diese Art der Einkapselung keinen oder nur einen geringen negativen Einfluss auf die Empfindlichkeit des Sensors hat. Der Vergleich zwischen eingekapseltem und nicht eingekapseltem dotierten Flüssigkristall wird mittels einer dafür entwickelten Reaktionskammer UV/VIS-spektroskopisch durchgeführt. Die ablaufenden Reaktionen werden mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Die Fasern und die verwendeten Flüssigkristalle werden lichtmikroskopisch charakterisiert. Es werden zusätzlich Möglichkeiten untersucht die Wasserbeständigkeit der hergestellten Fasern zu verbessern, um ihre Eignung für künftige technische Anwendungen zu steigern. Hierzu wird das triaxiale Elektrospinnen verwendet, um die Fasern mit einer zusätzlichen wasserbeständigen Polymerhülle zu überziehen. Es wird zudem die Möglichkeit untersucht koaxial gesponnene Fasern nachträglich zu vernetzen, um so eine Wasserfestigkeit zu erzielen.

2. Abstract

In the present work, the nematic liquid crystal mixtures (E7 and E8) are doped with a reactive, optically active substance for the purpose of gas sensing. Doping induces the formation of a chiral-nematic phase, creating a one-dimensional photonic crystal with reflection maxima in the visible range of the electromagnetic spectrum. Within this phase, the mesogens of the liquid crystal mixture form a helical superstructure. Each of the investigated dopants has a substance-specific value known as the helical twisting power (HTP). The higher this value, the smaller the pitch of the helical structure and the shorter the wavelength in the reflected wavelength range. Due to the calamitic (rod-shaped) mesogen form and the assumption that the orientation vectors $\vec{r}$ (vector along the molecular long axis) and $-\vec{r}$ are identical upon a 180° rotation, the pitch corresponds to twice the value of the lattice constant of the photonic crystal.

As a result of a chemical reaction between the dopant and an analyte, the HTP changes with its chemical composition. This change causes a shift in the reflected wavelength range, perceivable as a change in color appearance to the naked eye. Although liquid crystals exhibit some properties of an anisotropic solid, they are still fluids that need to be easily accessible to the analyte for gas sensing purposes. Any coverings to protect the liquid crystal from environmental influences or mechanical stress would have a negative impact on the functionality of such a sensor. In this work, coaxial electrospinning is used to encapsulate liquid crystals in polymer fibers with a diameter of a few micrometers.

In coaxial electrospinning, two concentrically arranged needles are used. A polymer solution is passed through the outer needle, and the doped liquid crystal in a chiral-nematic phase is passed through the inner needle. High voltage is applied to both needles, accelerating the now charged polymer solution towards the counter electrode a few centimeters away. During this flight phase, various instabilities cause the diameter of the fibers to decrease while simultaneously evaporating the solvent. Solid polymer fibers with the chiral-nematic liquid crystal in their core form on the counter electrode. The extreme stretching of the fibers during this process promotes the planar alignment of the liquid crystal molecules inside and ensures an optical axis of the chiral-nematic phase oriented perpendicular to the fiber axis.

It is investigated whether the additional diffusion path introduced by the polymer shell compensates for the increased surface area of the liquid crystal, resulting in little or no negative impact on the sensitivity of the sensor. The comparison between encapsulated and non-encapsulated doped liquid crystal is carried out UV/VIS

spectroscopically in a designed reaction chamber. The ongoing reactions are examined using FTIR spectroscopy. The fibers and the utilized liquid crystals are characterized under a light microscope. Additionally, possibilities are explored to enhance the water resistance of the produced fibers, aiming to improve their suitability for future technical applications. To achieve this, triaxial electrospinning is employed to coat the fibers with an additional water-resistant polymer shell. Furthermore, the feasibility of subsequently crosslinking coaxially spun fibers is investigated to achieve water resistance.

3. Einleitung

Die Geschichte der Gaserkennung reicht bis in die Zeit zurück, als Bergleute Kanarienvögel in Bergbauschächten verwendeten, um sich vor tödlichen Gasen zu schützen. Die Kanarienvögel waren aufgrund ihrer empfindlichen Lungen und ihres Gesangs ein wichtiger Indikator für das Vorhandensein von gefährlichen Gasen wie Kohlenmonoxid und Methan. Wenn die Vögel in Ohnmacht fielen oder aufhörten zu singen, wussten die Bergleute, dass sie die Grube schnell verlassen mussten, um ihr Leben zu retten. Winzer hingegen betraten den Weinkeller stets mit einer brennenden Kerze, die, wenn sie erlosch, eine zu geringe Sauerstoffkonzentration signalisierte.

Im Laufe der Zeit wurden viele Technologien zur Gaserkennung entwickelt. Heute gibt es eine Vielzahl von Gassensoren auf dem Markt, die auf diversen Technologien basieren und jeweils ihre eigenen Vor- und Nachteile haben.

Gassensoren finden überwiegend Anwendung in Sicherheitssystemen. Ob klassische Branderkennung oder Früherkennung von toxischen Gasen vor allem im industriellen Umfeld. Die jeweiligen Umgebungsparameter sind auch der entscheidende Faktor bei der Wahl des richtigen Gassensors für die jeweilige Anwendung. Ein Rauchmelder, der sich in den meisten Wohnungen und Häusern finden lässt, funktioniert in der Regel nach dem Streulichtprinzip[1]. Es handelt sich also um keinen Gassensor, aber das Prinzip lässt sich auf die meisten kommerziellen Gassensoren übertragen. Eine Leuchtdiode sowie eine Fotodiode sind darin so angeordnet, dass das Licht der Leuchtdiode die Fotodiode nicht erreicht. Rauch, der in diesen Strahl gerät, streut dieses Licht, welches dann auf die Fotodiode trifft und den gewünschten Alarm auslöst. Denselben Alarm würde man jedoch bei Wasserdampf erzielen oder gar, wenn ein Insekt sich in den Rauchmelder verirrt. Die Hersteller warnen deshalb davor Rauchmelder in Nassräumen anzubringen und schützen die Öffnungen des Rauchmelders mit feinen Gittern. Obwohl es unzählige weitere mögliche Szenarien gibt, wie dieser einfache und unspezifische Sensor ausgelöst werden könnte, wurde er durch konstruktive Maßnahmen und seinem auf Wohnräume beschränkten Einsatzgebiet so selektiv, dass Fehlalarme nur sehr selten auftreten. Nach diesem Prinzip funktionieren die meisten der heutigen Gassensoren, denn kaum ein kommerziell erhältlicher Gassensor reagiert selektiv auf nur eine Substanz.

Ein Beispiel für einen typischen Gassensor ist die elektrochemische Zelle. Diese Art von Sensoren nutzen die chemische Reaktion eines Elektrolyten mit dem Zielgas, wodurch ein elektrisches Signal proportional zur Gaskonzentration erzeugt wird. Durch das lineare Verhalten des Sensorsignals sowie die gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit werden diese Sensoren häufig in industriellen Gasüberwachungssystemen eingesetzt. Ein großer Vorteil dieses Sensortyps ist, dass

für den Betrieb dieser elektrochemischen Zelle keine zusätzliche Energie benötigt wird, was sie für den Einsatz in Handmessgeräten prädestiniert. Ein Nachteil ist jedoch die schnelle Alterung und somit seine begrenzte Haltbarkeit von maximal drei Jahren[2,3]. Ein weiteres Beispiel für industriell häufig genutzte Sensoren sind halbleiterbasierte Gassensoren[4]. Dieser im Vergleich zur elektrochemischen Zelle deutlich günstigere Sensortyp überzeugt vor allem durch seine sehr hohe Empfindlichkeit und Langlebigkeit. Der hier zur Gasdetektion genutzte Messwert ist die Änderung des Halbleiter-Widerstands infolge einer Oxidation oder Reduktion von Gasmolekülen an der Sensoroberfläche. Gleichzeitig sind dieser Sensoren aber anfällig für Querempfindlichkeiten und Langzeiteffekte durch Vergiftung. Zudem beträgt ihre Arbeitstemperatur oft mehrere hundert Grad Celsius, was einen hohen Energiebedarf zum Betrieb dieser Sensoren mit sich bringt. Andere häufig industriell genutzte Sensortypen sind Infrarot basierte Sensoren und Photoionisationsdetektoren. Alle genannten Sensorarten zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Querempfindlichkeiten, die sich wahrscheinlich nie ganz vermeiden lassen werden. Die Erforschung neuartiger Sensorprinzipien bietet aber die Chance diese Querempfindlichkeiten zu verringern.

Die Motivation hinter der vorliegenden Arbeit ist die Erforschung eines solchen neuartigen Sensorsystems, welches auf Flüssigkristallen basiert, eine gute Selektivität aufweist und zudem ohne elektrische Energie auskommt.

Der hier erforschte Sensor besteht aus einem Flüssigkristall in der chiral-nematischen Phase, welche durch Dotierung eines nematischen Flüssigkristallgemisches mit chiralen Substanzen induziert wird. Ein Flüssigkristall in der chiral-nematischen Phase bildet einen eindimensionalen photonischen Kristall, der einfallendes Licht mit einer Wellenlänge im Bereich der Ganghöhe seiner helikalen Struktur selektiv reflektiert. Die Ganghöhe wird unter anderem durch die molekulare Struktur des eingesetzten Dotiermittels bestimmt. Ist das Dotiermittel gegenüber bestimmten gasförmigen Analyten reaktiv und geht eine Reaktion ein, ändert sich in Folge dieser Reaktion die Ganghöhe sowie der reflektierte Wellenlängenbereich. Der Beobachter nimmt eine Farbänderung des Flüssigkristalls wahr. Je spezifischer die Reaktion und je kleiner die Zahl der möglichen Reaktionspartner, desto selektiver wird der Sensor. Ein Ziel in der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Eignung ausgewählter Dotiermittel zu diesem Zweck.

Ein weiteres Ziel ist die Verbesserung der technischen Anwendbarkeit dieser Sensorart durch die Einkapselung des verwendeten Flüssigkristalles in Polymerfasern. Ein dafür geeigneter Prozess ist das Elektrospinnverfahren. Durch das koaxiale Elektrospinnen werden Polymerfasern erzeugt in deren Kern sich der reaktive chiral-nematische Flüssigkristall befindet. Das Ergebnis sind Faservliese, die in Anwesenheit des Zielgases ihre farbliche Erscheinung ändern.

4. Grundlagen

4.1 Flüssigkristalle

Erstmalig erwähnt wird diese Substanzklasse von Friedrich Reinitzer[5]. Der Botaniker untersuchte Ende der 19. Jahrhunderts unter anderem das Schmelzverhalten des Cholesterylacetats und -benzoats. Dabei stellte er fest, dass letztere Substanz bei Erreichen des Schmelzpunktes von 145,5 °C nicht klar wurde, sondern eine Trübung zeigte. Erst bei 178,5 °C verschwand die Trübung vollständig und die Substanz wurde durchsichtig. Beim Abkühlen dieser Schmelze hatte Reinitzer zudem merkwürdige Farberscheinungen beobachtet. Reinitzer sprach in seiner Arbeit vorsichtig von zwei Schmelzpunkte für diese Substanz und wandte sich für nähere Untersuchungen an den Physiker Otto Lehmann. Dieser stellte fest, dass die Substanz in diesem Temperaturfenster doppelbrechend war und sprach erstmalig von fließenden Kristallen [6].

Heute ist bekannt, dass sich die von Reinitzer und Lehmann untersuchten Cholesterylester beim Auftreten der beschriebenen Trübung in einer Mesophase befanden, die durch die historischen Experimente mit den Cholesterolderivaten als cholesterische Phase bezeichnet wird. In einem kristallinen Festkörper sind Atome, Ionen oder Moleküle fest im Kristallgitter gebunden und weisen eine idealerweise strenge dreidimensionale Periodizität auf, die nur durch die räumliche Endlichkeit des Kristalls oder durch Fehler im Kristallgitter unterbrochen wird. Diese Fernordnung sorgt für richtungsabhängige physikalische Eigenschaften, die als Anisotropien bezeichnet werden. Am bekanntesten ist die optische Anisotropie, die sich durch das Vorhandensein von zwei Brechungsindices innerhalb des Kristalls auszeichnet und als Doppelbrechung bezeichnet wird[7]. Im Falle von organischen kristallinen Festkörpern ist es leicht sich vorzustellen, dass Licht, bei dem das elektrische Feld parallel zur Moleküllängsachse schwingt, stärker mit den Elektronen des Moleküls wechselwirkt und das Molekül stärker polarisiert als Licht, bei dem das elektrische Feld senkrecht dazu schwingt. Im ersten Fall wird vom außerordentlichen Strahl gesprochen, der den Brechungsindex $\bar{n}_e$ erfährt, im zweiten Fall vom ordentlichen Strahl, den Brechungsindex $\bar{n}_o$ erfährt. Bringt man nun einen solchen Kristall über seine Schmelztemperatur, geht jegliche Ordnung verloren. Die Moleküle können sich in alle drei Raumrichtungen frei bewegen und um alle drei Achsen rotieren. Die Anisotropie verschwindet und man erhält eine isotrope Flüssigkeit. Innerhalb einer bei einigen Substanzen auftretenden Mesophasen erhalten die Moleküle bei Erreichen des Schmelzpunktes nicht direkt alle Freiheitsgrade. Moleküle in einer solchen Phase können sich je nach Phase in zwei oder drei Dimensionen frei bewegen, behalten

jedoch die räumliche Orientierung des Festkörpers bei. Man erhält eine Flüssigkeit mit anisotropen optischen Eigenschaften – einen Flüssigkristall.[8]

Die von Reinitzer beobachtete Farberscheinung ist nicht nur die Grundlage dieser Arbeit, sondern auch Grundlage der in den späten 1960er Jahren entwickelten und bis heute technisch genutzten Liquid Crystal Displays (LCD)[9,10]. Sie wird in Kapitel 4.1.3 ausführlich behandelt.

4.1.1 Aufbau und Struktur

Flüssigkristalle lassen sich grundsätzlich in zwei große Klassen unterteilen – thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle.

Thermotrope Flüssigkristalle bilden ihre flüssigkristallinen Phasen bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur aus. Entscheidend für die Bildung flüssigkristalliner Phasen ist die Molekularstruktur. Moleküle oder Molekülsegmente, deren Struktur für die Bildung eines Flüssigkristalls verantwortlich ist, werden Mesogene genannt. Kalamitische (stäbchenförmige) Mesogene bestehen in Regel aus einem starren, linearen Molekülsegment aus aromatischen Ringen sowie endständigen aliphatischen Resten. Hierzu zählen vor allem Biphenyl-Verbindungen, wie deren bekanntester Vertreter 5CB (4-Cyano-4'-Pentyl-Biphenyl). Größere, planar angeordnete, aromatische Ringsysteme können hingegen diskotische (scheibenförmige) Mesogene ausbilden. Sie besitzen häufig ebenfalls aliphatische Ketten in ihrer Peripherie und neigen durch ihre planare Struktur zur Kolumnenbildung.

Lyotrope Flüssigkristalle können nur in Lösung existieren. Die Bildung der flüssigkristallinen Phasen wird bei konstantem Druck und konstanter Temperatur hauptsächlich durch die Konzentration im Lösungsmittel bestimmt. Man findet sie häufig in der Natur. So zeigen sowohl die DNA als auch viele Polysaccharide[11] flüssigkristalline Eigenschaften. Auch bei einigen Kunststoffen, vor allem bei Polyaramiden[11], kann man lyotrop flüssigkristallines Verhalten beobachten. Eine strikte Trennung zwischen diesen beiden Klassen ist jedoch nicht möglich. So gibt es neben diesen beiden Klassen Flüssigkristalle, die sowohl thermotropes als auch lyotropes Verhalten zeigen und als amphotrop[12] bezeichnet werden. Weniger bekannt sind barotrope[13] Flüssigkristalle, deren flüssigkristalline Phasen vor allem druckabhängig sind. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich jedoch ausschließlich auf thermotrope Flüssigkristalle, weshalb im Folgenden auch nur deren ausgewählte mögliche Strukturen aufgezeigt werden.

4.1.2 Die smektische und nematische Phase

Die möglichen Mesophasen hängen in erster Linie von der Struktur des Moleküls ab. Starre, linear aufgebaute Moleküle bilden häufig smektische Phasen aus. Erwärmt man einen solchen Stoff bis zum Schmelzpunkt, erhalten die Moleküle nicht alle Freiheitsgrade, die aus isotropen Flüssigkeiten bekannt sind, sondern behalten sowohl eine Orientierungsfernordnung als auch mindestens eine Positionsfernordnung. Sie können sich nur innerhalb einer Ebene frei bewegen und sind in eine Vorzugsrichtung orientiert. Man erhält also orientierte Schichten von Molekülen, die gegeneinander abgleiten können. Makroskopisch sind es meist hochviskose Liquide mit anisotropen Eigenschaften. Je nach Orientierung der Moleküle zur Schichtnormalen haben diese Phasen unterschiedliche Indizes[14]. Die Mesophase Sm_A zeigt eine Molekülanordnung parallel zur Schichtnormalen, Sm_C hingegen ist eine Phase, bei der die Vorzugsrichtung der Moleküle einen gewissen Winkel ($\neq 0°$) zur Schichtnormalen aufweist. Daneben sind weitere smektische Phasen bekannt, bei denen zusätzliche Ordnungen innerhalb dieser Schichtebenen, wie etwa eine hexagonale Struktur (Sm_B), auftauchen. Liegt eine zusätzliche Positionsfernordnung vor, werden kolumnare Phasen ausgebildet. Die smektischen Phasen Sm_A und Sm_C sind in Abbildung 1 dargestellt. Erhitzt man die Substanz in der smektischen Phase weiter, erhalten die Moleküle einen weiteren Freiheitsgrad und können sich somit frei bewegen. Einzig die Orientierungsfernordnung bleibt erhalten, wodurch die freie Rotation der Moleküle weiter eingeschränkt ist. Die nematische Phase wird meist mit N abgekürzt und ist ebenfalls in Abbildung 1 dargestellt. Bei weiter steigender Temperatur geht schließlich auch die Orientierungsfernordnung verloren. Es erfolgt der Übergang in die isotrope Phase. Die Temperatur an diesem Übergang wird als Klärpunkt bezeichnet.

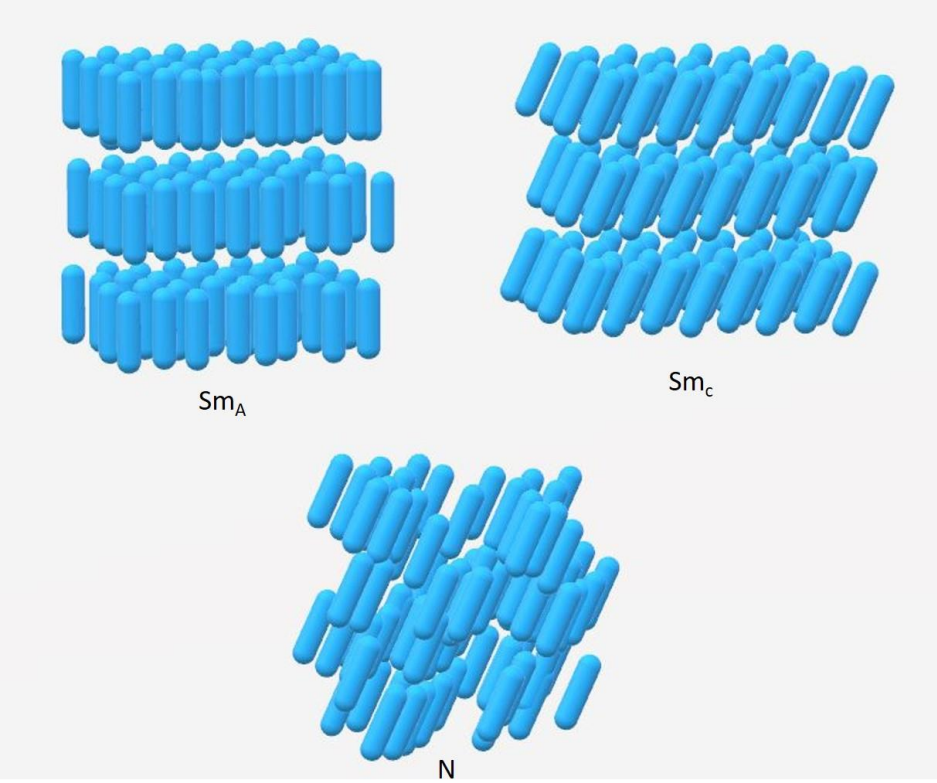


Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener flüssigkristalliner Phasen. Dargestellt sind zwei smektische Phasen Sm_A und Sm_C sowie die nematische Phase N.

Aus dieser Orientierungsfernordnung ergibt sich die Anisotropie. Die einheitliche Orientierung, wie sie in Abbildung 1 zu sehen ist, ist ein Idealfall, der bei realen Proben nicht beobachtet wird. Vielmehr folgen die Moleküle einer Vorzugsrichtung, wobei jedes Molekül eine mehr oder weniger starke Abweichung von dieser aufweist. Sie kann also als mittlere Ausrichtung aller Moleküle angesehen werden. Die Vorzugsrichtung wird in der Regel als Vektor $\vec{n}$ beschrieben und als Direktor bezeichnet. Als Maß für die Ausrichtung wird der skalare Ordnungsparameter S eingeführt. Dazu legt man ein kartesisches Koordinatensystem so an, dass der Direktor der z-Achse entspricht und die Längsachse eines Moleküls dem Einheitsvektor $\hat{r}$ gleicht. Die Position des Moleküls kann dann über die Polarkoordinaten Φ und Θ beschreiben werden. (Abbildung 2) Das Molekül besitzt vollständige Rotationssymmetrie um $\hat{r}$ und die Anteile von $\hat{r}$ lassen sich durch

$$r_x = \sin\Theta \cos\Phi \qquad (1.1)$$

$$r_y = \sin\Theta \sin\Phi \qquad (1.2)$$

$$r_{\vec{n}} = \cos\Theta \qquad (1.3)$$

beschreiben[15].

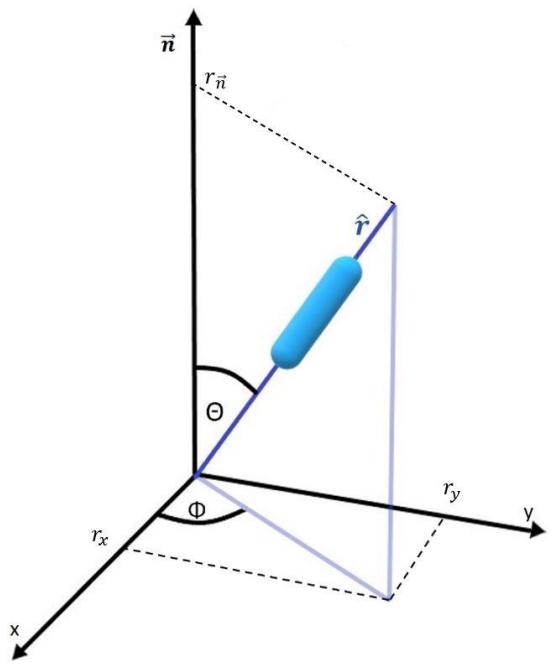


Abbildung 2: Orientierung eines Moleküls im Raum

Man geht von einer Äquivalenz von $\vec{n}$ und -$\vec{n}$ aus[15]. Das heißt, dass eine 180° Rotation des Moleküls (Θ - π) identische Werte für Θ liefert. Zudem ist für die Beschreibung der Orientierung des Moleküls in Bezug auf $\vec{n}$ die Position in Abhängigkeit von Φ irrelevant. Die Orientierung kann somit vollständig über Θ beschreiben werden. Für die Verteilungsfunktion f(Θ)[15] wird das zweite Legendre Polynom verwendet.

$$f(\Theta) = S = \frac{1}{2}\langle(3cos^2\Theta - 1)\rangle \qquad (2.1)$$

Bei vollständiger Deckungsgleichheit aller Moleküllängsachsen mit dem Direktor (Θ=0 und Θ=π) ergibt sich für S ein Wert von 1. Innerhalb der isotropen Phase, also bei einer rein statistischen Orientierung aller Moleküle, hat S den Wert 0. Ein weiterer möglicher Extremwert ist S = $-\frac{1}{2}$. Dieser tritt auf, wenn alle Moleküle orthogonal zum Direktor ausgerichtet sind (ähnlich der Orientierung der Borsten bei einer Flaschenbürste). Negative Werte für S konnten zwar bereits nachgewiesen werden [16], bleiben aber eher die Ausnahme. Typische S-Werte für einen nematischen Flüssigkristall sind 0,4 (nahe dem Klärpunkt) und 0,8 bei tieferen Temperaturen.

Der Ordnungsparameter S ist abhängig von der Temperatur und kann mit

$$S \approx (1 - 0{,}98T_{red})^{0{,}22} \qquad (2.2)$$

näherungsweise beschrieben werden[15]. T_{red} ist hier die reduzierte Temperatur, die sich aus T/T_N ergibt. T_N ist die Temperatur am Klärpunkt. Dadurch wird T_{red} am Phasenübergang zur isotropen Phase zu 1.

4.1.3 Die chiral-nematische Phase

Die chiral-nematische Phase ist der nematischen Phase grundsätzlich ähnlich, kann aber als Sonderfall betrachtet werden. Sie tritt nur dann auf, wenn chirale Moleküle vorhanden sind. Sie zeichnet sich die Bildung einer helikalen Überstruktur aus, bei der die Vorzugsrichtung (Direktor) der Mesogene nicht konstant ist, sondern um die helikale Achse herum rotiert. Die Ganghöhe dieser sich ausbildenden Helix entspricht der Höhendifferenz entlang dieser Achse nach dem der Direktor eine 360° Drehung vollzogen hat. Es ist üblich für die Ganghöhe die englische Bezeichnung „Pitch“ zu verwenden und diese mit „P“ abzukürzen. Die helikale Achse entspricht bei dieser flüssigkristallinen Phase der optischen Achse. (Abbildung 3)

Bei $P \rightarrow \infty$ wird die chiral-nematische Phase zu einer nematischen. Durch die enge Verwandtschaft mit der nematischen Phase, wird sie in der Literatur oft mit N* abgekürzt. Diese Phase kann durch die Chiralität des flüssigkristallinen Moleküls selbst (intrinsisch chirale Phase) gebildet werden. Lange Zeit waren nur die Derivate des Cholesterins als Substanzen mit diesen Eigenschaften bekannt. Deshalb wird für die chiral-nematische Phase auch heute noch häufig von der cholesterischen Phase gesprochen. Die zweite Möglichkeit eine solche Phase zu erzeugen, ist die Zugabe eines chiralen Dotierstoffes zu einem achiralen nematischen Flüssigkristall (chirale Induktion). Abhängig vom Drehsinn des chiralen Gastmoleküls wird so eine links- oder rechtsdrehende Helix erzeugt. Grundsätzlich induziert jede chirale Substanz, welche in einem nematischen Host hinzugegeben wird, eine chiral-nematische Phase. Allerdings besitzt jede chirale Substanz ein gewisses, innerhalb eines nematischen Hosts spezifisches Verdrillungsvermögen. Dieses wird als Helical Twisting Power (HTP) bezeichnet und kann mit

$$HTP = \beta = \frac{1}{P*c*ee} \qquad (3)$$

errechnet werden[17].

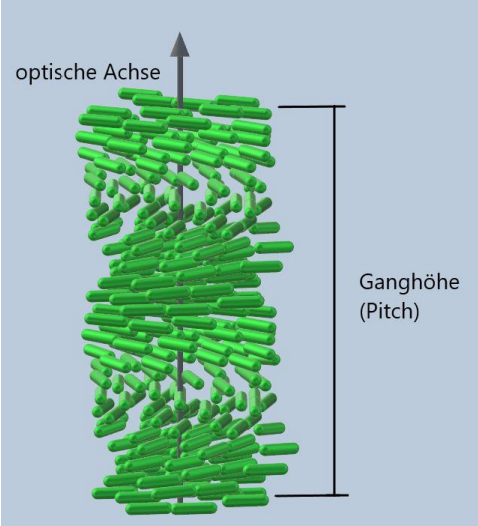


Abbildung 3: Schematische Struktur einer chiral-nematischen oder cholesterischen Phase

Dabei ist c die Konzentration des Dotiermittels als Molenbruch und ee der Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess). Die resultierende Einheit für β lautet somit $\frac{1}{\mu m}$. Bei einem reinen Enantiomer nimmt ee den Wert 1 an, bei einem Razemat 0.

P lässt sich experimentell über die sogenannte Grandjean-Cano Methode bestimmen[18]. Hierzu wird ein Objektträger mit einem Polymer (typischerweise Polyvinylalkohol oder Polyimid) beschichtet und mit einem Zellstofftuch uniaxial gerieben. Das uniaxiale Reiben sorgt für eine Mikrostruktur auf der Polymeroberfläche, die beim Aufbringen des Flüssigkristalls zu einer planaren Anordnung der Mesogene auf der Oberfläche und somit zu einer senkrecht auf der Oberfläche stehenden Helix führt[19]. Auf den Flüssigkristall wird nun eine ebenfalls beschichtete und geriebene Plankonvexe Linse mit der konvexen Seite nach unten gelegt. Durch die Krümmung der Linse bilden sich Helices unterschiedlicher Länge, wobei deren Länge vom Zentrum nach außen hin stets größer wird[20]. (Abbildung 4)

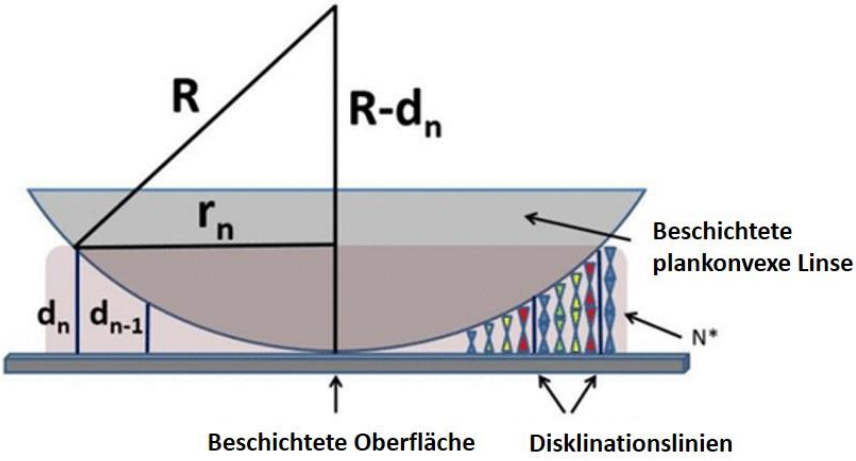


*Abbildung 4: Schematische Darstellung der Grandjean-Cano Methode mir **R** als Krümmungsradius der Linse, **d** als Schichtdicke des Flüssigkristalls bei einem Abstand von **r** zum Zentrum. Der Index **n** ist eine natürliche Zahl und bezieht sich auf die Nummerierung der Disklinationslinie.* (angelehnt an [20])

Zum Zentrum der Linse werden die Helices gestaucht, zum Rand hin gedehnt. Wird die Struktur zu stark gedehnt, wird eine weitere Windung ($\frac{P}{2}$) eingebaut. An dieser Stelle stehen eine maximal gestauchte und eine maximal gedehnte Helix nebeneinander. Am Übergang entsteht ein Gitterfehler, der als Disklinationslinie bezeichnet wird.

Betrachtet man die Anordnung durch ein Mikroskop mit kreuzpolarisiertem Strahlengang und blickt dabei von oben durch die Linse, lassen sich die Disklinationslinien als konzentrische schwarze Kreise beobachten. Sie erscheinen schwarz, da es sich um Fehlstellen in der chiral-nematischen Phase handelt. Die Polarisationsebene des linear polarisierten Lichts wird an diesen Stellen nicht gedreht, wodurch das Licht den Analysator nicht passieren kann. Aus dem Abstand jeweils zweier benachbarter Linien lässt sich der Pitch errechnen. Man wendet den Satz des Pythagoras an und setzt folgende Nebenbedingungen:

$$d_n - d_{n-1} = \frac{P}{2} \qquad \text{und}$$

$$2R \gg d$$

Als Ergebnis erhält man:

$$P = \frac{\Delta r^2}{R} \tag{4}$$

Damit lässt sich bei konstantem R der Pitch durch Ausmessen der Radien berechnen.

4.1.4 Optische Eigenschaften chiral-nematischer Phasen

Um zu verstehen, wie die bereits von Reinitzer beobachteten Farberscheinungen entstehen, muss man sich die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie genauer ansehen und den Begriff der Chiralität verstehen. Chiral ist eine Substanz genau dann, wenn es keine Drehspiegelachse besitzt. Vereinfach ausgedrückt lässt sie das Molekül nicht durch Drehung des Moleküls oder einzelner Molekülfragmente um eine Einfachbindung mit seinem Spiegelbild in Deckung bringen[21]. Ein chirales Molekül darf kein Symmetriezentrum und keine Symmetrieebene besitzen. Einen Sonderfall bilden dabei z.B. bestimmte Biphenyl- oder Binaphtylverbindungen[22]. (Abbildung 5)

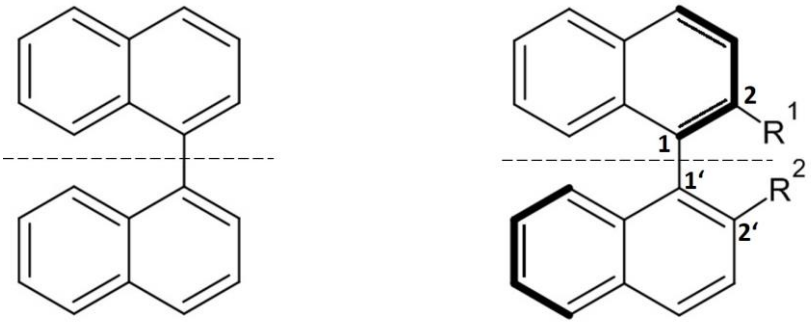


Abbildung 5: Binaphthylverbindung achiral und chiral

Die Binaphthylverbindung links besitzt zwar zwei Stereozentren an der Position 1 und 1' der Naphthylgruppen, jedoch auch eine Symmetrieachse. Durch Drehung um die Einfachbindung kann das Molekül mit seinem Spiegelbild in Deckung gebracht werden. Es ist demnach achiral. Beim rechts in Abbildung 5 gezeigten Molekül hingegen wurde der Wasserstoff an Position 2 und 2' durch die beiden Restgruppen R^1 und R^2 substituiert. Aus sterischen Gründen ist die freie Rotation der Naphthylgruppen nicht mehr möglich und das Molekül wird chiral. Die dadurch entstehenden Enantiomere werden Atropisomere genannt. Verbindungen dieser Art werden in der organischen Chemie häufig als Katalysator bei asymmetrischen Synthesen genutzt. Als Dotiermittel für nematische Flüssigkristalle sind sie bekannt für ihre hohen HTP Werte[23,24] und spielen daher auch in dieser Arbeit eine wichtige Rolle.

Licht als elektromagnetische Welle, welches auf ein Molekül trifft, wechselwirkt mit dessen Elektronenhülle. Da jedes Molekül einen Ladungsschwerpunkt besitzt, welcher wiederum ein elektrisches Feld erzeugt, wird die Polarisationsebene einer elektromagnetischen Welle durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld geringfügig mit oder gegen den Uhrzeigersinn gedreht. Trifft der Strahl im weiteren Verlauf auf ein Molekül, welches dem Spiegelbild des vorherigen entspricht, so wird die Polarisationsebene um den gleichen Betrag wieder entgegengesetzt gedreht. Bei einem achiralen Medium ist jedes Konformationsisomer gleich wahrscheinlich. Somit

erfährt die aus dem Medium ausgestrahlte Polarisationsebene gegenüber der eingestrahlten keine effektive Drehung.[25]

Anders verhält sich das bei einem Enantiomer. Besteht die Substanz nur aus einem Enantiomer, erfolgt die Drehung der Polarisationsebene stets nur in eine Richtung. Bei Verlassen des Mediums hat der austretende Strahl gegenüber dem eintretenden einen messbaren Drehwinkel erfahren (Abbildung 6). Man nennt solche Substanzen daher optisch aktiv. Je nachdem, ob die Drehung mit oder gegen den Uhrzeigersinn erfolgt, wird dem Substanznamen nach IUPAC-Nomenklatur ein (+) oder (-) hinzugefügt[26].

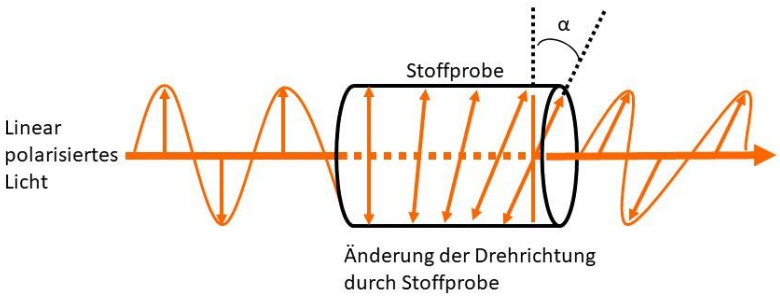


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Drehung linear polarisierten Lichts an einer optisch aktiven Substanz[27]

Wie bereits in 4.1.3 erklärt, wird beim Dotieren eines nematischen Flüssigkristalls mit einer optisch aktiven Substanz ihre optische Aktivität auf den Flüssigkristall übertragen und die chiral-nematische Phase induziert. (Abbildung 7) Im Folgenden wird auf die daraus resultierenden Farberscheinungen dieser flüssigkristallinen Phase eingegangen.

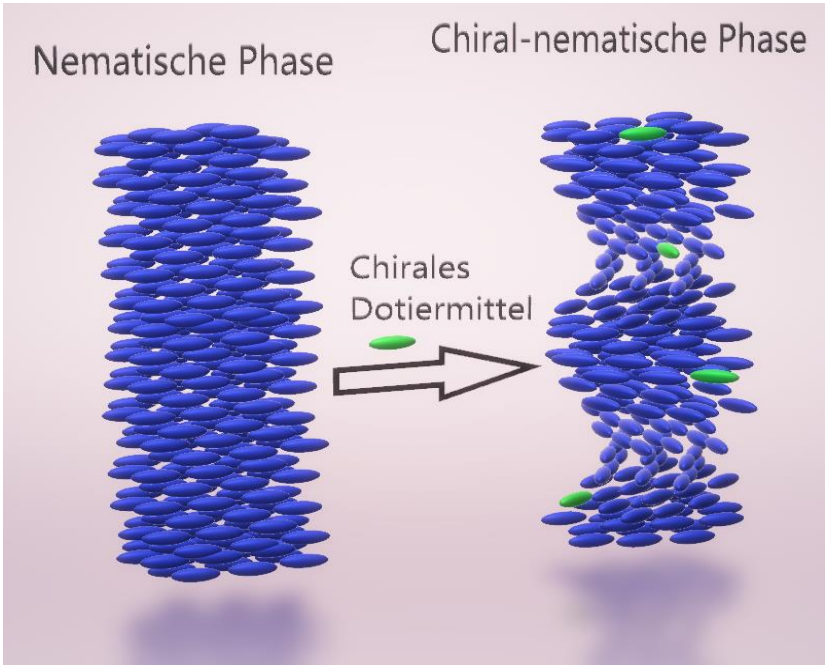


Abbildung 7: Schematische Darstellung der chiralen Induktion durch Zugabe eines optisch aktiven Dotierstoffes.

Hierzu muss man verstehen, dass das elektrische Feld, welches von der elektromagnetischen Welle ausgeht, die Ladungsverteilung des Moleküls beeinflusst. Das Molekül wird polarisiert. Ein Maß dafür, wie stark sich eine solche Ladungsverteilung durch ein äußeres Feld polarisieren lässt, ist die Dielektrizitätskonstante oder Permittivität ε. Sieht man sich die Orientierung in einer chiral-nematischen Phase (Abbildung 7) genauer an, so erkennt man, dass in gewissen Abständen entlang der helikalen Achse die Vorzugsorientierung der Moleküle stets die Gleiche ist. Unabhängig davon in welchem Winkel nun eine Lichtwelle in diese flüssigkristalline Phase eintritt, besitzt ε an diesen Stellen immer den gleichen Wert. Um die Farberscheinungen nun zu erklären wird ein Zusammenhang zwischen ε und dem Brechungsindex ***n*** benötigt.

Dieser ergibt sich aus den Maxwell Gleichungen: [28]

(Annahme für die Gültigkeit im Vakuum: Keine freien Ladungen bzw. Ladungsdichten ρ, keine freien elektrischen Ströme bzw. Stromdichten j, relative Dielektrizitätskonstante εr=1, Permeabilität μr=1)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \qquad (5.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \qquad (5.2)$$

$$\vec{\nabla} x \, \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad (5.3)$$

$$\vec{\nabla} x \, \vec{B} = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \qquad (5.4)$$

$\vec{D}$: *elektr. Flussdichte*, $\vec{B}$: *magnetische Flussdichte*, $\vec{E}$: *elktr. Feldstärke*, μ_0: *magnetische Feldkostante*

Man leitet nun aus diesen Gleichungen eine dreidimensionale Wellengleichung für das elektrische Feld her. Im ersten Schritt wendet man die Rotation ein zweites Mal auf Gleichung 5.3 an:

$$\vec{\nabla} x \, \vec{\nabla} x \, \vec{E} = -\vec{\nabla} x \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad (5.5)$$

Auf der rechten Seite können nun die räumliche und die zeitliche Ableitung vertauscht werden:

$$\vec{\nabla} x \, \vec{\nabla} x \, \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} x \, \vec{B}) \qquad (5.6)$$

Die Rotation von $\vec{B}$ im rechten Teil der Gleichung ist bereits in Gleichung 5.4 beschrieben und wird nun eingesetzt:

$$\vec{\nabla} x \, \vec{\nabla} x \, \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \mu_0 \qquad (5.7)$$

Mit $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}$ folgt:

$$\vec{\nabla} x\, \vec{\nabla} x\, \vec{E} = -\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \qquad (5.8)$$

Die doppelte Rotation auf der linken Seite der Gleichung lässt sich auch anders ausdrücken:

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}\right) - (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla})\, \vec{E} = -\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \qquad (5.9)$$

Geht man vom Vakuum aus, dann wird der Term $\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}\right)$ wegen Gleichung 5.1 und $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}$ gleich 0.

$$-(\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla})\, \vec{E} = -\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \qquad (5.10)$$

Mit $(\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}) = \Delta$ erhält man die dreidimensionale Wellengleichung für das elektrische Feld:

$$\Delta \vec{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \qquad (5.11)$$

Ein Vergleich dieser Gleichung mit einer dreidimensionalen Wellengleichung aus der Mechanik

$$\Delta u(x,t) - \frac{1}{\vartheta^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial^2 t} = 0 \qquad (5.12)$$

(mit ϑ = Phasengeschwindigkeit) zeigt, dass der Term $\mu_0 \varepsilon_0$ aus Gleichung 5.11 gerade $\frac{1}{\vartheta^2}$ entspricht und somit für die Phasengeschwindigkeit im Vakuum gilt:

$$\vartheta = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} = 2{,}99 \cdot 10^8 \frac{m}{s} = c_{Vak}. \qquad (5.13)$$

Für alle anderen Medien gilt $\varepsilon_r \neq 1$ und deshalb:

$$c_{Med} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r}} \qquad (5.14)$$

Beim Eintritt einer elektromagnetischen Welle aus dem Vakuum in ein Medium verringert sich deren Phasengeschwindigkeit. Der Brechungsindex eines Mediums ist definiert als Quotient der Phasengeschwindigkeit im Vakuum und der Phasengeschwindigkeit innerhalb des Mediums.

$$n = \frac{c_{Vak}}{c_{Med}} \qquad (5.15)$$

Aus den Gleichungen 5.13, 5.14 und 5.15 ergibt sich nun folgender Zusammenhang zwischen ***n*** und ε:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \qquad (5.16)$$

Die Gleichung wird auch Maxwell-Relation genannt.

Die gleich orientierten Schichten in Abbildung 7 besitzen demnach nicht nur ein ε mit gleichem Wert in einem Abstand von $\frac{P}{2}$, sondern auch einen sich im gleichen Abstand wiederholenden Brechungsindex.

In Abbildung 8 ist eine solche Schichtstruktur schematisch dargestellt. Die schwarz dargestellte Schicht hat einen höheren Brechungsindex als der Raum dazwischen. Der Schichtabstand betrage beispielsweise 266 nm. Trifft eine elektromagnetische Welle mit einer Wellenlänge von z.B. 633 nm (HeNe-Laser) auf diese Struktur, dann findet an jeder dieser Schichten eine Reflexion statt. Die reflektierte Welle innerhalb der Struktur interferiert mal konstruktiv, mal destruktiv mit der Eingestrahlten. In Summe wird ein Teil der eingestrahlten Welle mit geringerer Intensität reflektiert. Ein weiterer Teil der eingestrahlten Welle passiert die Struktur und verlässt sie ebenfalls mit geringerer Intensität. Da sich die Phasengeschwindigkeit in einem optisch dichteren Medium verringert, verringert sich die Wellenlänge. Dies wurde aus Gründen der Übersicht bei der Zeichnung nicht berücksichtigt.

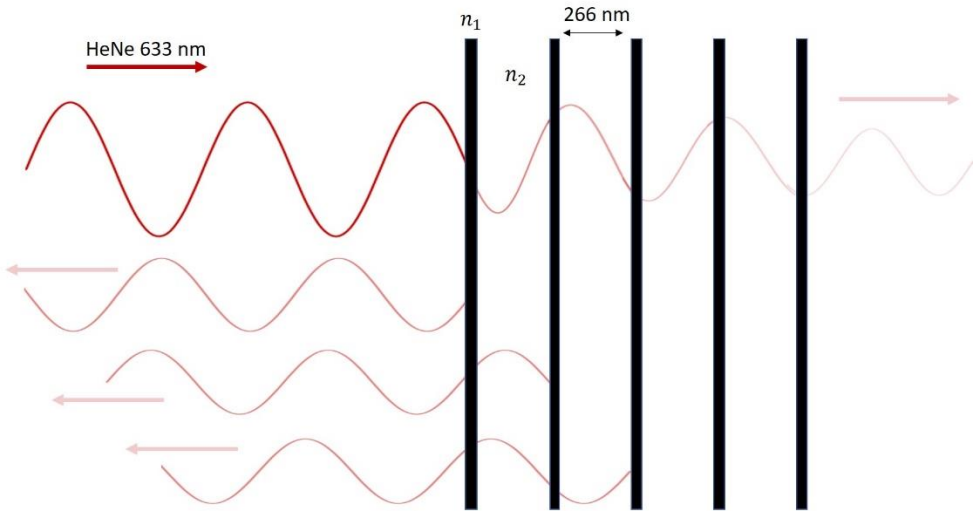


Abbildung 8: Schichtstruktur mit alternierendem Brechungsindex und Einstrahlung einer elektromagnetischen Welle mit Wellenlänge 633 nm und einem Schichtabstand von 266 nm. Die reflektierten Wellen wurden aus Gründen der Übersicht nach unten hin versetzt.

Nun betrachten wir die gleiche Schichtstruktur beim Einfall einer Welle mit der Wellenlänge 532 nm. (Abbildung 9)

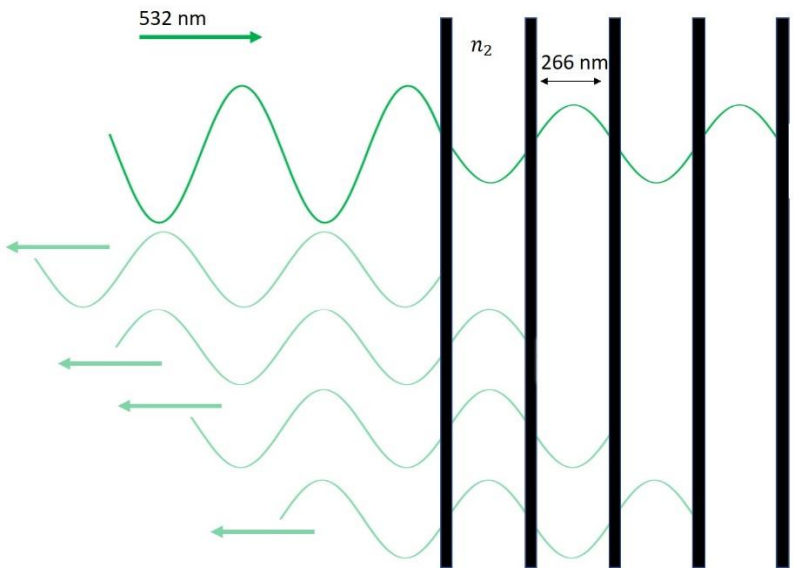


Abbildung 9: Gleiche Schichtstruktur mit Welle der Wellenlänge 532 nm. Dies entspricht der doppelten Schichtdicke. Reflektierte Wellen wurden erneut aus Gründen der Übersicht nach unten hin versetzt.

Hat die eingestrahlte Welle jedoch eine Wellenlänge von exakt der doppelten Schichtdicke einer solchen Struktur, so ist die Interferenz zwischen den eindringenden Wellen und den Reflektierten innerhalb der Struktur stets destruktiv. Das bedeutet, dass bei hinreichend vielen Schichten diese Wellenlänge im Kristall vollständig ausgelöscht wird. Der Kristall besitzt somit eine photonische Bandlücke, bei der die Wellenlänge von 532 nm innerhalb der Kristallstruktur nicht existiert. Die Energie der eingestrahlten Welle kann natürlich nicht einfach verschwinden, weshalb diese Wellenlänge zu 100% reflektiert wird. Man nennt solche Strukturen deshalb auch Bragg Spiegel oder Bragg Stack (engl.) - nach den beiden Physikern Sir William Henry Bragg und Sir William Lawrence Bragg benannt. Strahlt man Licht mit nicht nur einer Wellenlänge ein, sondern eine weiße Lichtquelle, wird nur der Bereich um 532 nm reflektiert, während das Restspektrum transmittiert wird. Man spricht deshalb von selektiver Reflexion. Das reflektierte Wellenlängenmaximum λ_{max} lässt sich über das erweiterte Bragg'sche Gesetz berechnen:

$$m\lambda_{max} = 2d\ cos\Theta\bar{n} \qquad (6.1)$$

Mit m = Beugungsordnung, λ_{max} = Maximum des reflektierten Wellenlängenbereichs, d = Schichtdicke, Θ =Einfallswinkel und $\bar{n}$ = mittlerer Brechungsindex.

Betrachtet man nur die erste Beugungsordnung, setzt 2d gleich ***P*** und betrachtet den Einfallswinkel als Winkel zwischen dem k-Vektor und der Schichtnormalen und setzt diesen auf 0° (senkrechter Lichteinfall), vereinfacht sich die Formel zu[17]:

$$\lambda_{max} = P\bar{n} \qquad (6.2)$$

Über die Differenz der Brechungsindizes lässt sich zudem die Breite der photonischen Bandlücke $\Delta\lambda$ berechnen:

$$\Delta\lambda = \Delta nP \qquad (6.3)$$

4.1.5 Flüssigkristalle als Sensoren

Aus Gleichung 6.2 wird ersichtlich, dass der reflektierte Wellenlängenbereich durch Veränderung des Brechungsindexes und gleichermaßen durch Änderung des Pitch beeinflusst werden kann. Anders als in einem kristallinen System, lässt sich bei einem flüssigkristallinen chiral-nematischen Phase der Pitch durch äußere Einflüsse leicht manipulieren[29]. Eine dieser Einflussgrößen ist die Temperatur. Die meisten chiral-nematischen Systeme zeigen eine Vergrößerung des Pitch bei erhöhter Temperatur. Erklärt werden kann dies durch zwei mögliche Effekte. Die erhöhte Molekularbewegung bei steigender Temperatur führt zu einem größer werdenden mittleren Abstand der Moleküle zueinander. Dadurch wird der Pitch ebenfalls vergrößert. Eine weitere Erklärung speziell bei chiral-nematischen Flüssigkristallen ist die HTP des Dotiermittels. Diese ist ebenfalls temperaturabhängig und hat direkten Einfluss auf die Pitchgröße[30]. Dies ermöglicht einen Einsatz als Temperatursensor und wurde für medizinische Zwecke bereits in den 1960er Jahren untersucht[31,32]. Eine weitere Einflussgröße sind elektrische oder magnetische Felder. Ist der Flüssigkristall einer hinreichend großen Feldstärke ausgesetzt, richtet sich der Direktor entlang dieses des Feldes aus. Der Schwellwert des elektrischen Feldes wird Fréedericksz-Übergang genannt (nach dem russischen Physiker Vsevolod Fréedericksz) und bildet die Grundlage der heutigen LCD-Technologie[33–35].

Die vorliegende Arbeit fokussiert sich jedoch auf chemische Einflüsse – auf die Wechselwirkung zwischen einem Analyten in der Gasphase und dem eingesetzten chiralen Dotiermittel. Bei einer chemischen Reaktion des Analyten mit dem Dotiermittel verändert sich dessen Konfiguration und somit auch seine HTP. Als direkte Folge lässt sich die Verschiebung des reflektierten Wellenlängenbereichs oft mit bloßem Auge beobachten.

Zu Flüssigkristallen, die Infolge eines Kontakts mit VOCs (Volatile Organic Compounds) den Bereich ihrer Selektivreflexion verändern gibt es bereits zahlreiche Veröffentlichungen[36–44]. Der Großteil dieser Arbeiten basiert jedoch weniger auf chemischen, sondern auf physikalischen Vorgängen. Ist eine hinreichend gute Löslichkeit des Analyten im Flüssigkristall gegeben, diffundiert dieser leicht in den Flüssigkristall hinein und stört dort die vorliegende Kristallstruktur. Bei chiral-nematischen Systemen führt dies meist zu einem sogenannten Red-shift (eine Verschiebung des reflektierten Wellenlängenmaximums zu größeren Wellenlängen). Bei nematischen Flüssigkristallen findet oft ein Übergang zur isotropen Phase statt, was mit einem beobachtbaren Wechsel von trüb nach klar verbunden ist. Es gibt nur wenige Beispiele in der Literatur, bei denen die Ursache der Verschiebung die Ausbildung oder Bruch von kovalenten Bindungen und damit chemischer Natur sind[45–47]. Solche Systeme haben das Potential deutlich selektiver auf den Analyten zu reagieren. Han et. al[48] entwickelten ein Dotiermittel, welches aus TADDOL (einem

Derivat der Weinsäure) und (1R,2R)-(+)-1,2-Diphenylethylendiamine, einem enantiomerenreinen Diamin bestehen. Die beiden Substanzen werden im Flüssigkristallgemisch E7 gelöst und sind über Wasserstoffbrücken verbunden. (Abbildung 10)

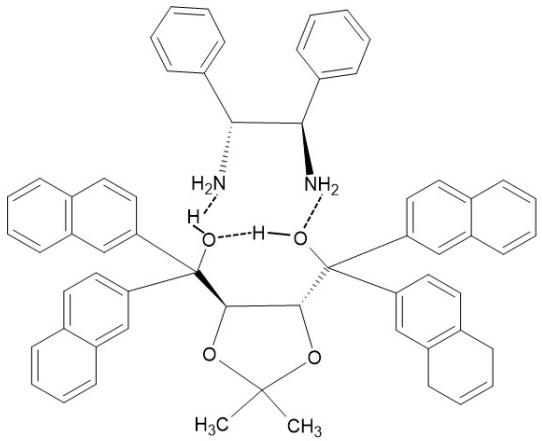


Abbildung 10: Dotiermittel für die Sensorik von CO_2.

Bei Kontakt mit CO_2 werden die Wasserstoffbrücken zwischen dem TADDOL und dem Diamin gespalten, wodurch ein elektrophiler Angriff des Amins am Kohlenstoffatom des CO_2 möglich wird. Es bildet sich ein Carbamat. (Abbildung 11)

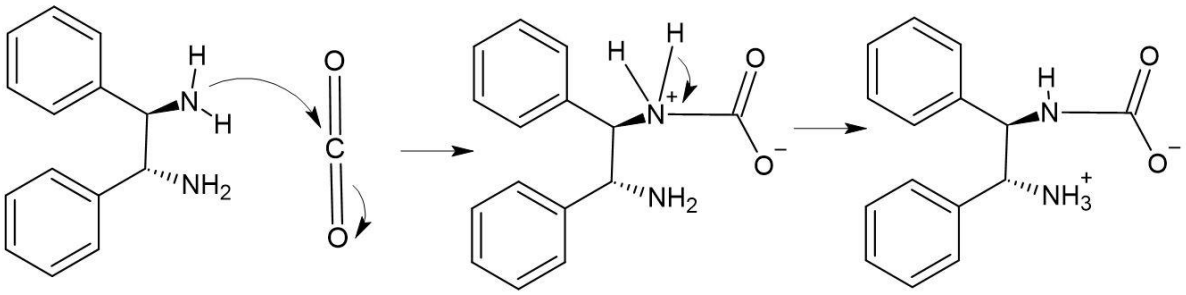


Abbildung 11: Durch Reaktion mit CO_2 gebildetes Carbamat.

Das dadurch freiwerdende TADDOL hat eine deutlich höhere HTP[48,49] als die Verbindung in Abbildung 10. Dadurch lässt sich ein sog. Blue-Shift (eine Verschiebung des reflektierten Wellenlängenmaximums zu kleineren Wellenlängen hin) beobachten. Das faszinierende bei diesem System ist, dass die Reaktion bei Raumtemperatur und innerhalb von wenigen Sekunden abläuft. Die Verschiebung des Wellenlängenmaximums beträgt über 100 nm und ist selbst ohne Spektrometer für den Beobachter leicht zu erkennen. Die Reaktion ist zudem reversibel. Das hat grundsätzlich den Vorteil der Wiederverwendbarkeit eines solchen Sensors, allerdings mit dem Nachteil einer geringeren Empfindlichkeit, da die Rückreaktion stets in Konkurrenz zur Carbamatbildung steht. Han et al.[48] zeigten noch ein weiteres Dotiermittel, welches in der Lage ist Sauerstoff anzuzeigen. Es basiert auf einer Binaphthylverbindung, welche an Position 2 und 2' jeweils einen Thiol-Substituenten

enthalten. In Anwesenheit von Sauerstoff werden die Thiolgruppen zu einem Sulfid oxidiert, wodurch eine kovalente Brücke entsteht, die die Rotation der Naphthylgruppen verhindert. (Abbildung 12)

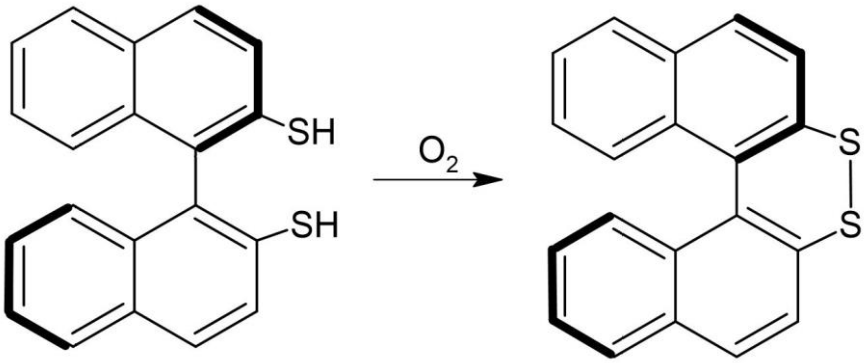


Abbildung 12: Chirales Dotiermittel nach Han et al.[48] zur Detektion von Sauerstoff

Da die HTP-Werte des Dithiols sowie des Disulfids zu gering sind, um eine selektive Reflexion im sichtbaren Bereich zu erzielen, wurde ein sog. Co-Dopant, ein chemisch inerter Binaphthylether, hinzugegeben. Es gibt daneben noch wenige weitere Publikationen, bei denen das Dotiermittel etwa mit Wasser oder Aceton reagiert und einen Shift verursacht[38,43,50].

Ein großer Nachteil beim Einsatz von Flüssigkristallen als Sensoren ist ihre physikalische Beschaffenheit. Es handelt sich trotz ihrer faszinierenden Eigenschaften, die einem kristallinem Festkörper ähneln, um Fluide, welche fließfähig und somit schlecht zu kontrollieren sind. In der vorliegenden Arbeit wird aus diesem Grund der Ansatz verfolgt, die Flüssigkristalle in Polymerfasern einzukapseln. Eine gute Möglichkeit hierfür ist das koaxiale Elektrospinnen. Auch wenn bereits einige Arbeiten zu koaxial gesponnen Fasern mit flüssigkristallinem Kern in der Literatur zu finden sind, hat bisher niemand elektrogesponnene, niedermolekulare Flüssigkristalle mit reaktivem chiralen Dotiermittel zum Zwecke der Gassensorik untersucht.

4.2 Das Elektrospinnverfahren

Elektrospinnen ist ein Verfahren zur Herstellung von Fasern mir Durchmesser vom Mikro- bis in den Nanometerbereich. Abbildung 13 zeigt schematisch den Aufbau einer Elektrospinnanlage.

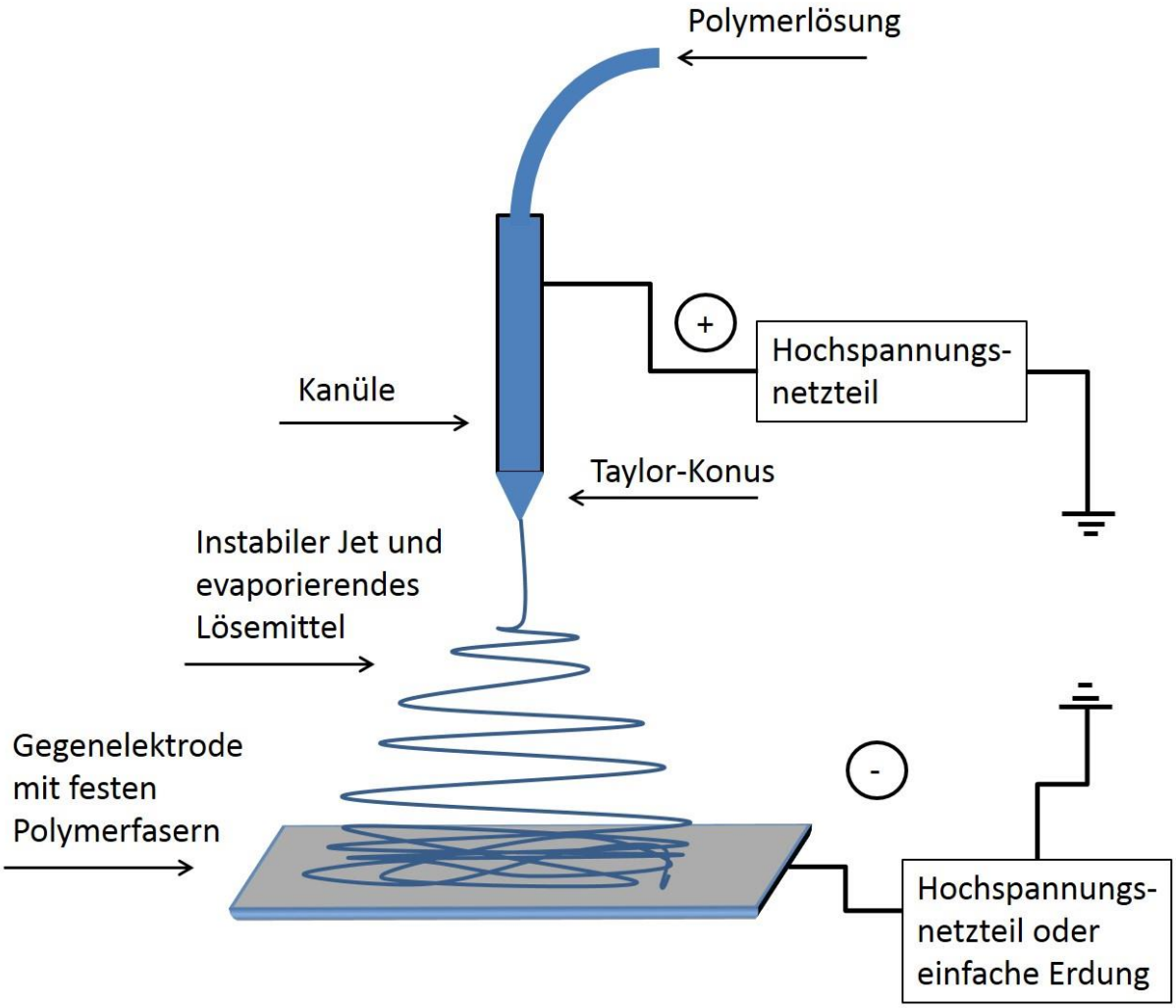


Abbildung 13: Schematischer Aufbau einer Elektrospinnanlage

Eine Polymerlösung wird durch eine elektrisch leitende Kanüle gepumpt. Hierbei ist es wichtig, dass man einen geringen, aber konstanten Volumenstrom erzeugt. In der Praxis verwendet man hierzu entweder Spritzenpumpen oder mikrofluidische Pumpen. Bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes bildet sich beim Austritt an der Spitze der Kapillare ein Tropfen, dessen Form von der Grenzflächenspannung zwischen Fluid und umgebenden Gas sowie von der Gravitation beeinflusst wird. Das Fluid versucht eine Kugelform einzunehmen, um die Oberfläche zu minimieren, während die Gravitation den Tropfen dehnt. Es kommt schließlich zu einer Einschnürung am oberen Ende des Tropfens und einem Abtropfen. Würde man den Fluss weiter erhöhen, würde sich zunächst die Anzahl an Tropfen pro Zeiteinheit

erhöhen. Ab einem gewissen Fluss würde man einen Flüssigkeitsstrahl mit einer zylindrischen Form beobachten. Dieser bleibt bei niedermolekularen Fluiden nicht stabil, sondern unterliegt der ersten für das Elektrospinnen wichtigen Instabilität – der Plateau-Rayleigh-Instabilität[51]. Man geht davon aus, dass die Oberfläche eines solchen zylindrischen Strahls nicht fehlerfrei ist, sondern geringe Störstellen aufweist. Diese sorgen dafür, dass ein Zustand mit möglichst geringer Oberflächenenergie eingenommen wird und sich kugelförmige Tropfen bilden. Man kann dies gut bei einem Wasserstrahl beobachten, wenn die Wassermenge nach und nach reduziert wird.

Legt man an der Kanüle eine positive Hochspannung an, bildet sich zwischen der Kanüle und der Gegenelektrode in einigen Zentimetern Entfernung ein elektrisches Feld aus. Innerhalb der Polymerlösung findet eine Ladungstrennung statt. Die positiven Ladungen sammeln sich beim Austritt aus der Kanüle an der Oberfläche des Lösungstropfens. Durch die abstoßende Wirkung der gleichnamigen Ladungen versuchen sie einen möglichst großen Abstand voneinander zu gewinnen. Diese Kraft steht in Konkurrenz zur Oberflächenspannung, die versucht eine Kugelgeometrie beizubehalten. Je größer der Wert der angelegten Hochspannung, desto stärker verformt sich der austretende Tropfen zu einem Konus[52,53]. Die größte Ladungsdichte befindet sich dabei an der Spitze des Konus, die zur Gegenelektrode zeigt. Sobald das elektrische Feld hinreichend groß ist, sodass die Oberflächenspannung überwunden ist, lässt sich ein Strahl Polymerlösung beobachten (im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit als Jet bezeichnet), welcher in Richtung der Gegenelektrode ausgerichtet ist. Nach einer kurzen linearen Flugphase, bei der bereits Lösemittel verdampft und der Jetdurchmesser sich dadurch verkleinert, kommt es zu einer weiteren Instabilität – der Biegeinstabilität (engl. bending- or whipping instability). Durch den kleiner werdenden Durchmesser kommen sich die unregelmäßig auf der Oberfläche verteilten Ladungen des Jets immer näher, wodurch die elektrostatische Abstoßung immer stärker wird.

Die Verschlaufungen der Polymerketten sorgen dafür, dass es zu keinem Abriss des Jets kommt, sondern zu einer immer stärkeren Biegung bei stetig abnehmendem Durchmesser und weiterem Abdampfen des Lösemittels. Abbildung 14 zeigt eine Fotografie eines Jets, der einer solchen Biegeinstabilität unterliegt.[54]

Abbildung 14: Biegeinstabilität eines Jets beim Elektrospinnen[54]

Die Instabilität sorgt dafür, dass die Schlaufen sich kegelförmig vergrößern, während sie der Gegenelektroden entgegenfliegen. Sobald das Lösemittel vollständig abgedampft ist, verfestigt sich der Jet zu Polymerfasern, die auf der Gegenelektrode abgelegt werden. Weist die Gegenelektrode eine Plattengeometrie auf, werden die Fasern unregelmäßig als Vlies abgelegt. Dieser auf den ersten Blick sehr einfach wirkende Prozess unterliegt jedoch einer Fülle von Parametern, die großen Einfluss auf die generelle Spinnbarkeit sowie die resultierende Fasergeometrie haben. Im folgenden Kapitel soll deshalb näher auf die einzelnen Parameter eingegangen werden.

4.2.1 Spinnparameter

Der Elektrospinnprozess wird von einer großen Zahl an Parametern beeinflusst. Diese Parameter, die den Spinnprozess erst ermöglichen oder großer Einflüsse auf die Fasermorphologie haben[55], enthüllen erst die Komplexität hinter diesem Verfahren. Sie lassen sich folgendermaßen unterteilen:

- Parameter der Polymerlösung
- Prozessparameter
- Umgebungsparameter

Die Zusammensetzung der Polymerlösung ist einer der wichtigsten Parameter, die Einfluss auf die Spinnbarkeit haben. In der Literatur findet man in diesem Zusammenhang als Parameter häufig die Molmasse[56,57] des Polymers, die Konzentration des Polymers sowie die resultierende Viskosität der Lösung[58,59]. Was jedoch oft vernachlässig wird, ist die Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel selbst[60]. Polymere bilden in Lösungen bei kleinen Konzentrationen statistische Knäuel und nehmen ein gewisses hydrodynamisches Volumen ein. Ein gutes Lösungsmittel dringt tief in dieses Knäuel ein und vergrößert das hydrodynamische Volumen, indem es die Polymerketten ausrichtet[61]. Bei einem schlechten Lösungsmittel nimmt das Knäuel eine Kugelform ein und wechselwirkt kaum mit anderen Knäueln. So können zwei Lösungen eines Polymers, mit identischer Polymerkonzentration bei zwei verschiedenen Lösemitteln, zwei völlig unterschiedliche Viskositätswerte aufweisen. Ausgehend von einer Polymerlösung steigt ihre Viskosität mit steigender Konzentration. Diese Steigung wird verallgemeinerter Staudingerindex {η} genannt. Die Viskosität von Polymerlösungen ist zudem Scherratenabhängig. Lässt man die Scherrate und die Konzentration gegen 0 laufen, erhält man den Staudingerindex oder intrinsische Viskosität [η]. Sie hat die Einheit ml/g und kann anschaulich als das Gesamtvolumen an Polymerknäulen pro Gramm Polymer angesehen werden. Der Staudingerindex ist somit ein gutes Maß für die Güte eines Lösemittels. Je höher dieser Wert, desto besser wird ein Polymer vom Lösemittel durchspült. Sobald die Polymerkonzentration hoch genug ist, dass die Polymerketten untereinander interagieren, sich also intermolekular verschlaufen[62], wird der Anstieg der Viskosität überproportional hoch. (Abbildung 15)

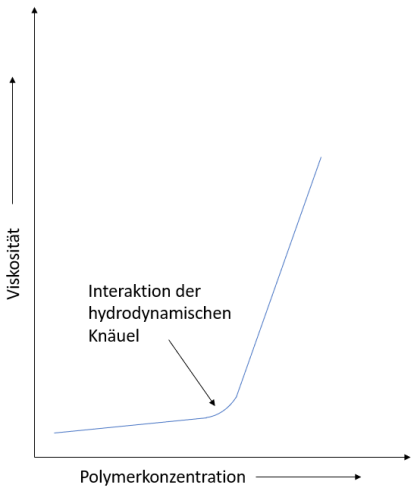


Abbildung 15: Änderung des Viskositätsanstiegs infolge der Interaktion der gelösten Polymerknäuel.

Eine ausreichend hohe Viskosität ist für den Elektrospinnprozess essenziell, da sie der Rayleigh-Instabilität entgegenwirkt und somit ein Abreißen des Jets bzw. eine Perlenbildung[63,64] auf den Fasern verhindert. Diese Perlenbildung tritt vermehrt auch dann auf, wenn die Polymerlösung eine hohe Oberflächenspannung aufweist. Die Oberflächenspannung der Lösung ist somit ein weiterer Parameter, der beachtet

werden muss. Gerade bei wasserbasierten Polymerlösungen behilft man sich dort mit der Zugabe von polaren Alkoholen oder Tensiden. Neben der Konzentration ist die mittlere Molmasse ein Parameter, der sehr starken Einfluss auf die Viskosität der Polymerlösung hat. Längere Polymerketten nehmen in Lösung ein größeres Volumen in Anspruch, wodurch bereits bei geringeren Konzentrationen intermolekulare Verschlaufungen auftreten. Für das Elektrospinnen geht man im Allgemeinen von einer mittleren Molmasse von mindestens 10000 g/mol aus, um eine Spinnbarkeit zu gewährleisten.

Weitere Lösungsparameter sind die Permittivität und die Leitfähigkeit der Lösung. Die Permittivität hat Einfluss auf die Ausrichtung der Moleküle im elektrischen Feld. Lösungen mit höherer Permittivität ermöglichen eine höhere elektrostatische Ladungsdichte, was letztlich zu Fasern mit geringerem Durchmesser führt. Bei Lösungen mit hoher Permittivität muss die angelegte Spannung deshalb vergrößert werden. Bei erhöhter Leitfähigkeit ist die Ladungsdichte ebenfalls höher und sorgt für eine verstärkte Biegeinstabilität, woraus dünnere Fasern resultieren. Die angelegte Spannung kann bei erhöhter Leitfähigkeit geringer eingestellt werden. Lösungen mit geringer Leitfähigkeit werden oft Salze hinzugefügt, um ihre Leitfähigkeit zu steigern. Der letzte Parameter, der hier erwähnt werden soll, ist der Dampfdruck des Lösemittels. Ist der Dampfdruck zu gering, reicht die Flugzeit der Faser über die Distanz zwischen Kanüle und Kollektorelektrode unter Umständen nicht aus, um das Lösemittel vollständig abdampfen zu lassen. Die Fasern treffen feucht auf die Kollektorelektrode und kollabieren. Ist der Dampfdruck zu hoch, bildet sich bereits auf dem austretenden Tropfen am Ende der Kanüle eine Polymerhaut, die die Bildung eines Jets erschwert.

Bei den Prozessparametern gehört die angelegte Spannung wohl zu den wichtigsten Parametern, da sie den Prozess erst ermöglich. Die Spannung muss hoch genug sein, um die Oberflächenspannung der Lösung zu überwinden. Bei weiterer Erhöhung der Spannung wird zunächst der Volumenstrom beeinflusst, da durch die größere Zahl and Ladungen mehr Material aus dem Tropfen gezogen wird. Der kurzzeitig größere Volumenstrom führt zu Fasern mit größerem Durchmesser. Eine höhere Spannung verringert grundsätzlich den Faserdurchmesser, da die Biegeinstabilitäten zunehmen und es zu mehr Streckungen kommt. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund, weshalb man in der Literatur widersprüchliche Aussagen über den Faserdurchmesser in Abhängigkeit von der Spannung findet. Passt man den Volumenstrom an der Pumpe nicht an, wird der Tropfen stetig kleiner, bis es zum Abriss des Jets kommt. Ist die Spannung jedoch zu hoch, wird der Taylor-Konus instabil und es können mehrere Jets aus dem Tropfen austreten.

Über den Abstand der beiden Elektroden lässt sich bei konstanter Spannung die Stärke des elektrischen Feldes beeinflussen. Zudem stellt ein ausreichend großer Abstand sicher, dass das Lösemittel bei Erreichen des Kollektors ausreichend abgedampft ist und die Fasern sich bis zum Auftreffen auf den Kollektor verfestigt haben.

Die Geometrien der beiden Elektroden haben ebenfalls Einfluss auf den Prozess und die Fasermorphologie. Als erstes sei hier er Durchmesser der Kanüle erwähnt. Man geht dabei davon aus, dass mit zunehmendem Kanülendurchmesser der Faserdurchmesser steigt. Die wird meist empirisch anhand von Messwerten belegt und selten eine ausreichende Erklärung dafür geliefert. He, Kara et al.[65] konnten zeigen, dass der Grund in der Strukturviskosität der Polymerlösung zu finden ist. Bei geringerem Durchmesser sind die auf das Polymer wirkenden Scherkräfte wesentlich höher, wodurch die Viskosität abnimmt. Neben dem Kanülendurchmesser spielen auch der Volumenstrom und die resultierende Strömungsgeschwindigkeit eine Rolle. He, Kara et al.[65] beobachteten zudem einen starken Einfluss der Kanülenlänge auf das Spinnergebnis. Mit zunehmender Kanülenlänge wurde der Faserdurchmesser größer und der Radius der besponnenen Fläche auf dem Kollektor kleiner. Sie begründeten diese mit einem Verlust an kinetischer Energie bei längerer Kanüle und einer dadurch verringerten Biegeinstabilität. Die Geometrie der Gegenelektrode hat Einfluss auf die Orientierung der gesponnenen Fasern. Am häufigsten wird eine Plattengeometrie verwendet, auf der sich die Fasern ungeordnet als Vlies ablegen. Soll eine Orientierung der Fasern erreicht werden, so kann eine Gegenelektrode bestehend aus zwei parallel zueinander liegenden metallischen Stäben verwendet werden. Man erhält so Fasern, die sich zwischen diesen Stäben orthogonal zu deren Längsachse orientieren. Durch Verwendung einer schnell rotierenden Trommel oder Scheibe als Gegenelektrode, lassen sich ebenfalls orientierte Faser herstellen. Abbildung 16 zeigt einige der möglichen Geometrien schematisch. In der Literatur noch weitere mögliche Geometrien vorgestellt[66].

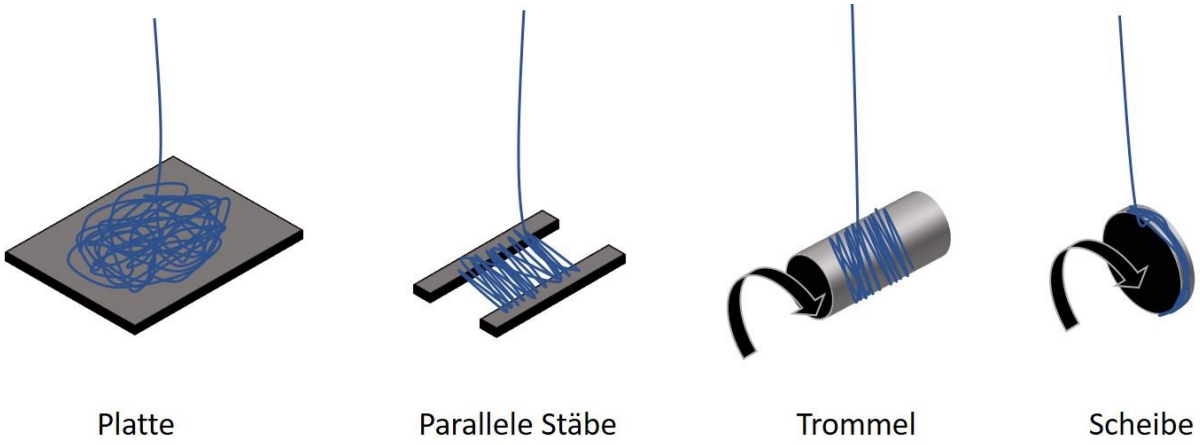


Abbildung 16: Verschiedene Geometrien von Gegenelektroden beim Elektrospinnen

Die letzten Parameter, auf die hier eingegangen werden soll, sind die Umgebungsparameter Temperatur und relative Luftfeuchte. Die Temperatur beeinflusst einerseits die Abdampfrate des Lösemittels, andererseits die Viskosität der Polymerlösung. Dabei steigt die Abdampfrate mit steigender Temperatur, während die Viskosität der Lösung sinkt. Die relative Luftfeuchtigkeit spielt vor allem dann einer Rolle, wenn das Lösungsmittel mit Wasser mischbar ist. Wenn Wasser an dem

Polymerlösungstropfen an der Kanüle oder dem noch flüssigen Jet kondensiert, ist dies meist mit einer Erhöhung der Oberflächenspannung der Lösung verbunden. Der Taylor-Konus wird dadurch destabilisiert[67] und der noch flüssige Jet neigt zum Zerfall und Tropfenbildung[51]. Beim Spinnen von wasserlöslichen Polymeren gilt eine relative Luftfeuchte von 60% als ober Grenze der Spinnbarkeit. Als weiterer Effekt lässt sich auch die Veränderung der Löslichkeit des Polymers im Lösemittel beobachten, wenn die Lösung durch eindringendes Wasser polarer wird. Es kann somit vorkommen, dass in einer gesättigten Polymerlösung durch die veränderten Mischungsverhältnisse während des Spinnprozesses das Polymer ausfällt. Auch bei nicht wasserlöslichen Polymerlösung sorgt kondensierendes Wasser auf der Oberfläche des Jets für die Ausbildung von Poren. Dieser Effekt wird verstärkt, wenn das Lösemittel einen hohen Dampfdruck und somit hohe Abdampfraten hat. Das schnelle Verdampfen des Lösemittels entzieht der Faser die dafür nötige Energie, wodurch es zu einem lokalen Temperaturabfall kommt.

4.2.2 Multiaxiales Spinnen

Verwendet man statt nur einer Kanüle, weitere ineinander gesteckte, konzentrisch angeordnete Kanülen, lassen sich Fasern verspinnen, die aus mehreren Schichten bestehen. In Abbildung 17 ist dieses Verfahren anschaulich dargestellt.

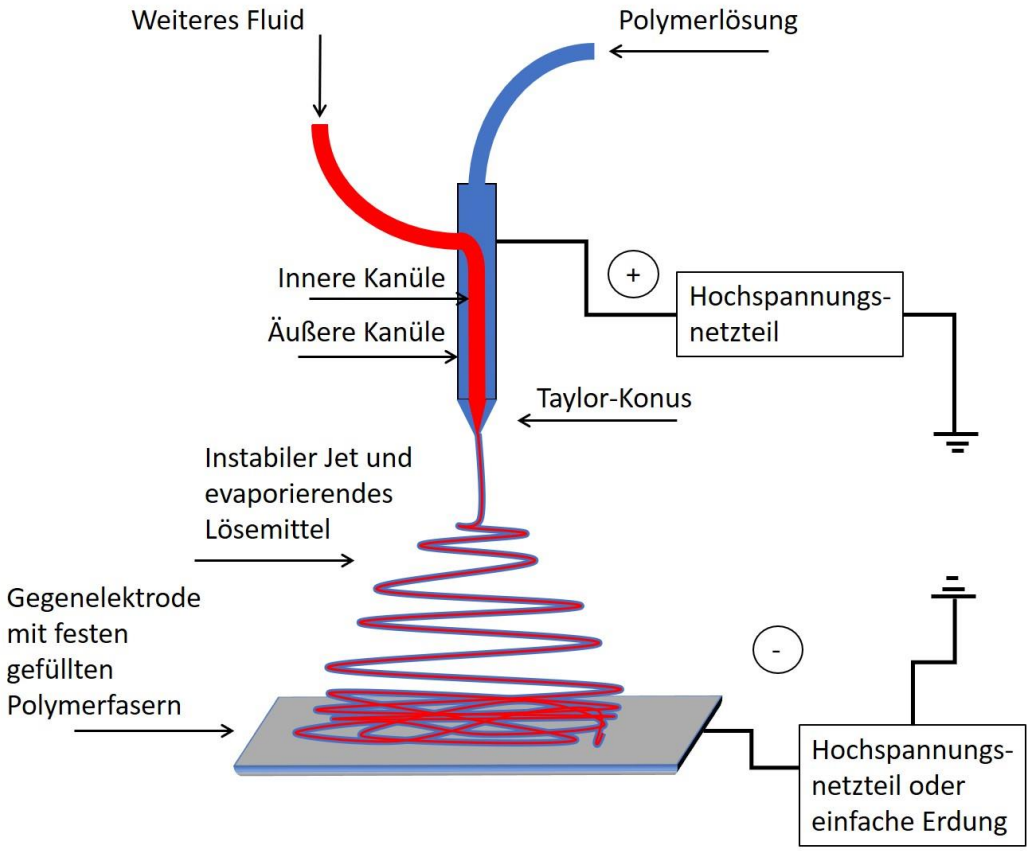


Abbildung 17: Schematische Darstellung eines koaxialen Elektrospinnprozesses zur Herstellung gefüllter Fasern.

Diese Methode ist vor allem für die technische Anwendung elektrogesponnener Fasern von Interesse. Sie ermöglicht z.B. das Verspinnen von Stoffen, die aufgrund ihrer geringen Viskosität eigentlich nicht spinnbar sind. Die niedermolekularen Substanzen im Faserkern neigen zur Ausbildung von Tropfen und bilden bei koaxial gesponnenen Fasern sehr häufig perlenkettenartige Fasern. Die Viskosität und damit die Widerstandsfähigkeit der Polymerlösung gegen diese Instabilität muss beim koaxialen Elektrospinnen niedermolekularer Substanzen höher als beim uniaxialen Elektrospinnen derselben Polymerlösung sein. Man findet viele Anwendungen vor allem in der Medizin. Elektrogesponnene Vliese aus Biopolymeren, bilden ein Grundgerüst, welches die Gewebebildung unterstützt und werden anschließend vom Körper resorbiert. Durch das koaxiale Elektrospinnen können auch Wirkstoffe in dieses Vlies eingebaut werden, die nach und nach abgegeben werden und z.B. die Wundheilung unterstützen[68,69]. Auch Polymere wie Teflon (Polytetrafluorethylen), die

nicht ausreichend geladen werden können und deshalb als nicht spinnbar gelten, können durch die Kombination mit einem anderen, gut spinnbaren Polymer versponnen werden[70]. Das genannte Beispiel ist für die Textilindustrie von großer Bedeutung, da Teflon als sehr hydrophob und schmutzabweisend gilt. Koaxiale Fasern finden weitere Anwendung in der Energiespeicherforschung, der chemischen Katalyse und in der Sensorik[71–73]. Ein Teil dieser sensorischen Anwendung ist die Nutzung von Flüssigkristallen im Faserkern. Die im Kapitel 4.1.5 beschriebene Empfindlichkeit gegenüber elektrischen Feldern, Temperatur oder gegenüber Chemikalien bleibt erhalten. Allerdings wird der Flüssigkristall durch die Polymerhülle geschützt und erhält als Faservlies eine feste Form. Erstmalig wurde die Einkapselung eines nematischen Flüssigkristallgemisches von Lagerwall et al. untersucht[74]. Hier zeigte sich, dass die Einkapselung eine Stabilisierung der nematischen Phase zur Folge hat. Beim Erhöhen der Temperatur erfolgte der Phasenwechsel zur isotropen Phase etwa 20°C über dem erwarteten Wert. Der Direktor der nematischen Phase zeigt in Faserlängsrichtung, was durch polarisierte Raman-Messungen gezeigt werden konnte. In einer folgenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Schichten der smektischen Phase von 8CB (4-Cyano-4´-Octylbiphenyl) sich orthogonal zur Faserlängsachse orientierten[75]. Bedenkt man das Fließverhalten einer smektischen Phase (Abgleiten der Schichten voneinander), war dies ziemlich überraschend. Im Jahre 2010 folgte dann die erste Publikation, bei der ein chiral-nematischer Flüssigkristall im Kern eingesetzt wurde[76]. Auch hier zeigte sich, dass die axialplanare Orientierung der Mesogene an der Faserinnenwandung für die Orientierung der Überstruktur entscheidend ist. Die helikale Überstruktur bildete sich orthogonal zur Faserlängsachse. Als Polymer für die äußere Schale wurde PVP in einer Konzentration von 12,5 wt% in Ethanol verwendet. Dieses Polymer hat den großen Vorteil einer geringen Doppelbrechung bei gleichzeitig hoher Transparenz. Man konnte dadurch auch mit einem optischen Mikroskop die vom Kristall hervorgerufenen Farberscheinungen beobachten. Es stellte sich heraus, dass Fasern mit einem inneren Durchmesser im Bereich von 5 µm auf Erhöhung der Temperatur mit einer Verschiebung des reflektierten Wellenlängenbereiches in Richtung größerer Wellenlängen reagierten. Bei deutlich kleineren Faserdurchmessern ist dieser Effekt schwächer ausgeprägt, da hier die axialplanare Orientierung der ersten Schicht Mesogene an der Innenwandung der Fasern jeweils an beiden Enden der ausgebildeten Helix einen stärkeren Einfluss auf die Orientierungsfernordnung ausübt. Enz et al.[77] befassten sich unter anderem mit dem kleinsten möglichen Durchmesser, bei dem eine selektive Reflexion innerhalb der Fasern noch zu erkennen ist, wobei man zu dem Ergebnis kam, dass bereits die Dicke einer halben Ganghöhe zu einer solchen Reflexion führt. Begründet wird dies damit, dass man bei einem flüssigkristallinem Photonischem Kristall keine diskreten Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex findet, sondern eine kontinuierliche Änderung des Brechungsindex. Kim et al.[78] schlugen erstmalig den Einsatz chiral-nematischer Flüssigkristalle mit reaktiven Dotiermitteln im Faserkern zur Gassensorik vor, führten

ein solches Experiment jedoch nicht aus. Auch Mulder et al.[79] schlussfolgerten beim Vergleich aller bis 2014 veröffentlichen Artikel zur Gassensorik mit Flüssigkristallen, dass niedermolekulare und reaktive Dotiermittel in chiral-nematischen Flüssigkristallen die vielversprechendsten Kandidaten für einen derartigen Gassensor seien. Der Effekt der Einkapselung auf die gassensorischen Eigenschaften eines solchen Flüssigkristalles wurde erstmalig vom Autor[20] untersucht und wird in den weiteren Kapiteln ausführlich erläutert.

Eine andere Methode koaxiale Fasern mit flüssigkristallinem Kern zu erzeugen, wurde von Buyuktanir et al.[80] aufgezeigt. Anders als bisher gezeigt, wurden der Flüssigkristall und die Polymerlösung vor dem Spinnprozess vermischt und uniaxial versponnen. Während des Spinnvorgangs kommt es zu einer spontanen Phasenseparation, die ebenfalls in einer Polymerfaser mit flüssigkristallinem Kern mündet.

5. Experimentelles

5.1 Entwicklung des Messaufbaus für gassensorische Messungen

Mit Hilfe des Messaufbaus soll die Änderung des Reflexionsspektrums in Anwesenheit eines reaktionsfähigen, gasförmigen Analyten direkt beobachtet werden können. Für eine Bewertung dieser Verschiebung müssen kontinuierlich Spektren der flüssigkristallinen Probe aufgezeichnet werden. Man benötigt somit eine Lichtquelle und ein Spektrometer, welche beide auf den VIS-Bereich abgestimmt sind. Eine weitere Anforderung an den Aufbau ist die reproduzierbare Sicherstellung des Kontakts zwischen dem Analyten und Flüssigkristall. Dies kann über eine geschlossene Messkammer erreicht werden. Auch wenn bei einem Gassensor die Größe der Sensorantwort ein äußerst wichtiger Aspekt ist, muss diese Antwort in einer für einen späteren Endanwender praktikablen Zeit erfolgen. Es soll also nicht nur die absolute Verschiebung des Peakmaximums, sondern auch die Zeit, in der diese Verschiebung erfolgt ausgewertet werden. Die Geschwindigkeit mit der das Peakmaximum sich verschiebt, wird im weiteren Verlauf als Sensitivität des Sensors bezeichnet. Die Größen, welche die Geschwindigkeiten einer chemischen Reaktion am stärksten beeinflussen, sind die jeweiligen Konzentrationen der Reaktionspartner. Für reproduzierbare Messungen muss der Gasfluss des Analyten somit zwingend konstant gehalten werden. Dies lässt sich in der Praxis gut über einen Massflowcontroller (MFC) realisieren. Der erste Messaufbau, der diese Kriterien erfüllt hatte, ist in Abbildung 18 dargestellt.

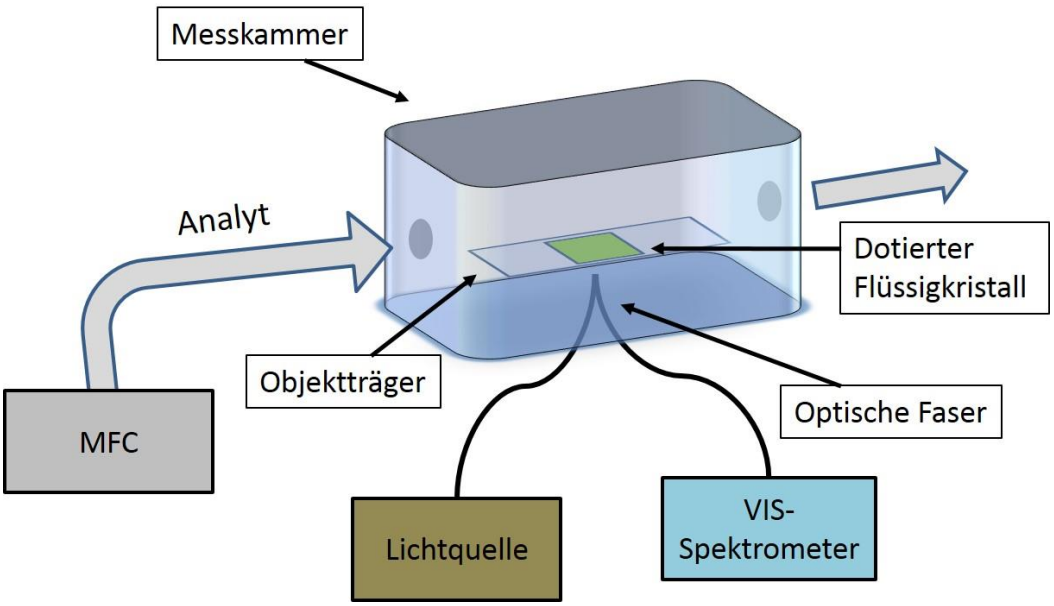


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Messaufbaus in der ersten Version

Bei der in Abbildung 18 gezeigten optischen Faser handelt es sich um eine Y-Faser der Firma OceanInsight. (Abbildung 19).

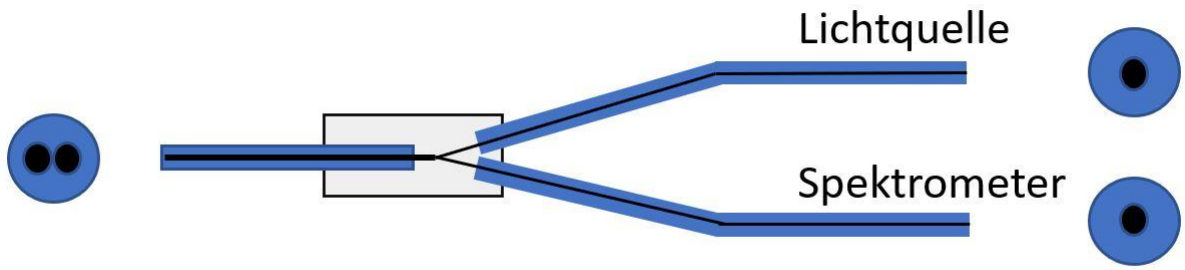


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Y-Faser

In einer solchen Ausführung werden zwei Fasern gebündelt, wodurch das gebündelte Ende als Messsonde eingesetzt werden kann. Die Ausleuchtung der zu messenden Probe sowie das Sammeln des reflektierten Restspektrums erfolgen am selben Punkt, was in einer guten Lichtausbeute resultiert. In dieser Messanordnung wird der beschichtete Objektträger von unten bestrahlt und von oben begast. Bei der verwendeten Lichtquelle handelt es sich um eine Quarz-Halogen Schwanenhalsleuchte der Fa. Dolan-Jenner, Typ MI150. Das verwendete Spektrometer ist das USB2000 der Fa. OceanInsight. Die Messkammer besteht aus Aluminium und hat im Inneren Maße von etwa 10,0 x 4,0 x 2,1 cm (LxBxH).

Da eines der Hauptziele dieser Arbeit der sensorische Vergleich von in Fasern eingekapseltem Flüssigkristall mit offen liegendem Flüssigkristall ist, muss der Messaufbau so gestaltet sein, dass Fasern und nicht eingekapselter Flüssigkristall vergleichend gemessen werden können. In einem kontinuierlichen Verbesserungsprozess entstand ein weiterer Messaufbau, der diese reproduzierbaren Messungen ermöglichte. Die verbesserten Punkte sowie die Schwächen im ersten Aufbau werden in 6.1 ausführlich diskutiert. Abbildung 20 zeigt zunächst den Aufbau der Messkammer.

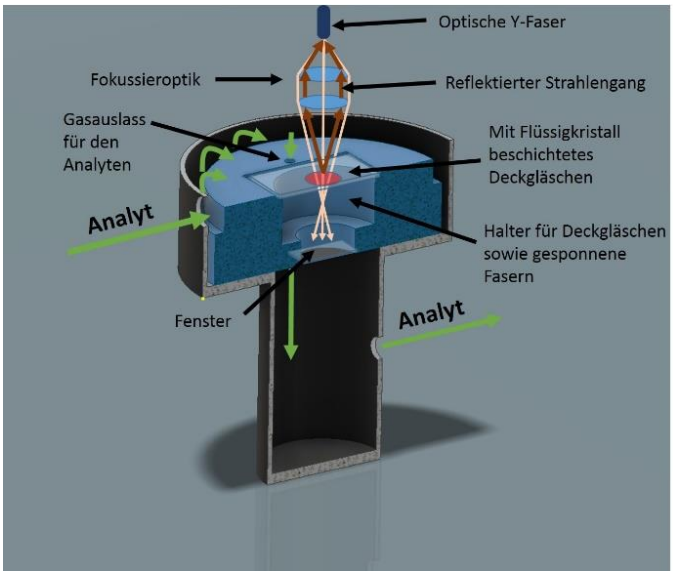


Abbildung 20: CAD-Zeichnung der verbesserten UV/VIS Messkammer im Querschnitt (angelehnt an [20])

Die Messkammer besteht fast ausschließlich aus kommerziell erhältlichen Komponenten der Fa. Thorlabs. Lediglich der Halter für die Probe (blauer Ring in Abbildung 20) wurde mit einem 3D-Druckverfahren hergestellt. Das Trägergas mit dem Analyten wird seitlich in die Messkammer eingeleitet und verteilt sich durch die umlaufende Nut gleichmäßig um den Probenhalter, bis es schließlich Kontakt zu Probe erhält. Das abgedichtete Fenster, welches unten am Probenhalter eingesetzt wurde, sorgt dafür, dass der Analyt im Trägergas anschließend durch den Gasauslass austritt. Die Integration der Messkammer in den gesamten Messaufbau zeigt Abbildung 21.

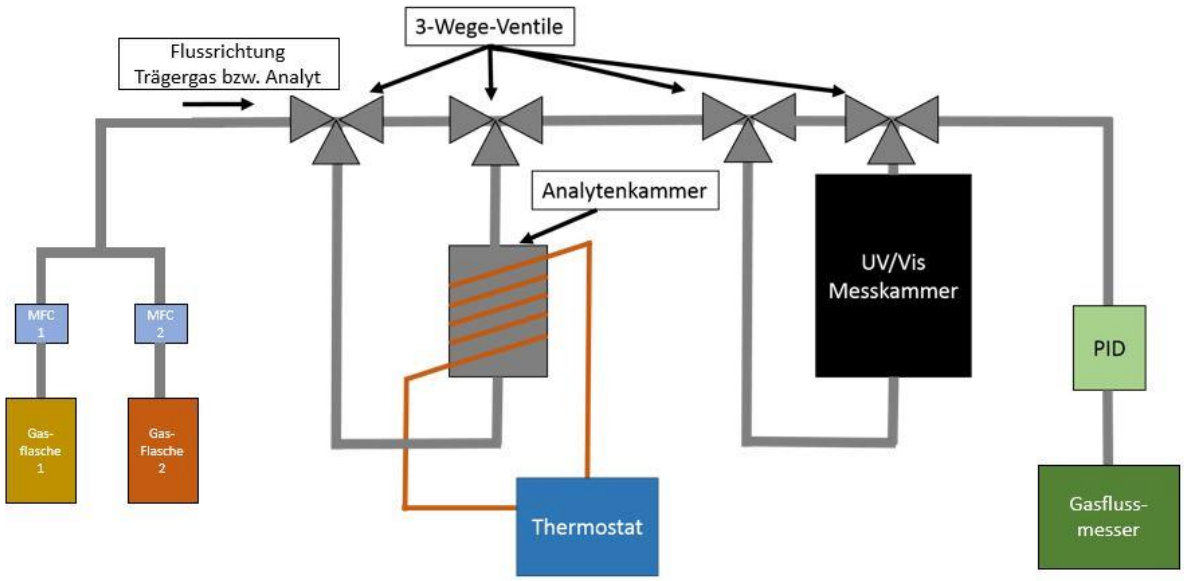


Abbildung 21: Verbesserter Messaufbau in der letzten Version

Der zweite MFC ermöglicht nun die Zuschaltung eines inerten Gases zur Verdünnung des Analyten. Sollte der Analyt als Flüssigkeit vorliegen, kann er in die nun vorhandene Analytenkammer abgefüllt werden. Es handelt sich um eine einfache Durchflusskammer aus Aluminium, in die ein gefülltes Schnappdeckelgläschen gestellt werden kann. Die Analytenkammer ist mit einer Kupferleitung umwickelt und kann bei Bedarf über ein Thermostat temperiert werden, sollte der Dampfdruck des Analyten bei Raumtemperatur zu gering sein. Am Ausgang der UV/VIS-Messkammer wurde ein Photoionisationsdetektor (PID) angeschlossen und unmittelbar dahinter ein Gasflussmesser installiert, um die Dichtigkeit des Aufbaus zu kontrollieren. Die Y-Faser wurde durch eine Y-Faser der Fa. Premosys GmbH ersetzt, welche aus einem Faserbündel mit einem Durchmesser von insgesamt 1,8 mm besteht und somit einen wesentlich höheren Lichtdurchsatz ermöglicht.

5.2 Elektrospinnaufbau

Beim Elektrospinnaufbau wurden ebenfalls diverse Varianten realisiert und der Aufbau stetig verbessert. Im ersten Aufbau, mit dem die Spinnparameter für das koaxiale Elektrospinnen untersucht wurden, sind die beiden Elektroden horizontal angeordnet und in einem halbgeöffneten Kasten aus PMMA (Polymethylmethacrylat) platziert (siehe Abbildung 22)[81].

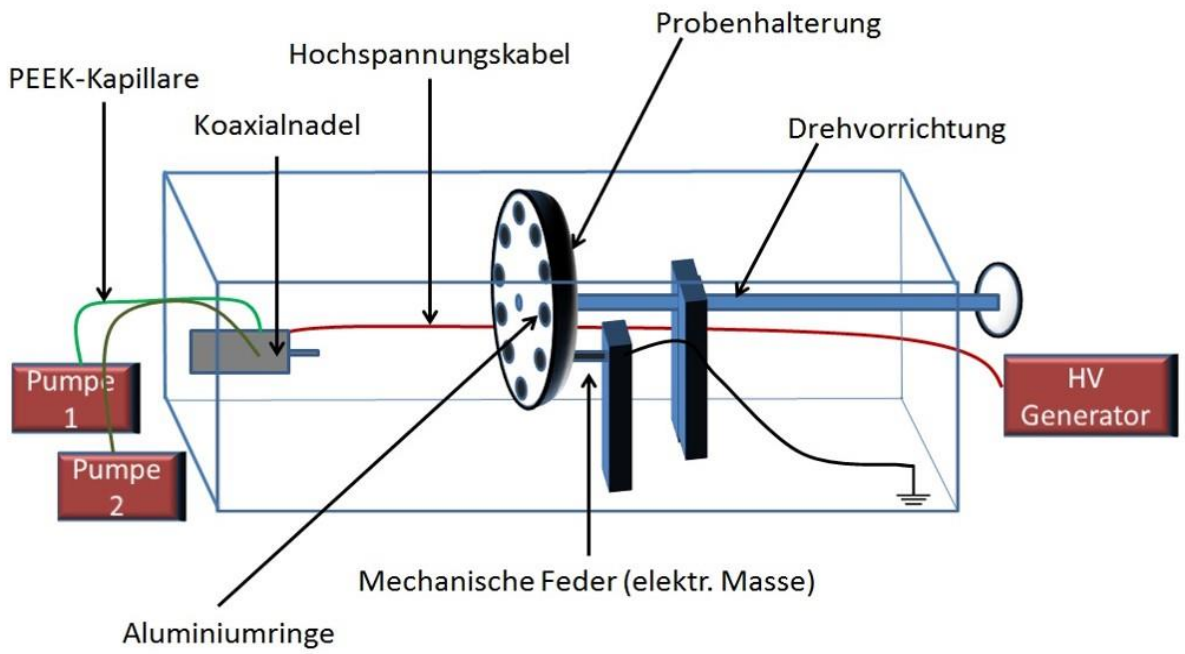


Abbildung 22: Elektrospinnaufbau zur Bestimmung der Elektrospinnparameter (Version 1)

Die abgebildete drehbare Gegenelektrode ermöglicht einen hohen Probendurchsatz bei Variation der Probenparameter Spannung und Elektrodenabstand. In die Bohrungen der Drehscheibe werden Aluminiumringe platziert, die an einer Position über eine mechanische Feder geerdet werden können. Die Koaxialnadel ist auf einer Platte mit einer Zentimeterskala montiert, was eine Variation im Elektrodenabstand um etwa 15 cm erlaubt. Sowohl die Polymerlösung, als auch der Flüssigkristall für den Faserkern werden in diesem Aufbau mit Spritzenpumpen der Fa. Landgraf (LA110) über PEEK-Kapillaren (Polyetheretherketon) zur Kanüle gepumpt (siehe Abbildung 23)[82]. Laut Hersteller sind die Pumpen in der Lage mit einer maximalen Kraft von 300 N zu arbeiten. Bei den eingesetzten Spritzen handelt es sich um Glasspritzen der Fa. Hamilton mit Volumina von 1 bzw. 2,5 mL.

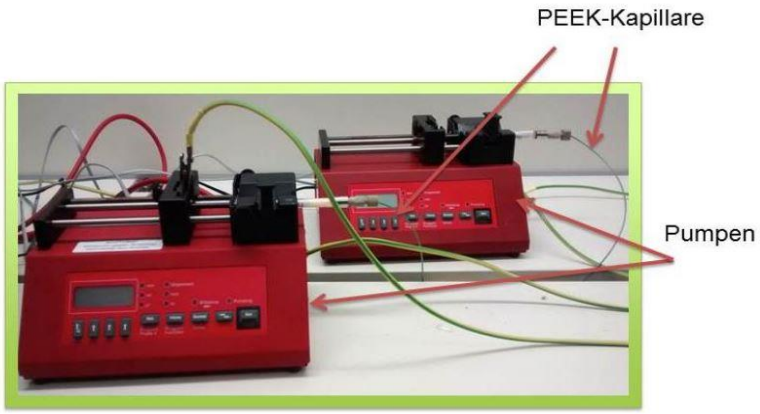


Abbildung 23: Spritzenpumpen der Fa. Landgraf mit Polymerlösung (hinten) sowie Flüssigkristall (vorne)

Die PEEK-Kapillaren haben einen Innendurchmesser von 0,75 mm. Bei der verwendeten Koaxialnadel (Linari irl) haben beide Kanülen eine Länge von 10,9 mm. Der Innendurchmesser der inneren Kanüle beträgt 0,51 mm, der der äußeren 1,37 mm. Abbildung 24 zeigt eine Fotografie der Koaxialnadel[81].

Abbildung 24: Fotografie der verwendeten Koaxialnadel

Bei der Koaxialnadel handelt es sich um einen massiven Grundkörper aus Edelstahl. Er verfügt über zwei M6 Gewinde zum Verschrauben des Luer-Lock Anschlusses für die innere sowie die äußere Kanüle. Über ein weiteres Gewinde auf der Unterseite der Koaxialnadel kann die Nadel im Aufbau fixiert und mit dem Hochspannungsgenerator verbunden werden. Der hier verwendete Hochspannungsgenerator (LNC 30000-2) ist von der Fa. Heinzinger und liefert eine maximale Spannung von 30 kV bei maximal 2 mA Stromstärke.

Der Aufbau wurde dann in der zweiten Version so verändert, dass das Elektrospinnen senkrecht stattfindet. Als Spinnraum diente ein Laborabzug. Das Ziel war hier einerseits die Vergrößerung des Abstands zwischen den Elektroden und den geerdeten Pumpen, die das elektrische Feld schwächen, und andererseits eine Verbesserung der Faserqualität durch Gleichsetzung der Spinnrichtung mit der Richtung der Erdbeschleunigung. Abbildung 25 zeigt eine Fotographie dieses zweiten Aufbaus.

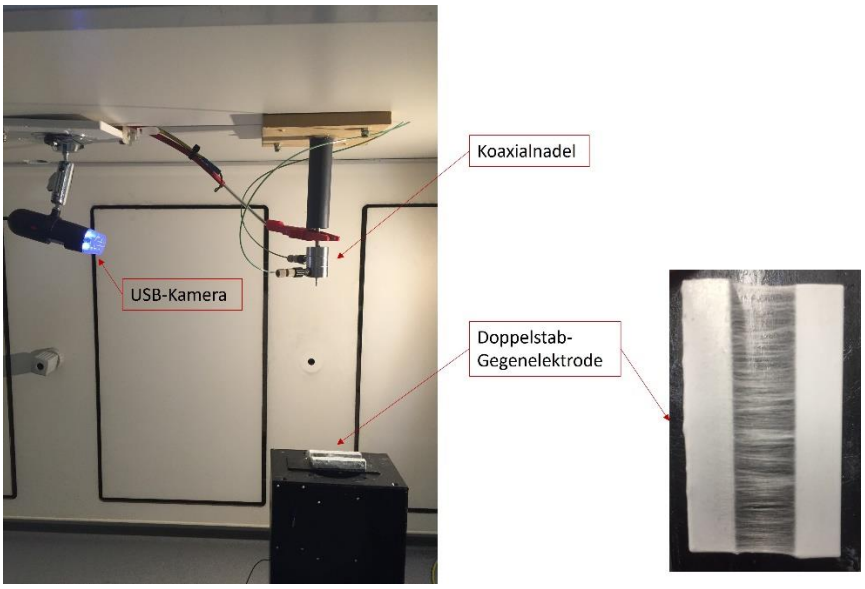


Abbildung 25: Senkrechte Elektrospinnanordnung (Version 2)

Als Gegenelektroden dienen Selbstbauten in Form von zwei parallelen und geerdeten Stäben (siehe Abbildung 25) bzw. vier kreuzförmig angeordneten Stäben. (Abbildung 26)[81] Der Abstand der Gegenelektroden kann über eine Laborhebebühne, auf der die Elektroden platziert werden, beliebig eingestellt werden. Die in der Abbildung sichtbare USB-Kamera ist auf die Spitze der Koaxialnadel ausgerichtet und ermöglicht eine Beobachtung des Taylor-Konus während des Spinnvorgangs.

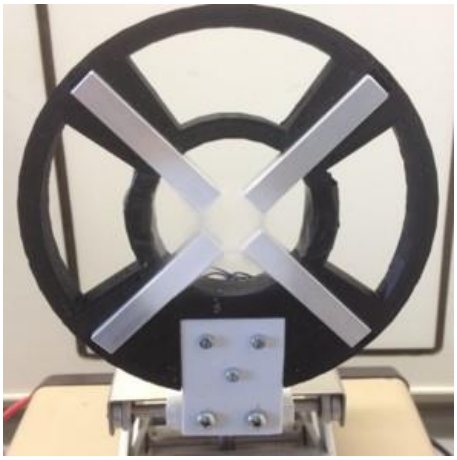


Abbildung 26: Kreuzförmige Elektrode zur Gewinnung orientierter Fasern.

Der letzte Aufbau, welcher in dieser Arbeit genutzt wurde, ist in Abbildung 27 zu sehen.

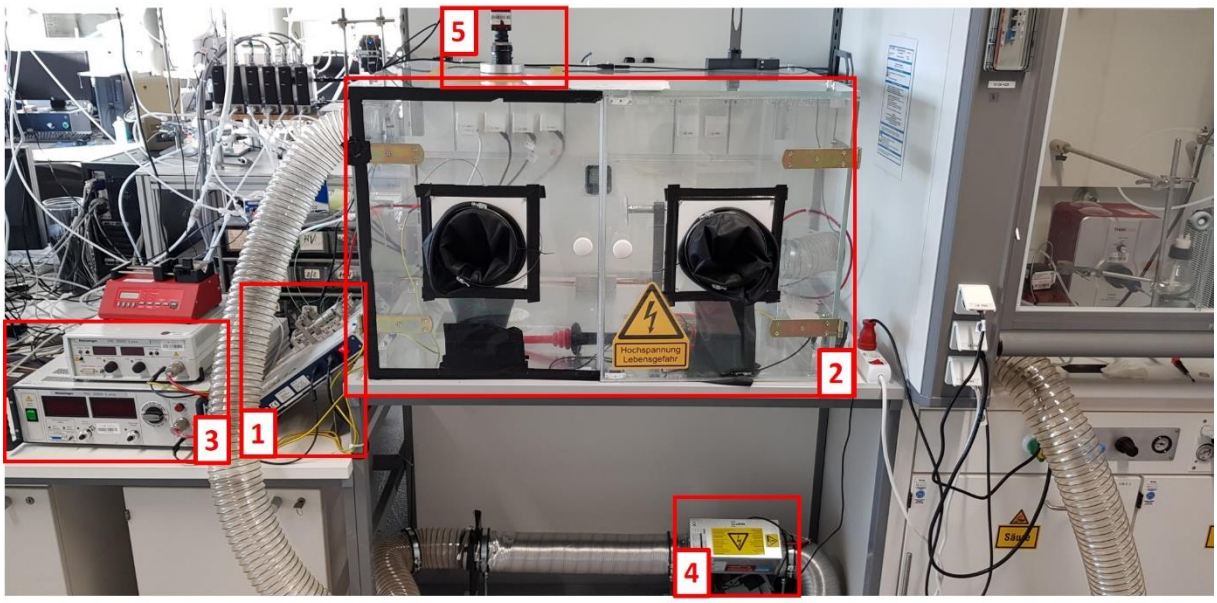


Abbildung 27: Elektrospinnaufbau (Version 3)

Die Pumpen wurden durch Mitteldruckpumpen (neMESYS V3) der Fa. Cetoni (Abbildung 27 Nr.1) ersetzt. Die dazugehörigen Spritzen sind aus Edelstahl und für Drücke bis 200 bar ausgelegt. Die Spinnkammer (Abbildung 27 Nr. 2) ist komplett mit PMMA (Polymethylmethacrylat)-Platten eingehaust und weisen eine Beschichtung auf, welche eine statische Aufladung verhindert. Die Kammer hat die Maße 100 cm x 60 cm x 60 cm (LxBxH). An der Frontseite besitzt sie zwei Türen, in die Glovebox-Handschuhe eingelassen wurden, um ein ständiges Öffnen der Kammer zwischen den Experimenten zu vermeiden. Zum bereits vorhandenen Hochspannungsgenerator der Fa. Heinzinger wurde ein weiterer Hochspannungsgenerator (PNC 30000-2 UMP) des gleichen Herstellers hinzugefügt (Abbildung 27 Nr. 3), dessen Polarität umschaltbar ist. Dadurch lässt sich die Gegenelektrode auf eine negative Hochspannung bis zu einer Spannung von -30 kV bringen. Die Luft innerhalb der Kammer lässt sich über

eine Lüftung/Heizung auf Temperaturen zwischen 21°C und 30°C einstellen. Durch eine Zuleitung getrockneter Luft lässt sich die relative Luftfeuchte auf unter 30% absenken. Die USB-Kamera aus Version 2 wurde ersetzt durch eine HD-Kamera (Abbildung 27 Nr. 5) mit Zoom-Objektiv (Manta G-235C color der Fa. Allied Vision), welche ebenfalls auf die Spitze der Kanüle fokussiert ist und eine Gegenstandsebene von 2 cm x 2 cm abbildet.

Als Gegenelektrode dient hier ein Aluminiumring mit einem Durchmesser von 2 cm, welcher über eine Feder kontaktiert wird und nach dem Spinnen dem Aufbau schnell und einfach entnommen werden kann. (Abbildung 28)

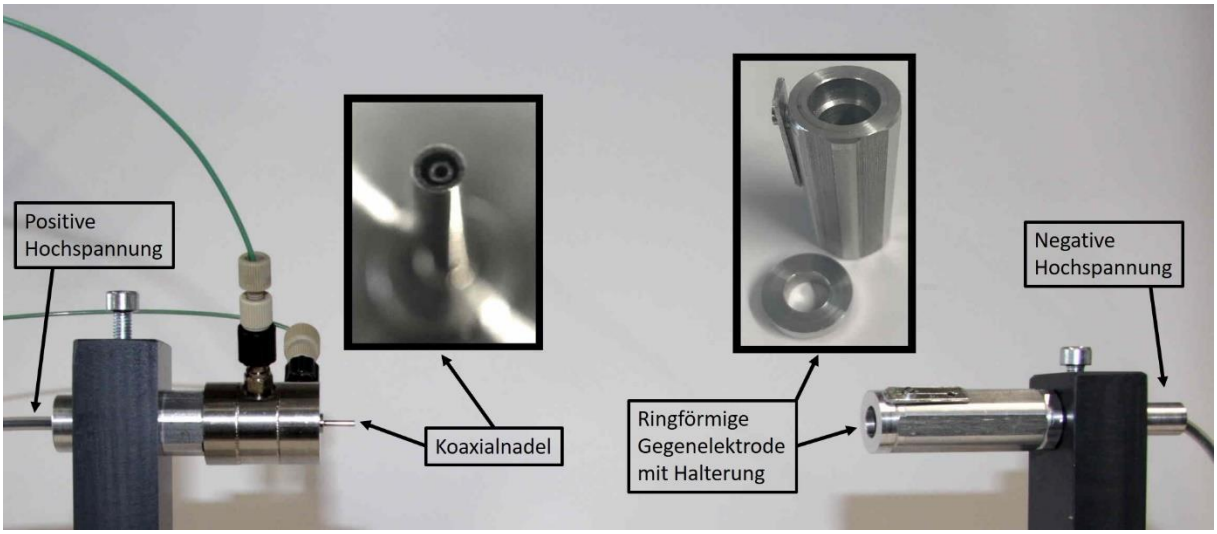


Abbildung 28: Detailaufnahme der Koaxialnadel und der wechselbaren, ringförmigen Gegenelektrode. (angelehnt an [20])

5.3 Verwendete Geräte zur Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung

Tabelle 1 zeigt die Geräte, welche zur Probenvorbereitung verwendet wurden. Zum einen sind dort die Geräte aufgelistet, welche zum Herstellen der Koaxialfasern nötig waren, zum anderen auch diejenigen zum Herstellen der offen applizierten Proben auf dem Objektträger/Deckgläschen.

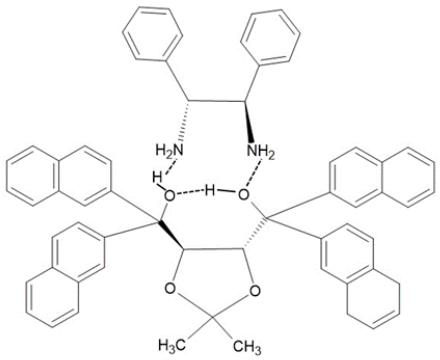
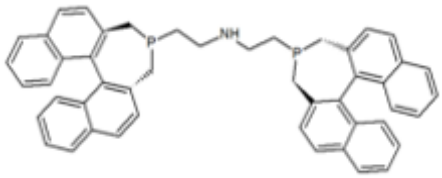
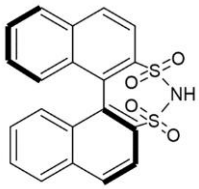
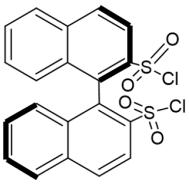
Tabelle 1: Geräte zur Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung

Gerät	Hersteller	Modell	Parameter
Hochspannungsnetzteil	Heinzinger	LNC 30000-2 pos	Max. 30 kV
Hochspannungsnetzteil	Heinzinger	PNC 30000-2 ump	Max. 30 kV umpolbar
Spritzenpumpe mit Drucksensor	Cetoni	neMESYS	1000 N, 200 bar
Spritzenpumpe	Landgraf	LA-110	Max. 30 kg
UV/VIS-Spektrometer	Ocean Insight	Flame-S-VIS-NIR-ES	350 – 1000 nm
Spin Coater	SPS Europe	Spin150	Max. Drehzahl 7000 rpm
UV-LEDs	Nichia	UV SMD-LED	Optische Leistung 1,45W, Wellenlänge 365 nm
Leistungsmessgerät	Thorlabs	TM400	Wellenlänge 365 nm
Plasma-Cleaner	Diener	Modell 7	13,56 MHz, Quarzglaskammer
Digitalmikroskop	Keyence	VHX-600	Auflicht
Spektrometer	OceanInsight	Flame S-VIS-NIR-ES	350 – 1000 nm
Spektrometer	OceanInsight	USB2000	250 – 850 nm
Quarz-Halogenlampe	Dolan-Jenner	MI150	
Quarz-Halogenlampe	Thorlabs	SLS302	Leistungsstabilisiert
Heiz- und Kühltisch	Linkam	LTS420	
FTIR-Spektrometer	Bruker	Vertex 70	MIR, NIR
Raman-Mikroskop	Bruker	Senterra II	532 nm, 0,2 mW
FE-REM	JEOL	JSM-7200F	<2kV
ATR-Einheit	Bruker	Platinum	MIR, in Vertex70
Zugprüfgerät	Zwick	Z010	Vorkraft 1 mN, 2 mm/min
Massflowcontroller	MKS	GE50A	200 – 2000 ml/min

5.4 Untersuchte Dotiermittel

Zeigt eine Auflistung der in dieser Arbeit untersuchten Dotiermittel.

Tabelle 2: Untersuchte Dotiermittel

Dotiermittel	Lieferant	Struktur
(1R,2R)-(+)-1,2-diphenylethylendiamin, (4R,5R)-2,2-dimethyl-α,α,α′,α′-tetra(2-naphthyl)dioxolan-4,5-dimethanol	Sigma Aldrich	
2,2′-Bis[(S-1,1′-binaphthyl-2,2′-dimethyl)phosphino]diethylamin	Sigma Aldrich	
(S)-1,1´-Binaphtyl-2,2´-disulfonimid	Sigma Aldrich	
(R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid	Sigma Aldrich	

5.5 Probenpräparation

Um die Reaktion des dotierten Flüssigkristalles mit dem Analyten spektroskopisch untersuchen zu können, wurden die dotierten Flüssigkristalle auf teilweise vorbehandelte Deckgläschen (22 mm x 22 mm) oder Objektträgern appliziert. Die Applikation auf Objektträgern erfolgte meist dann, wenn eine HTP-Messung nach der Grandjean-Cano Methode durchgeführt wurde. Bei der Vorbehandlung wurden verschiedene Arbeitsschritte experimentell untersucht, um langfristig das beste

spektroskopische Ergebnis zu erzielen. Für die Untersuchung des Einflusses in der Vorbehandlung wurde ein nicht reaktives Gemisch aus E8 und CB15 verwendet.

Direktaufgabe auf Deckgläschen oder Objektträger

Ein Tropfen (ca. 10 µL) des dotierten Flüssigkristalles wurde mit einer Mikroliterpipette zentral auf das Deckgläschen oder den Objektträger gegeben. Um eine gleichmäßige Schichtdicke zu erreichen, wurde das Deckgläschen anschließend im Spincoater (Spin150/SPS) bei unterschiedlichen Drehzahlen 1000 U/min bis 6000 U/min 70 Sekunden lang rotiert.

Vorbehandlung der Glasoberfläche

Vor der Applikation des dotierten Flüssigkristalles wurden die Deckgläschen jeweils 20 Minuten im Plasmacleaner behandelt. Als Prozessgas wurde hier Laborluft verwendet, die über ein Nadelventil mit 1,5 L/Stunde eingeleitet wurde. Der Arbeitsschritt dient der Oberflächenaktivierung und der Entfernung organischer Reste von der Glasoberfläche. Nach erfolgter Plasmabehandlung wurde die Oberfläche mit (3-Glycidyloxypropyl)-trimethoxysilan (Glymo) beschichtet, um die Oberflächenenergie herabzusetzen. Nach erfolgter Trocknung im Trockenschrank bei 70°C für 20 Minuten wurde der Flüssigkristall mittels Spincoater aufgetragen.

Beschichtung mit Polyvinylalkohol bzw. Polyimid

Ein anderer Weg, um eine gute Orientierung des Flüssigkristalls zu erreichen, ist die direkte Beschichtung der Glasoberfläche mit einem Polymer. Es wurde teilhydrolysierter Polyvinylalkohol (PVA) verwendet (Mw=10000g/mol, Sigma Aldrich), der zunächst in wässriger Lösung gelöst wurde. Dazu wurden 10 g des PVA in 90 g Wasser gegeben und in einen Dreihalsrundholben etwa eine Stunde bei einer Temperatur von 95°C, die leicht über der Glastemperatur des PVA liegt, unter ständigem Rühren gelöst. Ein Tropfen der fertigen Lösung wurde an den Rand des Deckgläschens gegeben und mit einem zweiten Deckgläschen in einem Winkel von etwa 45° abgezogen. (Abbildung 29)

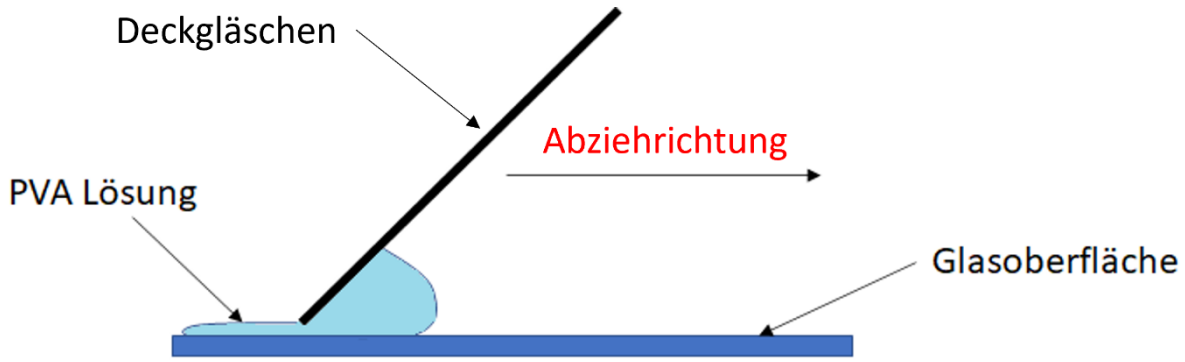


Abbildung 29: Beschichtung der Glassubstrate mit PVA

Die Trocknung erfolgte teils im Trockenschrank bei 70°C und teils auf den Kühlrippen der Lichtquelle des Messaufbaus, da die Außenseite der Lichtquelle nach kurzer Zeit eine konstante Temperatur von ca. 60°C erreichte. Zum Schutz vor Staubpartikeln wurden die beschichteten Deckgläschen dabei mit einem Uhrglas abgedeckt. Nach 20 Minuten wurde die beschichtete Seite der Deckgläschen mit einem fusselfreien Labortuch 200-mal uniaxial mit leichtem Druck gerieben, um die für die axialplanare Ausrichtung der Mesogene wichtige Mikrostruktur auf der Polymeroberfläche zu erzeugen. Wurde Polyimid (PI, Polyimide Sealing Resin, Sigma Aldrich) für die Beschichtung verwendet, erfolgte die Beschichtung mit einem zweiten Deckgläschen analog zur Beschichtung mit PVA. Nach dem uniaxialen Reiben erfordert die Beschichtung mit PI jedoch eine Wärmebehandlung bei 200°C für 1 Stunde, damit es zu einer Vernetzung des Polymers und somit zu einer langzeitstabilen Schicht kommt.

Bestimmung der Schichtdicke

Die Bestimmung der Schichtdicke des applizierten Flüssigkristalles wird mir der Methode der reflektometrischen Dünnschichtmessung vorgenommen. Dabei wird ausgenutzt, dass einfallendes Licht an der Grenzfläche Luft zu Flüssigkristall teilweise reflektiert ($E_{r,0}$) und teilweise transmittiert wird (siehe Abbildung 30). Der transmittierte Anteil wiederum wird an der Grenzfläche Flüssigkristall zu Glas erneut teils reflektiert und teils transmittiert. Der dort reflektierte Anteil tritt an der Grenzfläche Flüssigkristall zu Luft wieder aus, wobei er durch $\mathbf{n_{Luft} \neq n_{LC}}$ eine andere optische Weglänge zurückgelegt hat, zu $E_{r,0}$ phasenverschoben ist und somit mit $E_{r,0}$ konstruktiv bzw. destruktiv interferiert. Ist die Schichtdicke des Flüssigkristalls konstant, ergibt sich im gemessenen Spektrum ein Interferenzmuster, bei dem aus der jeweiligen Interferenzordnung **m** und der dazugehörigen Wellenlänge **λ** die Schichtdicke errechnet werden kann.

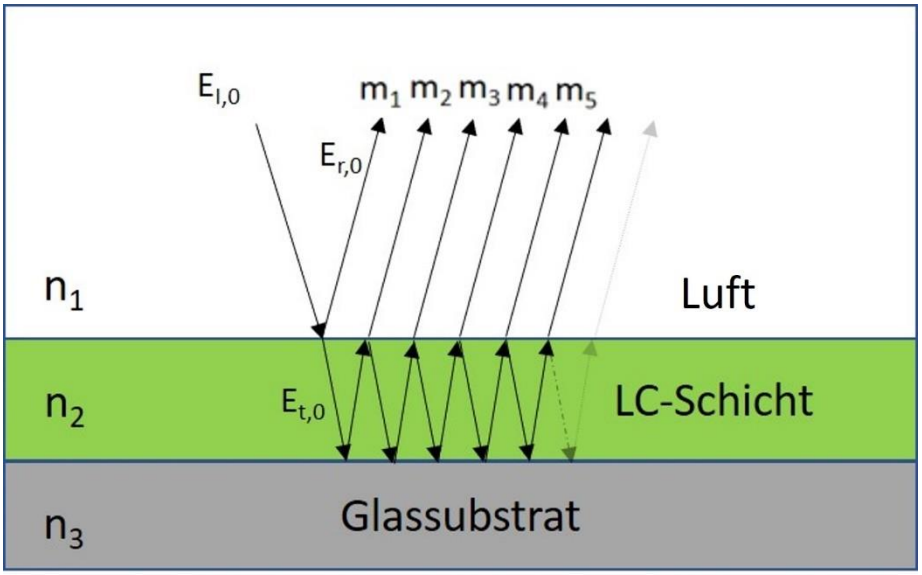


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Interferenz an dünnen Schichten

Herstellung Koaxialer und Triaxialer Fasern

Koaxial gesponnene Fasern mit einem dotierten Flüssigkristallkern und PVP als Schalenmaterial konnten durch Vorarbeiten[81] bereits reproduzierbar hergestellt werden. Mit folgenden Parametern gelang es gleichmäßig gefüllte und glatte Fasern herzustellen:

Tabelle 3: Parameter für koaxiales Spinnen von PVP-Fasern mit chiral-nematischem Kern

Parameter	Wert
Rel. Luftfeuchte	25 – 60%
Elektrodenabstand	25 – 30 cm
Spannung Kanüle	11 – 20 kV
Spannung Gegenelektrode	-7 – 0 kV
Geometrie Gegenelektrode	Aluminiumring
Massenkonzentration PVP-Lösung	20 wt%
Mittlere molare Masse PVP	1 300 000 g/mol
Lösungsmittel	Ethanol / Rotisol®
Flussrate PVP-Lösung	30 µL min^{-1}
Flussrate chiral-nematischer Kern	20 µL min^{-1}

Neben den Spinnversuchen mit PVP als Schalenmaterial wurden etliche Versuche unternommen das PVP durch ein wasserunlösliches Polymer zu ersetzen. In sind alle getesteten Polymer/Lösungsmittel-Variationen aufgelistet. In allen Kombinationen wurden sowohl die jeweiligen Flussraten, die Elektrodenabstände sowie die Spannungen der Kanüle und der Gegenelektrode einzeln variiert.

Tabelle 4: Untersuchte wasserbeständige Polymere für das koaxiale Elektrospinnen mit chiral-nematsichem Kern

Polymer	Mittlere Molmasse [g/mol]	Lösungsmittel	Konz. Polymer [wt%]
Polystyrol (PS)	350 000	Toluol	15
PS	350 000	Toluol	20
PS	350 000	Tetrahydrofuran (THF)	15
PS	350 000	THF	20
Polymethylmethacrylat (PMMA)	350 000	Aceton	5
PMMA	350 000	Aceton	10
PMMA	350 000	Aceton	15
PMMA	350 000	Aceton/Dimethylformamid (DMF) (25%/75%)	15
PMMA	350 000	Aceton/DMF (40%/60%)	15
PMMA	350 000	Aceton/DMF (70%/30%)	15
PMMA	826 000	Aceton	5
PMMA	826 000	Aceton	10
PMMA	826 000	DCM	7
PMMA	826 000	Aceton/DMF (25%/75%)	10
PMMA	826 000	Ethylacetat (EA)	5
PMMA	826 000	EA	10
PMMA	826 000	EA	15
Polyacrylnitril (PAN)	150 000	Dimethylsulfoxid (DMSO)	10
PAN	150 000	DMSO/ 4-Styrolsulfonsäure-Natriumsalzhydrat (SASH) (99,9%/0,1%)	10
Triaxial: PAN / PVP	150 000 / 1 300 000	DMSO	10 / 20
Polyvinylacetat (PVAc)	500 000	Essigsäure	10
PVAc	500 000	Essigsäure	12
PVAc	500 000	Essigsäure / SASH (99,9%/0,1%)	12
Triaxial: PVAc / PVP	500 000 1 300 000	Essigsäure/SASH (99,9%/0,1%)	12 / 20

5.6 Bestimmungen der HTP

Für die Bestimmung der HTP der dotierten Flüssigkristalle wurde die Grandjean-Cano Methode[18] unter Verwendung einer plankonvexen Linse angewandt, wie sie in Kapitel 4.1.3 beschrieben wurde. Ein Objektträger wurde mit PVA beschichtet, uniaxial gerieben und ein Tropfen (wenige µL) des Flüssigkristalles mittig auf dem Objektträger platziert. Das uniaxiale Reiben erfolgt mit einem Zellstofftuch. Es wird stets 200-mal mit etwas Druck in einer Richtung über die PVA-Schicht gezogen. Eine plankonvexe Linse, die ebenfalls mit PVA beschichtet und gerieben wurde, wurde

anschließend mit der konvexen Seite auf dem Tropfen gelegt. Das uniaxiale Reiben auf der Linse gestaltet sich etwas schwierig. Es wird deshalb radial gerieben, indem die Linse auf dem Spincoater montiert wird, und während des Drehvorgangs ein Stempel mit einem Zellstofftuch aufgedrückt wird. Mit einem digitalen Lichtmikroskop (Keyence VHX-600) wurde anschließend im Auflichtmodus durch die Linse hindurch auf die Flüssigkristalloberfläche fokussiert und die Radien der sich ergebenden Disklinationslinien vermessen.

5.7 Versuche mit CO_2 sensitivem Dotiermittel

Diese Versuchsreihe dient dem Zweck zu untersuchen, welchen Einfluss die Einkapselung mittels koaxialem Elektrospinnen auf die Flüssigkristalle und ihre Reaktivität hat. Es werden demnach vergleichend offene Flüssigkristallproben mit versponnenen Flüssigkristallproben unter sonst gleichen Versuchsbedingungen auf ihre Reaktivität gegenüber CO_2 untersucht. Das von Han et al. [48] verwendete Dotiermittelgemisch bestehend aus (1R,2R)-(+)-1,2-diphenylethylendiamin (Sigma-Aldrich) und (4R,5R)-2,2-dimethyl-α,α,α′,α′-tetra(2-naphthyl)dioxolan-4,5-dimethanol (Sigma-Aldrich) in einem Molverhältnis von 1:1, wird in einer molaren Konzentration von 1,6 mol% zum nematischen Flüssigkristallgemisch E7 zugegeben. Die Mischung wird etwa 1 Stunde knapp über dem Klärpunkt gerührt, bis das Dotiermittelgemisch vollständig gelöst ist. Für die offen applizierten Proben diente hier ein Deckgläschen mit den Maßen 22 mm x 22 mm als Substrat. Das Deckgläschen wurde anschließend nach der in Kapitel 5.5 beschriebenen Methode mit PVA beschichtet und uniaxial gerieben. Anschließend wurde ein Tropfen des dotierten Flüssigkristallgemisches auf das Deckgläschen gegeben und mit dem Spincoater gleichmäßig verteilt.

Die elektrogesponnenen Proben wurden bei diesen Versuchen mit den Pumpen LA110 der Fa. Landgraf und dem Spinnaufbau aus Abbildung 27 hergestellt. Die Flussraten lagen bei 20 µL min^{-1} für den flüssigkristallinen Kern und 30 µL min^{-1} für die Polymerlösung. Als Polymerlösung wurde eine 20wt% PVP-Lösung in Ethanol verwendet. Der Elektrodenabstand betrug 25 cm, wobei die Koaxialnadel auf eine Spannung von 12 kV, die ringförmige Gegenelektrode auf -7 kV eingestellt wurde.

Zur Bestimmung der maximalen Peak-Verschiebung infolge der Reaktion wurden zunächst mit offen applizierten Proben Experimente durchgeführt, bei denen die Begasungszeit jeweils 2 Stunden betrug. Es wurde davon ausgegangen, dass die Reaktion nach dieser Zeit abgeschlossen ist und Hin- und Rückreaktion sich im Gleichgewicht befinden. Dabei wurde jeweils dreimal zwischen synthetischer Luft und 100% CO_2 gewechselt.

Zum eigentlichen Vergleich der Reaktivitäten zwischen den eingekapselten und offen applizierten Proben wurden dann sehr viel kürzere Zyklen gefahren. Bei beiden

Probenarten wurde jeweils 60 Sekunden mit synthetischer Luft gespült, danach 60 Sekunden 100% CO_2 in die Messkammer geleitet und der Zyklus wiederholt. Spektroskopische Messungen der Probe wurden während des kompletten Experiments im Abstand von 100 ms aufgezeichnet.

In einem weiteren Experiment wurde die HTP des CO_2-sensitiven Flüssigkristalles während des Gasreaktion mit CO_2 vermessen. Hierzu wurde eine Messkammer konstruiert, die UV-VIS Messungen in definierter Gasatmosphäre erlaubt. Statt eines Objektträgers, wurde hier ein mit PVA beschichtetes und uniaxial geriebenes Deckgläschen verwendet und in der Kammer platziert. Nach der ersten mikroskopischen Aufnahme der Disklinationslinien wurde 100% CO2 in die Kammer geleitet und in Abständen von wenigen Sekunden weitere Aufnahmen gemacht. Die mikroskopischen Aufnahmen zu diesem Versuchen sind in Abbildung 84 im Anhang zu finden.

Der CO_2 sensitive Flüssigkristall wurde zudem auf seine Temperaturabhängigkeit hin untersucht. Das Experiment wurde gleichermaßen für die offen applizierte Form als auch für die koaxial gesponnenen Fasern durchgeführt. Dazu wurden die Proben auf einem Peltierelement einer temperierbaren Mikroskopieplatte (Linkam) platziert und ein Temperaturprogramm in Schritten von 5°C zwischen 5°C und 50°C gefahren. Die Haltezeit betrug jeweils 5 Minuten. Während des Heizprogramms wurden mittels Faseroptik permanent Einzelspektren aufgenommen, um die temperaturinduzierte Verschiebung des Peakmaximums aufzuzeichnen. Das Diagramm zu diesem Versuch, welches die Verschiebung des Wellenlängenmaximums bei steigender Temperatur zeigt, ist in Abbildung 85 im Anhang zu finden.

In einem weiteren Experiment wurde untersucht, ob sich der CO_2 sensitive Flüssigkristall auch für quantitative Messungen anwenden lässt. Hierzu wurden zwei Objektträger gleichermaßen mit PVA und dotiertem Flüssigkristall beschichtet. Die Objektträger wurden übereinandergelegt, wobei ein O-Ring aus Kautschuk als Distanzhalter diente (Abbildung 31). Die Schicht zwischen den Objektträgern wurde anschließend luftdicht verklebt, sodass dem unten liegenden Flüssigkristall kein Kontakt zum CO_2 möglich ist. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass eine Verschiebung des reflektierten Wellenlängenbereichs durch Temperaturschwankungen sich auf beide Proben auswirkt, wohingegen nur der auf dem oberen Objektträger applizierte Flüssigkristall dem CO_2 ausgesetzt werden kann. Der untere, eingeschlossene Flüssigkristall dient dabei als Referenz.

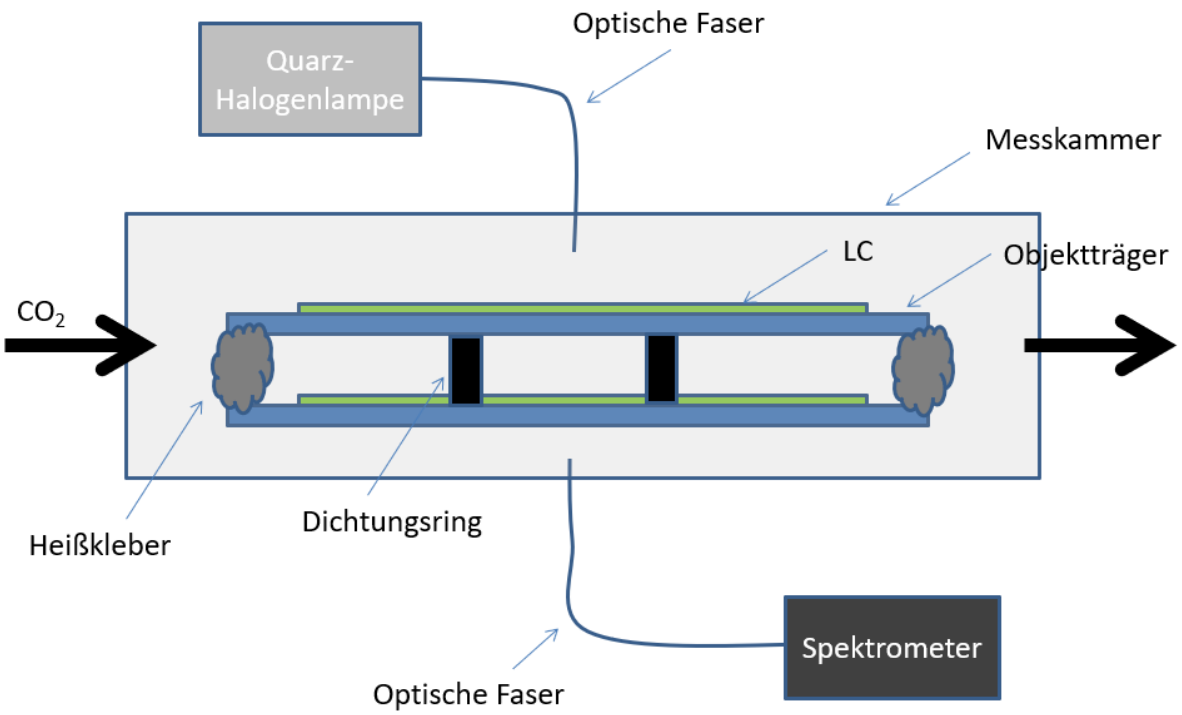


Abbildung 31: Schematischer Aufbau des Experimentes zur quantitativen Messung von CO_2 mittels zweier beschichteter Objektträger, wobei nur der obere dem Analyten zugänglich ist.

5.8 Charakterisierung und sensorische Versuche mit 2,2′-Bis[(S-1,1′-binaphthyl-2,2′-dimethyl)phosphino]diethylamin

Eines der chiralen Dotiermittel, welche eingehender untersucht wurden, ist das 2,2′-Bis[(S-1,1′-binaphthyl-2,2′-dimethyl)phosphino]diethylamin (hiernach BBNP). Die funktionelle Gruppe bei diesem Molekül ist ein sekundäres Amin, welches jeweils über eine Ethylbrücke mit einem Binaphthylderivat verknüpft ist. Sekundäre Amine können genau wie primäre Amine mit Ketonen oder Aldehyden grundsätzlich Imine oder Enamine bilden. In den hier beschriebenen Experimenten wurden vorrangig Formaldehyd sowie Furfural als mögliche Reaktionspartner mit BBNP untersucht. Es ist jedoch anzunehmen, dass eine Imin- oder Enaminbildung mit Formaldehyd oder Furfural ausbleibt, da bei beiden Substanzen neben dem Carbonylkohlenstoff kein sp^3 hybridisiertes C-Atom angrenzt, welche die Ausbildung einer Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffen ermöglicht. Die Reaktion sollte demnach beim Halbaminal stoppen. Bei einem sekundären Amin erfolgt ein nukleophiler Angriff des Amins am C-Atom der Carbonylgruppe, was zur Bildung eines Halbaminals führt[83]. Eine strukturelle Darstellung des Moleküls mit erwartetem Reaktionsweg in Gegenwart von Formaldehyd, ist in Abbildung 32 zu sehen.

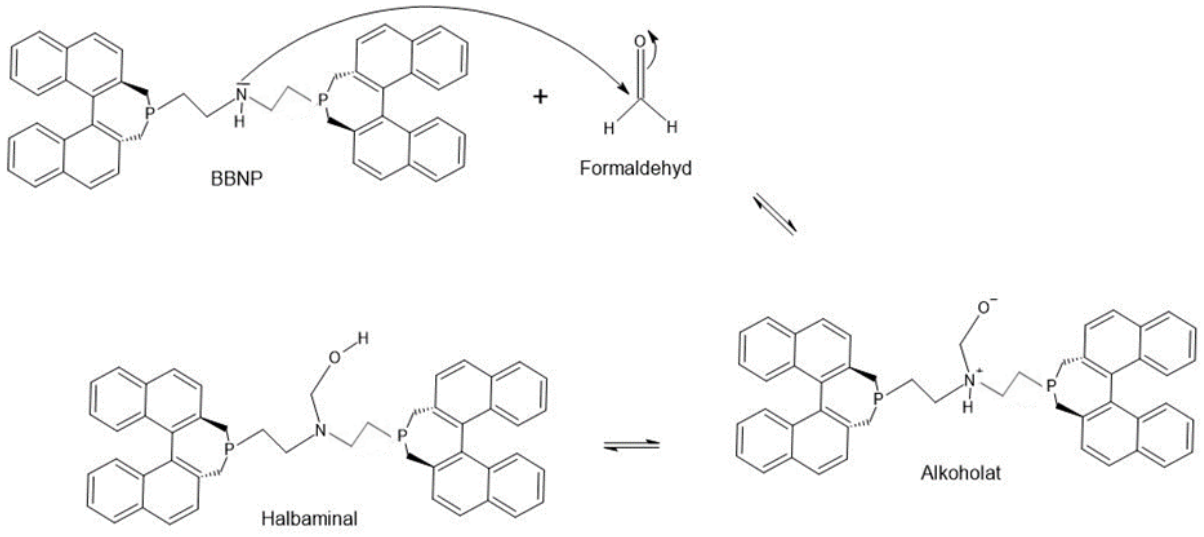


Abbildung 32: Erwarteter Reaktionsmechanismus von BBNP mit Formaldehyd

Zur Aktivierung des Carbonylkohlenstoffs am Aldehyd wird der Sauerstoff in der Regel durch Zugabe einer Säure protoniert. Bei Reaktionen, bei denen der Analyt in der Gasphase vorliegt, ist eine solche Protonierung jedoch nicht möglich.

Nach der Bestimmung der HTP von BBNP im Flüssigkristallgemisch E7 wurde seine Löslichkeit bestimmt. Die Experimente zur Verschiebung des Bereiches der Selektivreflexion infolge einer möglichen Reaktion mit den Analyten wurden teilweise mit einem FTIR-Spektrometer (Bruker, Vertex 70) und teilweise mit Hilfe der UV/Vis-Messkammer durchgeführt. Bei den FTIR-Messungen wurde der dotierte Flüssigkristall auf einen mit PVA beschichteten Objektträger mittels Spincoater aufgetragen und senkrecht im Strahlengang des FTIR-Spektrometers platziert. Als Probenhalterung diente hier der Halter für KBr-Presslinge. Nach erfolgter Messung des FTIR-Spektrums, wurde der Objektträger wieder aus dem Strahlengang entnommen und für 60s mit dem LC nach unten auf eine mit dem Analyten gefüllte Uhrglasschale gelegt. Der LC befand sich damit direkt über der Flüssigkeitsoberfläche. Um Einflüsse durch störende Luftströmungen zu minimieren, wurde eine Petrischale darübergelegt. Nach Ablauf der Zeit wurde der Objektträger wieder im Strahlengang des FTIR platziert und erneut eine Messung durchgeführt.

Zu den untersuchten Analyten gehören:

- Formaldehyd 37% (aq mit 10% Methanol)
- Methanol 10% (aq)
- Aceton p.a. (>99,9%)

5.9 Charakterisierung und sensorische Versuche mit (S)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonimide

Beim (S)-1,1´-Binaphtyl-2,2´-disulfonimid (hiernach DSI) handelt es sich um eine Verbindung mit axialer Chiralität, welche ihrer Hauptanwendung in der asymmetrischen Synthese findet. Die Binaphthylgruppen sind einerseits über die für diese Verbindungsklasse typische Brücke in 1,1´-Position verbunden und andererseits über eine Disulfonimidgruppe in 2,2´-Position. (Abbildung 33)

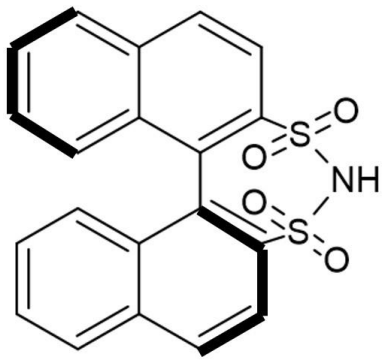


Abbildung 33: Strukturformel des (S)-1,1´-Binaphthyl-2,2´-disulfonimid

Der stark elektronenziehende Charakter der beiden Sulfonylgruppen sorgt für eine relativ leichte Abspaltung des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffes in Gegenwart von Brønstedt-Basen und somit für eine gewisse Azidität der Verbindung. Für die Substanz wurde die HTP in E7 bestimmt und die maximale Löslichkeit ermittelt. Gassensorische Experimente erfolgten mit Ammoniak und Amphetamin als Reaktionspartner.

Für die Experimente mit Ammoniak wurde der Messaufbau in seiner ersten Version genutzt. Als Trägergas wurde synthetische Luft verwendet. Zwischen den MFC und der Messkammer wurde eine Gaswaschflasche verbaut, die mit Wasser gefüllt war. Zum Wasser wurden entsprechende Menge Ammoniaklösung (25% (aq)), um Konzentrationen zwischen 0,001% und 0,1% zu erreichen.

Um Aufschluss über bei der Reaktion entstehenden Produkte zu kriegen, wurden während der Reaktion mit Amphetamin ATR-Spektren aufgezeichnet. Hierzu wurde erneut eine Messkammer konstruiert, welche ATR-Messungen unter definierter Gasatmosphäre erlaubt. (Abbildung 34)

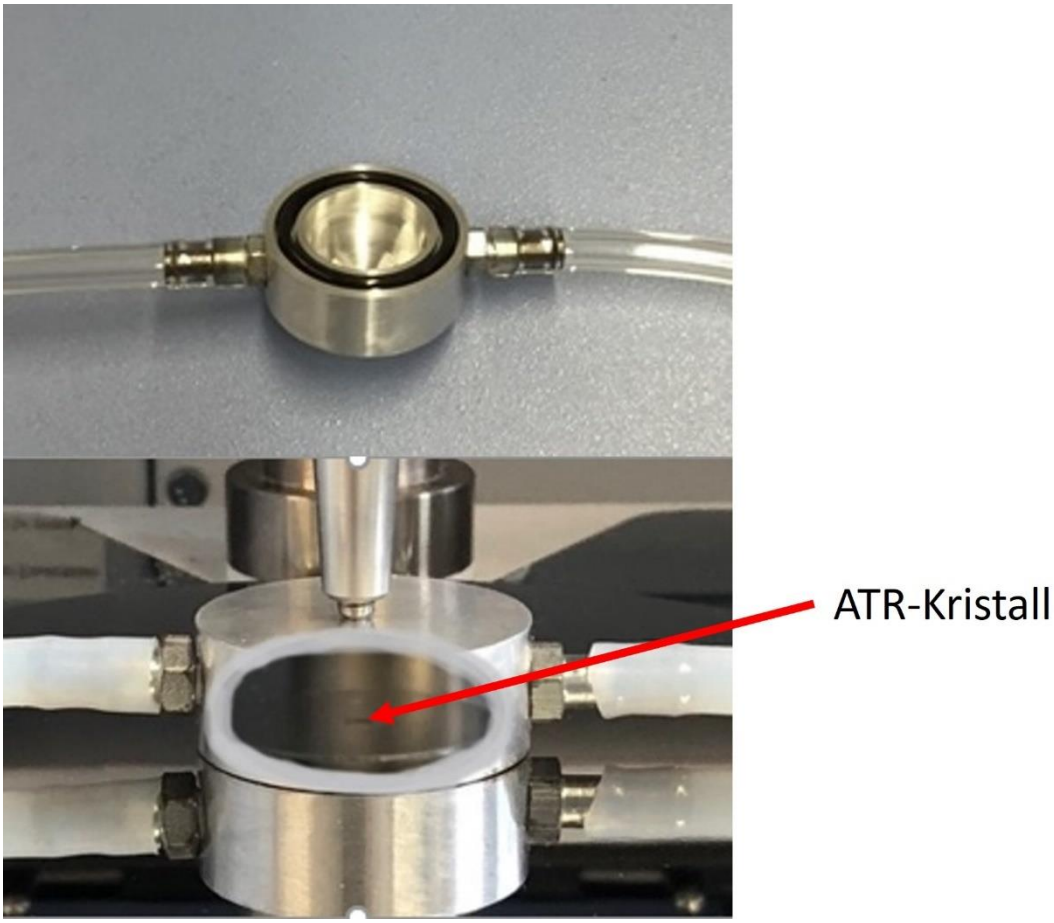


Abbildung 34: Fotografien der ATR-Messkammer. Oben: Umgedreht Messkammer mit sichtbarem Dichtungsring. Unten: Eingebaute Messkammer mit bildbearbeiteter Öffnung in den Innenraum und sichtbarem ATR-Kristall.

Bei diesem Verfahren wurde eine 1wt% Lösung von DSI in Aceton angesetzt und etwa 2 µL der Lösung auf den ATR-Kristall aufgetropft. Nach dem Abdampfen des Acetons innerhalb weniger Sekunden wurde die Messkammer aufgesetzt und amphetaminhaltige synthetische Luft über das in einer dünnen Schicht auskristallisierte DSI geleitet. Zur Erzeugung einer möglichst hohen Amphetaminkonzentration, wurden einige Tropfen des Amphetamins auf ein Labortuch getropft und dieses anschließend in einer Gaswaschflasche an den Gasstrom angeschlossen (Abbildung 35). Mit DSI dotiertes E8 wurde im spektroskopischen Messaufbau (Abbildung 21) auf seine Reaktivität gegenüber gasförmigem Amphetamin sowie Ammoniak untersucht.

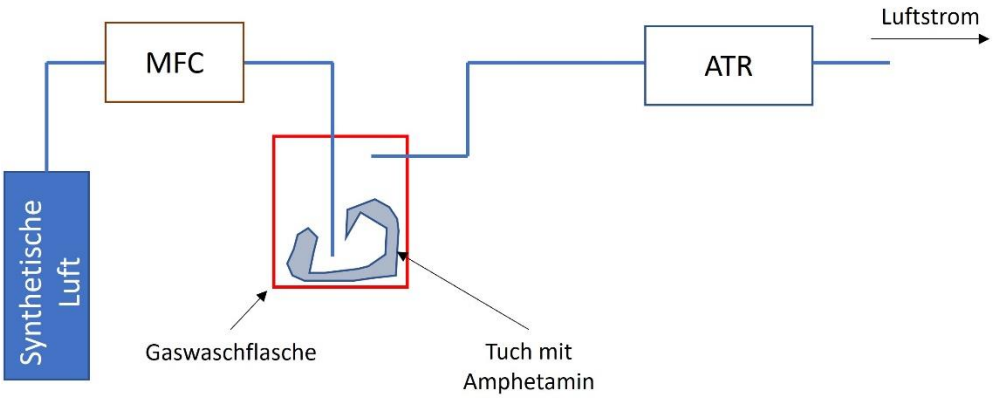


Abbildung 35: Schematischer Aufbau des Experiments zur ATR-Messung während einer Sensorreaktion

5.10 Charakterisierung und sensorische Versuche mit (R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid

Das (R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid (siehe Abbildung 36, nachfolgend DSDC) ist ebenfalls ein Binaphthyl-Derivat, welches eine geringere Löslichkeit bei gleichzeitig geringer HTP in den verwendeten Flüssigkristallgemischen zeigt. Beide Werte wurden zunächst in den Flüssigkristallgemischen E7 und E8 bestimmt. Das Dotiermittel ist trotzdem interessant, weil die funktionelle Gruppe eine noch bessere Reaktivität verspricht. Die Reaktion des chiralen Dotiermittels wurde mit der in Kapitel 5.9 beschriebenen ATR-Methode bestimmt.

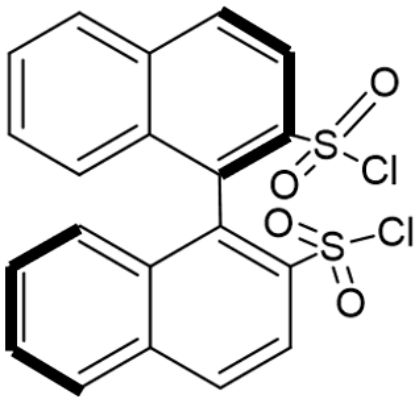


Abbildung 36: Strukturformel von 1,1´-Binaphthyl-2,2´-disulfonyldichlorid

DSDC ist wasserempfindlich und anfällig für nucleophile Angriffe. Mit Aminen reagiert es unter Abspaltung von HCl zu Sulfonamiden. DSDC wurde in E8 über den Messaufbau (Abbildung 21) UV/VIS-spektroskopisch auf seine Reaktivität gegenüber gasförmigem Amphetamin untersucht.

5.11 Charakterisierung der gesponnenen Fasern

Alle gesponnenen Proben wurden im ersten Schritt mit dem Digitalmikroskop unter kreuzpolarisiertem Licht im Auflichtmodus untersucht. Ziel dieser Untersuchung war es herauszufinden, ob es zu einer Perlenbildung kam oder gleichmäßig gefüllte, glatte Fasern vorlagen. Durch Zweipunktmessungen der Faserdurchmesser in Bereichen, in denen viele Fasern zu sehen waren, konnte der mittlere Faserdurchmesser ermittelt werden. Einige Faserproben wurden mittels FE-REM untersucht, um Aufschlüsse über die Oberfläche der Fasern zu erhalten. Die Fasern mussten dabei nicht von der ringförmigen Gegenelektrode entnommen werden. Der beim Elektrospinnen genutzte Aluminiumring konnte bei den licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen direkt als Probenträger verwendet werden. Auf ein Sputtern mit Kohlenstoff oder Gold wird hier verzichtet, da bei den REM-Untersuchungen nur sehr geringe Beschleunigungsspannungen von unter 2 kV verwendet werden und somit die Gefahr des elektrostatischen Aufladens oder einer Beschädigung der Fasern durch den Primärelektrodenstrahl eher gering ist.

Die Füllung der Fasern mit dem Flüssigkristall wurde zusätzlich mit dem Raman Mikroskop untersucht. Um die reflektierte Lichtintensität zu steigern, wurden die Fasern hierbei nach dem Spinnen auf einen Goldspiegel übertragen. An interessanten Stellen der Probe, wie etwa Faserkreuzungen, wurden Messpunkte in einen Abstand von 1 µm gesetzt und ein Mapping durchgeführt. Die Wellenlänge des verwendeten Lasers betrug 532 nm, die optische Leistung 0,2 mW.

Die Zugfestigkeit der Fasern wurde mit einem abgewandelten Zugversuch untersucht. Die Fasern wurden zunächst auf eine Gegenelektrode mit zwei Stegen gesponnen. Zwischen diesen Stegen legen sich orientierte Fasern ab, die anschließend am Mikroskop gezählt werden. In einem klassischen Zugversuch würden die Fasern an den Enden eingespannt und bis zum Riss gezogen werden. Die elektrogesponnenen Fasern sind allerdings so empfindlich, dass ein Einspannen die Fasern bereits quetschen würde, wodurch Schwachstellen entstünden, die das Ergebnis verfälschten. Der hier durchgeführte Zugversuch wurde daher in einem 3-Punkt-Biegeaufbau direkt mit der Gegenelektrode als Auflager durchgeführt (Abbildung 37). Als Stempel diente ein entgratetes Messingblech, welches an einer Kraftmessdose eingespannt wurde und mittig zwischen den Stegen auf die Fasern drückte.

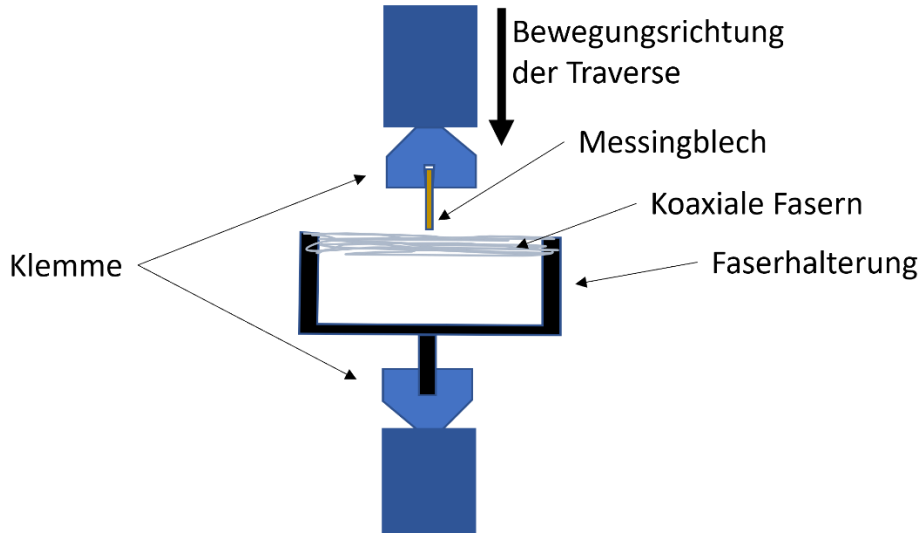


Abbildung 37: Schematische Darstellung der durchgeführten 3-Punkt-Biegung zur Bestimmung der Zugfestigkeit der Fasern

5.12 Vernetzung von koaxial gesponnenen PVP-Fasern

Neben den Versuchen das wasserlösliche PVP als Schalenmaterial für die koaxial gesponnenen Fasern durch andere Polymere zu ersetzen, wurden Versuche unternommen, die gesponnenen PVP-Fasern nachträglich zu vernetzen. Man findet in der Literatur einige Verfahren zum Vernetzen von PVP[84–86]. Diese Verfahren beziehen sich jedoch immer auf eine Vernetzung in Lösung zur Erzeugung von Hydrogelen. Diese finden vor allem in der Medizin Anwendung. Sehr häufig erfolgt die Vernetzung durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Dabei werden häufig Polyvinylalkohol (PVA) oder verschiedene Polysaccharide, wie etwa Pektine, verwendet. Die Wasserstoffbrücken bilden sich zwischen dem Sauerstoff der Carbonylgruppe des PVP und einer OH-Gruppe der jeweiligen Substanz.

Eine weitere Methode zur Vernetzung ist die Bestrahlung[87–90] mit Gamma- und UV-Strahlung. Dabei wird den Lösungen ein Radikalbildner zugefügt, der unter Bestrahlung Hydroxylradikale freisetzt, die wiederum an den Polymerketten Radikale erzeugen. Zwei dieser Makroradikale können dann durch Rekombinationsreaktionen die Polymerketten vernetzen.

Eine Vernetzung von festem PVP ist in der Literatur bislang nicht zu finden. Sie bietet Vorteile die in Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** diskutiert werden. In der vorliegenden Arbeit werden die koaxial gesponnenen Fasern mit flüssigkristallinem Kern durch eine alternierende Bedampfung mit Wasserstoffperoxid und UV-A Bestrahlung vernetzt. Dazu wird das auf den Ring gesponnene Vlies zunächst für zehn Minuten auf ein mit H_2O_2 (30wt%) gefülltes Schnappdeckelgläschen gelegt und mit einem Becherglas abgedeckt. Im Anschluss

wird der Ring ebenfalls zehn Minuten mit einer UV-A LED bestrahlt. (Abbildung 38). Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal durchgeführt.

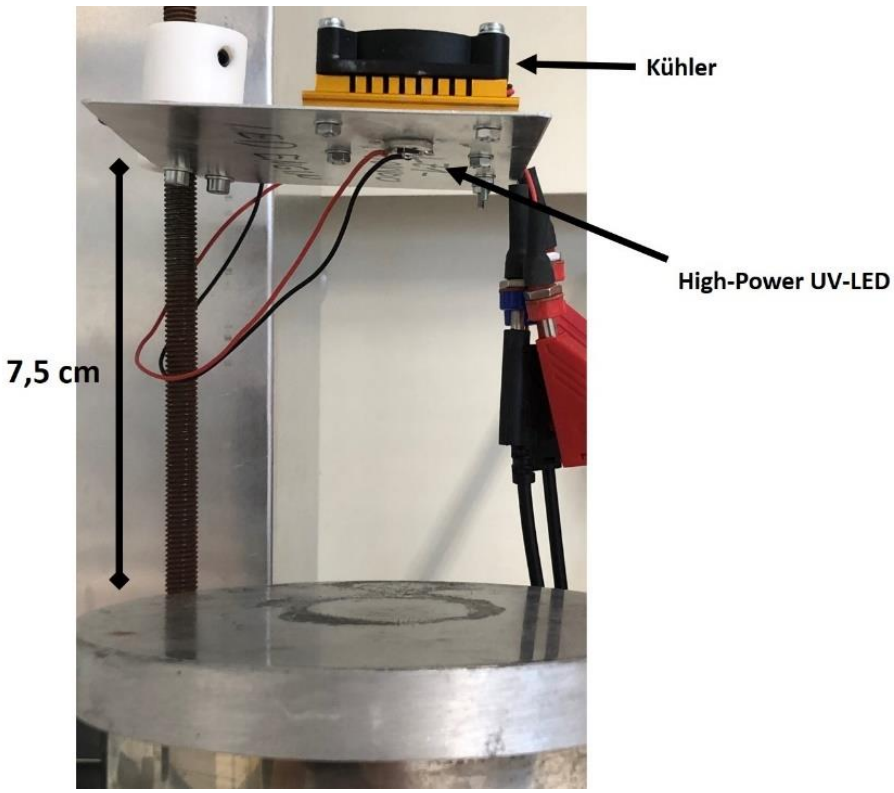


Abbildung 38: Hochleistungs-UV-LED mit Kühler zur Bestrahlung der koaxial gesponnenen Fasern

Das Maximum des Spektrums der UV-LED liegt bei 365 nm. Die LED hat eine optische Leistung von maximal 1,45 W. Der Abstand zwischen den Fasern und dem Ring wurde so gewählt, dass eine optischen Leistungsdichte von 30 mW cm^{-2} erreicht wird. Die LED hat eine recht große Wärmeentwicklung, was Schwankungen im Stromverbrauch mit sich zieht. Der Aufbau wurde deshalb optimiert und hat in der letzten Ausführung drei parallelgeschaltete UV-LED, die in ihrer Leistung nun stabil sind. Zum Schutz des Flüssigkristalles und des Dotiermittels wird dem Flüssigkristall ein organischer UV-Absorber (1-(4-tert-butylphenyl)-3-(4-methoxy-phenyl)-1,3-propanedion, hiernach: Avobenzon) zugemischt. Als reaktives chirales Dotiermittel wurde bei diesen Versuchen DSDC und DSI verwendet. Als inertes Co-Dotiermittel wurde zudem (S)-4-Cyano-4'-(2-methylbutyl)-biphenyl (hiernach CB15) hinzugegeben. Die Zugabe von CB15 stellt den Peak der Selektivreflexion bereits in den sichtbaren Bereich ein. Mit Zugabe des reaktiven Dotiermittels, lässt sich nun durch dessen Konzentration der Bereich der Peak-Verschiebung innerhalb des sichtbaren Bereichs exakt einstellen.

6. Auswertung und Diskussion

6.1 Entwicklung des Messaufbaus

Die erste Version der Messkammer unterscheidet sich von der verbesserten Version vor alle durch die Größe des Gasraumes. Das Volumen der Kammer in der ersten Version beträgt rund 84 mL. Bei einem typischen Volumenfluss von 200 ml/min würde es, ausgehend von einer linearen Strömung, etwa 25 Sekunden dauern, bis die gewünschte Konzentration des Analyten in der Kammer vorherrscht. In der Realität kann natürlich nicht von einer linearen Strömung ausgegangen werden, da es je nach Geometrie zu einer mehr oder weniger starken Durchmischung des Analyten, mit dem sich in der Kammer befindenden Gas kommt. Jedes Teilchen besitzt eine gewisse Verweilzeit innerhalb der Kammer. Die verbesserte Kammer (Abbildung 20) besitzt ein Gasvolumen von etwa 7 ml und ist somit um den Faktor zwölf kleiner. Die mittlere Verweilzeit der einströmenden Teilchen $\tau = {V_R}/{\dot{V}}$ ist direkt proportional zum Volumen des Messkammer (V_R). Es kann also angenommen werden, dass auch der vollständige Gasaustausch in der verbesserten Version der Kammer um den Faktor zwölf schneller vonstattengeht.

Zum Zwecke stabilerer Messungen wurde im Zuge der Verbesserungen sowohl die Lichtquelle als auch das Spektrometer ausgetauscht. Die Lichtquelle des Typs MI150 zeigt im Laufe der Messungen Schwankungen in der Lichtintensität, was schnell zu Fehlinterpretationen bei der Auswertung führen kann. Die neue, stabilisierte Lichtquelle der Fa. Thorlabs (SLS302) verfügt zudem über eine Optik, die eine Einkopplung in die optische Faser deutlich erleichtert. Die Aufzeichnung des Dark-Spektrums, durch welches das Untergrundrauschen entfernt werden kann, war mit der ersten Lichtquelle nur durch Ausschalten oder Auseinanderbauen der Optik möglich. Die neue Lichtquelle verfügt über einen Shutter und erleichtert somit diesen Vorgang erheblich. Das neue Spektrometer (Flame S-VIS-NIR-ES), von der Fa. OceanInsight, arbeitet deutlich schneller als das USB2000 desselben Herstellers. Mit einer minimalen Integrationszeit von 1 ms und einer verbesserten Verarbeitungsgeschwindigkeit, lassen sich nun bis zu 70 Spektren innerhalb von einer Sekunde aufzeichnen. Dies ist im Falle einiger sehr schnell ablaufenden Reaktionen ein großer Vorteil.

Eine weitere Schwachstelle des Messaufbaus in seiner ersten Version ist die Tatsache, dass die Messungen der VIS-Spektren an der Unterseite des Objektträgers erfolgen, während der Gasstrom mit dem Analyten an der Oberseite des Objektträgers vorbeigeführt wird. Dies hat unweigerlich eine diffusionsbedingte Verzögerung der Peakverschiebung zur Folge. Der an der Oberfläche adsorbierte Analyt erzeugt einen Konzentrationsgradienten innerhalb der Flüssigkristallschicht. Erst wenn der Analyt

vollständig durch die Probe diffundiert ist und der Gradient ausgeglichen wurde, wird auf der Unterseite der Probe die korrekte Position des Peakmaximums der Selektivreflexion gemessen. Bei einer koaxial gesponnenen Faser blickt man hingegen stets auf die Oberfläche des Flüssigkristalls. Vergleichende Messungen zwischen eingekapseltem Flüssigkristall in Fasern und einem Flüssigkristall, der offen auf einem Objektträger oder Deckgläschen appliziert wurde, sind dadurch erschwert. Auch wenn die Schichtdicke stichprobenartig mit dem in Kapitel 5.5 beschriebenen Verfahren gemessen wurde und bei den verwendeten Flüssigkristallgemischen und den konstant gehaltenen Parametern des Spincoaters regelmäßig Schichtdicken von 3 – 4 µm erreicht wurden (siehe Abbildung 86 im Anhang), blieb diese über die Dauer eines Experimentes nicht zwingend konstant. Es wurde beim Öffnen der Messkammer nach erfolgtem Experiment einige Male beobachtet, dass der flüssigkristalline Film sich zu einem Tropfen höherer Schichtdicke zusammengezogen hat. Dies passierte besonders an Tagen mit erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit im Labor, was auf eine erhöhte Oberflächenenergie des Substrates durch adsorbiertes Wasser und dadurch eine Vergrößerung des Kontaktwinkels an der Grenzfläche PVA/Flüssigkristall/Luft schließen lässt. Durch Messungen auf der Probenrückseite kann der Einfluss der Luftfeuchte verringert werden. (siehe Abbildung 39).

Das uniaxiale Reiben der PVA-Schicht erzeugt auf der Oberfläche des Polymerfilms Rillen, welche den kalamitischen Mesogenen eine planare Orientierung vorgeben und für eine senkrecht zu Oberfläche stehende Helixausbildung sorgen. Mit zunehmender Entfernung von dieser Schicht, nimmt der Grad der Orientierung entropiebedingt ab. Lokale Überstrukturen in einiger Entfernung von dieser Schicht (Polydomänen mit fokal konischer Struktur) sorgen dann für eine stärkere Streuung des eingestrahlten Lichts. Bei Messung der rückgestreuten Intensität ist demzufolge eine Abnahme der Intensität zu beobachten.

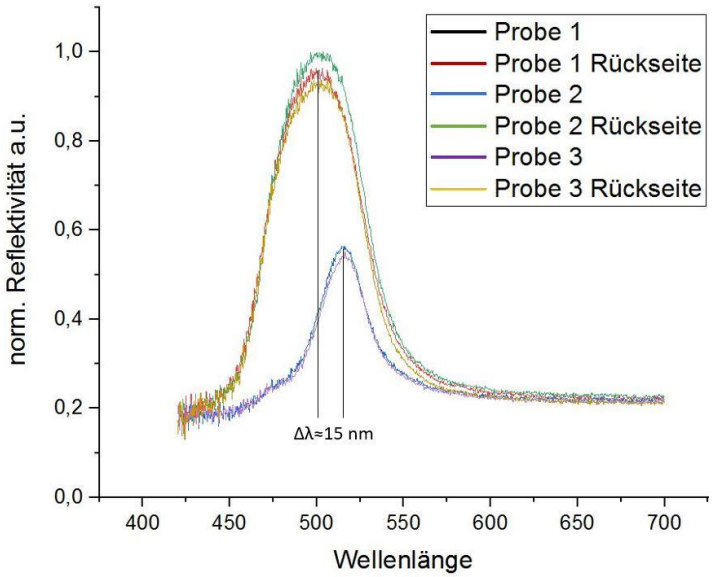


Abbildung 39: Vergleich der Spektren von drei Proben mit Selektivreflexion, welche auf ein Deckgläschen aufgetragen wurden. Von jeder Probe wurde jeweils oder Vorder- und Rückseite gemessen. LC: E8 dotiert mit CB15

Eine Wechselwirkung mit den besser orientierten, tiefer an der Glasoberfläche liegenden photonischen Strukturen findet nicht statt bzw. die Informationen über diese Wechselwirkung werden nicht über das optische System zurückgeführt. Messungen auf der Rück- bzw. Unterseite der Probe, durch das Deckgläschen hindurch, weisen hingegen eine wesentlich bessere Reflektivität auf. Eine weitere Beobachtung aus Abbildung 39 ist ein Wellenlängenunterschied $\Delta\lambda \approx 15$ nm zwischen den Maxima der Messungen auf Vorder- und Rückseite. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich ebenfalls die Polydomänenstruktur. Fergason[91] untersuchte die durch die Polydomänenstruktur verursachte Streuung. (Abbildung 40)

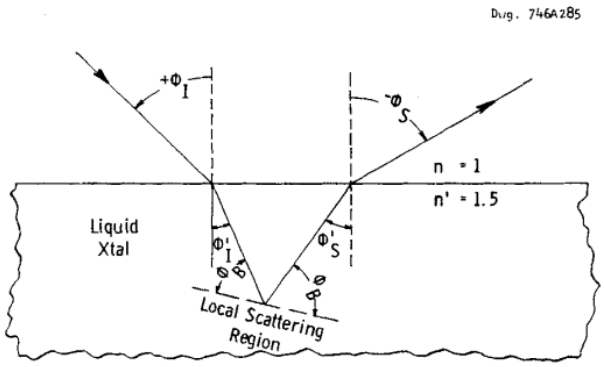


Abbildung 40: Lichtstreuung an einer Polydomänenstruktur[91]

Eine mögliche Erklärung wäre die Größenordnung der Polydomänenstrukturen. Ist diese in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums, so handelt es sich bei der hier auftretenden Streuung um Mie Streuung, die eine Wellenlängenabhängigkeit zeigt. Auch wenn dieser Streueffekt in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht worden ist, ist er als Erklärung für das beobachtete $\Delta\lambda$ naheliegend. Es ist vorstellbar, dass kürzere Wellenlängen stärker gestreut werden und somit nicht mehr durch das Linsensystem gesammelt werden können, wodurch bei Messungen auf der Vorderseite das Reflexionsmaximum etwas rotverschoben erscheint.

6.2 Elektrospinnaufbau

Die zunächst eingesetzten Pumpen der Fa. Landgraf liefern einen konstanten Volumenstrom und haben den Vorteil eines schnellen und einfachen Wechsels der Spritzen vor und nach dem Experiment. Der für den schnellen Spritzenwechsel verantwortliche Aufbau sorgt aber gleichzeitig auch für die größte Schwachstelle, wenn mit hochviskosen Lösungen gearbeitet wird. Die Griffplatte einer Spritze wird bei diesen Pumpen in eine Halterung eingespannt, während der Kolben durch eine wellengeführte Platte mit konstanter Geschwindigkeit eingedrückt wird. Die eingespannte Griffplatte bildet somit das Gegenlager und wird hohen mechanischen

Spannungen ausgesetzt. Wird mit hochviskosen Lösungen gearbeitet, kommt es häufig zu Rissbildungen und schließlich zum Abriss der gläsernen Griffplatten. Das in der aktuellen Version des Elektrospinnaufbaus verwendete Pumpensystem nutzt Spritzen aus Edelstahl, welche für Drücke bis zu 200 bar ausgelegt sind und daher auch für hochviskose Lösungen geeignet sind. Für die Kapillaren wurde PEEK (Polyetheretherketon) gewählt, da es eine sehr hohe Steifigkeit und Formstabilität besitzt. So werden Druckschwankungen, wie sie bei Kapillaren aus bspw. Silikon zu erwarten wären, unterbunden.

Bei den Geometrien der Kollektorelektroden hat sich die Ringgeometrie als beste Lösung herausgestellt. Einerseits lässt sich der Ring nach dem Elektrospinnprozess samt Fasern leicht aus dem Aufbau entnehmen und direkt analysieren, andererseits erhält man mittig auf dem Ring frei hängende Fasern. Dies ist aus zwei Gründen wichtig. Die Fasern kollidieren beim Spinnprozess nicht mit der Gegenelektrode und erleiden dadurch auch keine Verformung. Für die optischen Reflexionsmessungen ist es zudem wichtig, dass der Untergrund selbst das eingestrahlte Licht nicht reflektiert. Eine Reflexion des Restspektrums an der Unterseite und erneutes Durchdringen der Fasern würde die Selektivreflexion unsichtbar machen.

Um ausreichend Abstand zwischen den geerdeten Pumpengehäusen und der auf Hochspannung liegenden Koaxialnadel zu erreichen, musste die gesamte Elektrospinnkammer entsprechend groß dimensioniert werden. In der ersten Version der Elektrospinnkammer wurden einfache Platten aus PMMA verwendet. Diese laden sich nach kürzester Zeit statisch auf und lenken den Jet beim Spinnprozess zur Seite ab, sofern die Koaxialnadel nicht exakt mittig positioniert ist. In der aktuellen Version wurden PMMA-Platten mit einer antistatischen Beschichtung verwendet, um diesen Effekt zu vermindern.

Die Ausrichtung des Aufbaus (horizontal bzw. vertikal) hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Qualität der Fasern. In der zweiten Version des Elektrospinnaufbau wurde ein vertikaler Aufbau realisiert, um die Deformation der Taylor-Konus durch gravitative Einflüsse zu vermeiden. Tatsächlich macht es für die Form des Taylor-Konus einen Unterschied, wie der Aufbau ausgerichtet ist. Bei einer horizontalen Anordnung ist die Kegelgeometrie des Konus meist nach unten hin verzerrt. Es stellte sich jedoch heraus, dass dies bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialien keinerlei Einfluss auf die Qualität der Fasern hat. Der flüssigkristalline Kern hat trotzdem einen konzentrischen Querschnitt innerhalb der Fasern, wie die lichtmikroskopischen Aufnahmen durchgängig zeigen. Die Wirkung der Gravitation macht sich auch dadurch bemerkbar, dass zwischen der Koaxialnadel und dem abgeschiedenen Vlies auf der Gegenelektrode nach dem Experiment ein geringer Höhenunterschied feststellbar ist. Das Vlies ist dabei stets wenige Zentimeter tiefer. Auch dieser Aspekt stört jedoch weder den Spinnvorgang noch die Fasergeometrie. Die vertikale Anordnung hat den Nachteil, dass es nach Wegnahme der Spannung beim Beenden eines Experimentes zu einem Nachtropfen der Polymerlösung kommen

kann. Dieser Tropfen trifft dann unweigerlich auf das direkt darunter liegende Vlies und zerstört dies. Zu einem solchen Nachtropfen kommt es, wenn die Anlage nicht komplett frei von Luftblasen ist. Diese werden vor allem bei den Füllvorgängen der Spritzen in das System gebracht. Maßnahmen zur Vermeidung von Luftblasen, wie etwa das Lagern der Spritzenpumpe im 45° Winkel mit der Öffnung nach oben, helfen zwar Luftblasen zu minimieren, gänzlich verhindert werden konnten Luftblasen im System jedoch nie. Aus diesem Grund hat das Pumpensystem eine gewisse Einlaufzeit, in der es zu Schwankungen im Volumenstrom kommt. Nach Einstellung des gewünschten Volumenstroms wird dieser für ein bis zwei Minuten gehalten und erst dann die Hochspannung eingeschaltet.

Zur Kontrolle der Umgebungsparameter wurde alle Kanten der Anlage von innen abgedichtet. Eine Tür auf der Frontseite lässt sich zur Probenentnahme und für Umbauten öffnen. Durch die Zuleitung der getrockneten Laborluft, lässt sich die relative Luftfeuchte in wenigen Minuten absenken. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein Spinnprozess ab einer relativen Luftfeuchte von 60% kaum noch durchführbar ist[92]. Dies deckt sich mit den Ergebnissen in dieser Arbeit. Abbildung 41 zeigt die Änderung der relativen Luftfeuchte ausgehend 70% im Labor bei geschlossener Anlage und Einleitung getrockneter Laborluft. Ein Messgerät zur Messung der relativen Luftfeuchte und der Temperatur befindet sich innerhalb der Anlage und wurde jede Minute ausgelesen. Nach 30 Minuten wurde die getrocknete Zuluft unterbrochen und die relative Luftfeuchte weitere 30 Minuten mit einminütigem Intervall notiert.

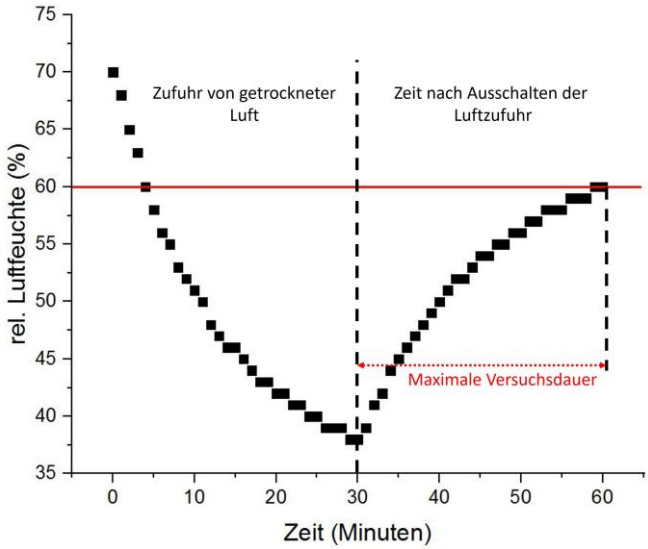


Abbildung 41: Änderung der relativen Luftfeuchte innerhalb der Elektrospinnanlage während und nach der Einleitung getrockneter Laborluft.

Innerhalb von fünf Minuten lässt sich die relative Luftfeuchte in einen Bereich schieben, in dem das Elektrospinnen problemlos möglich ist. Nach dem Stoppen der Zuluft steigt der Wert der relativen Luftfeuchte zwar wieder schnell an, jedoch dauern die meisten Experimente nur wenige Minuten. Während eine solchen

Spinnexperiments muss die Zuluft zwingend ausgeschaltet werden, da die in der Kammer erzeugten Luftverwirbelungen Einfluss auf die Flugbahn und somit auf die Geometrie der koaxialen Fasern haben. Über das Heizregister (Abbildung 27, Nr. 4) lässt sich die Temperatur innerhalb der Anlage auf über 30°C steigern. Allerdings dauert das Aufheizen etwa zwei Stunden. Das ist trotzdem hilfreich, um das Elektrospinnen mit Lösungen zu realisieren, deren Dampfdruck bei Raumtemperatur nicht ausreichend hoch ist. Da dieser mit steigender Temperatur logarithmisch steigt, verursacht eine Änderung um 10°C oft schon eine Verdopplung des Dampfdrucks. Eine Erhöhung der Temperatur um 5°C lässt sich hingegen schon innerhalb von ca. 45 Minuten erreichen, wie Abbildung 42 entnommen werden kann.

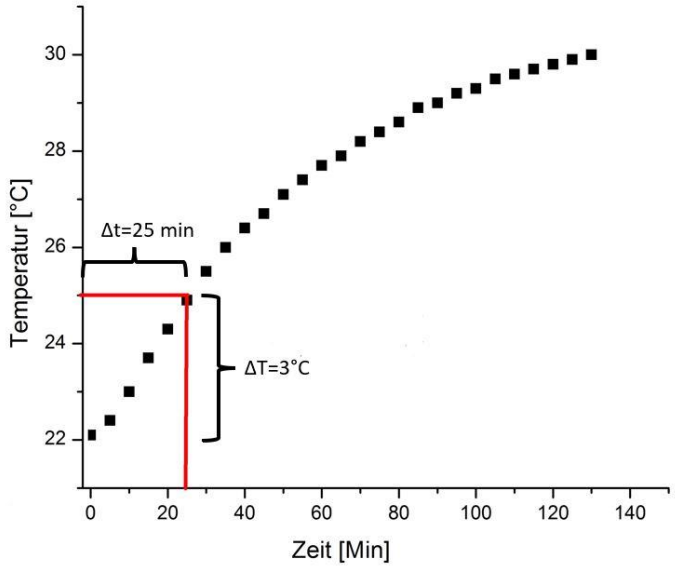


Abbildung 42: Änderung der Temperatur in der Elektrospinnanlage mit Hilfe des Heizregisters. Rot markiert ist die Zeit, die benötigt wird, um von einer durchschnittlichen Raumtemperatur im Labor auf 25°C zu heizen.

6.3 Auswertung verschiedener Probenpräparationsarten

Die Art und Weise der Probenpräparation hat starken Einfluss auf die Ergebnisse der durchgeführten Experimente. Das hängt vor allem mit zwei Parametern zusammen: Der resultierenden Schichtdicke des Flüssigkristalles und dessen Struktur. Wie bereits in Kapitel 6.1 diskutiert, hat die Schichtdicke bei einem offen applizierten Flüssigkristall Einfluss auf die Orientierung der Helices. Während direkt am Substrat eine planare Ausrichtung vorliegt, akkumulieren sich bei großer Schichtdicke mögliche Defekte, wodurch die planare Ausrichtung an der Oberfläche des unbedeckten Flüssigkristalls verloren geht. Die Drehzahl des Spin Coaters hat großen Einfluss auf die Schichtdicke des Flüssigkristalls. Diese nimmt wie erwartet mit steigender Drehzahl ab. Sieht man sich die Reflexionspeaks, die an der Vorderseite bei unterschiedlichen Drehzahlen des Spin Coaters aufgezeichnet wurden, bemerkt man ebenfalls deutliche Unterschiede in den Spektren (Abbildung 43)

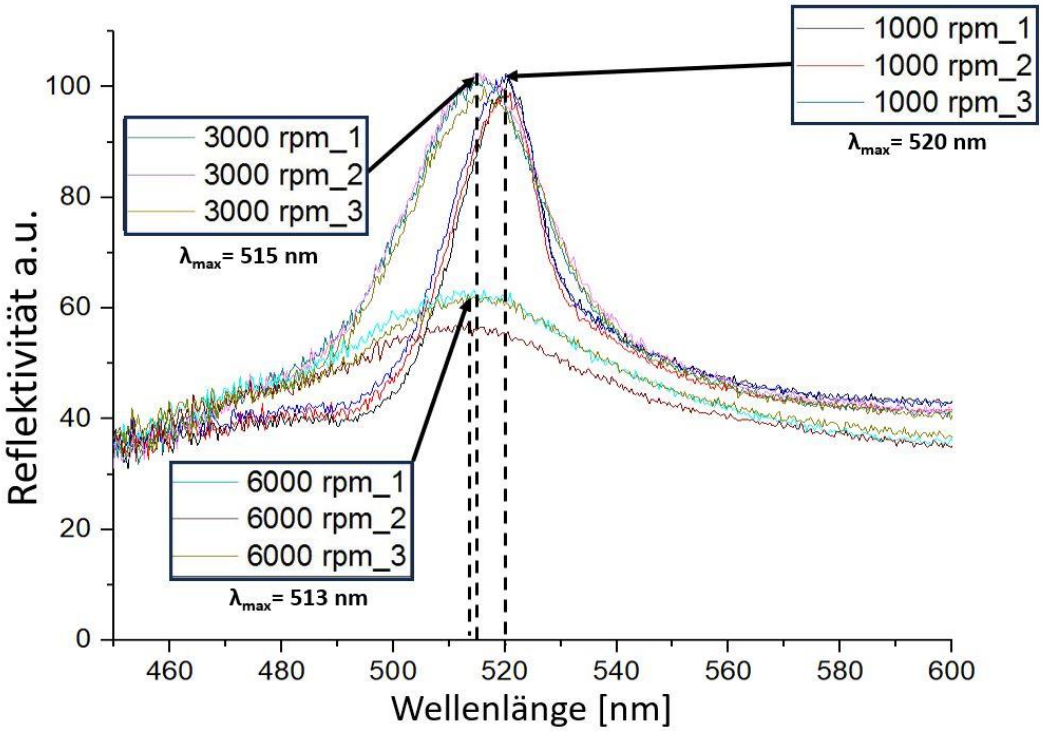


Abbildung 43: Reflexionspeaks von jeweils drei Proben, welche bei 1000 U/min, 3000 U/min und 6000 U/min hergestellt wurden. LC: E8 dotiert mit CB15

Aus Abbildung 43 lässt sich zunächst herauslesen, dass mit steigender Drehzahl das Reflexionsmaximum einen immer geringeren Wert erreicht. Folgt man der Argumentation, dass bei geringerer Schichtdicke grundsätzlich mit einer besseren planaren Ausrichtung und weniger Streuung zu rechnen ist, ließe sich die sichtbare Verschiebung damit gut erklären. Bei genauerer Betrachtung wird jedoch festgestellt, dass es sich um keine Verschiebung der ganzen Bande handelt. Die Verbreiterung findet nur auf der Seite der kürzeren Wellenlängen statt, was mit einer Änderung des Brechungsindex n_o erklärt werden kann. Eine plausible Erklärung dafür kann jedoch nicht gefunden werden. Asymmetrische Verschiebungen der Flanken eines Reflexionspeaks bei chiral-nematischen Flüssigkristallen werden in der Literatur[93,94] diskutiert. Meist wird ein solcher Effekt beobachtet, wenn der chiral-nematische Flüssigkristall einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, welches parallel zur Helixachse ausgerichtet ist. Die kalamitischen Mesogene richten sich im E-Feld aus, wodurch häufig eine Verschiebung der Flanke auf der Seite der höheren Wellenlängen (n_e) oder beider Flanken beobachtet werden kann. Eine weitere Beobachtung, die in Abbildung 43 gemacht werden kann, ist die geringere Intensität der Reflexion bei den Proben mit 6000 rpm. Durch die geringere Schichtdicke wird die Anzahl der selektiv reflektierenden Schichten geringer, was negativen Einfluss auf die reflektierte Intensität hat.

<u>Vorbehandlung der Glasoberfläche</u>

Die Vorbehandlung des Deckgläschens oder Objektträgers mit dem Plasmacleaner sollte zu einer Säuberung und Aktivierung der Glasoberfläche führen, die zusätzliche

Beschichtung mit Glymo zu einer besseren planaren Ausrichtung. Abbildung 44 zeigt, dass diese Art der Vorbehandlung in dieser Arbeit keinen nennenswerten Einfluss auf die Güte der Reflexionspeaks hat.

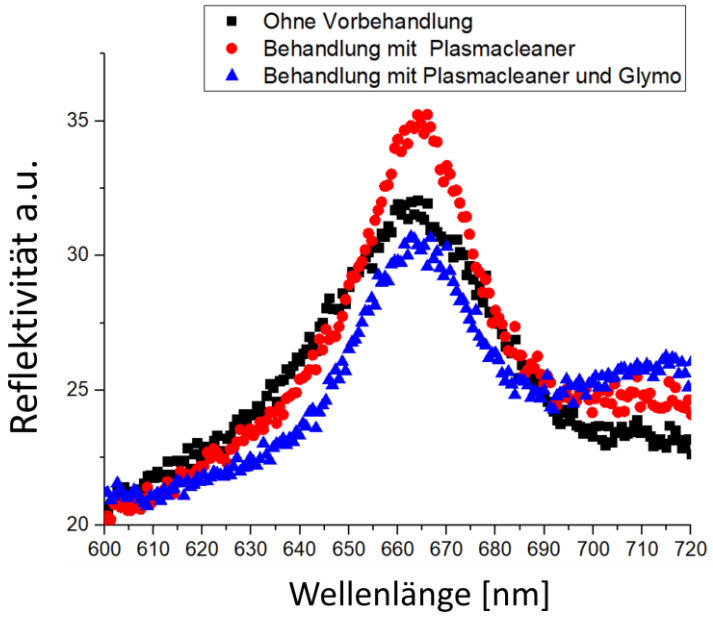


Abbildung 44: Gemittelte Reflexionspeaks bei unterschiedlicher Vorbehandlung der Substratoberfläche

Zur besseren Übersicht wurden die jeweiligen Spektren gemittelt. Eine Abbildung mit den jeweiligen Einzelspektren ist im Anhang (Abbildung 89) zu finden. Die Behandlung mit dem Plasmacleaner lieferte zwar die höchsten Reflexionswerte, jedoch ist die Auswirkung der Vorbehandlung so gering, dass in den meisten Fällen auf diese Vorbehandlung verzichtet werden kann.

<u>Beschichtung mit Polyvinylalkohol bzw. Polyimid</u>

Eine Beschichtung des Substrates mit einem Polymer und anschließendem uniaxialem Reiben fördert die planare Ausrichtung kalamitischer Mesogene. Während die Beschichtung mit PVA den Vorteil einer schnellen Probenpräparation mit sich bringt, zeigt sich eine Beschichtung mit einem Polyimid-Harz langzeitstabiler. Ein Glassubstrat, welche mit PVA beschichtet wurde, muss nach der Messung vollständig gesäubert werden. Dabei wird auch die wasserlösliche PVA-Beschichtung vollständig entfernt, während die Beschichtung mit Polyimid wiederverwendbar ist. In der Praxis hat sich zwar gezeigt, dass HTP-Messungen mittels Grandjean-Cano Methode bei einem mit Polyimid beschichtetem Substrat auch nach mehreren Tagen noch stabile Ergebnisse liefern, die fortlaufenden Reinigungsprozesse die Oberfläche jedoch in Mitleidenschaft ziehen. Die Oberfläche zeigt nach jedem Reinigungsprozess mehr Kratzer auf, was die HTP-Messung erschwert. Lichtmikroskop Aufnahmen der beschichteten Polyimidoberfläche über eine Dauer von elf Tagen sind im Anhang zu finden. Bedenkt man, dass eine Beschichtung mit PVA nur wenige Minuten, eine Beschichtung mit Polyimid jedoch 2-3 Stunden dauert, steht der Nutzen der

Polyimidbeschichtung in keinem Verhältnis zum Aufwand. Ein weiterer Nachteil der Beschichtung mit Polyimid ist der sichtbare Gelbstich, welcher für spektroskopische Messungen nicht von Vorteil ist. Aus den genannten Gründen beschränkte sich die Probenpräparation in dieser Arbeit fast ausschließlich auf die PVA-Beschichtung.

6.4 Bestimmung der HTP

Zur Bestimmung der HTP werden sowohl der Objektträger als auch die Plankonvexe Linse mit PVA beschichtet und mit einem Zellstofftuch gerieben. Mittels REM wurde die Objektträgerfläche nach der Beschichtung und dem Reibvorgang untersucht. Abbildung 45 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung. Es wird vor allem deutlich, dass das Reiben mit einem Zellstofftuch tatsächlich Mikrorillen auf Oberfläche hinterlässt. Wie zu erwarten sind diese Rillen jedoch nicht parallel ausgerechtet, das händisches Reiben nicht in dieser Präzision durchführbar ist. Für die planare Ausrichtung des chiral-nematischen Flüssigkristalls dürften solche Winkelabweichungen jedoch keine Rolle spielen.

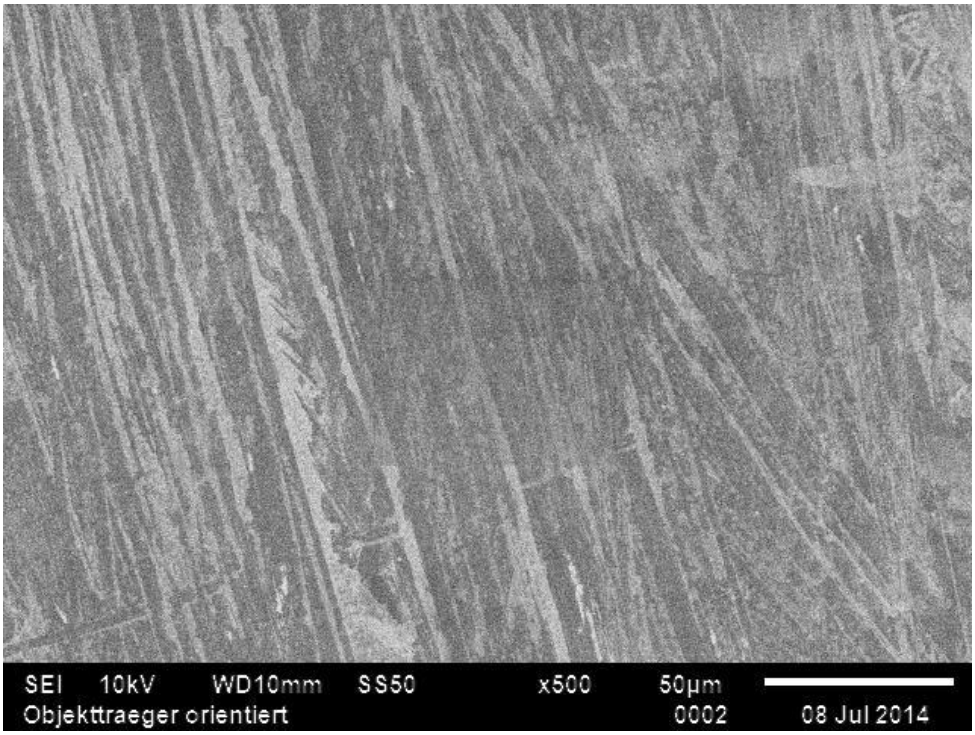


Abbildung 45: Mit PVA beschichtete und uniaxial geriebene Objektträgeroberfläche im Rasterelektronenmikroskop.

Für eine optimale planare Ausrichtung der kalamitischen Mesogene sollen sowohl die Beschichtung auf dem Substrat als auch die Beschichtung auf der plankonvexen Linse in uniaxialer Richtung gerieben werden. In dieser Arbeit wurde die plankonvexe Linse jedoch konzentrisch gerieben. Die beschichtete Linse wurde mit der flachen Seite auf

den Spincoater gelegt während des Drehvorgangs mit einem Zellstofftuch auf die konvexe Seite der Linse leicht angedrückt. Nach Heppke et. al [95] sollte diese Art des Reibens bei der Auswertung der Disklinationslinien eine Spiralform eben dieser Linien ergeben. Anhand der Drehrichtung der Spirallinien sollte sich der Drehsinn der helikalen Überstrukturen direkt bestimmen lassen. Ein solcher Effekt konnte hier jedoch nicht beobachtet werden. Die Disklinationslinien wiesen stets eine konzentrische Anordnung auf. (Abbildung 46)

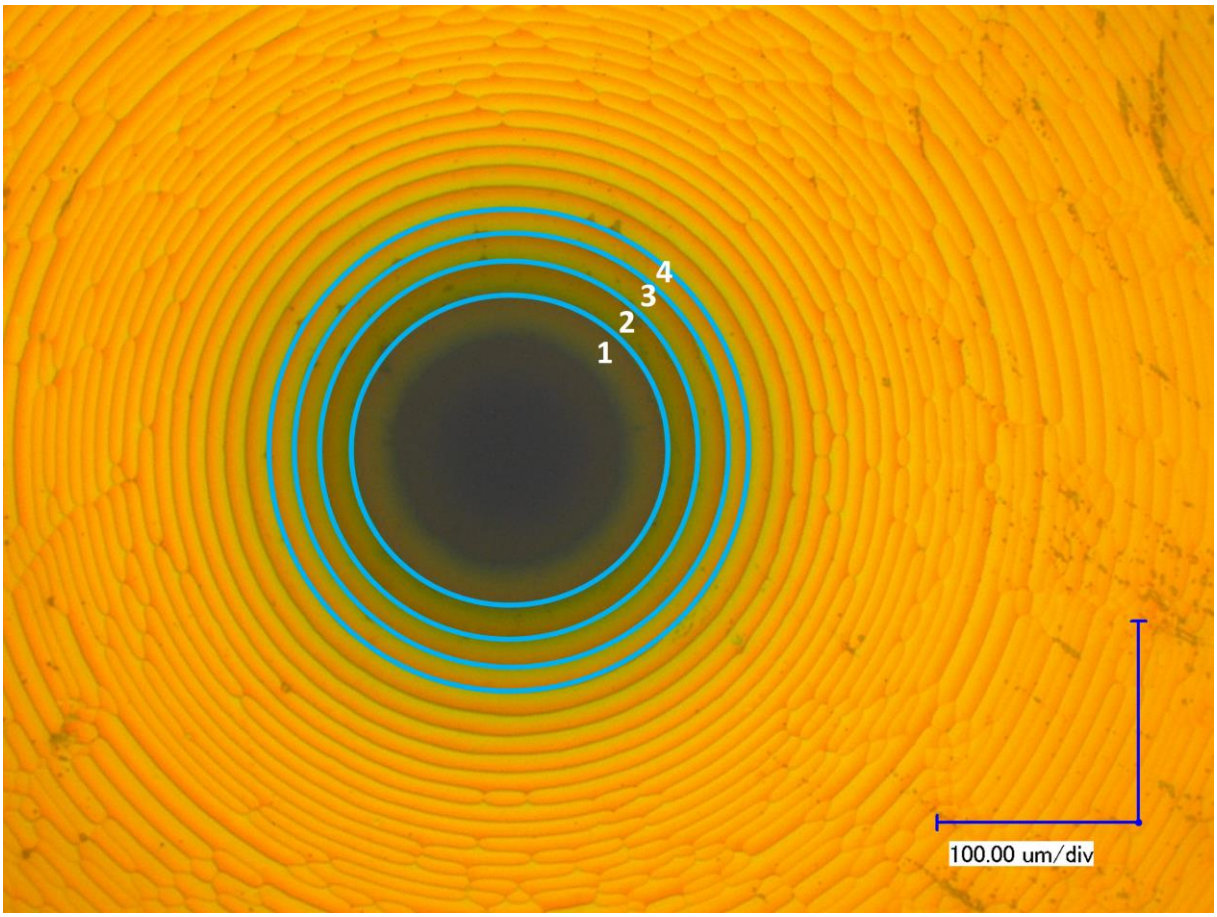


Abbildung 46: Konzentrisch angeordnete Disklinationslinien eines chiral-nematischen Flüssigkristalles (1,6 mol% des CO_2-sensitiven Dotiermittels in E7) bei der Grandjean-Cano Methode zur Bestimmung der HTP. Die Radien der blau eingezeichneten Kreise wurden über drei Punkte über die Software des Digitalmikroskops vermessen.

Die Bestimmung der Radien erfolgte direkt mit dem Digitalmikroskop durch eine Dreipunktmessung. Dazu werden mindestens vier benachbarte Radien vermessen. Anhand von Abbildung 46 wird dies hier exemplarisch gerechnet.

Tabelle 5: Ergebnisse der Radiusbestimmung mittels Digitalmikroskop

Radius Nr.	Ergebnis (µm)
1	77,6
2	93,2
3	107,7
4	120,2

Die in Tabelle 5 aufgelisteten Ergebnisse wurden direkt am Mikroskop abgelesen und haben natürlich eine unrealistische Genauigkeit, die mit einem Lichtmikroskop nicht zu erreichen ist. Die Messunsicherheit bei den Einzelergebnissen wird auf 2 µm geschätzt. Gesucht werden zunächst die Differenzen der Quadrate der Einzelradien Δr_n^2.

Tabelle 6: Δr^2 aus benachbarten Radienpaaren

Radienpaare	Δr_n^2 (µm²)
$(r_2)^2$-$(r_1)^2$	2855
$(r_3)^2$-$(r_2)^2$	2916
$(r_4)^2$-$(r_3)^2$	2663

Das arithmetische Mittel der errechneten Differenzen ergibt Δr^2 = 2811 µm² mit einer Standardabweichung von 132 µm². Gemäß Gleichung 4 in Kapitel 4.1.3, lässt sich nun der Pitch durch Division von Δr^2 durch R, dem Krümmungsradius der plankonvexen Linse, berechnen. Dieser wird vom Hersteller mit 7,7 mm angegeben. Für den Pitch ergibt sich somit:

$$P = \frac{\Delta r^2}{R} = \frac{2811\ \mu m^2}{7{,}7 * 10^3\ \mu m} = 0{,}37\ (\pm 0{,}02)\ \mu m$$

Die menschliche Farbwahrnehmung ist ein sehr komplexes Themenfeld. Sichtbare Farbtöne lassen sich daher nicht direkt auf physikalische Parameter, wie die Wellenlänge umrechnen. Dennoch ist eine Überprüfung der Plausibilität des Ergebnisses aus der oberen Rechnung in der Praxis möglich und oft hilfreich. Geht man von einem für chiral nematische Flüssigkristalle typischen Brechungsindex von 1,6 aus, so müsste das Maximum des reflektierten Wellenlängenbereiches λ_{max} bei

$$\lambda_{max} \approx 370\ nm * 1{,}6\ \approx 592\ nm$$

liegen und die vorherrschende Farbwahrnehmung im gelb-orangen Bereich liegen. Ohne Zweifel deckt sich dies gut mit dem farblichen Eindruck aus Abbildung 46.

Der HTP-Wert beträgt somit $\beta = \frac{1}{P*c} = \frac{1}{0{,}37\mu m * 0{,}016} = 169\ (\pm 10)\ \mu m^{-1}$.

6.5 Versuche mit CO_2 sensitivem Dotiermittel

Die ersten Experimente zur möglichen quantitativen Messung von CO_2 erfolgten mit dem Messaufbau in seiner ersten Version. Bei den gezeigten Spektren handelt es sich deshalb um Transmissionsspektren. Es wurde lediglich die Machbarkeit einer quantitativen Messung durch die in Abbildung 31 gezeigte Anordnung untersucht und keine unterschiedlichen Konzentrationen gemessen. Der Grund dafür ist einerseits die schlechte Reproduzierbarkeit beim Experiment mit dem ersten Messaufbau und andererseits, dass die Reaktion mit zwischen dem CO_2 sensitivem Dotiermittel und CO_2 nicht vollständig reversibel ist. Das Dotiermittel selbst besitzt nicht die nötige chemische Stabilität für Messungen dieser Art. Dies wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels näher untersucht.

Dennoch zeigen diese Messungen bereits, dass die Überlegung zwei Schichten LC gleichzeitig spektroskopisch zu messen, wobei nur die obere dem Analyten zugänglich ist, funktioniert. Für künftige, stabilere Dotiermittel und Messaufbauten sollten quantitative Messungen daher möglich sein.

Abbildung 47 zeigt die Änderung des Spektrums während der ersten 60 Sekunden. Man erkennt deutlich, dass die rechte Flanke des hier nach unten gerichteten Peaks sich über die Dauer der Messung kaum verschiebt, während die linke Flanke eine deutliche Verschiebung erfährt. Zu sehen ist hier also eine Überlagerung zweier Spektren, wobei sich nur eines der beiden verändert.

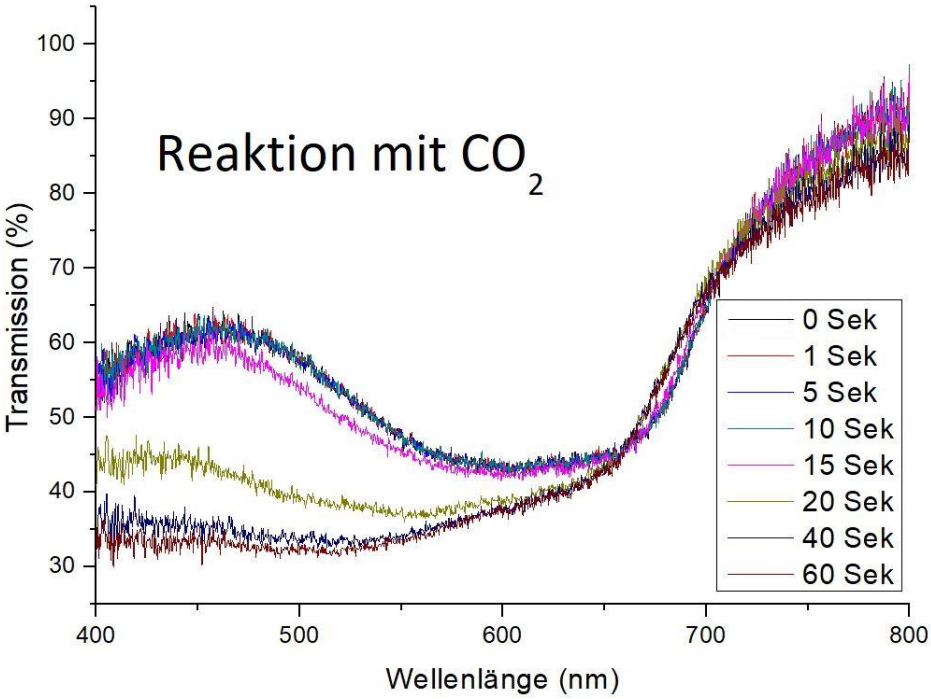


Abbildung 47: Transmissionsspektren eines Experiments mit zwei gestapelten Objektträgern. Beide Objektträger sind mit dem CO_2 sensitiven LC beschichtet, jedoch ist nur der obere dem Analyten zugänglich. Die untere Beschichtung dient als Referenz.

In einem Langzeitexperiment (Abbildung 48) zur Überprüfung der maximalen Verschiebung des reflektierten Wellenlängenmaximums des dotierten LC unter 100% CO_2 Atmosphäre, wird eine deutliche Änderung sowohl bei Begasung mit CO_2 als auch bei der Rückreaktion durch Spülung mit synthetischer Luft sichtbar.

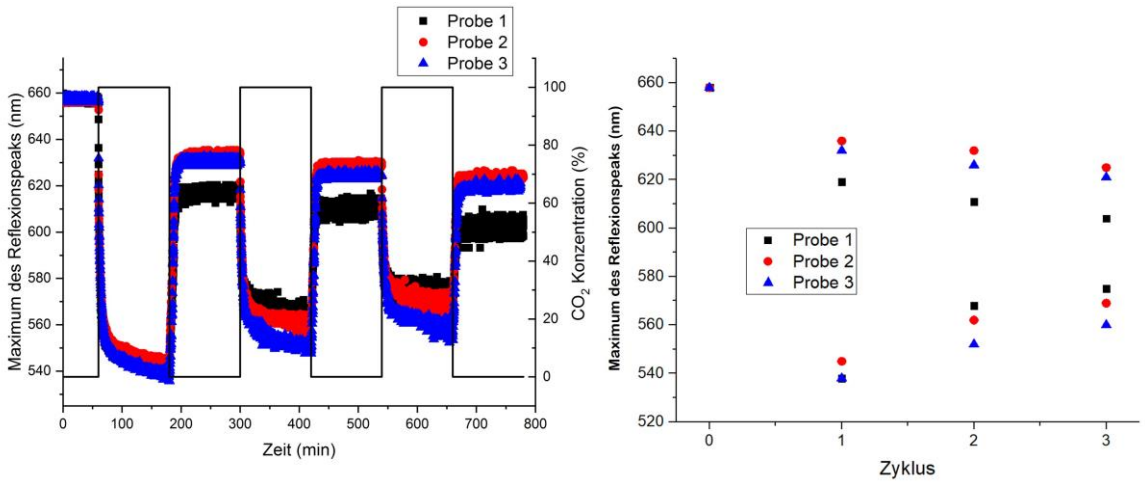


Abbildung 48: Langzeitversuch mit CO_2 zur Überprüfung der maximalen Peakverschiebung bei 100% Gaskonzentration (angelehnt an [20]). *Rechts sind die Extremwerte jeweils während eines Zyklus dargestellt.*

Der absolute Wert dieser Änderung verringert sich jedoch bei jedem zweistündigen Zyklus (Abbildung 48 rechts). Es fällt weiterhin auf, dass sich während der Begasung mit CO_2 kein Gleichgewicht einstellt. Nach einer raschen Verschiebung des Peakmaximums innerhalb weniger Minuten, ist eine langsame, kontinuierliche Verschiebung zu geringeren Wellenlängen zu beobachten. Dieser Effekt bleibt bei der Spülung mit synthetischer Luft aus. Man kann also daraus schließen, dass das verwendete Dotiermittel neben der in Kapitel 4.1.5 gezeigten Carbamatbildung noch eine weitere Reaktion eingeht. Das Gleichgewicht dieser Reaktion scheint entweder stark auf der Produktseite zu liegen oder es handelt sich hier um eine irreversible Reaktion. Eine naheliegende Erklärung hierfür liefert die Struktur des Dotiermittels. Wie in Kapitel 5.7 beschrieben, besteht dieses aus einem Gemisch aus (1R,2R)-(+)-1,2-diphenylethylendiamin und (4R,5R)-2,2-dimethyl-α,α,α′,α′-tetra(2-naphthyl)dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL Derivat) im molaren Verhältnis 1:1. Die beiden Substanzen sind über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Bei Kontakt mir CO_2, spaltet sich das reaktive Diamin ab und geht mit CO_2 eine kovalente Bindung ein, wodurch das Carbamat entsteht. Die Blauverschiebung entsteht durch den höheren HTP-Wert des nun freien TADDOL Derivates. Nach Han et al. [48] beträgt der HTP Wert des wasserstoffgebundenen Dotiermittels 157 μm^{-1}, während nach der Reaktion ein HTP Wert von 202 μm^{-1} gemessen werden konnte. Carbamate lösen sich in der Regel gut in Lösemitteln erhöhter Polarität, wie etwa Ethanol. Das nach der Reaktion mit CO_2 vorliegende Carbamat besitzt sogar zwei echte Ladungen, was natürlich einen starken Anstieg in der Polarität des Moleküls zur Folge hat. Dieser Anstieg führt zu einer abnehmenden Löslichkeit des Carbamates und dessen Ausfällung. Im Flüssigkristall verbleibt das reine TADDOL Derivat. Dieses erreicht

HTP Werte von [48]250 µm^{-1}, was die stetige, deutlich langsamere Blauverschiebung bei diesem Experiment gut erklärt.

Eine bestätigende Beobachtung konnte bei HTP-Messungen gemacht werden, bei denen eine Probe während des Experiments mit 100% CO_2 begast wurde.

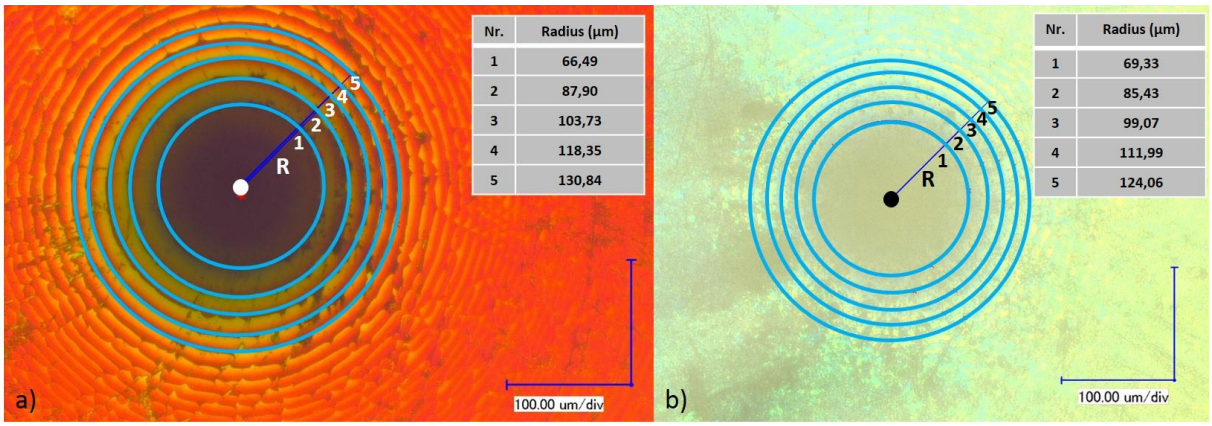


Abbildung 49: HTP-Messung vor a) und nach b) der Begasung mit 100% CO_2. (angelehnt an [20])

Neben der in Abbildung 49 offensichtlichen Änderung der farblichen Erscheinung und der Differenzen in den gemessenen Radien der Disklinationslinien, lässt sich im linken Bereich von b) deutlich ein auftretender Niederschlag erkennen. Bei diesem Niederschlag handelt es sich sehr wahrscheinlich um das Carbamat.

Mit den Radien aus Abbildung 49 a) und Abbildung 49 b) lässt sich der jeweilige Pitch und der dazugehörige HTP-Wert bestimmen. Für a) ergibt sich ein Pitch von 412 (±16) nm und ein HTP-Wert von 152 µm^{-1}, für b) ein Pitch von 350 (±18) nm und ein HTP-Wert von 179 µm^{-1}. Besonders der HTP-Wert nach der Reaktion mit CO_2 unterscheidet sich deutlich von dem Wert, der von Han et al. angegeben worden ist.

Für eine Berechnung des zu erwartenden Reflexionsmaximums muss zunächst der Brechungsindex bekannt sein. Für E7 findet man in der Literatur[96] den Wert von $\bar{n}$=1,62 bei 20°C.

Das BMBF geförderte Projekt morPhOx, welches im Zeitraum 2013 bis 2019 unter der Leitung von Dr. Thorsten Wagner an der Universität Paderborn hatte zum Ziel synthetisierte photonische Kristalle aus diversen Oxiden als neuartige Gassensoren zu untersuchen. Die daraus entstandenen synthetischen inversen Opale und das Messprinzip folgen den gleichen physikalischen Grundlagen, wie die photonischen Kristalle in der vorliegenden Arbeit. Ein Hauptunterschied ist jedoch, dass der sich im Laufe der Reaktion ändernde Parameter bei den inversen Opalen der mittlere Brechungsindex $\bar{n}$ ist. Die Gitterkonstante des inversen Opals ist das Äquivalent zum Pitch bei flüssigkristallbasierten Sensoren. Um auszuschließen, dass sich bei der Reaktion mit CO_2 ausschließlich der Pitch und nicht zusätzlich der mittlere Brechungsindex ändert, wurden in einem kurzen Experiment $\bar{n}$ und $n_{\parallel}$ vor und nach Kontakt mit CO_2 bestimmt. Für die Bestimmung von wurde ein klassisches Abbe

Refraktometer verwendet, bei dem sich das zu messende Medium zwischen zwei Prismen befindet. Da bei dieser Messmethode das Medium, in diesem Fall der dotierte Flüssigkristall, komplett durchstrahlt wird, liefert diese Messmethode den Wert für $\bar{n}$. Für die Messung von $n_{\parallel}$ wurde ein auf Totalreflexion basierendes Refraktometer verwendet. Das Licht trifft hierbei nur auf die axialplanare Schicht aus Mesogenen, an der es reflektiert wird. Die Helices des dotierten Flüssigkristallgemisches sind dabei senkrecht zur Oberfläche des Prismas ausgerichtet und die optische Achse entspricht der Helixachse. Die gemessenen Werte betragen für $\bar{n}$ = 1,637 und für $n_{\parallel}$ = 1,531. Ein erneutes Aufbringen auf die jeweiligen Prismen und anschließende Begasen mit CO_2, bis eine deutliche Farbänderung zu sehen war, lieferte für die beiden Brechungsindices keine abweichenden Werte. Die Reaktion mit CO_2 hat somit keinen mit den beschriebenen Messverfahren messbaren Einfluss auf den Brechungsindex des Flüssigkristalles. Der Unterschied zwischen dem gemessenen Wert für $\bar{n}$ und dem Literaturwert kann damit erklärt werden, dass in der Literatur reines E7 verwendet wird, während das hier beschriebene E7 dotiert ist.

Für das erwartete Reflexionsmaximum lässt sich mit $\lambda_{max} = \bar{n} * P$ eine Wellenlänge von 675 (±26) nm für Abbildung 49 a) und 573 (±29) nm für b) errechnen.

Vergleichende spektroskopische Messungen (Abbildung 50) mit diesem Flüssigkristallgemisch zeigen eine gute Übereinstimmung mit diesen Werten. Die in Kapitel 6.1 angesprochene Mie-Streuung ist auch verantwortlich für die im Spektrum sichtbare Asymmetrie des Peaks. Für die Auswertung solcher Peakgeometrien eignet sich der Fano-Fit[97–99] besonders gut:

$$F(\lambda) = A_0 + \frac{F_{max}}{(1+q^2)} \cdot \frac{[\frac{q+2(\lambda-\lambda_0)}{\Gamma}]^2}{1+[\frac{2(\lambda-\lambda_0)}{\Gamma}]^2} \qquad (7)$$

Mit F_{max} = maximale Reflektivität.

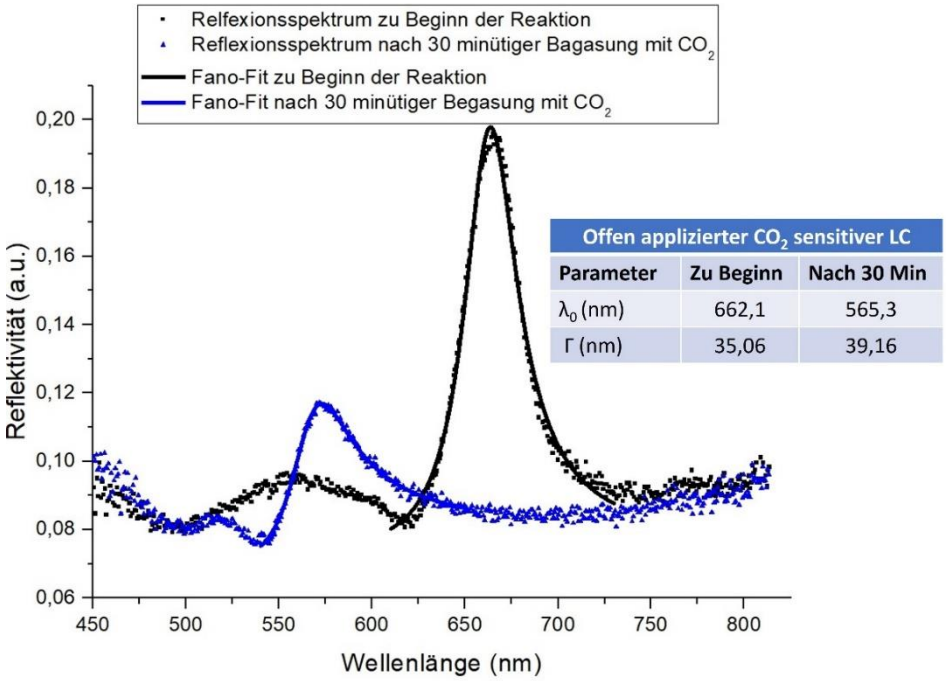
q = Asymmetriefaktor,

λ_0 = Wellenlänge bei F_{max}

A_0 = Offset der Grundlinie und

Γ = Peakbreite auf halber Höhe

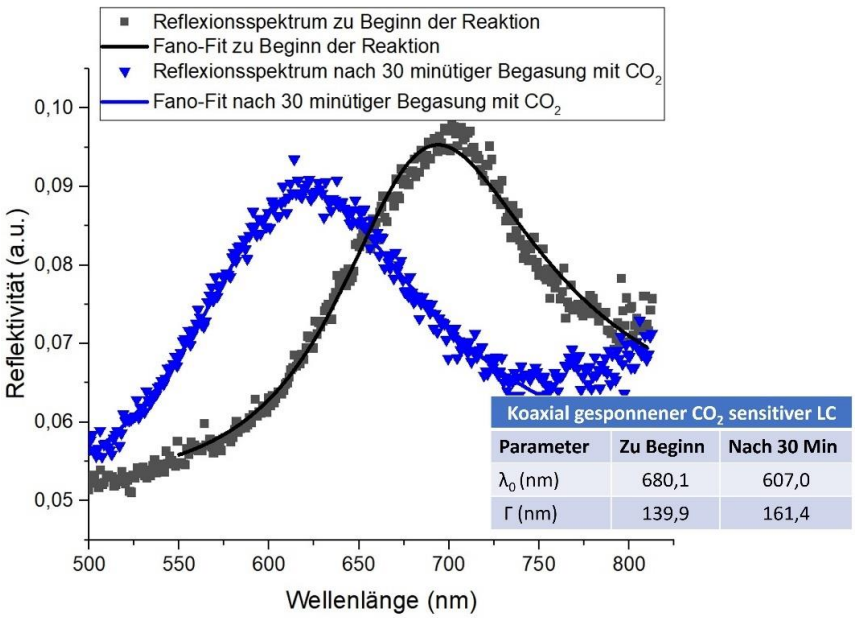
Vergleich der Sensitivität zwischen offen appliziertem LC und LC in Fasern



Offen applizierter CO_2 sensitiver LC		
Parameter	Zu Beginn	Nach 30 Min
λ_0 (nm)	662,1	565,3
Γ (nm)	35,06	39,16

Abbildung 50: Reflexionsspektren des offen applizierten CO_2 sensitiven LC vor und nach Begasung mit CO2 und Auswertung mittels Fano-Fit. (angelehnt an [20])

Bei koaxial gesponnenen PVP-Fasern, welche im Kern den CO_2 sensitiver LC enthalten und mit der Messkammer aus Abbildung 20 und dem Messaufbau in seiner letzten Version (Abbildung 21) vermessen wurden, lässt sich ebenfalls spektroskopisch eine deutliche Reaktion sehen.



Koaxial gesponnener CO_2 sensitiver LC		
Parameter	Zu Beginn	Nach 30 Min
λ_0 (nm)	680,1	607,0
Γ (nm)	139,9	161,4

Abbildung 51: Verschiebung der Selektivreflexion koaxial gesponnener PVP-Fasern mit CO_2 sensitivem LC im Kern bei Begasung mit CO_2 und Fano-Fit. (angelehnt an [20])

Es ist deutlich zu sehen, dass die Reflektivität gegenüber dem offen applizierten Flüssigkristall geringer ausfällt. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass sich bei der Faserprobe innerhalb der durch die Optik ausgeleuchteten Fläche von etwa 1 mm² nun weniger Flüssigkristall im Fokusbereich der Optik befindet.

Weiter fällt auf, dass die Peakbreite im Vergleich zu Abbildung 50 zugenommen hat. Die Ursache hierfür sowie der bereits zu Beginn höhere Wert für das Reflexionsmaximum werden in Kapitel 6.9 diskutiert.

Für einen direkten Vergleich der Sensitivität zwischen offen applizierten und in Fasern versponnenen, eingekapselten CO_2 sensitiven LC wurden beide Probenarten mit dem Messaufbau in seiner letzten Version unter gleichen Bedingungen vermessen. Im Intervall von 60s wurde 100% CO_2 und Spülgas alternierend über die Probe geleitet. Als Spülgas diente zunächst synthetische Luft und im Anschluss reiner (5.0) Stickstoff, um einer Vergleichbarkeit mit der Arbeit von Han et al.[48] zu erreichen. Zeigt die Peakverschiebung unter Aufgabe von CO_2 und Spülung mit synthetischer Luft.

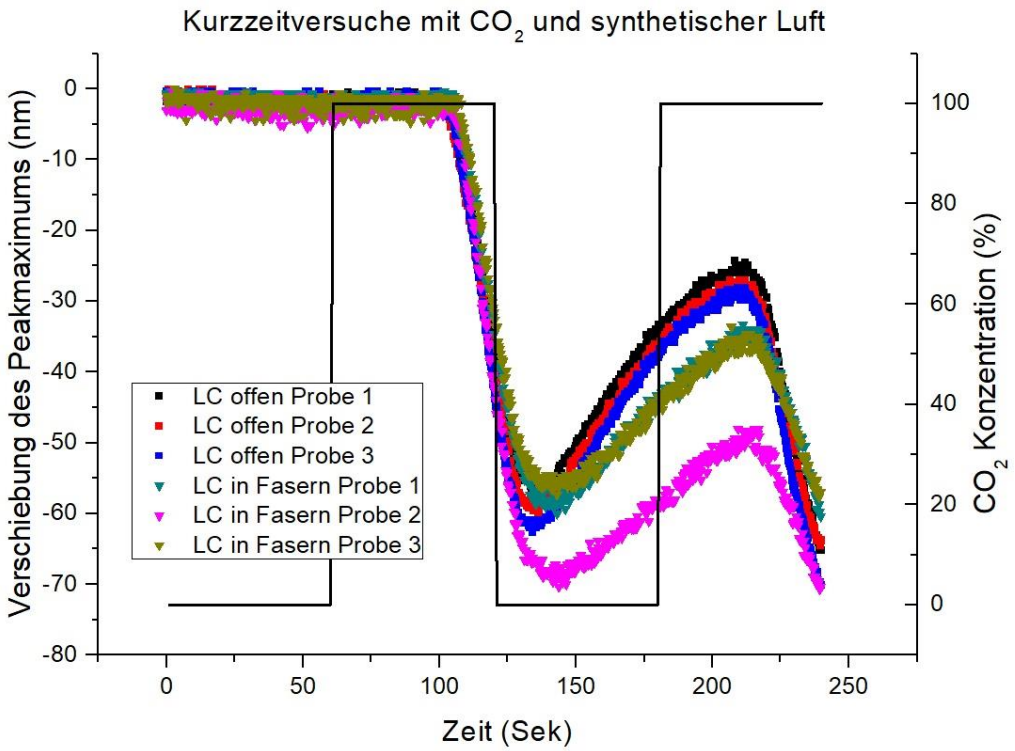


Abbildung 52: Kurzzeitversuche zum Vergleich CO_2 sensitiver LC-Proben offen appliziert und in PVP-Fasern. Alternierende Begasung mit CO_2 und synthetischer Luft. (angelehnt an [20])

Es fällt zunächst auf, dass die Reaktion bei beiden Probenarten verspätet startet. Dies kann mit einem großen Totvolumen der Anlage erklärt werden. Durch bauliche Gegebenheiten befanden sich die MFC in ca. 2 m Entfernung zur eigentlichen Messkammer. Für die Zuleitung wurden PE-Schläuche verwendet, die einen

Innendurchmesser von 6 mm aufweisen. Da hier der Vergleich der Sensitivität zwischen den beiden Probenarten im Vordergrund steht und das Totvolumen für beide Gase identisch war, wurde kein Aufwand betrieben dieses zu verkleinern. Die Geschwindigkeit, mit der die erste Blauverschiebung vonstattengeht, ist auf den ersten Blick vergleichbar. Gleiches gilt für den absoluten Wert dieser ersten Blauverschiebung, auch wenn die Probe mit der Bezeichnung „LC in Fasern Probe 2“ eine etwas größere Verschiebung erfährt. Der einzige ins Auge fallende Unterschied ist die Geschwindigkeit der Rotverschiebung beim Spülvorgang. Die Faserproben reagieren etwas träger auf den Spülvorgang, was natürlich auf die PVP-Hülle der Faser zurückzuführen ist, die hier als Diffusionsbarriere fungiert.

Ein näherer Blick auf den Start der ersten Blauverschiebung (Abbildung 53) zeigt, dass auch bei den durchschnittlichen Startzeiten bei der ersten Begasung mit CO_2 durchaus ein Unterschied feststellbar ist.

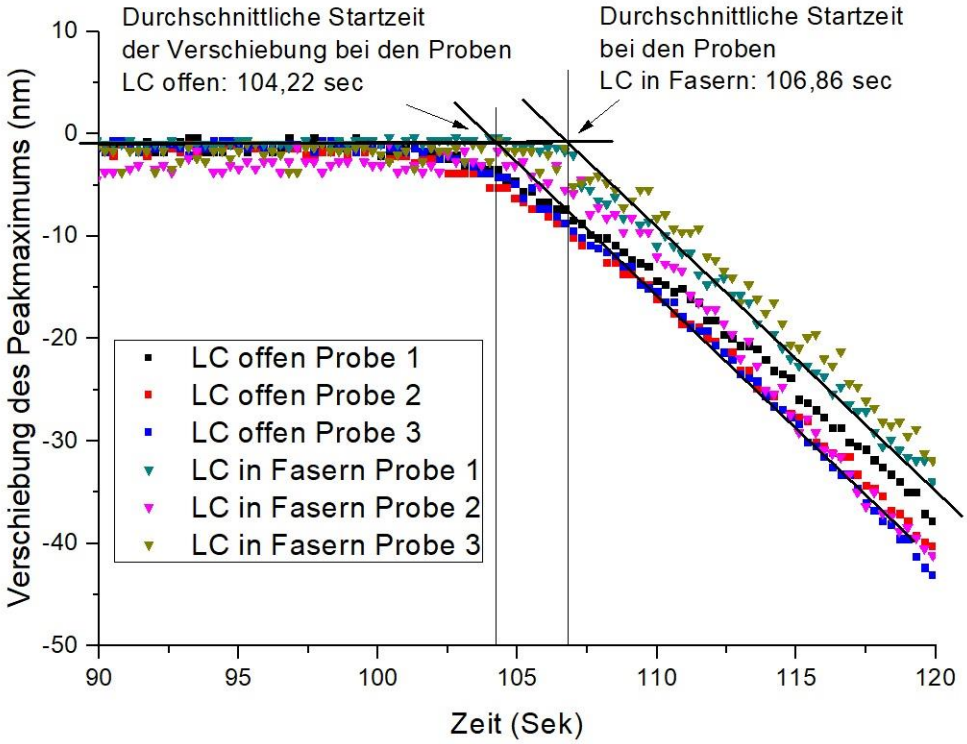


Abbildung 53: Vergleich der durchschnittlichen Startzeiten der Blauverschiebung nach vorheriger Spülung mit synthetischer Luft und erster CO_2 Aufgabe. (angelehnt an [20])

Die Faserproben reagieren etwa 2,6 s nach den offen applizierten Proben auf das CO_2. Dies kann ebenso mit der zusätzlichen Diffusion durch die Polymerhülle erklärt werden. Sehr interessant sind vergleichende Kurzzeitversuche, bei denen Stickstoff, statt Sauerstoff zum Spülen verwendet wurde. Mit dem Wissen, dass synthetische Luft zu rund 80% aus Stickstoff besteht, wurden hier keine gravierenden Änderungen

erwartet. Überraschenderweise zeigt Abbildung 54 aber deutliche Unterschiede auf. Die beiden Hauptunterschiede sind eine signifikant höhere Blau-Verschiebung des Peakmaximums bei der ersten Aufgabe von CO_2 und eine ebenfalls signifikant langsamere Erholung bei der zweiten Spülung mit N_2.

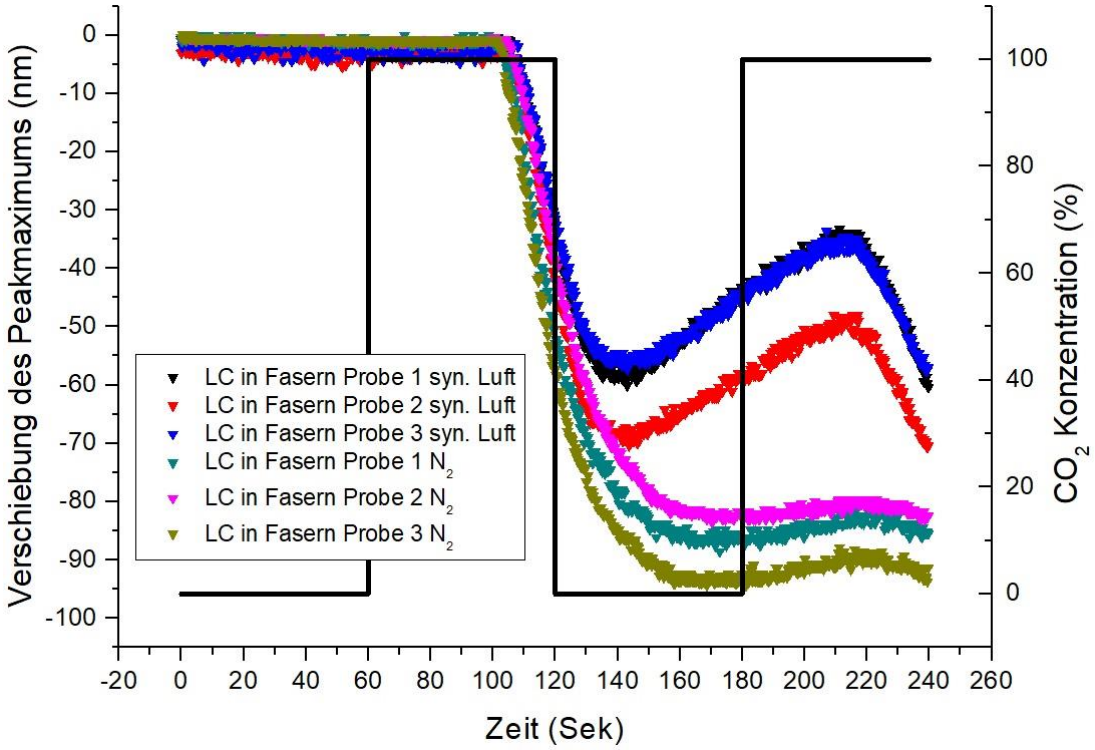


Abbildung 54: Kurzzeitversuche zum Vergleich CO_2 sensitiver LC-Proben in PVP-Fasern bei Begasung mit CO_2 und Spülung mit Luft oder N_2. (angelehnt an [20])

Der erste Erklärungsversuch zielt in Richtung einer veränderten Gaspermeabilität für reinen Stickstoff in PVP gegenüber synthetischer Luft. Ein Vergleich der offen applizierten Proben (Abbildung 55) zeigt jedoch, dass die Unterschiede sogar noch deutlicher werden, wenn offen applizierte Proben vergleichen werden.

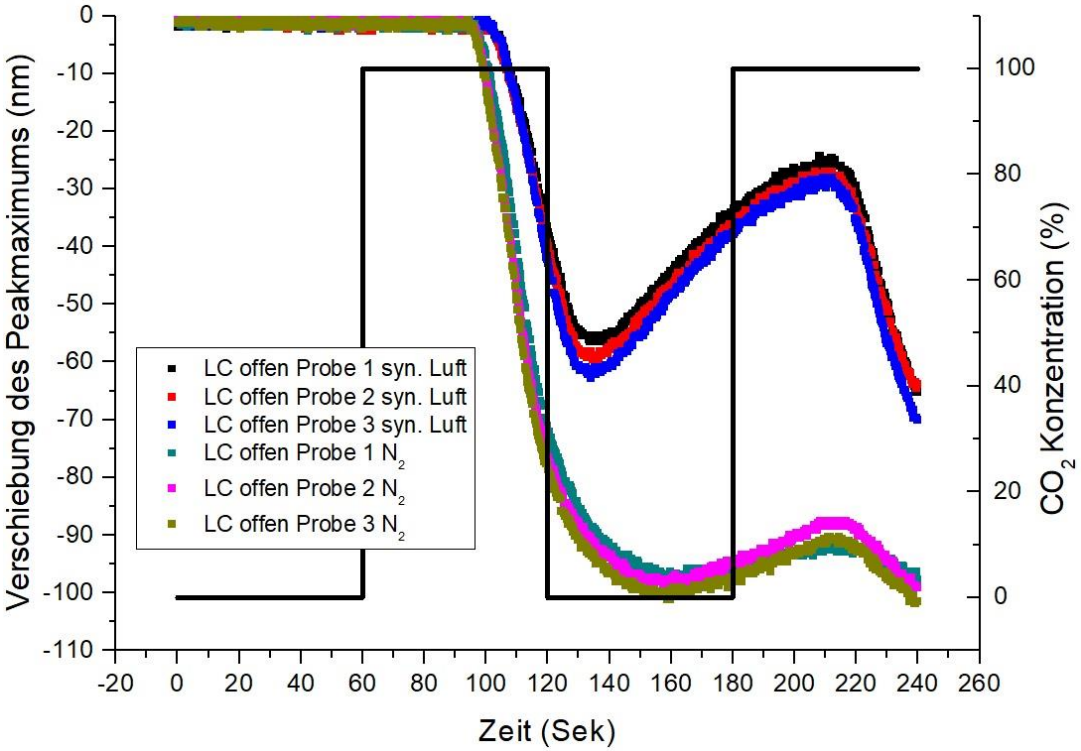


Abbildung 55: Kurzzeitversuche zum Vergleich CO_2 sensitiver LC-Proben in offen applizierter Form bei Begasung mit CO_2 und Spülung mit Luft oder N_2. (angelehnt an [20])

Wird die Probe vor der ersten Begasung mit CO_2 zunächst mit N_2 gespült, startet die Reaktion nicht nur schneller, der Wert der absoluten Peakverschiebung gegenüber einer vorhergehenden Spülung mit synthetischer Luft wird fast verdoppelt. Innerhalb von 60 Sekunden wurde eine Verschiebung von rund 100 nm erreicht. Ein Vergleich mit Abbildung 50 zeigt, dass eine solche Verschiebung bei Proben, welche mit zu Beginn synthetischer Luft gespült wurden, erst nach 30 Minuten erreicht wird. Eine hinreichende Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden. Offensichtlich muss es eine Verbindung mit dem in der synthetischen Luft enthaltenen Sauerstoff geben, der die Reaktion inhibiert. Es konnte jedoch keine chemische Reaktion gefunden werden, bei der Sauerstoff und das CO_2 sensitive Dotiermittel chemisch interagieren. Es wird daher vermutet, dass die Löslichkeit von Sauerstoff oder dessen bessere Adsorption an der Oberfläche des E7 eine Rolle spielt und dem Analyten den Zugang zum Dotiermittel erschwert. Neben dem sichtbaren Unterschied im Startpunkt der Reaktion, die für beide Probenarten nach vorherigem Spülen mit N_2 in Abbildung 56 näher beleuchtet wird, ist hier auch ein signifikanter Unterschied in der Steigung bei der Reaktion mit CO_2 und der Erholung sichtbar. Die jeweiligen Steigungen sind ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit des Sensors und können über die erste Ableitung der jeweiligen Kurven bestimmt werden. Ein Vergleich dieser Werte ist in Tabelle 7 zusammengefasst.

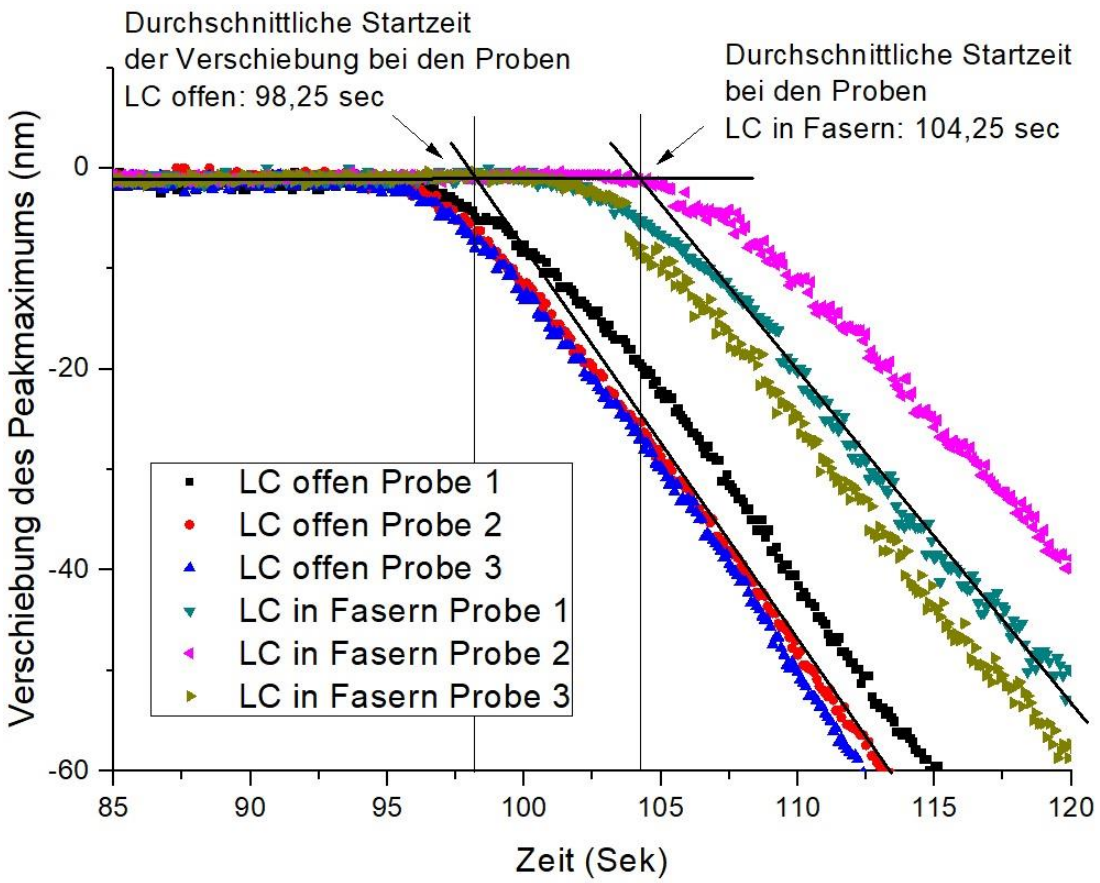


Abbildung 56: Vergleich der durchschnittlichen Startzeiten der Blauverschiebung nach vorheriger Spülung mit N_2 und erster CO_2 Aufgabe

Auch wenn die Streuung bei der Startzeit besonders bei den Faserproben etwas größer ist, ist trotzdem ein deutlicher Unterschied zu den mit synthetischer Luft gespülten Proben erkennen. Beide Probenarten starten zu einem früheren Zeitpunkt mit der Blauverschiebung. Die Differenz zwischen den Probenarten hat sich mit 6 Sekunden fast verdoppelt im Vergleich zu den mit synthetischer Luft gespülten Proben.

Tabelle 7: Vergleich der maximalen Geschwindigkeiten der Peakverschiebung, wenn synthetische Luft oder Stickstoff als Spülgas verwendet wurde. (angelehnt an [20])

Maximale Geschwindigkeiten der Peakverschiebung (nm/s)

	Synthetische Luft als Spülgas				Stickstoff als Spülgas			
	Hinreaktion		Rückreaktion		Hinreaktion		Rückreaktion	
	LC offen	LC in Fasern	LC offen	LC in Fasern	LC offen	LC in Fasern	LC offen	LC in Fasern
Probe 1	-2,51	-2,59	0,65	0,55	-3,95	-3,43	0,18	0,15
Probe 2	-2,55	-3,16	0,67	0,47	-3,93	-2,99	0,30	0,11
Probe 3	-2,92	-2,59	0,73	0,49	-4,09	-3,71	0,29	0,18
Mittelwerte	**-2,66**	**-2,78**	**0,68**	**0,50**	**-3,99**	**-3,38**	**0,26**	**0,15**

6.6 Charakterisierung und sensorische Versuche mit BBNP

Vorwort:

Die Messdaten in diesem Kapitel stammen teilweise aus der Bachelorarbeit von Frau Katrin Schelski.[100] Die Arbeit wurde im Zeitraum März 2017 bis September 2017 am Institut für Sicherheitsforschung der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg angefertigt und von mir über den gesamten Zeitraum angeleitet und betreut.

BBNP ist das zweite reaktive Dotiermittel, dessen Verhalten in Anwesenheit verschiedener Analyten näher betrachtet wird. Für eine optimale Dotierung wird zunächst dessen Löslichkeit in E7 bestimmt. Dazu wird eine geringe Menge E7 (in der Regel 0,5g – 1,0g) in einem Schnappdeckgläschen vorgelegt und unter Rühren bei einer Temperatur von 60-70°C (knapp über dem Klärpunkt von E7) so lange Dotiermittel hinzugegeben wurde, bis dieses sich nicht mehr löst. Im Fall von BBNP beträgt die Menge 1,5 mol%, wobei nach dem Abkühlvorgang kleinere Kristalle sichtbar wurden. Als stabil erwies sich eine Lösung der Konzentration 1,17 mol%. Bei dieser Konzentration wurde mittels Grandjean-Cano Methode ein Pitch von 1125 nm und ein HTP-Wert von 76,0 μm^{-1} bestimmt. Wird der in Kapitel 6.5 erwähnte mittlere Brechungsindex von $\bar{n}$=1,637 verwendet, so ergibt sich ein Peakmaximum der Selektivreflexion in erster Näherung bei 1,842 µm, also im Bereich des nahen Infrarots. Aus diesem Grund wurde für die folgenden Experimente zur Untersuchung der

Reaktivität des Dotiermittels kein VIS-Spektrometer, sondern ein FTIR-Spektrometer verwendet und mit Wellenzahlen, statt Wellenlängen gerechnet. Die Wellenzahl für das erwartete Peakmaximum beträgt somit 5429 cm^{-1}. Da der Brechungsindex jedoch wellenlängenabhängig ist, und im nahen Infrarot geringer ist als im VIS-Bereich[101] ist ein bei den Messergebnissen ein etwas geringerer Wert für λ_{max} und ein höherer Wert für die Wellenzahl des Peakmaximums zu erwarten.

Abbildung 57 zeigt das FTIR-Spektrum von undotiertem E7 im Bereich von 2000 cm^{-1} bis 6000 cm^{-1}.

Für die Messung wurde ein einfacher Objektträger aus Glas verwendet, weshalb unterhalb von 2000 cm^{-1} durch die starke Absorption keine Banden mehr sichtbar sind. Der für die Strukturaufklärung interessante Fingerprintbereich ist somit nicht zugänglich. Für das hier gezeigte Experiment ist das aber auch nicht von Belang. Die sichtbaren Banden sind v(-CN) bei 2226cm^{-1}, zwischen 2855cm^{-1} und 2955cm^{-1} v (-CH2) und v(-CH3) sowie eine starke v(-OH) Bande im Bereich 3000 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} die dem Objektträger zugeordnet wird. Dies wurde mit einem leeren Objektträger überprüft.

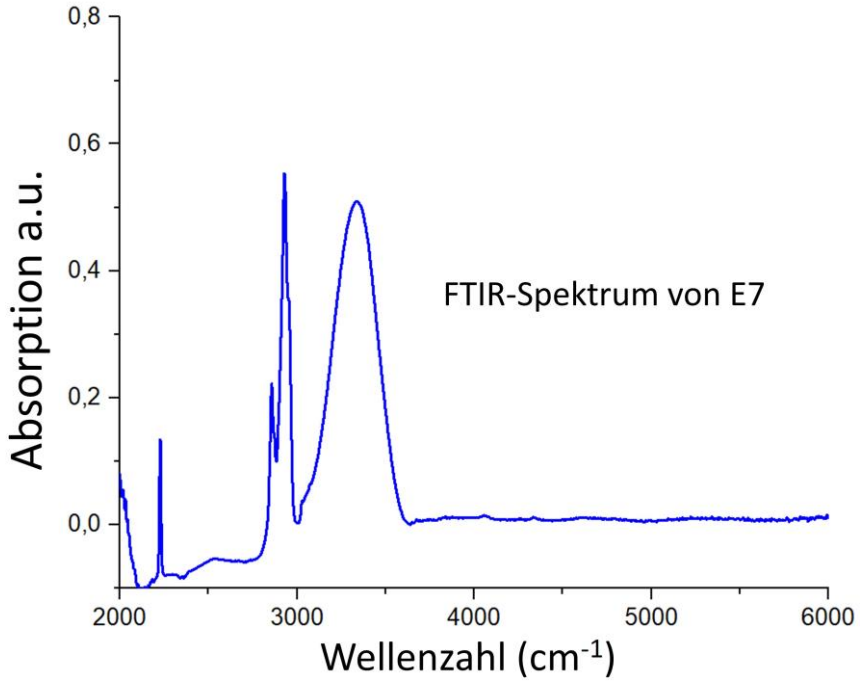


Abbildung 57: FTIR-Spektrum von undotiertem E7 im Wellenzahlbereich 2000 cm^{-1} bis 6000 cm^{-1}

Abbildung 58 zeigt das FTIR-Spektrum im gleichen Wellenzhalbereich nach dem Aufbringen des mit BBNP dotierten LC vor und nach Kontakt mit der Formaldehydlösung.

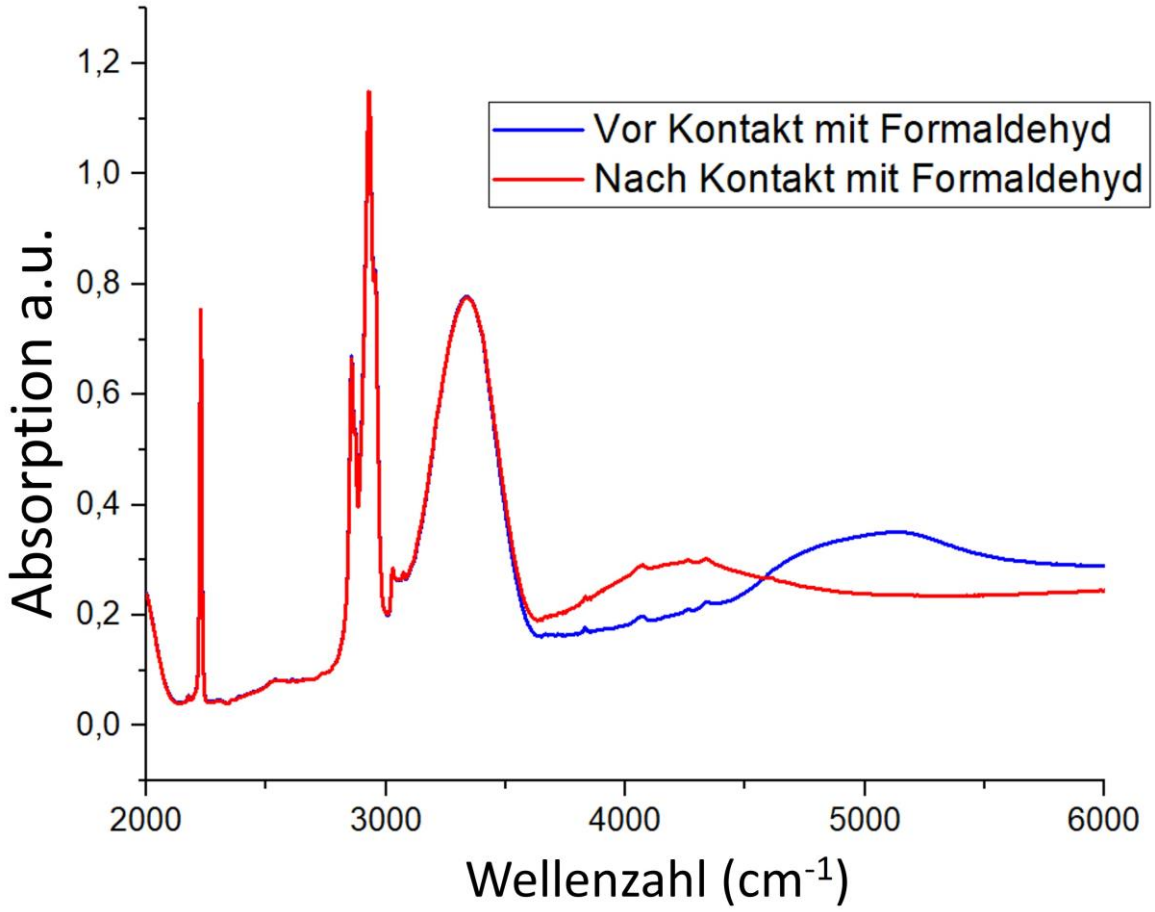


Abbildung 58: E7 dotiert mit 1,17 mol% BBNP vor (blau) und nach (rot) Kontakt mit Formaldehyd 37% (aq)

Im Spektrum ist nun ein Peak im Bereich von 4500 cm^{-1} bis 5500 cm^{-1} zu sehen. Es wird absichtlich nicht das Wort Bande verwendet, da es sich nicht um eine Absorptionsbande handelt, sondern um den Peak der Selektivreflektion. Nach Kontakt mit Formaldehyd ist dieser in einen Bereich von 3500 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} rotverschoben. Der Wert für die Wellenzahl, bei der das Peakmaximum zu Beginn zu sehen ist, fällt entgegen der Erwartung etwas geringer aus. Wird für ein Peakmaximum λ_{max} mit 2000 nm (5000 cm^{-1}) nun den dazugehörigen mittleren Brechungsindex $\bar{n}$ berechnet, ergibt sich ein theoretischer Wert von 1,78. Ein solcher Anstieg des Brechungsindex ist jedoch unwahrscheinlich, spricht er doch gegen die Daten aus der Literatur[101,102]. Wahrscheinlicher ist eine partielle Umsetzung des Dotiermittels bereits bei der Probenvorbereitung. BBNP ist empfindlich gegenüber Luftfeuchte, was für sekundäre Amine typisch ist. Die dünne Schicht des dotierten LC auf dem Objektträger bietet eine große Angriffsfläche. Um diesen Einfluss zu untersuchen wurde ein Objektträger mit dotiertem LC beschichtet und für eine Dauer von 270 Minuten der Luft ausgesetzt, wobei in regelmäßigen Abständen Spektren aufgezeichnet wurden. Abbildung 59 zeigt die Änderungen im Spektrum während dieses Versuchs.

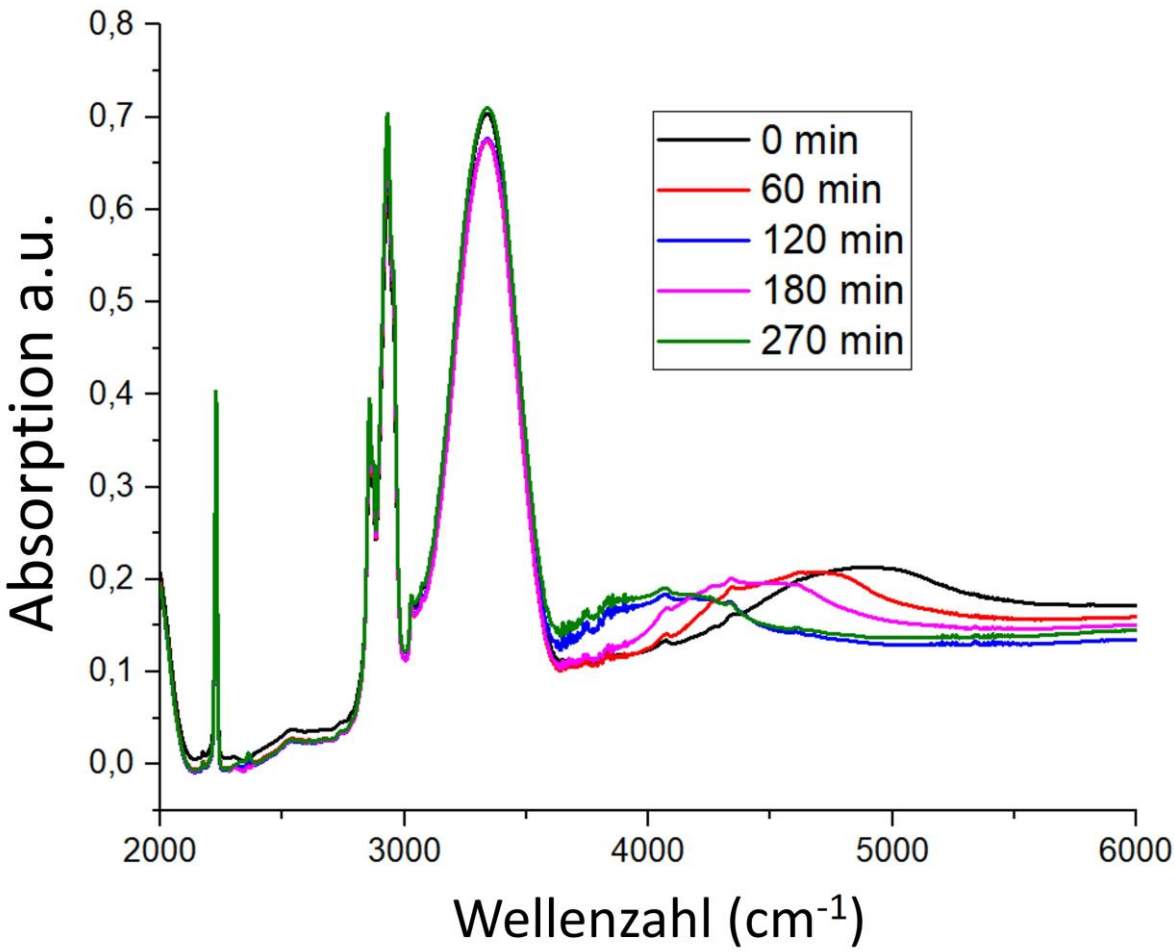


Abbildung 59: Verschiebung des Peakmaximums infolge des Kontakts mit Luftfeuchte

Ähnlich wie bei dem Versuch mit Formaldehyd ist hier eine signifikante Rotverschiebung des Peaks der Selektivreflexion zu beobachten. Diese erfolgt hier jedoch innerhalb eines Zeitraums von 270 Minuten, wobei bereit nach 180 Minuten die Verschiebung zum Stillstand kam. Es kann somit angenommen werden, dass bei einem Peakmaximum von rund 4000 cm^{-1} das sich gesamte Dotiermittel chemisch umgesetzt hat. Anhand dieser Daten kann auch davon ausgegangen werden, dass bereits während der Probenpräparation eine Reaktion stattfindet, die eine Rotverschiebung verursacht. Da es sich bei der Formaldehydlösung um eine wässrige Lösung handelt, die zudem 10% Methanol zur Stabilisierung enthält, muss zusätzlich untersucht werden, ob die Rotverschiebung aus Abbildung 58 durch das Formaldehyd oder das Wasser/Methanol Gemisch verursacht wird. Hierzu wird ein mit dotiertem LC beschichteter Objektträger für die Dauer von 60 Sekunden einer 10%-igen wässrigen Methanollösung ausgesetzt. Die Spektren dieses Versuchs sind in zu sehen.

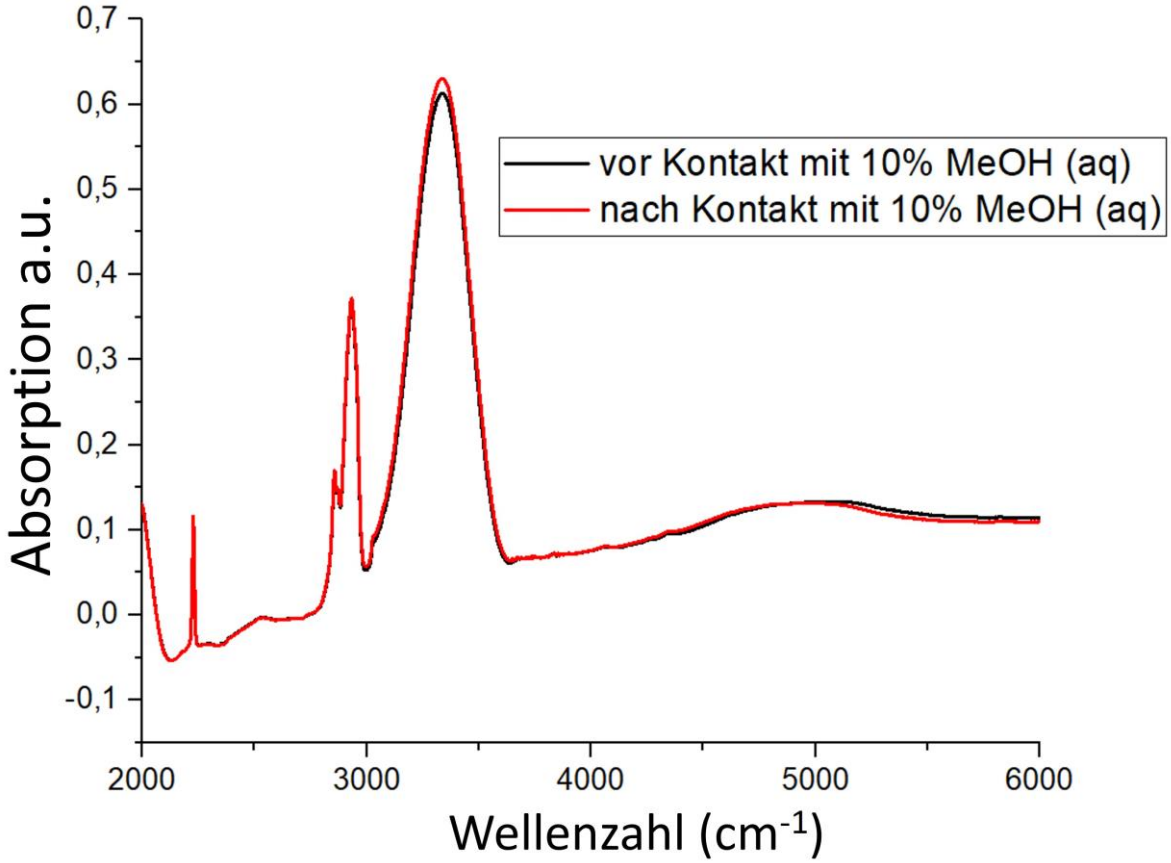


Abbildung 60: E7 dotiert mit 1,17 mol% BBNP vor (blau) und nach (rot) Kontakt mit Methanol 10% (aq)

Der Versuch zeigt, dass eine Kontaktdauer von 60 Sekunden mit der 10%-igen wässrigen Methanollösung keinen Einfluss auf die Lage des Peakmaximums der Selektivreflexion hat. Gleichzeitig liefert der Versuch ein Indiz für die in 5.8 (Abbildung 32) erwartete Reaktion des BBNP mit Formaldehyd. Diese konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

In einem weiteren Experiment wurde der mit dotiertem LC beschichtete Objektträger Acetondampf ausgesetzt. Aceton ist ein gutes Lösungsmittel für das Flüssigkristallgemisch E7, weshalb hier ein sofortige Enttrübung des LC zu beobachten war. Die chiral nematische Phase wurde zerstört und der Peak der Selektivreflexion ist verschwunden. Das Spektrum ist im Anhang (Abbildung 87) zu finden.

6.7 Charakterisierung und sensorische Versuche mit DSI

Die maximale Löslichkeit von DSI in E8 beträgt 3,3mol%. Mit der Grandjean-Cano Methode wurde bei dieser Konzentration ein Pitch von 395 nm bestimmt. Der dazugehörige HTP-Wert beträgt somit 76,8 μm^{-1} ±0,2 μm^{-1}. Das Maximum der Selektivreflexion ist bei 647 nm, also im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu erwarten.

Das Reflexionsspektrum (Abbildung 88, Anhang) zeigt ein Maximum des Reflexionspeaks bei 654 nm. DSI hat einen pKs Wert von 1,77[103] und gilt als starke Brønsted Säure. Für die ersten Versuche die Reaktivität der Substanz als Dotiermittel in E8 zu untersuchen war es naheliegend eine leicht flüchtige Base zu verwenden. Wie in Kapitel 5.9 beschrieben, wurde die ammoniakhaltige synthetische Luft über die dotierte LC-Probe geleitet und dabei kontinuierliche Transmissionsspektren aufgezeichnet. Die in Abbildung 61 gezeigten Messpunkte entsprechen der jeweiligen Wellenlängenverschiebung des Peakmaximums der Selektivreflexion im zeitlichen Intervall von 5 Sekunden.

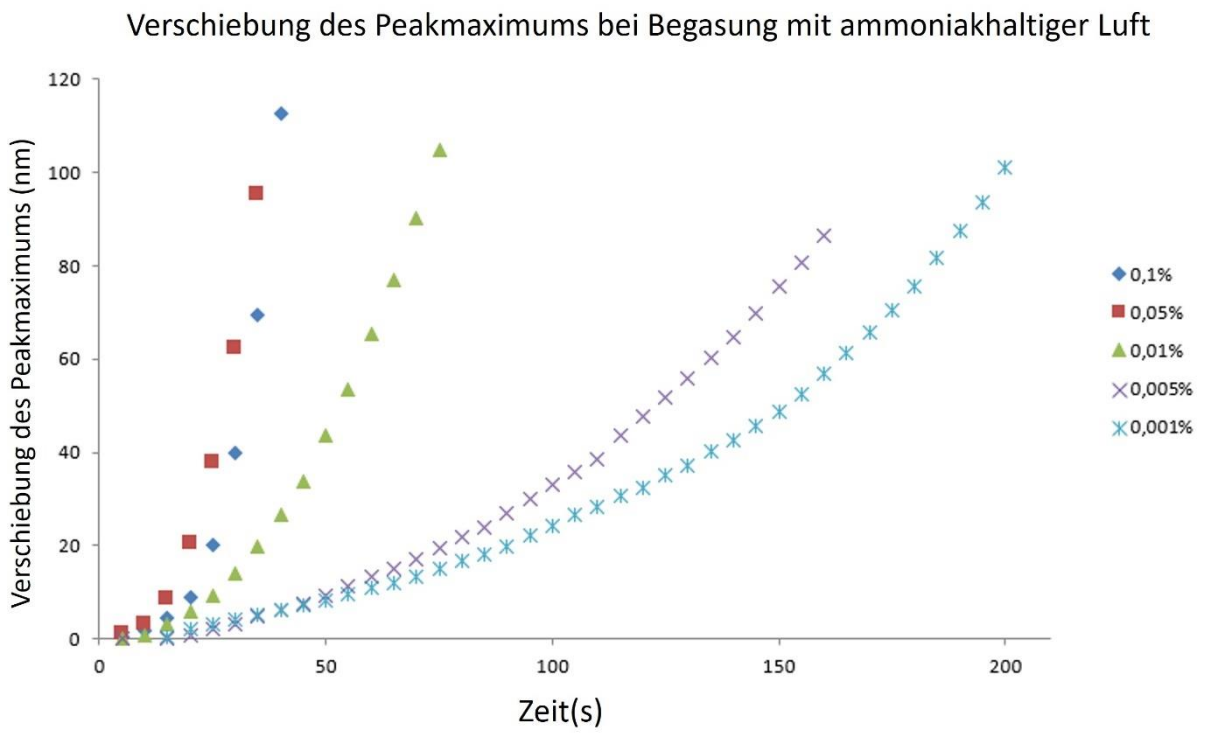


Abbildung 61:Verschiebung des Reflexionspeakmaximums durch ammoniakhaltige Luft, die über die Probe geleitet wird. Die Konzentration an Ammoniak in der Gaswaschflasche wird in der Legende angezeigt. Bei t=0 wurde der Luftstrom über die Gaswaschflasche eingeschaltet[104].

Wie zu erwarten sind abhängig von der Ammoniak-Konzentration in der Lösung die sichtbaren Rotverschiebungen unterschiedlich schnell. Anders als bei den Experimenten mit dem CO_2-sensitiven Dotiermittel wird das gebildete Produkt (Salz)

direkt ausgefällt. Das hat zur Folge, dass die Peakverschiebung über Dauer der Reaktion erst dann endet, wenn kein Dotiermittel mehr gelöst ist. Praktisch lässt sich dies natürlich in diesem Experiment nicht beobachten, da immer nur ein Teil des elektromagnetischen Spektrums (hier bis 850 nm) mit dem Spektrometer aufgenommen wird. Die wichtigste Erkenntnis aus diesen Experimenten ist, dass die Sensorreaktion irreversibel ist und mögliche Sensoren in der Anwendung somit nur für eine Einmalmessung geeignet sind. Eine andere Base, deren Detektion tatsächlich Anwendung finden könnte, ist Amphetamin.

Anzeichen für eine chemische Reaktion zwischen Amphetamin und DSI lieferte die kontinuierliche ATR-Messung. Eine dünne Schicht DSI auf dem ATR-Kristall wurde mit Amphetamingesättigter synthetischer Luft begast. In Abbildung 62 sind die DSI-Spektren vor und nach Kontakt mit Amphetamin zu sehen. Das reine Amphetaminspektrum wurde separat gemessen und zum Spektrum hinzugefügt.

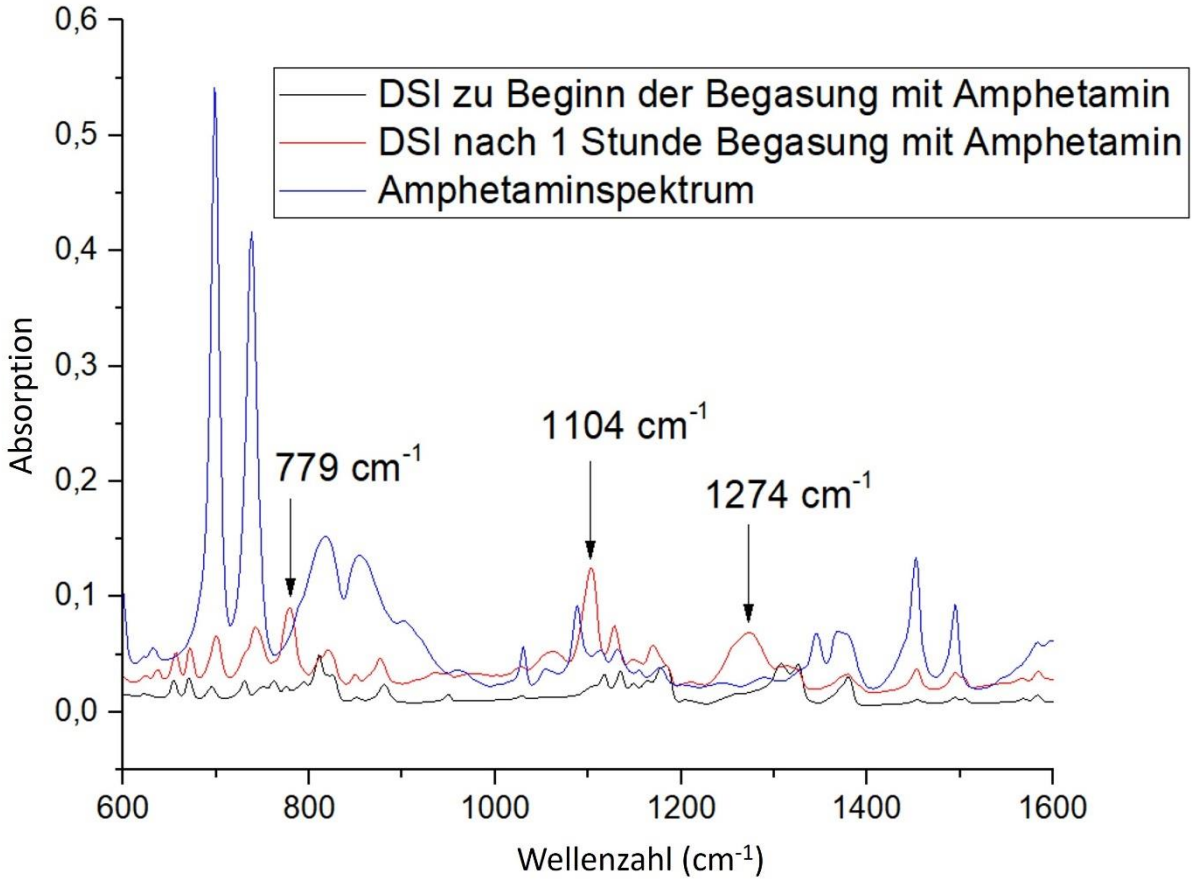


Abbildung 62: FTIR-ATR Spektren von DSI vor (schwarz) und nach (blau) Kontakt mit Amphetamin. Das Spektrum des Amphetamins ist blau dargestellt. (16 scans, 4cm^{-1})

Zwischen den DSI-Spektren vor und nach Kontakt mit Amphetamin lassen sich besonders im Fingerprintbereich Unterschiede feststellen, die in den meisten Fällen

durch an der Kristalloberfläche adsorbiertes Amphetamin zu erklären sind. Bei dem Spektrum von DSI, welches für die Dauer von einer Stunde der amphetaminhaltigen Luft ausgesetzt war, lassen sich jedoch an einigen Positionen Banden finden, die weder im DSI-Spektrum noch im Amphetaminspektrum zu finden sind. Das ist ein klares Indiz für eine chemische Reaktion. Drei dieser Banden wurden in Abbildung 62 markiert. Die wahrscheinlichste Reaktion ist auch hier ein Säure-Base Reaktion unter Salzbildung.

Obwohl sich bei DSI durch seine gute Löslichkeit in E8 und seinen moderaten HTP Wert LC-Mischungen ansetzen lassen, die eine Selektivreflektion im sichtbaren Bereich zeigen, ist eine Konzentration von 3,3% DSI in E8 nicht langzeitstabil. Es wurde deshalb die optisch aktive Substanz CB15 hinzugegeben. Das Cyanobiphenyl-Derivat mit einem Stereozentrum im aliphatischen Teil ist den Komponenten des E8 strukturell so ähnlich, dass es eine gute Mischbarkeit mit E8 aufweist. CB15 weist nur einen geringen HTP Wert von [105]6-8 μm^{-1} auf und muss daher in hoher Konzentration hinzugegeben werden. Reine E8/CB15 Mischungen erreichen erst bei einem Mischungsverhältnis von 70/30 den sichtbaren Bereich in der Selektivreflexion. Bei Mischungen dieser Größenordnung wird der Klärpunkt von E8 deutlich herabgesetzt. Dies ist auch der Grund weshalb bei diesen Experimenten E8, statt wie bisher E7 verwendet wird. Ein solches Mischungsverhältnis zwischen E7 und CB15 führt zu einer Herabsenkung des Klärpunktes knapp über Raumtemperatur, was sensorische Messungen schon bei leichten Temperaturschwankungen erschwert. So nahe am Klärpunkt führt allerdings auch jeder Kontakt mit einer im E8 löslichen Substanz zu einer weiteren Störung der chiral-nematischen Phase und zum Phasenwechsel in die isotrope Phase. Eine denkbar ungünstige Konstellation für einen Gassensor. Bei Verwendung von E8 wird ein solchen Phasenwechsel nicht beobachtet.

Eine doppelte Dotierung von E8 mit CB15 und DSI hat zwei entscheidende Vorteile. Die Wellenlänge des Reflexionsmaxiums lässt sich über das CB15 besser einstellen, da durch die hohen Dotiermittelkonzentrationen die zugegebenen Mengen größer sind. Bei der Dotierung wird im Milliliterbereich gearbeitet, statt wie bisher im unteren Milligrammbereich. Durch die anschließende Zugabe einer geringen Menge DSI lässt sich der Bereich der Peakverschiebung definieren. Der Reflexionspeak wandert somit nicht länger aus dem sichtbaren Bereich heraus, sondern nur so weit bis die vorher festgelegte Menge an DSI abreagiert ist.

Ein Mischungsverhältnis von 63,8 mol% E8, 35,3 mol% CB15 und 0,9 mol% DSI hat sich als praktikabel erwiesen. Eine solche Mischung zeigt ein Maximum in der Selektivreflexion bei 530 - 560 nm und bei Reaktionen mit Amphetamin eine Verschiebung von 120 – 150 nm. Ein so dotierter Sensor ändert demnach seine farbliche Erscheinung von grün nach rot, was für einen späteren Endanwender ein sehr einleuchtendes Sensorsignal darstellt.

Im Messaufbau in seiner letzten Version wurde diese LC-Mischung auf ein Deckgläschen gebracht und mit Amphetamin aus der Analytenkammer begast. Zeigt den Verlauf des Peakmaximums während des Experiments.

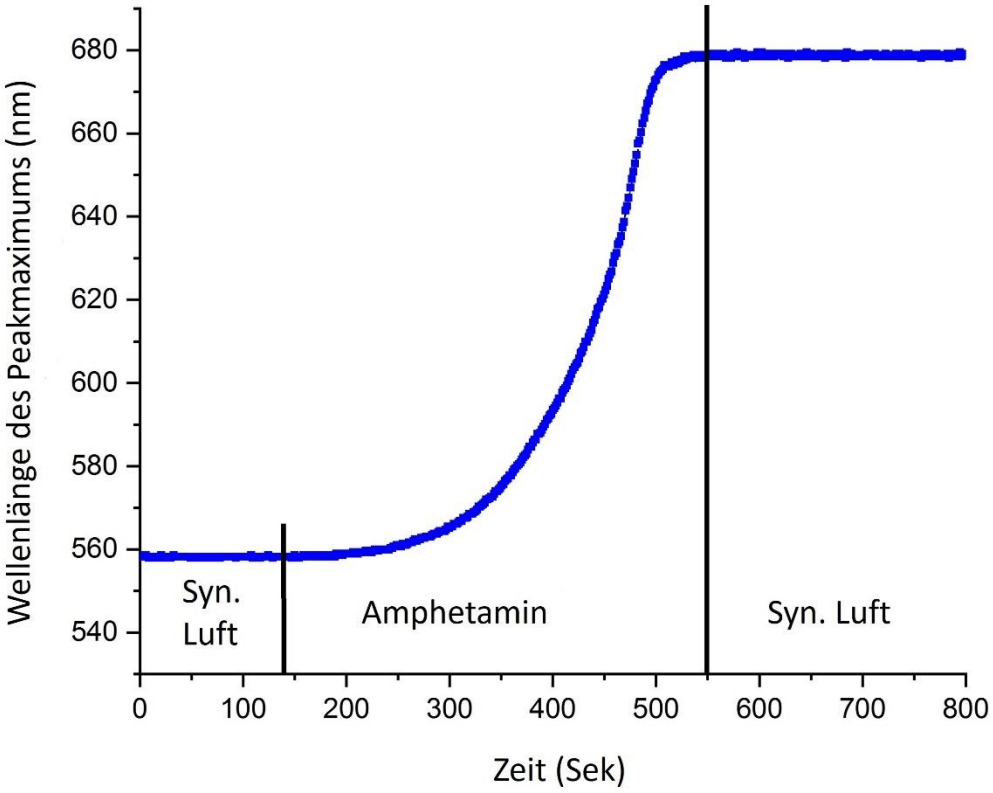


Abbildung 63: Verlauf der Peakmaximums während der Begasung mit Amphetamin und einer LC-Mischung aus 63,8 mol% E8, 35,3 mol% CB15 und 0,9 mol% DSI. Verschiebungsbereich ist über die DSI-Konzentration einstellbar.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reaktion schon vor dem zweiten Spülvorgang mit synthetischer Luft vollständig abgeschlossen ist und während dieses Spülvorgangs keine weitere Änderung erfolgt.

Wird ein DSI dotierter LC in PVP versponnen, lassen sich im Vorgriff auf 6.9.5 gleichmäßige und glatte Fasern erzeugen. Versucht man hingegen die Fasern spektroskopisch auszuwerten, stellt man fest, dass das DSI während des Spinnvorgangs fast vollständig abreagiert ist. Wird dieselbe Dotiermittelkonzentration wie in Abbildung 63 verwendet, befindet sich das Peakmaximum der Faserprobe bereits zu Beginn in einem Bereich von 630 nm. Nach 60-minütiger Begasung mit Amphetamin ist nur eine Verschiebung um etwa 12 nm zu beobachten. Bei längeren Versuchen über 3 Stunden wurde einer Änderung von 30 - 40 nm beobachtet. Unabhängig von der initialen Rotverschiebung durch den

Elektrospinnvorgang scheint es, als ob PVP für Amphetamin eine schlechte Permeabilität ausweist und somit als Schalenmaterial ungeeignet.

6.8 Charakterisierung und sensorische Versuche mit DSDC

Die Löslichkeit von DSDC wurde im Flüssigkristall E7 mit 0,9mol% in E8 mit 1,34mol% bestimmt. Die HTP mit ließ sich durch die geringe Löslichkeit nur schlecht bestimmen und hat mit 13 ±3 μm^{-1} in E7 und 17 ±1 μm^{-1} in E8 eine relativ große Unsicherheit auf. Diese geringen Werte ermöglichen einen Einsatz als Dotiermittel für einen Sensor nur in Verbindung mit CB15.

Um Aufschluss über eine chemische Reaktion zwischen DSDC und Amphetamin zu kriegen, wurden mit der in Kapitel 5.9 beschriebenen Methode erneut kontinuierlich FTIR-ATR Spektren aufgezeichnet, während das Dotiermittel mit Amphetamin aus der Gasphase in Kontakt gebracht wurde. Bereits nach wenigen Minuten wurden dabei Änderungen im Spektrum deutlich, die eindeutig für einen nucleophilen Angriff und einer Bildung von Sulfonamid sprechen. Zeigt die Änderung der FTIR-Spektren über die Dauer des Experiments im interessanten Bereich von 1100 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}.

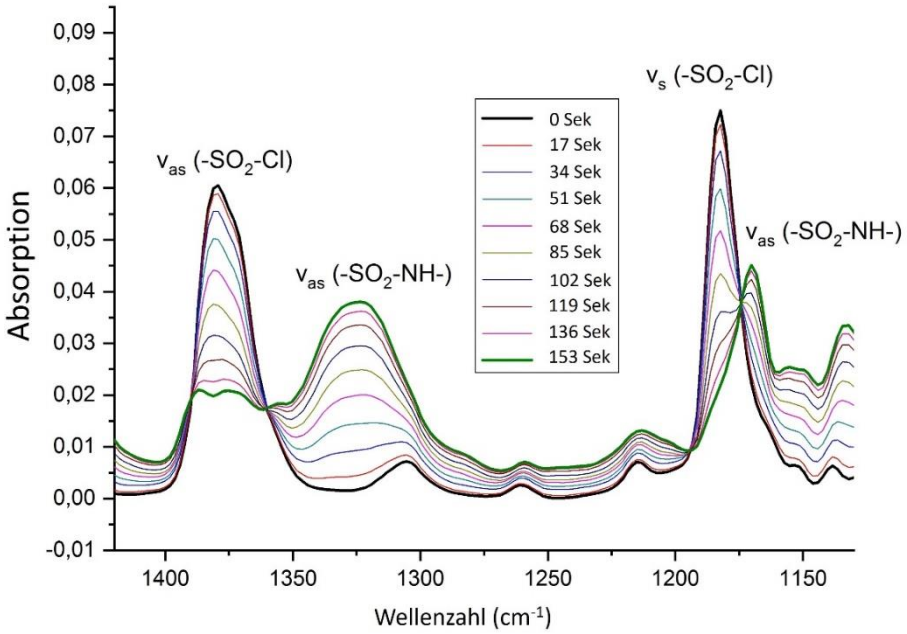


Abbildung 64: Änderungen im FTIR-ATR Spektrum von DSDC während der Begasung mit Amphetamin (16 scans, 4cm^{-1})

Die für das Sulfonylchlorid typischen Banden um 1380 cm^{-1} und 1180 cm-1 verlieren schnell an Intensität während für das Sulfonamid typische Banden 1325 cm^{-1} und 1160 cm^{-1} an Intensität gewinnen. Die vermutlich ablaufende Reaktion wird in Abbildung

65 dargestellt. Es handelt sich dabei um die sog. Hinsberg-Reaktion[106]. Nach dem ersten Reaktionsschritt ist ein Sulfonsäureamid entstanden. Die Verbindung, reagiert acide. Ob der zweite Schritt und somit die Bildung eine Sulfonsäureimids vonstattengeht, konnte nicht gezeigt werden.

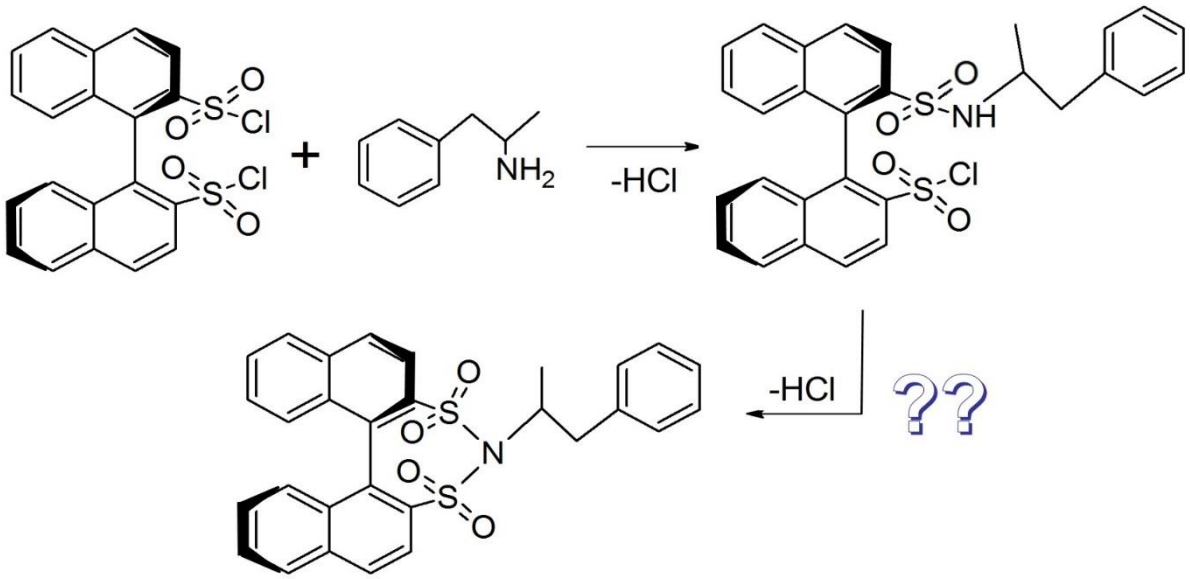


Abbildung 65: Mögliche Sulfonamidbildung/Sulfonimidbildung durch Reaktion von DSDC mit Amphetamin

Die gassensorischen Versuche mit DSDC gestalteten sich etwas schwierig, da DSDC sehr empfindlich gegenüber Luftfeuchte ist. Die Probenpräparation musste also zügig durchgeführt werden. Während der Probenpräparation wurde des Messaufbau mit synthetischer Luft gespült. Sobald die Probe sich in der Messkammer befand, wurde die Messung gestartet. Die Messkammer wurde nicht, wie sonst üblich fünf, sondern nur eine Minute lang gespült. Nach rund zehn weiteren Minuten, in denen die Probe mit amphetaminhaltiger Luft begast wurde, war keine weitere Verschiebung mehr sichtbar, weshalb erneut auf Spülung mit synthetischer Luft umgeschaltet wurde. Abbildung 66 zeigt den Verlauf der Peakmaximums während der Reaktion. Die verwendete Mischung bestand aus 67,76 mol% E8, 31,69 mol% CB15 und 0,55 mol% DSDC.

Versuche mit DSDC dotierten LC mit PVP zu verspinnen führen ebenso wie bei der Dotierung mit DSI zu guten Ergebnissen. Bringt man dieses Vlies in Kontakt mit Amphetamin wird es relativ schnell zerstört. Eine Auswertung ist daher nicht möglich. Sehr wahrscheinlich degeneriert das bei der Reaktion von DSDC mit Amphetamin entweichende HCl die PVP-Hülle derart, dass die Fasern brüchig werden und schließlich reißen.

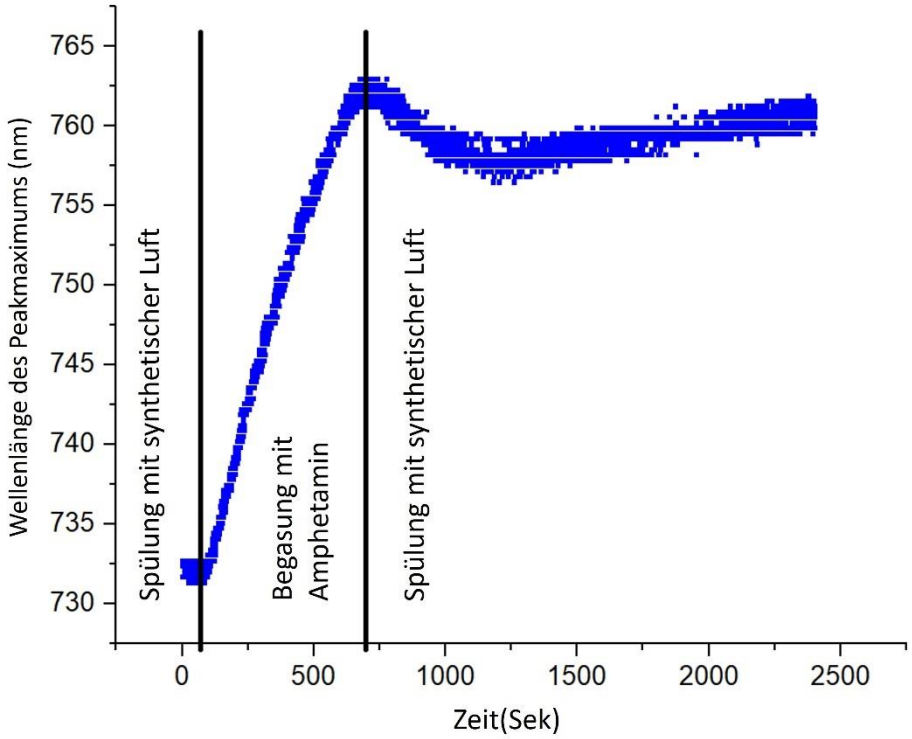


Abbildung 66: Verschiebung des Peakmaximums der Selektivreflexion durch Reaktion von DSDC mit Amphetamin

Im Reaktionsverlauf des mit DSDC dotierten LC lassen sich aus Abbildung 66 einige Unterschiede gegenüber eines mit DSI dotierten LC erkennen. Auch wenn die Zeitspanne, in der die Reaktion abläuft, vergleichbar ist mit der aus den DSI-Versuchen (Abbildung 63), ist die Gesamtverschiebung deutlich geringer. Dies kann einerseits mit einer geringeren Dotiermenge von DSDC gegenüber DSI erklärt werden, andererseits auch mit der geringeren HTP des hier getesteten Dotiermittels. Was allerdings überrascht ist eine scheinbare Rückreaktion nach dem erneuten Umschalten auf Spülgas. Diese wurde bei allen Versuchen mit DSDC beobachtet, weshalb Messfehler oder Fehler in der Probenpräparation ausgeschlossen werden können. Es ist nicht davon auszugehen, dass die in Abbildung 65 gezeigte Reaktion reversibel ist, da HCl als Abgangsgruppe entweicht. Eine mögliche Erklärung ist die zweite Reaktionsstufe, die in Abbildung 65 zu sehen ist - eine Sulfonimid-Bildung. DSI besitzt eine etwa fünfmal höhere HTP, weshalb es naheliegend ist, dass auch dessen Derivate eine vergleichbar hohe HTP aufweisen. Kommt es im Nachgang an die Begasung mit Amphetamin zu einer solchen Folgereaktion, würde dies die sichtbare Blauverschiebung erklären.

6.9 Koaxial und triaxial gesponnene Fasern

Vorwort:

Die Messdaten in diesem Kapitel stammen teilweise aus den Bachelorarbeiten von Herrn Marcel Müller[82] und Frau Antonia Vollbehr[107]. Die Arbeiten wurden im Zeitraum März 2015 bis Oktober 2015 sowie März 2020 bis September 2020 am Institut für Sicherheitsforschung der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg angefertigt und von mir über den gesamten Zeitraum angeleitet und betreut.

Im den folgenden Unterkapiteln werden Ergebnisse der in Tabelle 4 aufgelisteten Spinnversuche diskutiert.

6.9.1 Koaxiales Spinnen von PS in Toluol und THF

Die bei dieser Versuchsreihe verwendeten Parameter sind in Tabelle 8 zusammengefasst:

Tabelle 8: Untersuchte Spinnparameter PS in Toluol und PS in THF

Parameter		
Volumenstrom	Kern	**0,25 – 2 ml/h**
	Schale	**0,5 – 1,8 ml/h**
Spannung	Kanüle	**4 – 22 kV**
	Kollektorelektrode	**-5 – 0 kV**
Elektrodenabstand	**5 – 30 cm**	
Polymerkonzentration	**15wt% -20wt%**	
Mittlere Molmasse PS	**350 kg/mol**	
Kernmetarial	**CO_2 sensitiver LC**	

In dem dargestellten Parameterfenster gelingt es nicht gleichmäßig geformte Fasern herzustellen, die eine klare Phasentrennung erkennen lassen. Besonders unter Verwendung des Lösemittels Toluol ist deutlich zu erkennen, dass der Jet während der Flugphase zur Gegenelektrode keinen Biegeinstabilitäten unterliegt, sondern in einer geraden Bahn auf die Gegenelektrode trifft. Auch bei einem Abstand von 30 cm ist dieser beim Auftreffen noch mit dem bloßen Auge sichtbar, was auf einen relativ großen Durchmesser des Jets hindeutet. Das Lösemittel geht somit während der Flugphase nicht vollständig in die Gasphase über. Als Resultat beobachtet man deshalb einen größer werdenden Tropfen Polymerlösung auf der Gegenelektrode, statt der erwartenden Fasern. Erklären lässt sich das durch die schlechte Polarisierbarkeit beider Lösungskomponenten. Sowohl das Toluol als auch das PS weisen aufgrund ihrer molekularen Struktur keinen nennenswerten Dipolcharakter und das Lösemittel eine geringe Dielektrizitätskonstante auf (ε=2,32 für Toluol[108]).

Lösemittel mit höheren Dielektrizitätskonstanten sind für das Elektrospinnen grundsätzlich besser geeignet, da sie sich leichter polarisieren lassen und sogar elektrische Energie speichern können. Dadurch kommt es zu einer erhöhten Ladungsdichte auf der Faseroberfläche, wodurch die in 4.2 erläuterten, Biegeninstabilitäten verstärkt auftreten.

THF, als heterocyclischer Ether hat durch die Präsenz des stark elektronegativen Sauerstoffatoms gegenüber Toluol einen leicht erhöhten Dipolcharakter und eine erhöhte Dielektrizitätskonstante (ε=7,6)[109]. Allerdings ist auch dieser Wert verglichen mit dem von Ethanol (ε=25,4)[110], dem Lösemittel welches in dieser Arbeit die besten Faserergebnisse liefert, deutlich geringer. Wie Abbildung 67 zeigt, gelingt es mit einer 15wt% PS Lösung in THF koaxiale Fasern zu spinnen. Diese liegen jedoch auf dem Substrat auf und erscheinen an den Knotenpunkten ineinander verlaufen. Auch hier ist das Lösemittel während des Spinnvorgangs somit nicht vollständig entwichen und die Fasern erscheinen feucht.

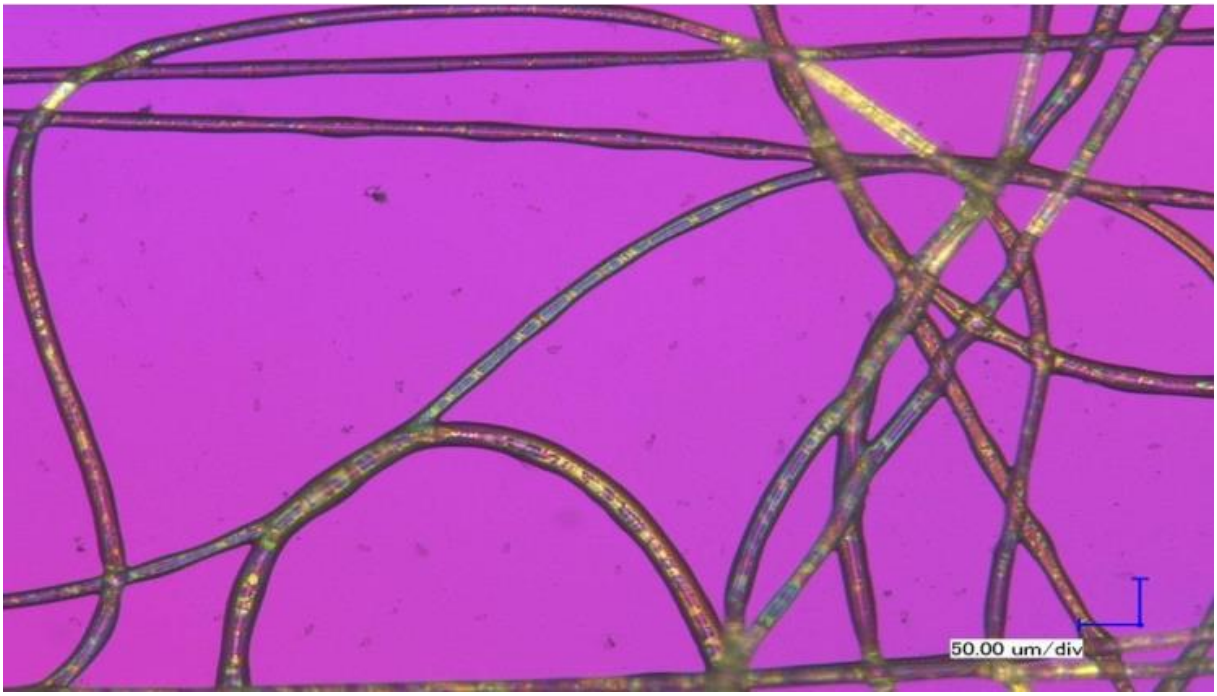


Abbildung 67: Koaxiale Fasern aus einer 15wt% PS Lösung in THF mit CO_2 sensitivem Kern. Flussrate Schale: 1,8 ml/h; Flussrate Kern: 0,6 ml/h, Elektrodenabstand: 10 cm[82].

Die schlechte Trennung zwischen Schalen- und Kernmaterial spiegelt sich auch in der farblichen Erscheinung der Fasern wider. Anders als bei den bereits gezeigten PVP-Fasern, ist hier kein einheitlicher Farbeindruck zu sehen, sondern eine Vielzahl verschiedener Farbeindrücke über das gesamte Farbspektrum. Eine spektroskopische Auswertung einer eventuellen Gasreaktion mit CO_2 ist somit nicht zielführend.

6.9.2 Koaxiales Spinnen von PMMA

Die bei dieser Versuchsreihe verwendeten Parameter sind in Tabelle 9 zusammengefasst:

Tabelle 9: Untersuchte Spinnparameter beim koaxialen Spinnen von PMMA in diversen Lösemitteln

Parameter		
Verwendete Lösemittel	**Aceton, Aceton/DMF, DCM, EA**	
Volumenstrom	Kern	**0,3 – 1,8 ml/h**
	Schale	**0,6 – 3,0 ml/h**
Spannung	Kanüle	**10 – 30 kV**
	Kollektorelektrode	**-2,5 – 0 kV**
Elektrodenabstand	**12 – 30 cm**	
Polymerkonzentration	**5wt% -15wt%**	
Mittlere Molmasse PMMA	**350 kg/mol und 826 kg/mol**	
Kernmetarial	**CO_2 sensitiver LC**	

Das Polymer PMMA ist aufgrund seiner im Vergleich zu anderen Polymeren geringen Doppelbrechung und hervorragenden optischen Eigenschaften sehr interessant für die in dieser Arbeit vorgestellte Anwendung.

Dennoch gelingt es innerhalb der getesteten Parameter auch hier nicht glatte Fasern mit der erhofften Schale-Kern Geometrie zu produzieren. Die besten Ergebnisse lassen sich mit einer 5wt% Lösung von PMMA (350 kg/mol) in Aceton erzielen (Abbildung 68)[82]. Obwohl die Dielektrizitätskonstante von Aceton mit einem Wert von ε=20,4[111] relativ groß ist und die Spinnbarkeit somit generell verbessert, sorgen sowohl der hohe Dampfdruck als auch die geringe Viskosität der Lösung für eine starke Perlenbildung. Eine solche Perlenbildung wird häufig beobachtet bei Lösemitteln mit hoher Oberflächenspannung, da es hier zur in Kapitel 4.2 beschriebenen Plateau-Rayleigh-Instabilität kommt. Ist die Lösemittelkonzentration und somit die Viskosität der Polymerlösung jedoch sehr gering, treten diese Perlen gleichermaßen auf. Begünstigt wird dieser Effekt durch den hohen Dampfdruck und die damit verbundene hohe Abdampfrate. Letztere kann in Verbindung mit einer moderaten Löslichkeit zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Polymerkonzentration innerhalb des Jets führen, was ebenfalls die Bildung der Perlen begünstigt.

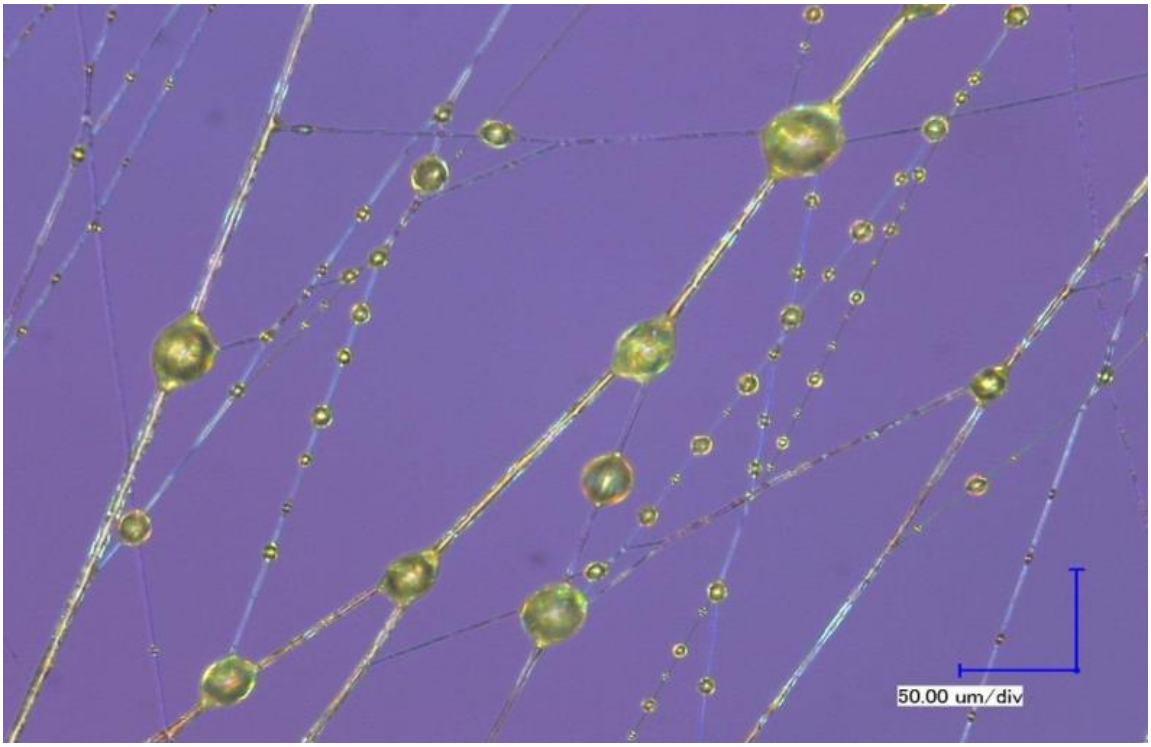


Abbildung 68: Koaxiale Fasern aus einer 5wt% PMMA Lösung in Aceton mit CO_2 sensitivem Kern. Volumenstrom Schale: 1,8 ml/h, Volumenstrom Kern: 1,2 ml/h, Spannung Kanüle: 17kV, Spannung Kollektorelektrode -1kV, Abstand: 10cm

Versuche die Viskosität durch Erhöhung des Polymerkonzentration bis 15wt% sowie durch die Verwendung von PMMA mit höherer Molmasse (826 kg/mol) zu steigern, brachten keinen Erfolg, da es durch den hohen Dampfdruck des Acetons nach kurzer Zeit bereits zu einer Verfestigung der Lösung am Taylor-Konus kommt. Die durch die Nadel gepumpte Lösung sucht sich dann einen Weg seitlich des ersten, verfestigten Konus. Es bilden sich schließlich mehrere „tote" Jets, die sich aufgrund der elektrostatischen Abstoßung gegenseitig behindern und keinen stabilen Spinnprozess mehr erlauben. (Abbildung 69)[82]. Bei Versuchen bei denen DCM oder EA als Lösemittel verwendet wurde, ließen sich dieselben Effekte beobachten.

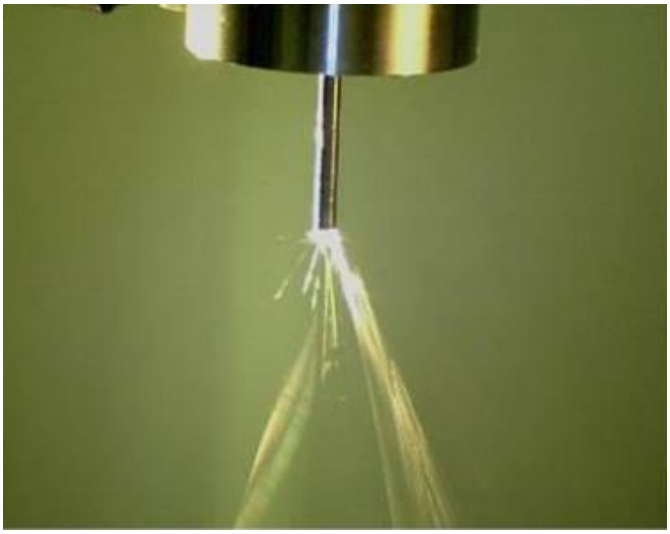


Abbildung 69: Verfestigte Jets infolge einer zu hohen Abdampfrate des Lösemittels

Weitere Versuche die Abdampfrate des Lösemittels durch Lösemittelmischungen Aceton/DMF zu verringern führen zwar schließlich zu glatten Fasern, diese zeigen jedoch keine Selektivreflexion. Es ist denkbar, dass es im Laufe des Spinnprozesses zu einer Trennung der beiden Komponenten kommt und das DMF mit seinem sehr geringen Dampfdruck in der Faser verbleibt, sich mit dem flüssigkristallinen Kern vermischt und zu einem Wechsel in die isotrope Phase führt.

6.9.3 Multiaxiale Spinnversuche mit PAN

PAN ist wegen seiner exponierten Cyanogruppe unter den getesteten Polymeren das mit dem stärksten Dipolcharakter. Trotzdem ist es, anders als das PVP, nicht in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, weshalb es nicht wasserlöslich ist. Es ist hingegen gut löslich in DMSO. Dabei stellte sich eine Lösung mit 10wt% als diejenige heraus, die am besten uniaxial zu verspinnen ist. Zur Verringerung der Oberflächenspannung und zur Erhöhung der Ladungsträger wird 0,1wt% Natrium-styrol-4-sulfonat Natriumsalz Hydrat (SASH) zur Polymerlösung hinzugegeben. Dieser Zusatz ermöglicht das koaxiale Spinnen der Polymerlösung mit flüssigkristallinem Kern. Versuche ohne das Additiv blieben zuvor erfolglos. Tabelle 10 zeigt die Parameter der Versuchsreihen.

Tabelle 10: Untersuchte Spinnparameter beim multiaxialen Spinnen von PAN

Parameter		
Verwendete Lösemittel	Uni- und Koaxial	**DMSO**
	Triaxial	**DMSO und EtOH(PVP)**
Volumenstrom	Kern	**0,6 – 1,2 ml/h**
	Zwischenschicht	**1,2 ml/h**
	Schale	**1,2 – 1,8 ml/h**
Spannung	Kanüle	**5 – 15 kV**
	Kollektorelektrode	**-5 – 0 kV**
Elektrodenabstand	**15 – 30 cm**	
Polymerkonzentration	**6wt% -10wt% (PAN), 20wt% (PVP)**	
Mittlere Molmasse PMMA	**150 kg/mol (PAN), 1300 kg/mol (PVP)**	
Kernmetarial	**mit DSI dotierter LC**	

Bei den koaxial gesponnenen Fasern lässt sich ein flüssigkristalliner Kern im kreuzpolarisierten Licht nicht eindeutig erkennen. Es wird vermutet, dass auch hier das Lösemittel sich mit dem Flüssigkristall vermischt und einen Phasenwechsel in die isotrope Phase verursacht. Die Tatsache, dass kein Abtropfen des LC während des Spinnvorgangs beobachtet werden kann, und der größere Faserdurchmesser

gegenüber uniaxial gesponnenem PAN (Abbildung 70) sprechen für das Vorhandensein eines flüssigkristallinen Kerns.

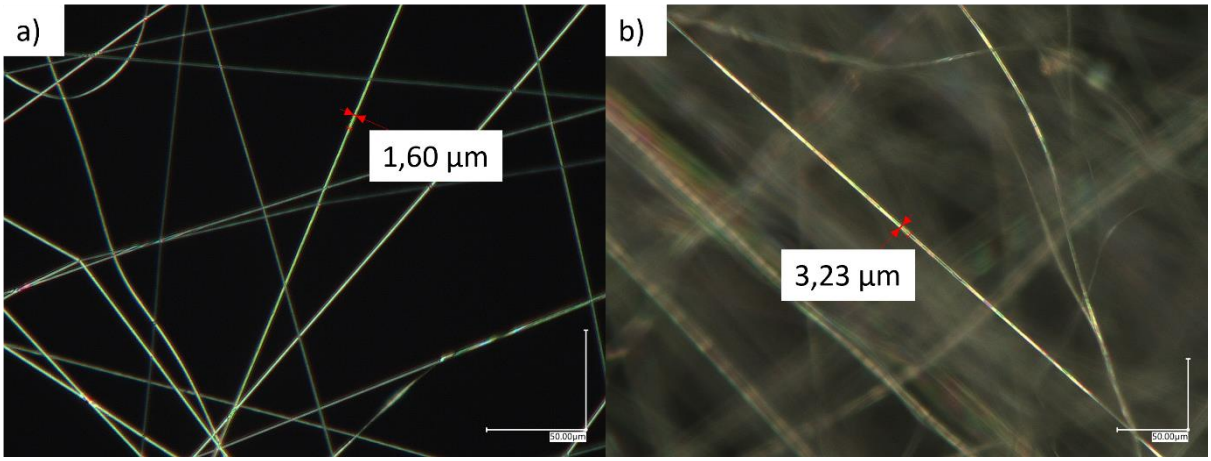


Abbildung 70: Vergleich von uniaxial a) gesponnenen PAN-Fasern mit koaxial b) gesponnenen PAN/LC Fasern im kreuzpolarisierten Licht. Spinnparameter a): Elektrodenabstand 25 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: geerdet, Volumenstrom: 1,2 ml/h. b): Elektrodenabstand 25 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: geerdet, Volumenstrom Schale: 1,2 ml/h, Volumenstrom Kern: 0,6 ml/h

Beim triaxialen Spinnen wurde eine Zwischenschicht aus 20wt% PVP in Ethanol versponnen, um einen Kontakt von DMSO mit dem LC zu verhindern. Abbildung 71 zeigt das Ergebnis dieses Experiments.

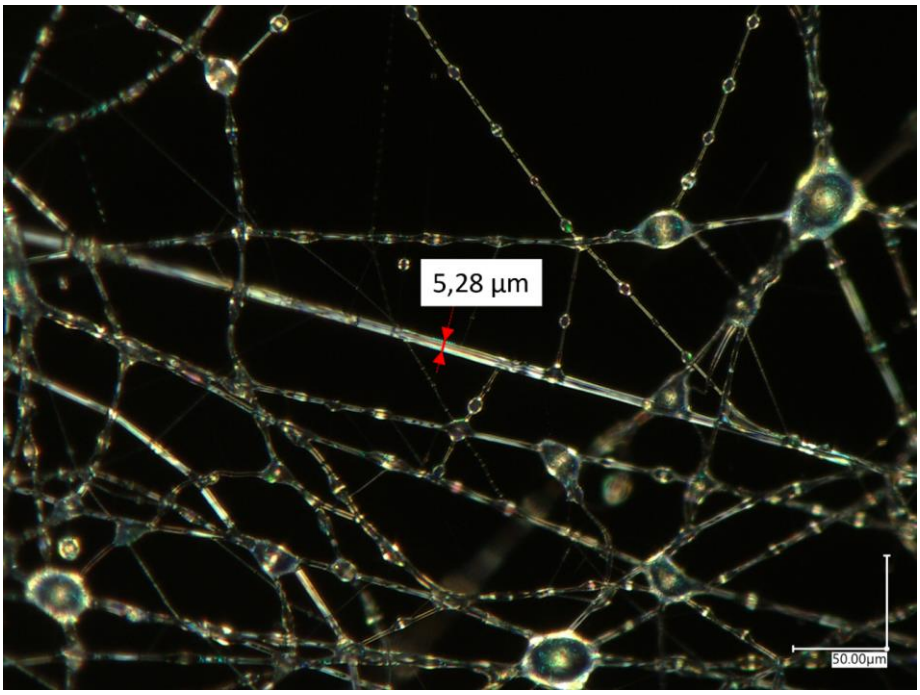


Abbildung 71: Triaxial gesponnene Fasern (PAN außen, PVP Mitte, LC im Kern). Spinnparameter: Elektrodenabstand 25 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: - 5kV, Volumenstrom Schale (PAN) 0,9 ml/h, Volumenstrom Zwischenschicht (PVP): 0,9 ml/h, Volumenstroms Kern (LC): 0,6 ml/h

In Abbildung 71 wird deutlich, dass bei optimierten Spinnparametern keine glatten Fasern hergestellt werden können, sondern erneut eine deutliche Perlenbildung auftritt. Innerhalb dieser Perlen lässt sich, wenn auch nur schwach, das charakteristische Farbschimmern einer Selektivreflexion erkennen. Für eine spektroskopische Auswertung ist diese Reflexion aber zu schwach.

6.9.4 Multiaxiale Spinnversuche mit PVAc

Polyvinylacetat ist ebenfalls ein amorphes, transparentes und farbloses Polymer. Im Gegensatz zu dem aus Polyvinylacetat durch Hydrolyse gewonnenen Polyvinylalkohol, ist zu einem gewissen Grad wasserfest. Es lässt sich gut in polaren Lösemitteln wie Essigsäure lösen. Hochkonzentrierte Essigsäure (>99wt%) wurde für die folgenden Versuche als Lösemittel ausgewählt. Zur Herabsetzung der Oberflächenspannung wurde der Polymerlösung erneut 0,1wt% SASH hinzugegeben. Tabelle 11 zeigt die Spinnparameter während dieser Versuchsreihe.

Tabelle 11: Untersuchte Spinnparameter beim multiaxialen Spinnen von PVAc

Parameter		
Verwendete Lösemittel	Uni- und Koaxial	**Essigsäure**
	Triaxial	**Essigsäure und EtOH(PVP)**
Volumenstrom	Kern	**1,2 ml/h**
	Zwischenschicht	**1,8 ml/h**
	Schale	**1,2 – 1,8 ml/h**
Spannung	Kanüle	**5 – 15 kV**
	Kollektorelektrode	**-5 – 0 kV**
Elektrodenabstand	**25 – 40 cm**	
Polymerkonzentration	**10wt% -15wt% (PVAc), 20wt% (PVP)**	
Mittlere Molmasse PMMA	**500 kg/mol (PAN), 1300 kg/mol (PVP)**	
Kernmetarial	**mit DSI dotierter LC**	

Ein uniaxiales Spinnen einer PVAc/Essigsäure - Polymerlösung gelingt vergleichsweise einfach. Unabhängig vom Elektrodenabstand lassen sich bei 10 kV Elektrodenspannung und mit allen getesteten Polymerkonzentrationen glatte Fasern spinnen. Bei koaxialen Spinnversuchen mit flüssigkristallinem Kern hingegen sind abermals perlenartige Fasern zu beobachten. Das Auftreten der Perlen verringerte sich durch Erhöhung des Volumenstroms im Kern.

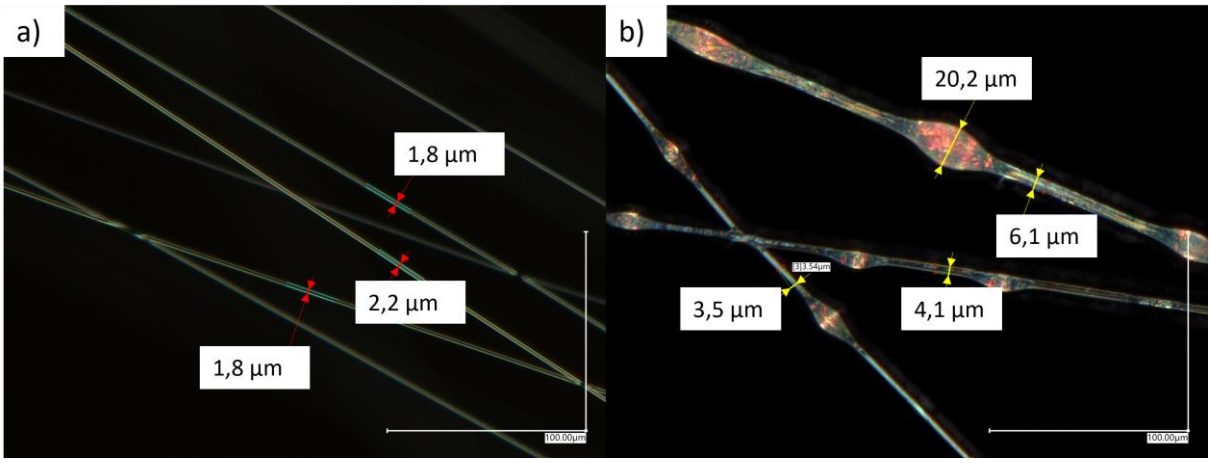


Abbildung 72: Vergleich von uniaxial a) gesponnenen PVac Fasern mit koaxial b) gesponnenen PVAc/LC Fasern im kreuzpolarisierten Licht. Spinnparameter a): Polymerkonzentration: 12wt%, Elektrodenabstand 35 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: -5 kV, Volumenstrom: 1,8 ml/h. b): Polymerkonzentration: 12wt%, Elektrodenabstand 35 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: -5 kV, Volumenstrom Schale: 1,8 ml/h, Volumenstrom Kern: 1,2 ml/h

Wie in Abbildung 72b zu erkennen ist, konzentriert sich der Flüssigkristall ähnlich wie bei den Spinnversuchen mit PAN innerhalb der entstandenen Perlen. Allerdings ist bei den hier abgebildeten Fasern auch eine durchgehende Füllung zwischen den Perlen zu sehen. Beim triaxialen Elektrospinnen in der Anordnung PVAc/PVP/LC konnte die Perlenbildung weitestgehend unterbunden werden. Sie tritt nur noch vereinzelt auf. Abbildung 73 zeigt das Ergebnis dieses Versuchs.

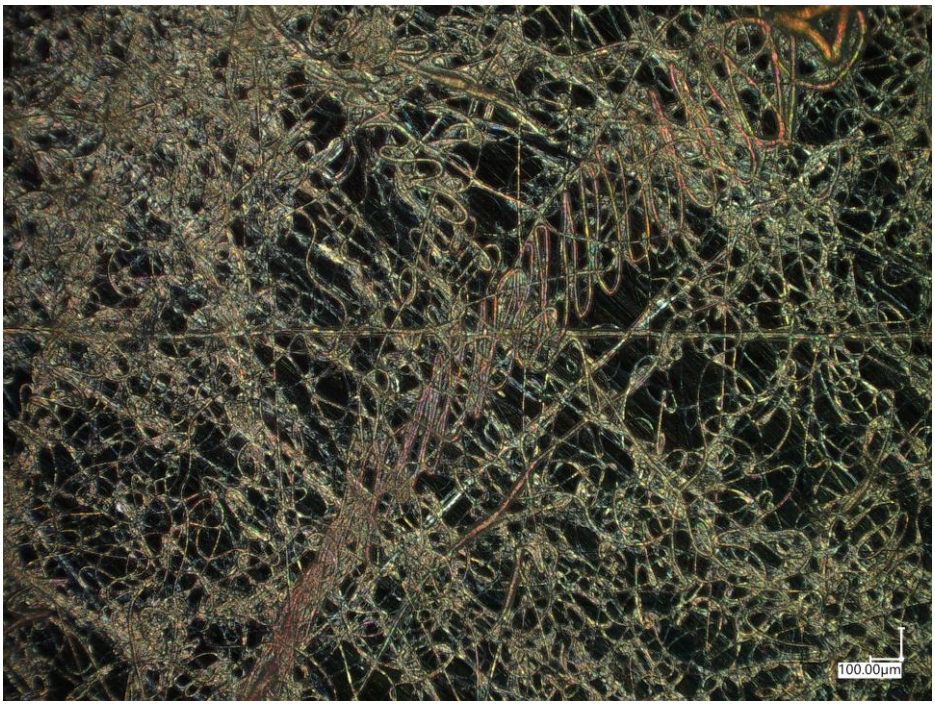


Abbildung 73: Triaxial gesponnene Fasern bestehend aus PVAc (außen), PVP (Zwischenschicht) und LC im Kern. Spinnparameter. Polymerkonzentration: 12 wt%, Elektrodenabstand: 35 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: -5 kV, Volumenstrom Schale: 1,8 ml/h, Volumenstrom Zwischenschicht: 1,8 ml/h, Volumenstrom Kern: 1,2 ml/h

Es werden bei diesen Spinnversuchen bessere Ergebnisse erzielt, wenn gegen eine Platte statt der üblicherweise genutzten Ringelektrode gesponnen wird. Die Oberfläche dieser Platte ist in Abbildung 73 unterhalb der Fasern zu erkennen. Bringt man einen Tropfen Wasser auf die Oberfläche der mit Fasern belegten Platte, wird direkt der Beweis erbracht, dass die Fasern mit PVAc überzogen sind (Abbildung 74). PVP-Fasern würden sich bei einem solchen Kontakt mit Wasser augenblicklich auflösen.

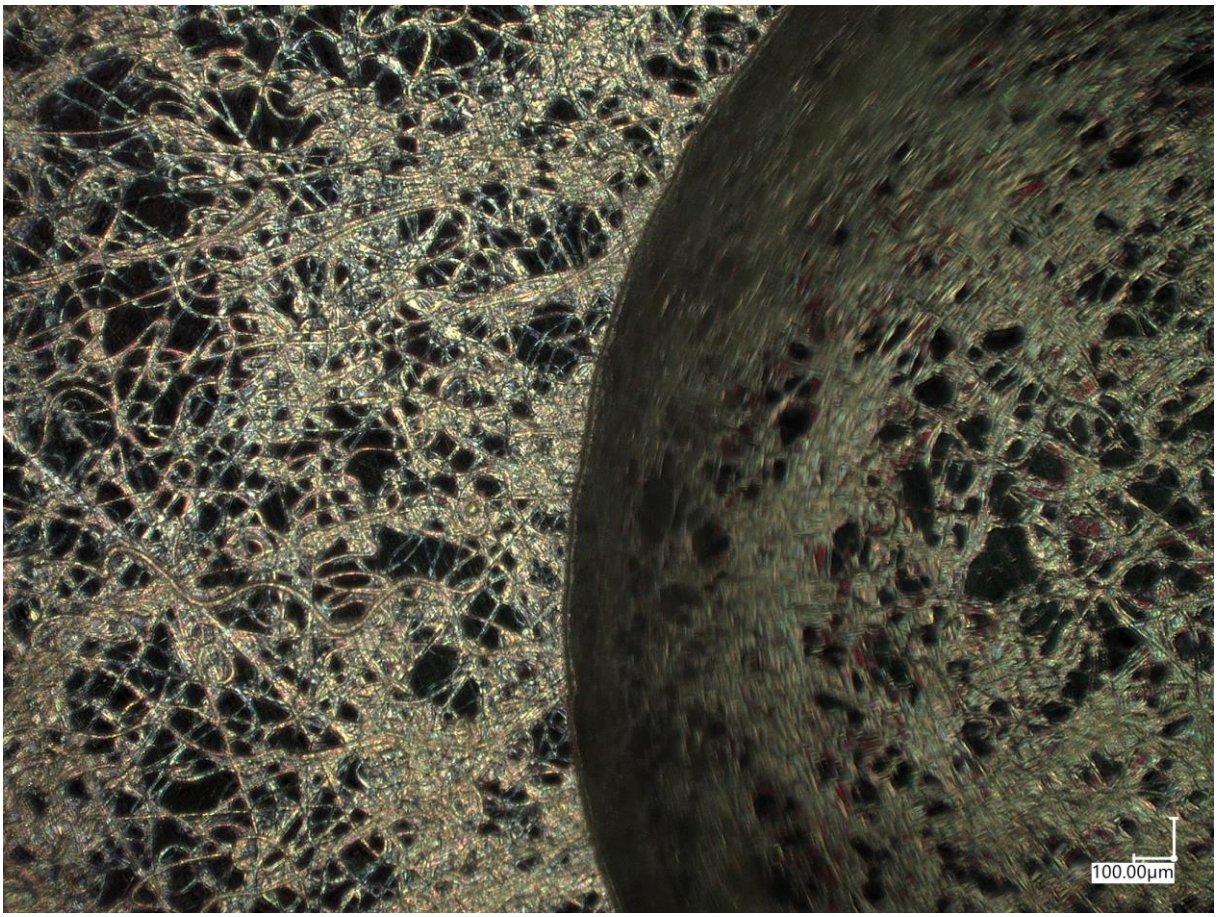


Abbildung 74: Triaxial gesponnene Fasern bestehend aus PVAc (außen), PVP (Zwischenschicht) und LC im Kern. Der rechts in der Abbildung sichtbare Wassertropfen löst die sich darin befindenden Fasern nicht auf.

6.9.5 Koaxiale PVP-Fasern

Trotz einiger guter Ergebnisse beim koaxialen Elektrospinnen mit anderen Polymeren, ist PVP mit einer mittleren Molmasse von 1300 kg/mol in einer Konzentration von 20wt% in Ethanol bisher am besten geeignet, um dotierte Flüssigkristalle im Kern zu verspinnen. Neben den bereits in Kapitel 6.5 erläuterten Fasern mit CO_2 sensitivem flüssigkristallinen Kern, wurden auch Fasern mit DSI dotiertem LC und DSDC dotierten LC versponnen. Abbildung 75 zeigt diese Fasern im Vergleich.

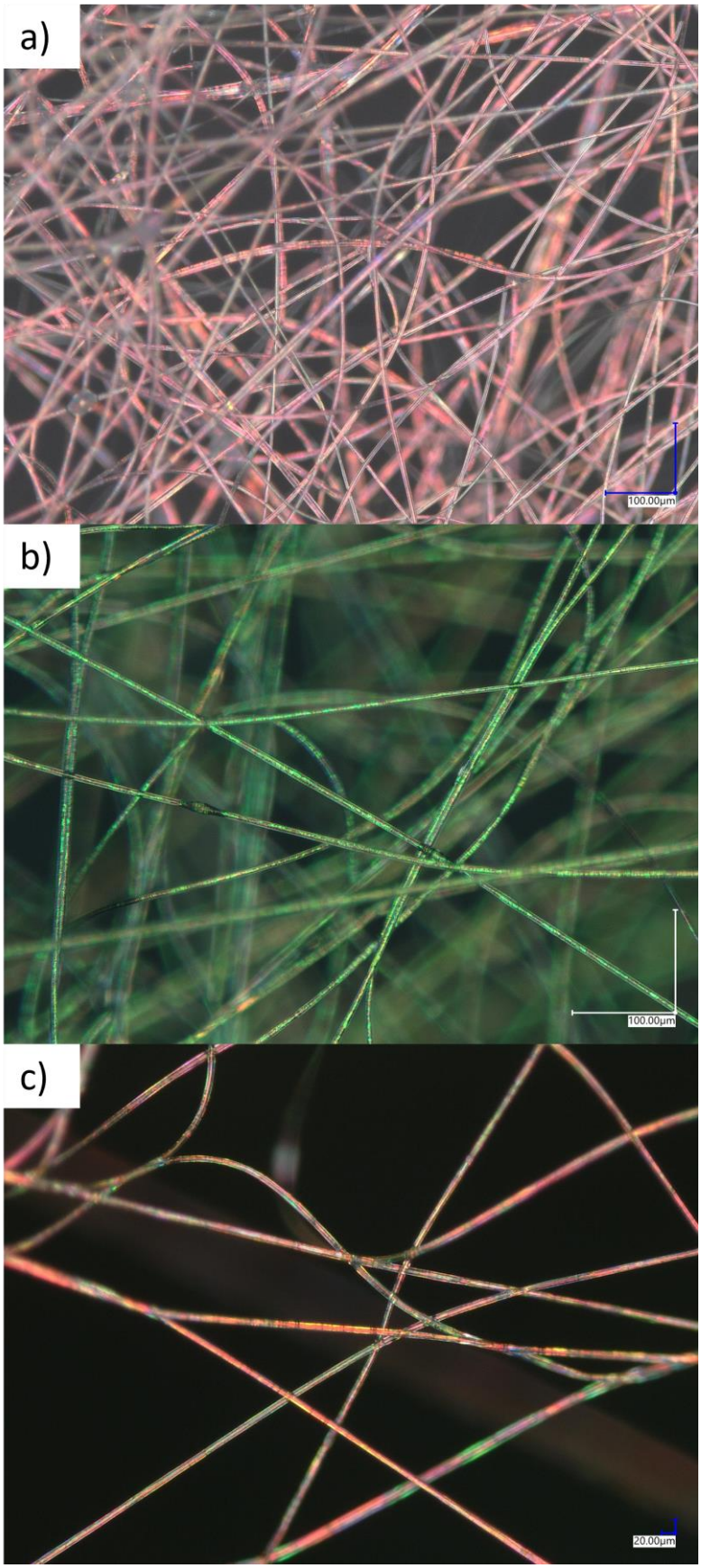


Abbildung 75: Koaxiale Fasern mit a) CO_2 sensitivem LC, b) DSI dotierten LC, c) DSDC dotierten LC.

Die Spinnparameter für die in Abbildung 75 gezeigten Fasern sind für alle Dotiermittel identisch und können Tabelle 3 entnommen werden. Es ist direkt ein qualitativer Unterschied im Vergleich mit den Spinnversuchen, bei denen andere Polymere verwendet wurden, erkennbar. Es sind fast ausschließlich glatte Fasern zu erkennen sowie einer auf den ersten Blick einheitlicher Farbeindruck, was dafürspricht, dass die Fasern wenige Fehlstellen aufweisen und in ihrem Durchmesser wenig variieren. Schwankungen im Faserdurchmesser verursachen ähnlich wie bei der Grandjean-Cano Methode Streckungen und Stauchungen der ausgeformten flüssigkristallinen Helixstruktur, was direkten Einfluss auf den reflektieren Wellenlängenbereich hat[77]. Dieser Effekt ist besonders in Abbildung 75c zu sehen. Bei näherer Betrachtung sind variierende reflektierte Wellenlängenbereiche innerhalb eines Vlieses aus scheinbar gleichförmigen Fasern eher die Regel. Abbildung 76 zeigt eine Nahaufnahme einer Faser, welche mit CO_2 sensitivem LC im Kern versponnen wurde.

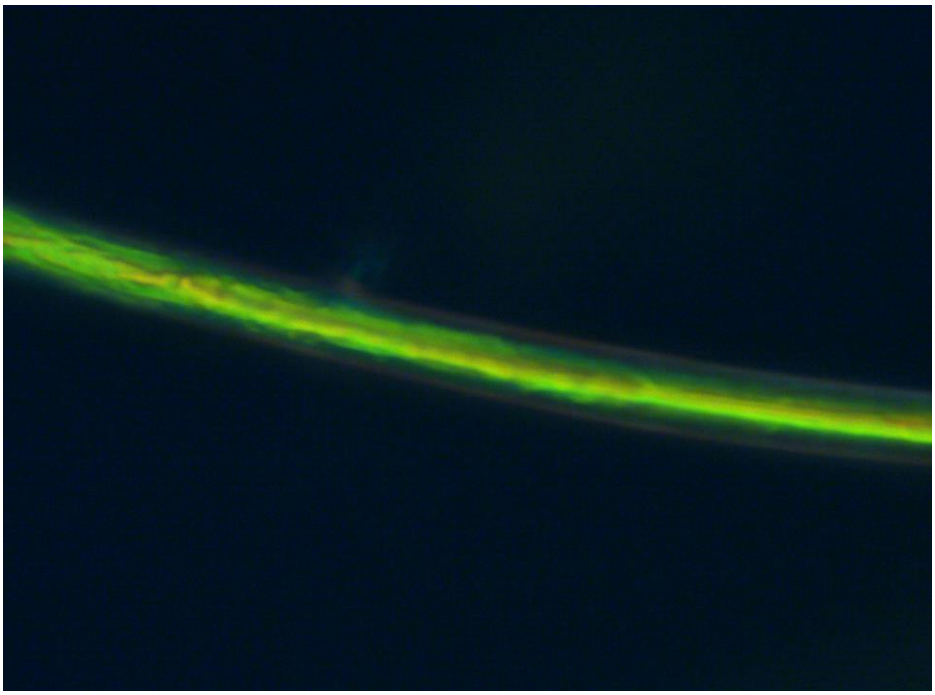


Abbildung 76: Nahaufnahme einzelner PVP-Fasern mit CO_2 sensitivem LC-Kern

Es ist leicht zu erkennen, dass neben dem dominanten Farbeindruck, der durch eine Selektivreflexion im oberen Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektrums erzeugt wird, an vielen kleineren Fehlstellen ein anderer Farbeindruck entsteht. Sehr wahrscheinlich ist dies auch der Grund, weshalb bei spektroskopischen Messungen die Reflexionspeaks eines koaxial gesponnenen Faservlieses eine deutlich höhere Breite haben, als offen applizierten dotierten Flüssigkristalle. Im direkten Vergleich zwischen diesen beiden Probenarten ist das Peakmaximum eines Faservlieses in der Regel etwas rotverschoben. Eine einleuchtende Erklärung ist das im Flüssigkristall

verbliebene Lösemittel des Polymers, welches während des Spinnprozesses darin gelöst wird. Je besser sich ein Lösemittel im Flüssigkristall lösen lässt, desto stärker die erwartete Rotverschiebung. Glücklicherweise ist Ethanol ein sehr schlechtes Lösemittel für die Flüssigkristallmischungen E7 und E8.

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei elektrogesponnenen Fasern häufig Poren auf der Faseroberfläche auftauchen[112,113]. Diese Poren sind nanoskalig und aus offensichtlichen Gründen für eine gassensorische Anwendung interessant. Für die Entstehung dieser Poren gibt es verschiedene Theorien[114]. Eine davon beschreibt eine Entmischung der Polymerlösung infolge eines rapiden Temperaturabfalls während des Spinnprozesses durch schnelles Abdampfen des Lösemittels. Erreicht die Temperatur einen kritischen Wert, wird die Lösung thermodynamisch instabil, wodurch es zur Phasenseparation kommt. Das separierte Lösemittel bildet an der Faseroberfläche stetig wachsende Phasensegregationen, bis sein Gefrierpunkt erreicht wird. Diese Phasensegregationen bilden die späteren Poren. Eine andere Theorie nennt kondensierten Wasserdampf auf der Faseroberfläche als Grund für die Poren. Die sich bildenden Wassertropfen hinterlassen am Ende des Spinnprozess einen Abdruck auf der Faser. Dampfinduzierte Phasentrennung ist eine weitere in der Literatur erwähnte Möglichkeit der Porenentstehung. Casper et al.[112] konnten nachweisen, dass die relative Luftfeuchte während des Elektrospinnprozesses von PS in THF einen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie hat. Ab einem Wert von 30% vergrößerte sich die Anzahl an Poren mit steigender Luftfeuchte.

Mit dem FE-REM konnten solche Poren auch bei koaxial gesponnenen PVP-Fasern beobachtet werden (Abbildung 77). Die Aufnahmen zeigen jedoch, dass diese Poren wahrscheinlich nur oberflächlich sind und potenziellen Analyten bei der Gassensorik keinen direkten Zugang zum gassensitiven Kern ermöglichen.

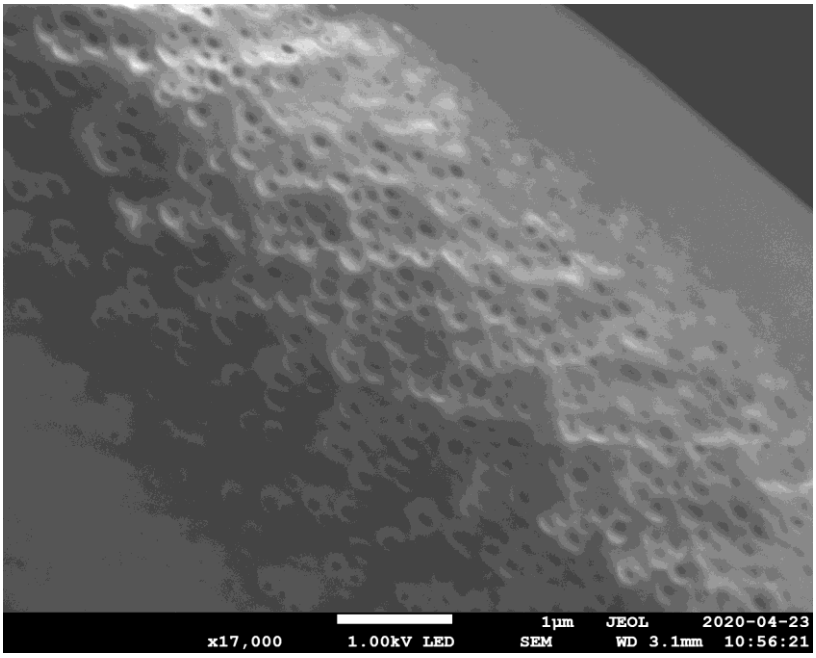


Abbildung 77: Poren auf der Oberfläche einer koaxial gesponnenen PVP-Faser mit flüssigkristallinem Kern

Eine weitere Aufnahme (Abbildung 78) zeigt die Bruchkante einer gebrochenen koaxialen Faser und gibt somit Aufschlüsse über das Schale-Kern Verhältnis im Querschnitt.

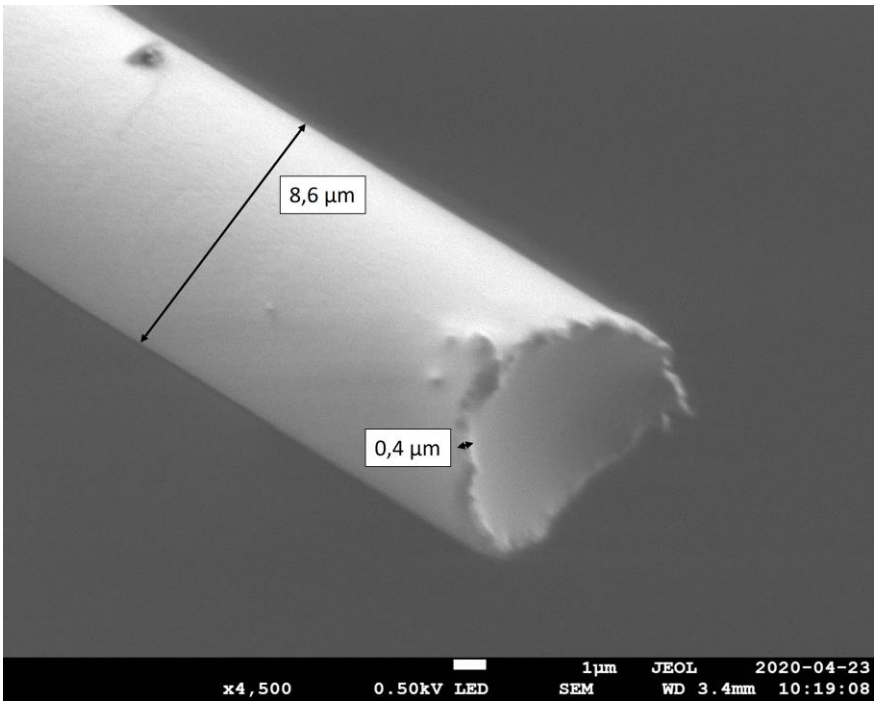


Abbildung 78: Bruchstelle einer koaxial gesponnenen Faser mit flüssigkristallinem Kern

Über dieses Verhältnis lässt sich mit Hilfe des in Kapitel 5.11 beschriebenen Aufbaus die Zugspannung berechnen, welche die PVP-Hülle maximal aushält. Zeigt den

mittleren Kraftverlauf während des abgewandelten 3-Punkt-Biegeversuchs pro Faser an.

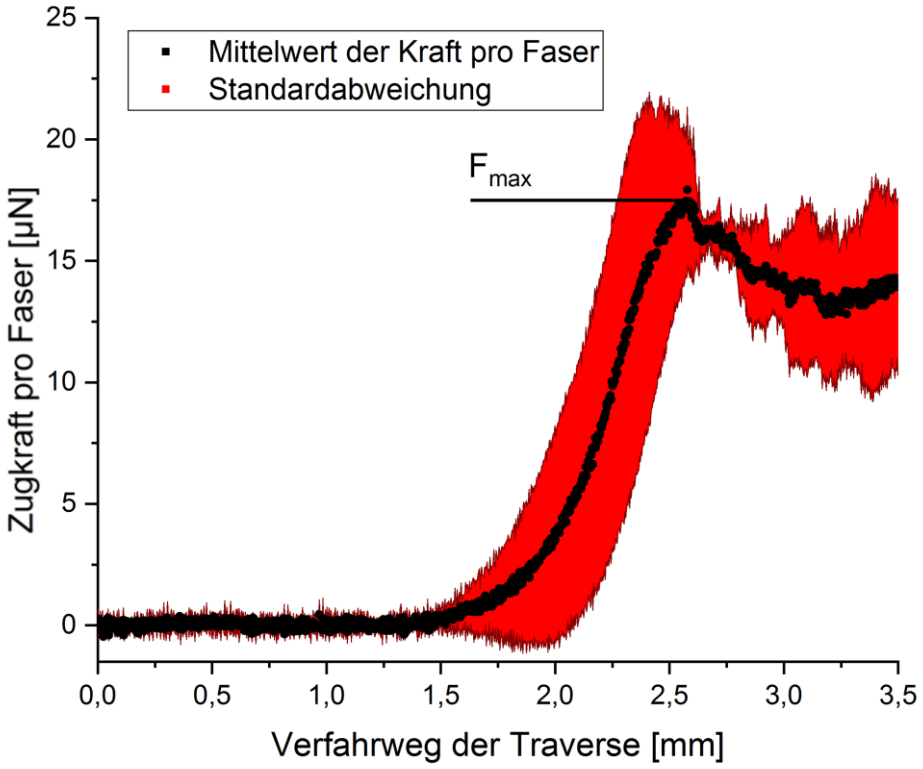


Abbildung 79: Mittlerer Kraftverlauf pro Faser

Bei den Zugversuchen wurde mikroskopisch ein mittlerer Faserdurchmesser von 7,3 µm ermittelt. Aus den Abmessungen und dem Verhältnis Faserdurchmesser zu Wanddicke in Abbildung 78 lässt sich somit eine Wanddicke der PVP-Schale von 0,34 µm für die im Zugversuch getesteten Fasern abschätzen. Über die Fläche der PVP-Schale im Querschnitt kann nun eine maximale Zugspannung von etwa 2,0 MPa errechnet werden.

Mit Hilfe des konfokalen Raman Mikroskops gelingt es den Flüssigkristall im Kern der Fasern nachzuweisen. Dazu wurde zunächst ein Raman Spektrum der Faser aufgenommen. PVP zeigt nur eine sehr geringe Raman-Aktivität, während die auf 5CB basierten Flüssigkristallgemische deutliche Schwingungsbanden aufweisen. Insbesondere die aromatische C-H Schwingungen bei 1179 cm^{-1} und 1186 cm^{-1} sowie die C-C Schwingung der Biphenylbrücke bei 1285 cm^{-1} lassen sich für die Auswertung nutzen[115]. In Abbildung 80 ist das Ergebnis zweier durchgeführter Mappingversuche zu sehen. Im oberen Teil der Abbildung sieht man eine Faserkreuzung auf einem Goldspiegel. Das durchgeführte Mapping zeigt in Falschfarben den flüssigkristallinen Kern. Im unteren Teil der Abbildung wird ein solches Mapping an einer einzelnen Faser durchgeführt. Es ist gut zu erkennen, dass der sichtbare Defekt in der

Faserfüllung auch in der Falschfarbenaufnahme zu sehen ist. Die Spektren jeweils unter den Falschfarbenaufnahmen wurden an den farbigen Punkten aufgenommen.

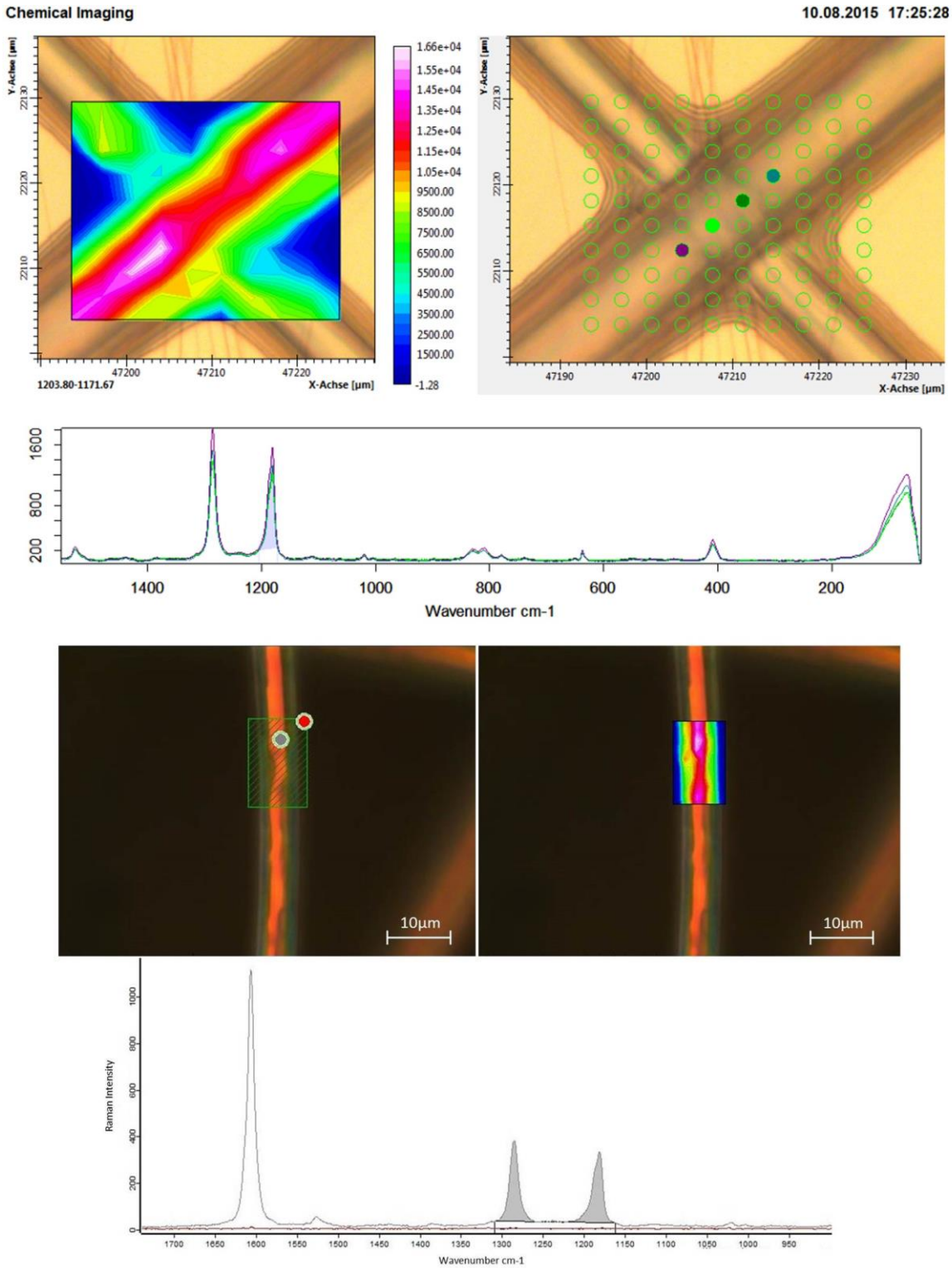


Abbildung 80: Mapping-Aufnahmen koaxialer Fasern mit flüssigkristallinem Kern mit dem konfokalen Raman-Mikroskop

Besonders dann, wenn der Flüssigkristall nicht mit bloßem Auge erkennbar ist, da er sich beispielsweise in der isotropen Metaphase befindet, ist ein solcher Nachweis äußerst hilfreich.

6.10. Vernetzung von koaxial gesponnenen PVP-Fasern

Vorwort:

Die Messdaten in diesem Kapitel stammen teilweise aus der Bachelorarbeit von Frau Antonia Vollbehr[107]. Die Arbeit wurde im Zeitraum März 2020 bis September 2020 am Institut für Sicherheitsforschung der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg angefertigt und von mir über den gesamten Zeitraum angeleitet und betreut. Ein Fachartikel zu den Ergebnissen aus diesem Kapitel ist bei „ILCC Proceedings" eingereicht worden.

UV-Strahlung mit einer Intensität von 30mW cm^{-2} bei 365 nm verursacht Bindungsbrüche und die Erzeugung von Radikalen, die bei Rekombination die gewünschte Vernetzung von PVP erzeugen. Die Methode scheint demnach geeignet zu sein, um PVP-Fasern zu vernetzen. Liegen jedoch koaxial gesponnene Fasern vor in deren Kern sich ein mit DSI dotierter chiral-nematischer Flüssigkristall befindet, sorgen diese Bindungsbrüche für eine Zerstörung der chiral-nematischen Phase. Es musste also ein Weg gefunden werden diesen Kern vor der UV-Strahlung zu schützen. Typische anorganische UV Absorber wie das TiO_2 wurden bereits durch Lagerwall et al.[74] beim koaxialen Elektrospinnen in die PVP-Hülle integriert. Hierfür wurde Titan(IV)Isopropoxid zusammen mit dem PVP versponnen, wobei es durch einen Sol-Gel-Prozess während des Spinnprozesses in TiO_2 umgewandelt wurde. Lagerwall et al. hatten dabei allerdings nicht den UV-Schutz des Kerns als Ziel, sondern vermutlich vielmehr eine Verbesserung der Stabilität der koaxial gesponnen Fasern. Unabhängig davon würde eine Zugabe von TiO2 in der PVP-Hülle zwar vermutlich den Kern schützen, gleichzeitig jedoch eine Vernetzung des Kerns selbst verhindern. Es musste deshalb ein organischer UV-A Filter gefunden werden, der sich direkt im Flüssigkristall lösen lässt und die Ausbildung der chiral-nematischen Phase nicht beeinträchtigt. Eine solche Substanz ist das in Kapitel 5.12 beschriebene Avobenzon. Abbildung 81 zeigt die Verschiebung des Peakmaximums von mit DSI dotierten E8, welches offen appliziert über eine Dauer von 40 Minuten bestrahlt wird im Vergleich zu einer Probe, welche zusätzlich 2 wt% Avobenzon enthält. Experimente haben gezeigt, dass Avobenzon-Konzentrationen zwischen 1,5 wt% und 2 wt% den besten Schutz vor UV-A Strahlung gewährleisten. Bei Konzentrationen über 2 wt% wird eine starke Rotverschiebung des Reflexionsmaximums während der Bestrahlung sichtbar.

Avobenzon unterliegt einer Keto-Enol-Tautomerie. Dabei absorbiert nur die Enol-Form überwiegend im gewünschten UV-A Bereich. Durch intensive UV Strahlung kann jedoch die überwiegend im UV-C Bereich absorbierende Keto-Form induziert werden[116,117]. Es wird angenommen, dass eine zu hohe Konzentration die

Umwandlung in die Keto-Form begünstigt und das Dotiermittel nicht mehr ausreichend geschützt wird.

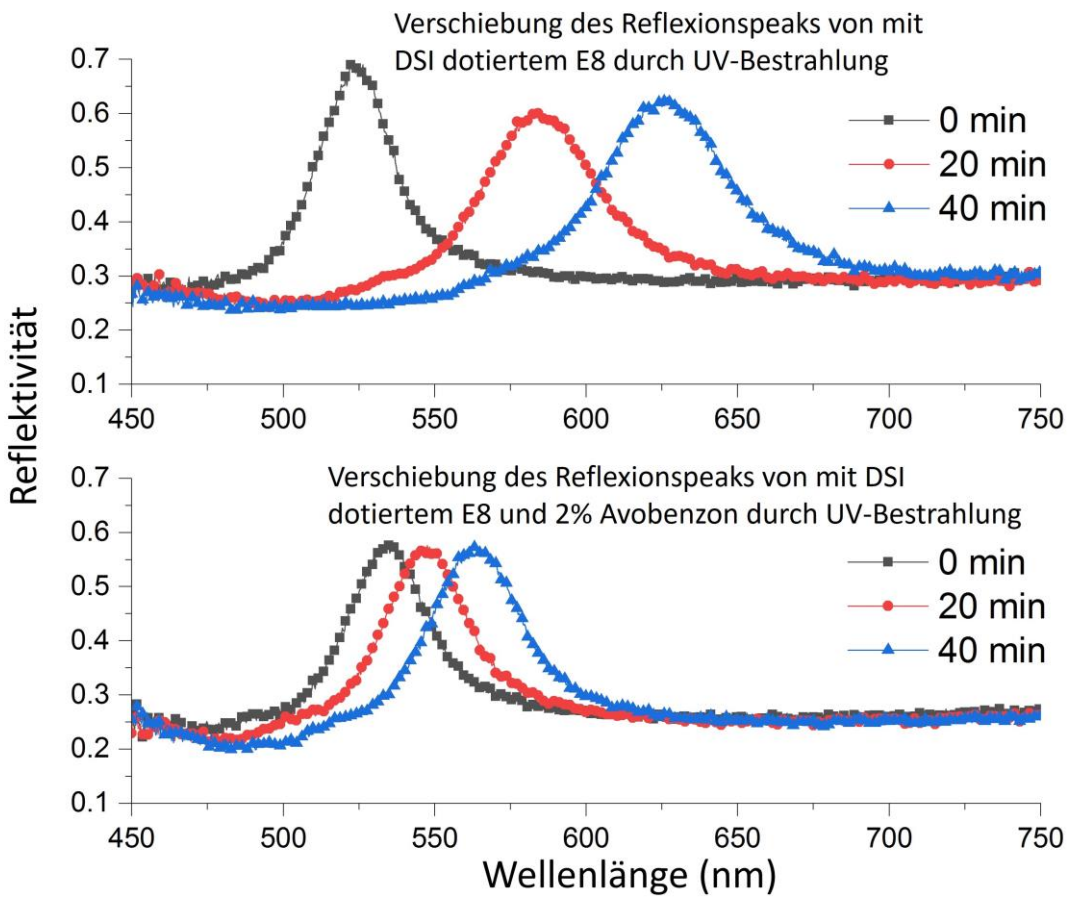


Abbildung 81: Verschiebung des Reflexionspeaks von mit DSI dotiertem E8 (oben) infolge intensiver UV-A Bestrahlung im Vergleich mit einer Probe, welche zusätzlich 2% Avobenzon enthält (unten)

Bei der Referenzprobe ohne Avobenzon (obere Spektren) ist eine Rotverschiebung von rund 100 nm während einer Bestrahldauer von 40 Minuten zu beobachten. Der Wert der Rotverschiebung der unteren, zusätzlich mit Avobenzon versetzten Probe, verschiebt sich bei derselben Bestrahldauer nur um etwa 30 nm. Gleichwohl ist festzuhalten, dass eine Zugabe von Avobenzon die Flüssigkristallstruktur geringfügig beeinträchtigt, da der Reflexionspeak bereits zu Beginn um etwa 5-10 nm rotverschoben ist. Das Experiment zeigt aber, dass der dotierte Flüssigkristall durch das zugegebene Avobenzon vor UV-A Strahlung geschützt wird.

Die Vernetzung von koaxial gefüllten PVP-Fasern gelingt mit diesem Verfahren recht gut, wie Abbildung 82[107] beweist. Während bei Abbildung 82a der Wassertropfen bei der Aufgabe fast widerstandlos hindurchfällt und dabei das Vlies in diesem Bereich vollkommen auflöst, bleibt der Tropfen auf dem vernetzten PVP-Vlies (Abbildung 82b) liegen, ohne dass dieses aufgelöst wird. Der experimentelle Aufbau konnte nicht so stabilisiert werden, dass eine Vernetzung reproduzierbar gelingt. Das Experiment

zeigt aber deutlich die Möglichkeit einer solchen nachträglichen Vernetzung und die damit verbundenen Chancen.

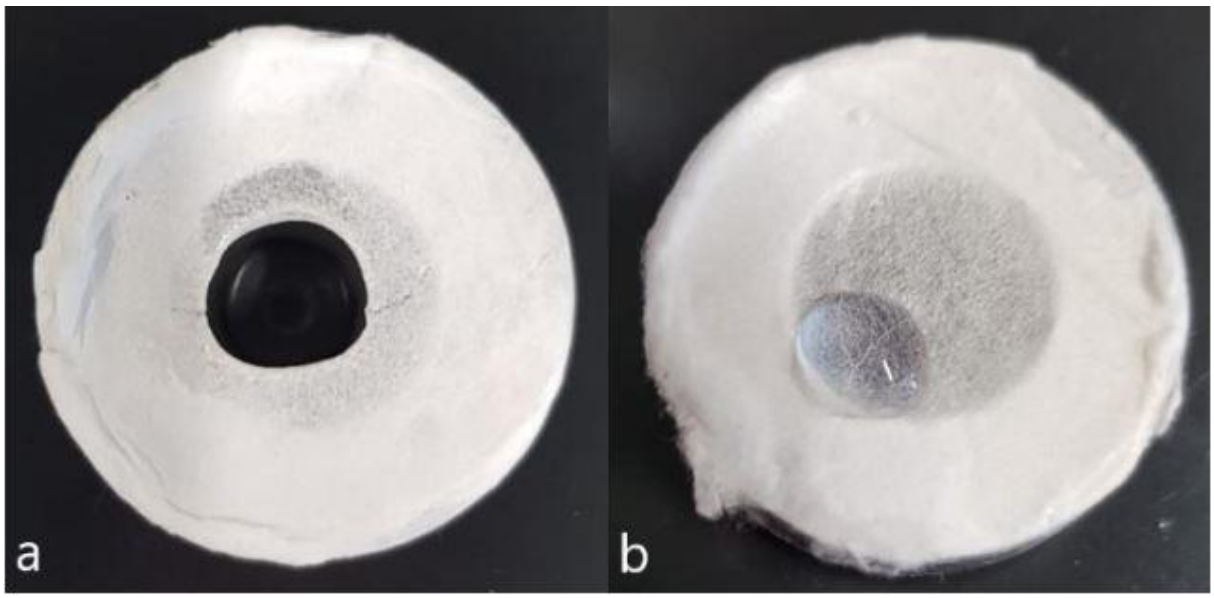


Abbildung 82: a) ein koaxial gesponnenes Vlies mit DSI dotierten LC im Kern und b) ein zusätzlich mit H_2O_2 und IV-Strahlung nachträglich vernetztes Vlies. Auf beide Proben wurde ein Tropfen Wasser aufgegeben.

Die Wasserfestigkeit der vernetzten PVP-Fasern wurde noch deutlicher als der gesamte Ring samt dem koaxial gesponnenen Vlies unter Wasser getaucht wurde (Abbildung 91 im Anhang). Nach diesem Versuch war das Vlies für gassensorische Messungen allerdings nicht mehr zu gebrauchen und begann sich nach wenigen Minuten aufzulösen. Aus diesem Grund wird hier von einer Wasserfestigkeit gesprochen. Wirklich wasserbeständig sind die vernetzten Vliese bislang nicht.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Der Messaufbau

Der gesamte Messaufbau wurde im Laufe dieser Arbeit kontinuierlich verbessert. Während die Messkammer in ihrer ersten Version ein großes Volumen aufwies, was sich negativ auf die Dauer der Sensorantwort auswirkte, hat die Messkammer in ihrer letzten Version ein um den Faktor zwölf geringeres Volumen und sorgt durch konstruktive Änderungen auch für eine bessere Durchmischung des eingebrachten Gases. Durch den geschlossenen Aufbau können etwaige Nebenreaktionen mit Gasen aus der Umgebung ausgeschlossen werden. Der optische Aufbau zum Ausleuchten der Probenoberfläche und Sammeln des rückgestreuten Lichts wurde durch ein Linsensystem erweitert und ermöglicht nun reproduzierbare Messungen sowohl von offen applizierten Flüssigkristallproben auf einem Deckgläschen als auch von koaxial gesponnenen Fasern direkt auf dem ringförmigen Substrat. (Abbildung 83)

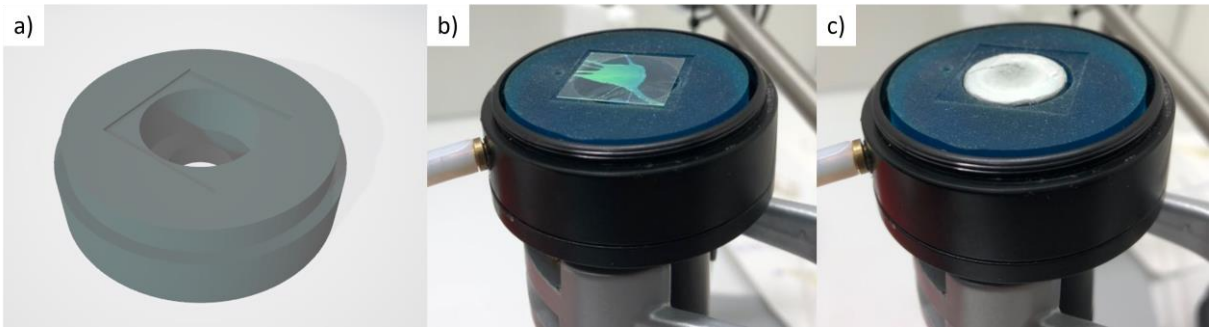


Abbildung 83: Einsatz für die Messkammer in ihrer letzten Version. a) CAD-Zeichnung des Einsatzes, b) mit LC beschichtetes Deckgläschen, c) Ringelektrode mit koaxialen Fasern. (angelehnt an [20])

Der in Abbildung 83 gezeigte Messkammer-Einsatz wurde mit einem 3D-Drucker im stereolithographischen Verfahren hergestellt und besteht aus einem Kunststoffharz. Kunststoffe im Allgemeinen sind anfällig für Permeation[118] von niedermolekularen organischen Substanzen. Dies zeigte sich besonders bei den Experimenten mit Amphetamin. Nach jedem Experiment musste die Messkammer ausgeheizt und über einen längeren Zeitraum mit synthetischer Luft gespült werden. Durch eine geeignetere Werkstoffauswahl (z.B. Aluminium) kann der erforderliche Spülvorgang wahrscheinlich deutlich verkürzt werden.

Für die gassensorischen Untersuchungen mit CO_2 wurde nicht die in Abbildung 21 gezeigt Analytenkammer verwendet, sondern das Gas aus einer Druckgasflasche entnommen. Durch bauliche Gegebenheiten im Labor standen die MFC etwa in zwei Metern Entfernung zur Messkammer und waren über einen 6 mm dicken PE-Schlauch verbunden. Dieses relativ große Totvolumen verzögert den Start der Reaktion, was den Zielen in dieser Arbeit – vergleichende Messungen mit Fokus auf

Geschwindigkeit der bereits angelaufenen Reaktion - nicht im Wege stand. Will man aber künftig auch die Reaktionszeit dieser Sensoren näher untersuchen, so muss der Messaufbau dahingehend weiter optimiert werden.

Der Elektrospinnaufbau

Auch der Elektrospinnaufbau wurde über die Dauer dieser Forschungsarbeit fortwährend verbessert. Neben dem sukzessiven Austausch der erforderlichen Geräte gegen leistungsgesteigerte und stabilere, (Spritzenpumpen, Hochspannungsnetzteil, Kamera) wurden auch konstruktive Verbesserungen durchgeführt. Das Elektrospinnverfahren reagiert äußerst empfindlich auf Einflüsse aus der Umgebung. Um diese Einflüsse zu minimieren, wurde eine Einhausung konstruiert. Innerhalb dieser Einhausung lässt sich sowohl die relative Luftfeuchtigkeit als auch die Temperatur in gewissen Bereichen regeln, was insgesamt zu einer gesteigerten Reproduzierbarkeit des Spinnprozesses führt. Die entnehmbare ringförmige Gegenelektrode, welche zur sofortigen spektroskopischen Untersuchung direkt in die Messkammer eingesetzt kann, ist ein weiteres Beispiel für die konstruktive Verbesserung.

Untersuchung der eingesetzten Dotiermittel

Keines der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dotierstoffe weist die erhoffte Selektivität gegenüber Analyten in der Gasphase auf. Bei den erwarteten chemischen Reaktionen handelt es sich entweder um Säure-Base Reaktionen oder um einfache nukleophile Additionen. Damit sind sie zu simpel, um die gewünschte Selektivität zu erzeugen. Dennoch liefert jeder untersuchte Dotierstoff nützliche Informationen für die weitere Forschung auf diesem Gebiet. Mit BBNP konnten starke Hinweise auf eine Reaktion mit Formaldehyd gefunden werden und eine Verschiebung des Selektivreflexion im NIR-Bereich dokumentiert werden. Der Nachweis dieser Reaktion blieb aber aus. Versuche die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie nachzuweisen, blieben erfolglos. Da die Hochschule Bonn-Rhein-Sieg über kein leistungsstarkes NMR-Spektrometer verfügt, wurde BBNP in deuteriertem Chlorform gelöst und mit Formaldehyd begast. Die Proben wurden zur Analyse zur Universität Paderborn versandt. Auch nach mehreren Anläufen konnten weder Formaldehyd noch etwaige Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Auf eine Erwähnung dieser Experimente im Diskussionsteil dieser Arbeit wurde deshalb verzichtet. Es ist davon auszugehen, dass eine verbesserte Probenpräparation sowie eine sofortige Messung nach Kontakt mit Formaldehyd ein anderes Ergebnis zeigen würde.

Mit dem Dotiermittel DSI in Verbindung mit dem chiralen Co-Dotiermittel CB15 konnte gezeigt werden, dass sich der Bereich der Verschiebung der Selektivreflexion beliebig einstellen lässt, indem man die Konzentration an DSI im Flüssigkristallgemisch verändert. Diese Erkenntnis ist äußerst hilfreich im Hinblick auf spätere Anwendungen solcher Sensoren. So lässt sich z.B. eine gut sichtbare Farbänderung von blau nach rot einstellen. Auch wenn die hier gezeigte Reaktion

unspezifisch ist und das Dotiermittel mit den meisten Basen in der Gasphase eine Reaktion eingeht, wurde durch die Ergebnisse eine weitere Erkenntnis gewonnen. Gassensoren dieser Art können dosimetrisch genutzt werden. Man denke z.B. an eine Anwendung im Sichtfenster einer Atemschutzmaske. Dem Träger wird auf einfachste Art signalisiert, dass eine bestimmte Dosis an toxischem Gas im Innenraum der Maske überschritten worden ist.

Für das Dotiermittel DSDC wurden mittels FTIR-Spektroskopie eindeutige Hinweise auf eine chemische Reaktion gefunden. Das Sulfonylchlorid-Derivat zeigt eine gute Reaktivität gegenüber Amphetamin. Die Anzahl möglicher Reaktionspartner kann bei DSDC auf Nukleophile, wie Alkohole und primäre sowie sekundäre Amine eingeschränkt werden. Durch die eingeschränkte Löslichkeit von DSDC in E7 und E8 in Verbindung mit seiner geringen HTP, fällt die maximal erreichte Verschiebung des selektiv reflektierten Wellenlängenbereichs mit rund 30 nm relativ gering aus. Zu gering, als dass man diese Reaktion mit den bloßen Augen erkennen könnte. In weiterführenden Forschungen sollte deshalb die Löslichkeit und HTP in anderen Nematen untersucht werden.

Die Untersuchungen mit dem CO_2 sensitiven Dotiermittel stellen den Kernpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Ein Nachweis der Reaktion mit CO_2 wurde bereits vor Beginn dieser Arbeit von Han et al.[48] erbracht. Das gut verstandene Dotiermittel, welches als einziges eine reversible Reaktion mit dem Analyten zeigt, wurde genutzt, um den Einfluss des Elektrospinnens auf diese Sensorklasse zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass die Einkapselung des flüssigkristallinen Sensors in PVP-Fasern die Reaktion nur in sehr geringem Maße durch die zusätzliche Diffusion durch die Polymerschicht verlangsamt. Das Peakmaximum zu Beginn der Reaktion ist bei den eingekapselten Proben geringfügig ($\Delta\lambda \approx 18$ nm) in Richtung höherer Wellenlängen verschoben. Auf die Gesamtverschiebung während der Reaktion mit CO_2 hat die Einkapselung einen größeren Einfluss. Diese fällt bei den Faserproben in längeren Versuchen (30 min) signifikant geringer aus. In Kurzzeitversuchen (1 min) hingegen ist kein signifikanter Unterschied feststellbar. Besonders interessant ist der entdeckte Einfluss des Spülgases. Unabhängig davon, ob offen applizierte CO_2-sensitive Proben oder eingekapselte Proben verwendet werden, bei Verwendung von N_2 als Spülgas fällt die maximale Verschiebung sowie die Verschiebungsrate des selektiv reflektierten Wellenlängenbereiches signifikant größer aus. Die Rückreaktion während des Spülvorgangs mit N_2 wird in ihrer Geschwindigkeit stark verlangsamt. Es sieht also danach aus, als wurde das Reaktionsgleichgewicht mehr auf die Produktseite verschoben. Bedenkt man aber, dass zwischen den Spülgasen synthetische Luft und N_2 nur ein Unterschied von 20% molekularem Sauerstoff vorliegt, müsste eben dieser für die Verschiebung verantwortlich sein. Da keine Reaktion bekannt ist, bei der sich molekularer Sauerstoff negativ auf die Spaltung einer Wasserstoffbrückenbindung auswirkt oder die Inhibierung einer Carbamatbildung verursacht, ist eine physikalische Ursache wahrscheinlicher.

Koaxiales und Triaxiales Elektrospinnen

PVP als Schalenmaterial für das koaxiale Elektrospinnen zu verwenden erweist sich als sinnvoll, da die Einkapselung der Flüssigkristalls damit über einen weiten Parameterbereich gelingt. Der große Nachteil von PVP in Zusammenhang mit seiner Anwendung in der Sensorik ist, dass es wasserlöslich ist und somit auch keine langfristige Beständigkeit gegenüber Luftfeuchte aufweist. Es wurden in dieser Arbeit etliche Polymerlösungen untersucht, die als Ersatz für die PVP/Ethanol Mischung dienen können. Obwohl es bei einigen Mischungen (PS in THF und PVAc in Essigsäure) vereinzelt gelungen ist koaxiale Fasern zu verspinnen, in denen die selektive Reflexion des Kerns sichtbar war, waren diese Fasern in ihrer Morphologie nicht mit koaxialen PVP zu vergleichen. Die Fasern sind entweder kollabiert[119] oder zeigten eine starke Perlenbildung als Folge der Plateau-Rayleigh Instabilität. Für die spektroskopische Auswertung des Sensorsignals sind glatte Fasern einheitlichen Durchmessers jedoch unabdingbar. Es wurde deshalb der Ansatz verfolgt PVP als Schalenmaterial beizubehalten, aber durch Hinzufügen einer weiteren äußeren, wasserbeständigen Schicht die Fasern zu schützen. Realisiert wurde das mittels triaxialem Elektrospinnen, also einer weiteren konzentrischen äußeren Kanüle. Die besten Resultate wurden mit PVAc als äußerste Schicht erzielt, wie das Aufbringen eines Wassertropfens in Abbildung 74 eindrucksvoll zeigt. Während sich ein koaxiales PVP-Vlies binnen Sekundenbruchteilen auflösen würde, ist bei diesen Proben die Selektivreflexion sogar durch den Wassertropfen sichtbar. Sensorische Versuche mit diesem Material waren nicht mehr Teil dieser Arbeit. Hier bietet sich somit ein guter Ansatz für künftige Forschungsarbeiten.

Nachträgliches Vernetzen der PVP-Fasern

Eine weitere Möglichkeit die PVP-Fasern wasserbeständig werden zu lassen ist die radikalische Vernetzung der Fasern. Dies gelang mit intensiver UV-Bestrahlung mit einer Intensität um 30 mW cm^{-2}. Es wurde ein Prozess entwickelt, bei dem die gesponnenen Vliese abwechselnd Wasserstoffperoxid Dampf und der UV-Strahlung ausgesetzt wurde. Die intensive Bestrahlung sorgte zunächst nicht nur für Bindungsbrüche im PVP, sondern auch im Flüssigkristall. Die selektive Reflexion verschwand nach einiger Zeit der Bestrahlung. Durch Beimischung von Avobenzon, einem organischen UV-Absorber in einer Konzentration um 2wt% in E8, konnte der Flüssigkristall geschützt werden und wasserbeständige PVP-Fasern hergestellt werden. Dieser Prozess zeigte allerdings eine geringe Reproduzierbarkeit und sollte weiter verbessert werden.

Zukünftige Arbeiten

Die aus meiner Sicht interessantesten Publikationen[120,121] zu diesem Forschungsgebiet, die während der Bearbeitung dieser Arbeit erschienen sind und die Anwendung der

hier vorgestellten Sensoren vorantreiben dürften, stammen aus der Arbeitsgruppe um John L. West and der Kent State University. Darin wird die Idee verfolgt chiral-nematische Flüssigkristalle nicht zu verspinnen, sondern Nylon-Fasern damit zu beschichten. Dieser Ansatz löst zwei der größten Probleme bisheriger Fasern für die Anwendung. Durch die Nylon-Faser als Trägermaterial werden enorme Zugfestigkeiten erreicht. Fasern dieser Art lassen sich demnach industriell weben und ebenen den Weg für sensorische Textilien. Das zweite Problem, welches gelöst wurde, ist der Faserdurchmesser. Ein Nachteil der mittels koaxialem Elektrospinnen hergestellten Fasern ist deren Durchmesser. Er liegt im Schnitt zwischen 5 und 10 µm. Die Streuzentren, die durch diesen geringen Durchmesser in einem Faservlies entstehen, lassen sie für das menschliche Auge weiß wirken. Nur unter dem Mikroskop zeigt sich die farbige Erscheinung deutlich. Bei Verwendung einer Nylon-Faser mit einem Durchmesser von 100 µm bleiben diese Streueffekte aus. Die letzte Beschichtung zum Schutz des Chiral-Nematen wird auch bei den Arbeiten an der Kent State University mit PVP durchgeführt. Mit den Ergebnissen aus der vorliegenden Forschungsarbeit zur Beschichtung mit PVAc sowie der nachträglichen Vernetzung von PVP könnten die letzten Hürden vor einer technischen Anwendung genommen werden.

8. Literatur

(1) Gressmann, H.-J. Abwehrender und Anlagentechnischer Brandschutz für Architekten, Bauingenieure und Feuerwehringenieure:Mit 116 Tabellen, 2., neu bearb. und erw. Aufl.; expert-Verl., 2008.

(2) Bonfig, K. W., Ed. Meßtechnik und wissensbasierte Systeme:Mit 22 Tabellen und 182 Literaturstellen; Die Meß- und Automatisierungspraxis, Bd. 2; expert-Verl., 1997.

(3) Wiegleb, G. Gasmesstechnik in Theorie und Praxis:Messgeräte, Sensoren, Anwendungen; Springer Vieweg, 2016.

(4) Feßmann, J.; Orth, H. Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure:Handbuch für Studium und betriebliche Praxis, 2. Aufl.; ecomed Sicherheit; ecomed, 2002.

(5) Reinitzer, F. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. Monatsh Chem **1888**, 9 (1), 421–441. DOI: 10.1007/BF01516710.

(6) Lehmann, O. Über fliessende Krystalle. Zeitschrift für Physikalische Chemie **1889**, 4U (1). DOI: 10.1515/zpch-1889-0434.

(7) Gerhard, C. Tutorium Optik:Ein verständlicher Überblick für Physiker, Ingenieure und Techniker, 2nd ed. 2020; Springer Berlin Heidelberg; Springer Spektrum, 2020.

(8) Chigrinov, V. G.; Pasechnik, S. V.; Shmeliova, D. V. Liquid crystals:Viscous and elastic properties in theory and applications; Wiley-VCH; John Wiley [distributor], 2009.

(9) Brown, G. H.; Shaw, W. G. The Mesomorphic State - Liquid Crystals. Chem. Rev. **1957**, 57 (6), 1049–1157. DOI: 10.1021/cr50018a002.

(10) Castellano, J. A. Liquid gold:The story of liquid crystal displays and the creation of an industry; World Scientific, 2005.

(11) Ward, I. M. Structure and Properties of Oriented Polymers; Chapman & Hall, 1997. DOI: 10.1007/978-94-011-5844-2.

(12) Stegemeyer, H. Liquid crystals; Topics in physical chemistry, vol. 3; Steinkopff; Springer, 1994.

(13) Wang, X.-J.; Zhou, Q.-F. Liquid crystalline polymers, Reprinted.; World Scientific, 2006.

(14) Gray, G. W., Ed. Thermotropic liquid crystals; Critical reports on applied chemistry, v. 22; Published on behalf of the Society of Chemical Industry by John Wiley & Sons, 1987.

(15) Jeu, W. H. de. Physical properties of liquid cristalline materials; Liquid Crystal Monographs, vol. 1; Gordon and Breach Science Publishers, 1980.

(16) Lorthioir, C.; Deloche, B.; Courtieu, J. Experimental Evidence for a Negative Orientational Order Parameter in a Uniaxially Compressed Poly(dimethylsiloxane) Network. Macromolecules **2001**, 34 (26), 8835–8837. DOI: 10.1021/ma011180f.

(17) Gennes, P.-G. de; Prost, J. The physics of liquid crystals, 2. ed., repr; Oxford science publications, Vol. 83; Clarendon Press, 2013.

(18) Heppke, G.; Oestreicher, F. Notizen: Bestimmung des Helixdrehsinnes cholesterischer Phasen mit der Grandjean-Cano-Methode / Determination of the Helical Sense of Cholesteric Liquid Crystals Using the Grandjean-Cano Method. Zeitschrift für Naturforschung A **1977**, 32 (8). DOI: 10.1515/zna-1977-0818.

(19) Strobl, G. Physik kondensierter Materie:Kristalle, Flüssigkeiten, Flüssigkristalle und Polymere; Springer eBook Collection Life Science and Basic Disciplines; Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, 2002. DOI: 10.1007/978-3-642-55986-0.

(20) Pschyklenk, L.; Wagner, T.; Lorenz, A.; Kaul, P. Optical Gas Sensing with Encapsulated Chiral-Nematic Liquid Crystals. ACS Appl. Polym. Mater. **2020**, 2 (5), 1925–1932. DOI: 10.1021/acsapm.0c00142.

(21) Einführung in die Organische Stereochemie; Vieweg+Teubner Verlag, 1999.

(22) Miyashita, A.; Yasuda, A.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Ito, T.; Souchi, T.; Noyori, R. Synthesis of 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP), an atropisomeric chiral bis(triaryl)phosphine, and its use in the rhodium(I)-catalyzed asymmetric hydrogenation of .alpha.-(acylamino)acrylic acids. J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102 (27), 7932–7934. DOI: 10.1021/ja00547a020.

(23) Deuβen, H.-J.; Shibaev, P. V.; Vinokur, R.; Bjørnholm, T.; Schaumburg, K.; Bechgaard, K.; Shibaev, V. P. New 6,6'-disubstituted-binaphthol derivatives as chiral dopants: Synthesis and temperature dependence of molecular conformations. Liquid Crystals **1996**, 21 (3), 327–340. DOI: 10.1080/02678299608032841.

(24) Suchod, B.; Renault, A.; Lajzerowicz, J.; Spada, G. P. A study of the conformation of some chiral binaphthyl and bithienyl derivatives in the solid state and in solution. An approach by X-ray diffraction, circular dichroism spectroscopy and induced cholesteric mesophase analysis. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1992** (10), 1839. DOI: 10.1039/P29920001839.

(25) Lehrbuch der organischen Chemie, 35. u. 36., umgearb. u. erw. Auflage Reprint 2018; de Gruyter, 2019. DOI: 10.1515/9783111510347.

(26) Gottarelli, G.; Spada, G. P.; Bartsch, R.; Solladie, G.; Zimmermann, R. Induction of the cholesteric mesophase in nematic liquid crystals: correlation between the

conformation of open-chain chiral 1,1'-binaphthyls and their twisting powders. J. Org. Chem. **1986**, 51 (5), 589–592. DOI: 10.1021/jo00355a003.

(27) Serlo. Optische Aktivität - lernen mit Serlo! https://de.serlo.org/chemie/25361/optische-aktivit%C3%A4t (accessed 2023-05-20).

(28) Othmar Marti. Die Wellengleichungen im Vakuum. http://wwwex.physik.uni-ulm.de/lehre/el-2020/el-2020se34.html (accessed 2023-12-16).

(29) Schenning, A.; Crawford, G. P.; Broer, D. J., Eds. Liquid crystal sensors; The liquid crystals book series; CRC Press, 2018.

(30) Zhang, W.; Froyen, A. A. F.; Schenning, Albertus P. H. J.; Zhou, G.; Debije, M. G.; Haan, L. T. de. Temperature-Responsive Photonic Devices Based on Cholesteric Liquid Crystals. Adv Photo Res **2021**, 2 (7), 2100016. DOI: 10.1002/adpr.202100016.

(31) Crissey, J. T.; Fergason, J. L.; Bettenhausen, J. M. Cutaneous thermography with liquid crystals. Journal of Investigative Dermatology **1965**, 45 (5), 329–333. DOI: 10.1038/jid.1965.139.

(32) Fergason, J. L. Liquid Crystals. Sci Am **1964**, 211 (2), 76–85. DOI: 10.1038/scientificamerican0864-76.

(33) Heilmeier, G. H.; Zanoni, L. A.; Barton, L. A. Dynamic scattering: A new electrooptic effect in certain classes of nematic liquid crystals. Proc. IEEE **1968**, 56 (7), 1162–1171. DOI: 10.1109/PROC.1968.6513.

(34) van Raalte, J. A. Reflective liquid crystal television display. Proc. IEEE **1968**, 56 (12), 2146–2149. DOI: 10.1109/PROC.1968.6827.

(35) Williams, R. Domains in Liquid Crystals. The Journal of Chemical Physics **1963**, 39 (2), 384–388. DOI: 10.1063/1.1734257.

(36) Kek, K. J.; Lee, J. J. Z.; Otono, Y.; Ishihara, S. Chemical gas sensors using chiral nematic liquid crystals and its applications. J Soc Info Display **2017**, 25 (6), 366–373. DOI: 10.1002/jsid.560.

(37) Shibaev, P. V.; Roslyak, O.; Plumitallo, J.; Gullatt, E.; Aparajita, U. Liquid crystal nose based on chiral photonic bandgap materials: principles of selective response. Appl. Phys. A **2020**, 126 (12). DOI: 10.1007/s00339-020-04102-3.

(38) Winterbottom, D. A.; Narayanaswamy, R.; Raimundo, I. M. Cholesteric liquid crystals for detection of organic vapours. Sensors and Actuators B: Chemical **2003**, 90 (1-3), 52–57. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00021-2.

(39) Mujahid, A.; Stathopulos, H.; Lieberzeit, P. A.; Dickert, F. L. Solvent Vapour Detection with Cholesteric Liquid Crystals—Optical and Mass-Sensitive Evaluation of the Sensor Mechanism. Sensors **2010**, 10 (5), 4887–4897. DOI: 10.3390/s100504887.

(40) S.S. Sridharamurthy, K.D. Cadwell, N.L. Abbott, and H. Jiang. A LIQUID CRYSTAL BASED GAS SENSOR USING MICROFABRICATED PILLAR ARRAYS AS A SUPPORT STRUCTURE.

(41) Sen, A.; Kupcho, K. A.; Grinwald, B. A.; VanTreeck, H. J.; Acharya, B. R. Liquid crystal-based sensors for selective and quantitative detection of nitrogen dioxide. Sens Actuators B Chem **2013**, 178 (1), 222–227. DOI: 10.1016/j.snb.2012.12.036.

(42) Stumpel, J. E.; Wouters, C.; Herzer, N.; Ziegler, J.; Broer, D. J.; Bastiaansen, Cees W. M.; Schenning, Albertus P. H. J. An Optical Sensor for Volatile Amines Based on an Inkjet-Printed, Hydrogen-Bonded, Cholesteric Liquid Crystalline Film. Advanced Optical Materials **2014**, 2 (5), 459–464. DOI: 10.1002/adom.201300516.

(43) Herzer, N.; Guneysu, H.; Davies, Dylan J. D.; Yildirim, D.; Vaccaro, A. R.; Broer, D. J.; Bastiaansen, Cees W. M.; Schenning, Albertus P. H. J. Printable Optical Sensors Based on H-Bonded Supramolecular Cholesteric Liquid Crystal Networks. J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134 (18), 7608–7611. DOI: 10.1021/ja301845n.

(44) Aksimentyeva, O.; Mykytyuk, Z.; Fechan, A.; Sushynskyy, O.; Tsizh, B. Cholesteric Liquid Crystal Doped by Nanosize Magnetite as an Active Medium of Optical Gas Sensor. Molecular Crystals and Liquid Crystals **2014**, 589 (1), 83–89. DOI: 10.1080/15421406.2013.872354.

(45) Sutarlie, L.; Lim, J. Y.; Yang, K.-L. Cholesteric liquid crystals doped with dodecylamine for detecting aldehyde vapors. Analytical chemistry **2011**, 83 (13), 5253–5258. DOI: 10.1021/ac200589k. Published Online: Jun. 14, 2011.

(46) Shibaev, P. V.; Schaumburg, K.; Plaksin, V. Responsive Chiral Hydrogen-Bonded Polymer Composites. Chem. Mater. **2002**, 14 (3), 959–961. DOI: 10.1021/cm011510a.

(47) Goudarzi, A.; Mohammadimasoudi, M.; Habibimoghaddam, F.; Poorkhalil, A.; Shemirani, M. G.; Esmailpour, M.; Mohajerani, E. Optical CO 2 gas sensor based on liquid crystals in a textile grid. Opt. Mater. Express **2023**, 13 (8), 2392. DOI: 10.1364/OME.496625.

(48) Han, Y.; Pacheco, K.; Bastiaansen, Cees W. M.; Broer, D. J.; Sijbesma, R. P. Optical Monitoring of Gases with Cholesteric Liquid Crystals. J. Am. Chem. Soc. **2010**, 132 (9), 2961–2967. DOI: 10.1021/ja907826z.

(49) Kuball, H.-G.; Weiß, B.; Beck, A. K.; Seebach, D. TADDOLs with Unprecedented Helical Twisting Power in Liquid Crystals. Preliminary communication. HCA **1997**, 80 (8), 2507–2514. DOI: 10.1002/hlca.19970800818.

(50) Saha, A.; Tanaka, Y.; Han, Y.; Bastiaansen, Cees M. W.; Broer, D. J.; Sijbesma, R. P. Irreversible visual sensing of humidity using a cholesteric liquid crystal. Chem. Commun. **2012**, 48 (38), 4579. DOI: 10.1039/C2CC16934G.

(51) Lord Rayleigh. On the instability of jets. Proceedings of the London mathematical society **1878** (10), 4–13.

(52) Liu, Y.; Wang, C., Eds. Advanced nanofibrous materials manufacture technology based on electrospinning; Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa Business, 2018.

(53) Taylor, G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **1964**, 280 (1382), 383–397. DOI: 10.1098/rspa.1964.0151.

(54) Han, T.; Reneker, D. H.; Yarin, A. L. Buckling of jets in electrospinning. Polymer **2007**, 48 (20), 6064–6076. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.08.002.

(55) Zhang, C.; Yuan, X.; Wu, L.; Han, Y.; Sheng, J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. European Polymer Journal **2005**, 41 (3), 423–432. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.10.027.

(56) Koski, A.; Yim, K.; Shivkumar, S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. Materials Letters **2004**, 58 (3-4), 493–497. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00532-9.

(57) Lee, J. S.; Choi, K. H.; Ghim, H. D.; Kim, S. S.; Du Chun, H.; Kim, H. Y.; Lyoo, W. S. Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. J. Appl. Polym. Sci. **2004**, 93 (4), 1638–1646. DOI: 10.1002/app.20602.

(58) Wendorff, J. H.; Greiner, A.; Agarwal, S. Electrospinning:Materials, processing, and applications; Wiley-VCH, 2012.

(59) Yördem, O. S.; Papila, M.; Menceloğlu, Y. Z. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology. Materials & Design **2008**, 29 (1), 34–44. DOI: 10.1016/j.matdes.2006.12.013.

(60) Yang, Q.; Li, Z.; Hong, Y.; Zhao, Y.; Qiu, S.; Wang, C.; Wei, Y. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. J. Polym. Sci. B Polym. Phys. **2004**, 42 (20), 3721–3726. DOI: 10.1002/polb.20222.

(61) Schröder, T. Rheologie der Kunststoffe: Theorie und Praxis:Theorie und Praxis, 2., aktualisierte und erweiterte Auflage; Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2020.

(62) Wang, C.; Wang, Y.; Hashimoto, T. Impact of Entanglement Density on Solution Electrospinning: A Phenomenological Model for Fiber Diameter. Macromolecules **2016**, 49 (20), 7985–7996. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00519.

(63) Lee, K. H.; Kim, H. Y.; Bang, H. J.; Jung, Y. H.; Lee, S. G. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. Polymer **2003**, 44 (14), 4029–4034. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00345-8.

(64) Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. Beaded nanofibers formed during electrospinning. Polymer **1999**, 40 (16), 4585–4592. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00068-3.

(65) He, H.; Kara, Y.; Molnar, K. Effect of needle characteristic on fibrous PEO produced by electrospinning. Resolution and Discovery **2019**, 4 (1), 7–11. DOI: 10.1556/2051.2018.00063.

(66) Teo, W. E.; Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. Nanotechnology **2006**, 17 (14), R89–R106. DOI: 10.1088/0957-4484/17/14/R01.

(67) Reyes, C. G.; Lagerwall, Jan P. F. Disruption of Electrospinning due to Water Condensation into the Taylor Cone. ACS Applied Materials & Interfaces **2020**, 12 (23), 26566–26576. DOI: 10.1021/acsami.0c03338. Published Online: Jun. 2, 2020.

(68) Zhang, H.; Jia, X.; Han, F.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Fan, Y.; Yuan, X. Dual-delivery of VEGF and PDGF by double-layered electrospun membranes for blood vessel regeneration. Biomaterials **2013**, 34 (9), 2202–2212. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.12.005.

(69) Han, F.; Jia, X.; Dai, D.; Yang, X.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Fan, Y.; Yuan, X. Performance of a multilayered small-diameter vascular scaffold dual-loaded with VEGF and PDGF. Biomaterials **2013**, 34 (30), 7302–7313. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.06.006.

(70) Han, D.; Steckl, A. J. Superhydrophobic and Oleophobic Fibers by Coaxial Electrospinning. Langmuir **2009**, 25 (16), 9454–9462. DOI: 10.1021/la900660v.

(71) Tang, Z.; Jia, S.; Shi, X.; Li, B.; Zhou, C. Coaxial Printing of Silicone Elastomer Composite Fibers for Stretchable and Wearable Piezoresistive Sensors. Polymers **2019**, 11 (4). DOI: 10.3390/polym11040666. Published Online: Apr. 11, 2019.

(72) Huang, J.; Wei, Q.; Zhao, M. Flexible and Stretchable Poly(styrene-butadiene-styrene)/MXene Nanosheet Composite and Coaxial Fibers for Wearable Strain Sensors. ACS Appl. Nano Mater. **2023.** DOI: 10.1021/acsanm.3c01126.

(73) Zhou, J.; Xu, X.; Xin, Y.; Lubineau, G. Coaxial Thermoplastic Elastomer-Wrapped Carbon Nanotube Fibers for Deformable and Wearable Strain Sensors. Adv. Funct. Mater. **2018**, 28 (16), 1705591. DOI: 10.1002/adfm.201705591.

(74) Lagerwall, Jan P. F.; McCann, J. T.; Formo, E.; Scalia, G.; Xia, Y. Coaxial electrospinning of microfibres with liquid crystal in the core. Chem. Commun. **2008** (42), 5420. DOI: 10.1039/b810450f.

(75) Enz, E.; Baumeister, U.; Lagerwall, Jan P F. Coaxial electrospinning of liquid crystal-containing poly(vinylpyrrolidone) microfibers. Beilstein J. Org. Chem. **2009**, 5. DOI: 10.3762/bjoc.5.58.

(76) Enz, E.; Lagerwall, J. Electrospun microfibres with temperature sensitive iridescence from encapsulated cholesteric liquid crystal. J. Mater. Chem. **2010**, 20 (33), 6866. DOI: 10.1039/c0jm01223h.

(77) Enz, E.; La Ferrara, V.; Scalia, G. Confinement-Sensitive Optical Response of Cholesteric Liquid Crystals in Electrospun Fibers. ACS Nano **2013**, 7 (8), 6627–6635. DOI: 10.1021/nn400066n.

(78) Kim, D. K.; Hwang, M.; Lagerwall, Jan P. F. Liquid crystal functionalization of electrospun polymer fibers. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **2013**, 51 (11), 855–867. DOI: 10.1002/polb.23285.

(79) Mulder, D. J.; Schenning, A. P. H. J.; Bastiaansen, C. W. M. Chiral-nematic liquid crystals as one dimensional photonic materials in optical sensors. J. Mater. Chem. C **2014**, 2 (33), 6695–6705. DOI: 10.1039/c4tc00785a.

(80) Buyuktanir, E. A.; West, J. L.; Frey, M. W. Optically responsive liquid crystal microfibers for display and nondisplay applications. In Emerging Liquid Crystal Technologies VI; Chien, L.-C., Yokoyama, H., Eds.; SPIE, 2011; 79550P. DOI: 10.1117/12.880076.

(81) Lukas Pschyklenk. Entwicklung eines optischen Gassensors auf Basis von cholesterischen Flüssigkristallen mittels koaxialem Elektrospinnen. Masterarbeit, FH Aachen, Jülich, 2014.

(82) Marcel Müller. Ermittlung der Prozessparameter für das koaxiale Elektrospinnen mit ausgewählten Polymeren. Bachelorarbeit, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach, 2015.

(83) Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E.; Butenschön, H. Organische Chemie:K. Peter C. Vollhardt und Neil E. Schore ; [Übers. hrsg. von Holger Butenschön], 5. Auflage; Wiley-VCH, 2011.

(84) Fechine, G.; Barros, J.; Catalani, L. H. Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel production by ultraviolet radiation: new methodologies to accelerate crosslinking. Polymer **2004**, 45 (14), 4705–4709. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.05.006.

(85) Maciejewska, B. M.; Wychowaniec, J. K.; Woźniak-Budych, M.; Popenda, Ł.; Warowicka, A.; Golba, K.; Litowczenko, J.; Fojud, Z.; Wereszczyńska, B.; Jurga, S. UV cross-linked polyvinylpyrrolidone electrospun fibres as antibacterial surfaces. Sci. Technol. Adv. Mater. **2019**, 20 (1), 979–991. DOI: 10.1080/14686996.2019.1667737. Published Online: Sep. 17, 2019.

(86) Zhu, X.; Lu, P.; Chen, W.; Dong, J. Studies of UV crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone) hydrogels by FTIR, Raman and solid-state NMR spectroscopies. Polymer **2010**, 51 (14), 3054–3063. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.05.006.

(87) Mitsui, H.; Hosoi, F.; Kagiya, T. γ-Radiation-Induced Cross-Linking of Polyethylene. Polym J **1973**, 4 (1), 79–86. DOI: 10.1295/polymj.4.79.

(88) Hughes, T.; Simon, G. P.; Saito, K. Chemistries and capabilities of photo-formable and photoreversible crosslinked polymer networks. Mater. Horiz. **2019**, 6 (9), 1762–1773. DOI: 10.1039/C9MH00217K.

(89) Henglein, A. Crosslinking of Polymers in Solution under the Influence of Gamma Radiation. J. Phys. Chem. **1959**, 63 (11), 1852–1858. DOI: 10.1021/j150581a016.

(90) Doycheva, M.; Petrova, E.; Stamenova, R.; Tsvetanov, C.; Riess, G. UV-Induced Cross-Linking of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution. Macromolecular Materials and Engineering **2004**, 289 (7), 676–680. DOI: 10.1002/mame.200400073.

(91) Fergason, J. L. Cholesteric Structure-1 Optical Properties. Molecular Crystals **1966**, 1 (2), 293–307. DOI: 10.1080/15421406608083274.

(92) Vrieze, S. de; van Camp, T.; Nelvig, A.; Hagström, B.; Westbroek, P.; Clerck, K. de. The effect of temperature and humidity on electrospinning. J Mater Sci **2009**, 44 (5), 1357–1362. DOI: 10.1007/s10853-008-3010-6.

(93) Wood, S. M.; Fells, J. A. J.; Elston, S. J.; Morris, S. M. Wavelength Tuning of the Photonic Band Gap of an Achiral Nematic Liquid Crystal Filled into a Chiral Polymer Scaffold. Macromolecules **2016**, 49 (22), 8643–8652. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01297.

(94) Mohammadimasoudi, M.; Beeckman, J.; Shin, J.; Lee, K.; Neyts, K. Widely tunable chiral nematic liquid crystal optical filter with microsecond switching time. Optics express **2014**, 22 (16), 19098–19107. DOI: 10.1364/OE.22.019098.

(95) Heppke, G.; Oestreicher, F. Determination of the Cholesteric Screw Sense. Molecular Crystals and Liquid Crystals **1978**, 41 (9), 245–249. DOI: 10.1080/00268947808070309.

(96) Li, J.; Wen, C.-H.; Gauza, S.; Lu, R.; Wu, S.-T. Refractive Indices of Liquid Crystals for Display Applications. J. Display Technol. **2005**, 1 (1), 51–61. DOI: 10.1109/JDT.2005.853357.

(97) Fano, U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. Phys. Rev. **1961**, 124 (6), 1866–1878. DOI: 10.1103/PhysRev.124.1866.

(98) Galli, M.; Portalupi, S. L.; Belotti, M.; Andreani, L. C.; O'Faolain, L.; Krauss, T. F. Light scattering and Fano resonances in high-Q photonic crystal nanocavities. Applied Physics Letters **2009**, 94 (7). DOI: 10.1063/1.3080683.

(99) Rybin, M. V.; Khanikaev, A. B.; Inoue, M.; Samusev, A. K.; Steel, M. J.; Yushin, G.; Limonov, M. F. Bragg scattering induces Fano resonance in photonic crystals. Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications **2010**, 8 (2), 86–93. DOI: 10.1016/j.photonics.2009.07.003.

(100) Katrin Schelski. Gas Sensing using Chrial Doping of Nematic Liquid Crystals. Bachelorthesis, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach, 2017.

(101) Tkachenko, V.; Abbate, G.; Marino, A.; Vita, F.; Giocondo, M.; Mazzulla, A.; Ciuchi, F.; Stefano, L. de. Nematic Liquid Crystal Optical Dispersion in the Visible-Near Infrared Range. Molecular Crystals and Liquid Crystals **2006**, 454 (1), 263/[665]-271/[673]. DOI: 10.1080/15421400600655816.

(102) Abbate, G.; Tkachenko, V.; Marino, A.; Vita, F.; Giocondo, M.; Mazzulla, A.; Stefano, L. de. Optical characterization of liquid crystals by combined ellipsometry and half-leaky-guided-mode spectroscopy in the visible-near infrared range. Journal of Applied Physics **2007**, 101 (7). DOI: 10.1063/1.2714768.

(103) Christ, P.; Lindsay, A. G.; Vormittag, S. S.; Neudörfl, J.-M.; Berkessel, A.; O'Donoghue, A. C. pKa values of chiral Brønsted acid catalysts: phosphoric acids/amides, sulfonyl/sulfuryl imides, and perfluorinated TADDOLs (TEFDDOLs). Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany) **2011**, 17 (31), 8524–8528. DOI: 10.1002/chem.201101157. Published Online: Jun. 28, 2011.

(104) Leonhard Nünemann. Dotierung von Flüssigkristallen für die Gassensorik. Bachelorarbeit, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach, 2016.

(105) Ko, S.-W.; Huang, S.-H.; Fuh, A. Y.-G.; Lin, T.-H. Measurement of helical twisting power based on axially symmetrical photo-aligned dye-doped liquid crystal film. Optics express **2009**, 17 (18), 15926–15931. DOI: 10.1364/OE.17.015926.

(106) Hinsberg, O. Ueber die Bildung von Säureestern und Säureamiden bei Gegenwart von Wasser und Alkali. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1890**, 23 (2), 2962–2965. DOI: 10.1002/cber.189002302215.

(107) Antonia Vollbehr. Koaxiales Elektrospinnen von wasserbeständigen Fasern mit flüssigkristallinem Kern. Bachelorarbeit, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach, 2020.

(108) Mardolcar, U. V.; Castro, C. de; Santos, F. Dielectric constant measurements of toluene and benzene. Fluid Phase Equilibria **1992**, 79, 255–264. DOI: 10.1016/0378-3812(92)85135-U.

(109) Critchfield, F. E.; Gibson, J. A.; Hall, J. L. Dielectric Constant and Refractive Index from 20 to 35° and Density at 25° for the System Tetrahydrofuran—Water 1. J. Am. Chem. Soc. **1953**, 75 (23), 6044–6045. DOI: 10.1021/ja01119a509.

(110) Papanastasiou, G. E.; Ziogas, I. I. Physical behavior of some reaction media. Density, viscosity, dielectric constant, and refractive index changes of ethanol-cyclohexane mixtures at several temperatures. J. Chem. Eng. Data **1991**, 36 (1), 46–51. DOI: 10.1021/je00001a014.

(111) Johari, G. P. Dielectric constants, densities, and viscosities of acetone-1-propanol and acetone-n-hexane mixtures at 25.deg.C. J. Chem. Eng. Data **1968**, 13 (4), 541–543. DOI: 10.1021/je60039a027.

(112) Casper, C. L.; Stephens, J. S.; Tassi, N. G.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. Macromolecules **2004**, 37 (2), 573–578. DOI: 10.1021/ma0351975.

(113) Bognitzki, M.; Czado, W.; Frese, T.; Schaper, A.; Hellwig, M.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, J. H. Nanostructured Fibers via Electrospinning. Adv. Mater. **2001**, 13 (1), 70–72. DOI: 10.1002/1521-4095(200101)13:1<70:AID-ADMA70>3.0.CO;2-H.

(114) Megelski, S.; Stephens, J. S.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. Macromolecules **2002**, 35 (22), 8456–8466. DOI: 10.1021/ma020444a.

(115) Gray, G. W.; Mosley, A. The Raman Spectra of 4-Cyano- 4′ -pentylbiphenyl and 4-Cyano-4′-pentyl- d11 -biphenyl. Molecular Crystals and Liquid Crystals **1976**, 35 (1-2), 71–81. DOI: 10.1080/15421407608084311.

(116) Mturi, G. J.; Martincigh, B. S. Photostability of the sunscreening agent 4-tert-butyl-4′-methoxydibenzoylmethane (avobenzone) in solvents of different polarity and proticity. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **2008**, 200 (2-3), 410–420. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.09.007.

(117) Paris, C.; Lhiaubet-Vallet, V.; Jiménez, O.; Trullas, C.; Miranda, M. A. A blocked diketo form of avobenzone: photostability, photosensitizing properties and triplet quenching by a triazine-derived UVB-filter. Photochemistry and photobiology **2009**, 85 (1), 178–184. DOI: 10.1111/j.1751-1097.2008.00414.x. Published Online: Jul. 30, 2008.

(118) Eyerer, P.; Hirth, T.; Elsner, P., Eds. Polymer engineering:Technologien und Praxis ; mit 155 Tabellen; VDI-Buch; Springer, 2008.

(119) Scalia, G.; Enz, E.; Calò, O.; Kim, D. K.; Hwang, M.; Lee, J. H.; Lagerwall, Jan P. F. Morphology and Core Continuity of Liquid-Crystal-Functionalized, Coaxially

Electrospun Fiber Mats Tuned via the Polymer Sheath Solution. Macromol. Mater. Eng. **2013**, 298 (5), 583–589. DOI: 10.1002/mame.201200361.

(120) Guan, Y.; Agra-Kooijman, D. M.; Fu, S.; Jákli, A.; West, J. L. Responsive Liquid-Crystal-Clad Fibers for Advanced Textiles and Wearable Sensors. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.) **2019**, 31 (29), e1902168. DOI: 10.1002/adma.201902168. Published Online: Mar. 6, 2019.

(121) Agra-Kooijman, D. M.; Mostafa, M.; Krifa, M.; Ohrn-McDaniel, L.; West, J. L.; Jákli, A. Liquid Crystal Coated Yarns for Thermo-Responsive Textile Structures. Fibers **2023**, 11 (1), 3. DOI: 10.3390/fib11010003.

9. Anhang

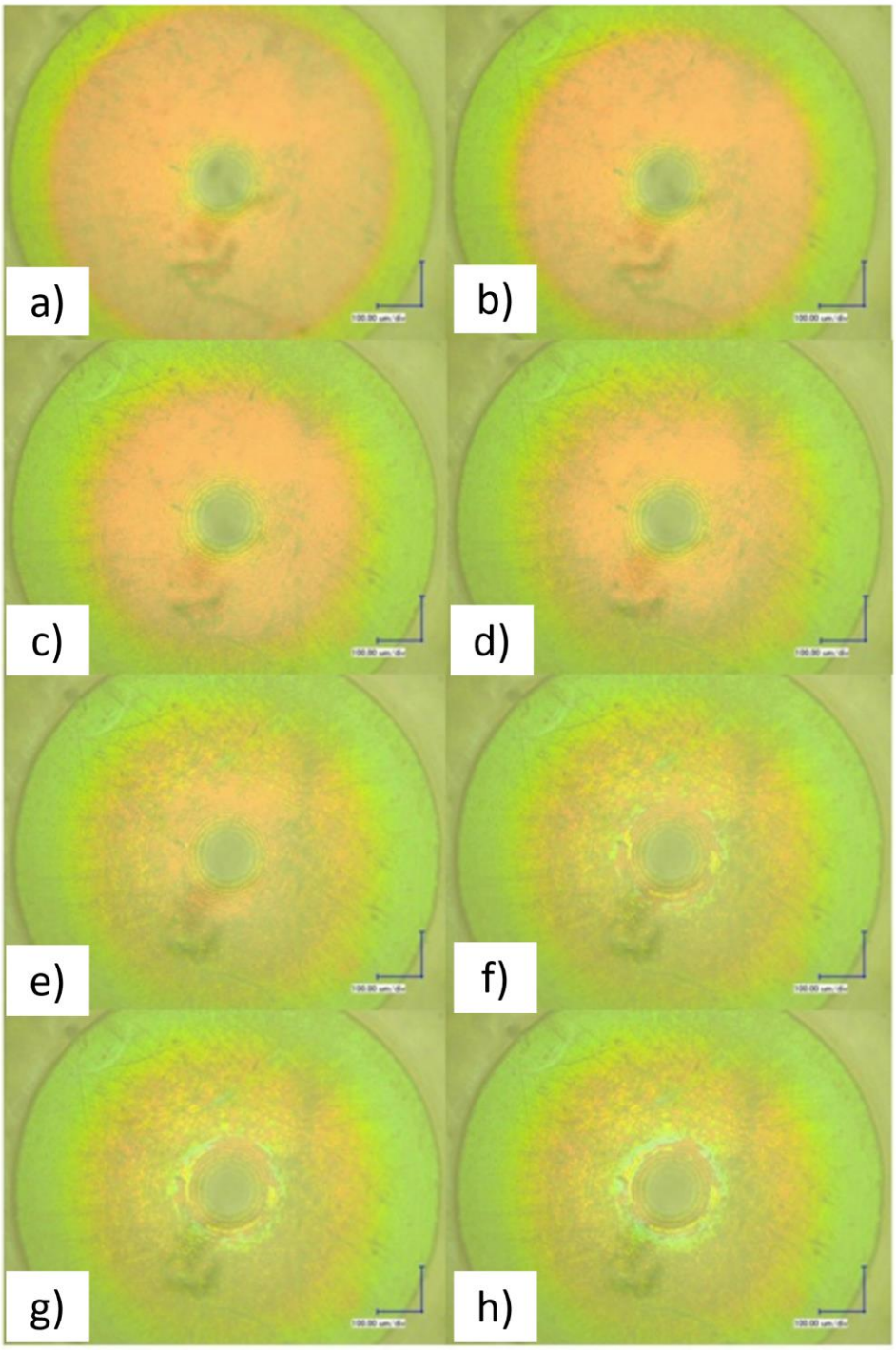


Abbildung 84: Mikroskopbilder einer HTP-Messung nach Einleitung von 100% CO_2. Die sichtbare Farbänderung von außen nach innen erfolgte innerhalb weniger Minuten. Nach Erreichen der ersten sichtbaren Disklinationslinien kam der Diffusionsprozess fast zum Stillstand. (angelehnt an [20])

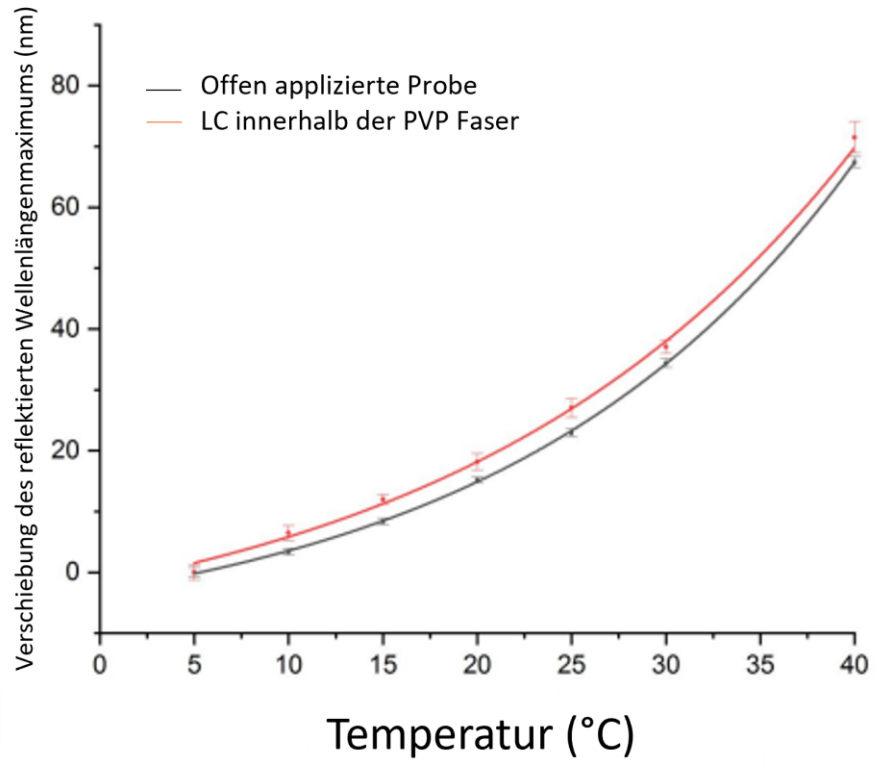


Abbildung 85: Vergleich der Verschiebung des Wellenlängenmaximums bei steigender Temperatur in offen applizierten und eingekapselten Proben. (angelehnt an [20])

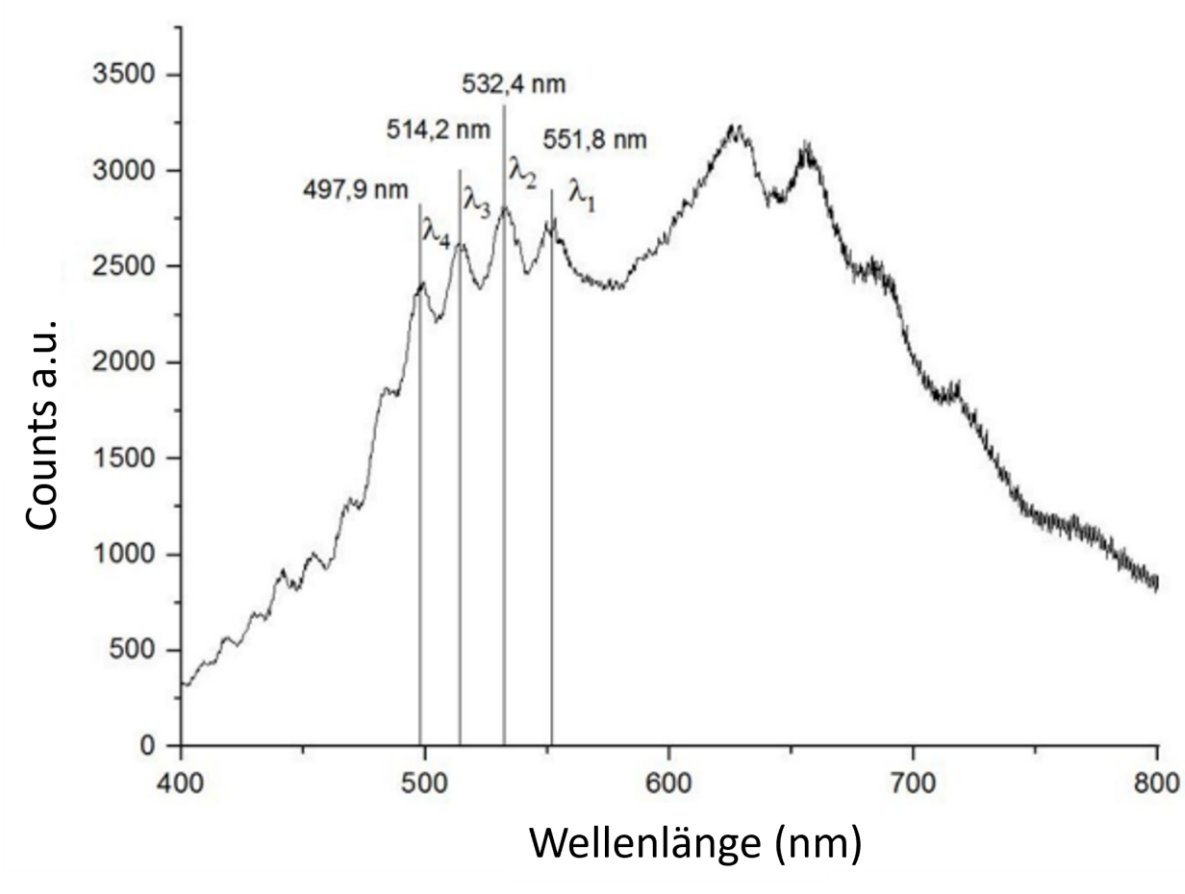


Abbildung 86: Bestimmung der Schichtdicke des Flüssigkristallfilms

Mit $m_n\lambda_n=2d_n\sin(\theta)\bar{n}$

und m_n als Beugungsordnung im lokalen Interferenzmaximum bei λ_n.

Mit $2d_n\sin(\theta)\,\bar{n}$ = konstant und $m_1\lambda_1 = (m_1+1)\lambda_2$ folgt

$m_1= \lambda_2/(\lambda_1-\lambda_2)$. Mit bekanntem m_n bei λ_n lässt sich die Schichtdicke berechnen.

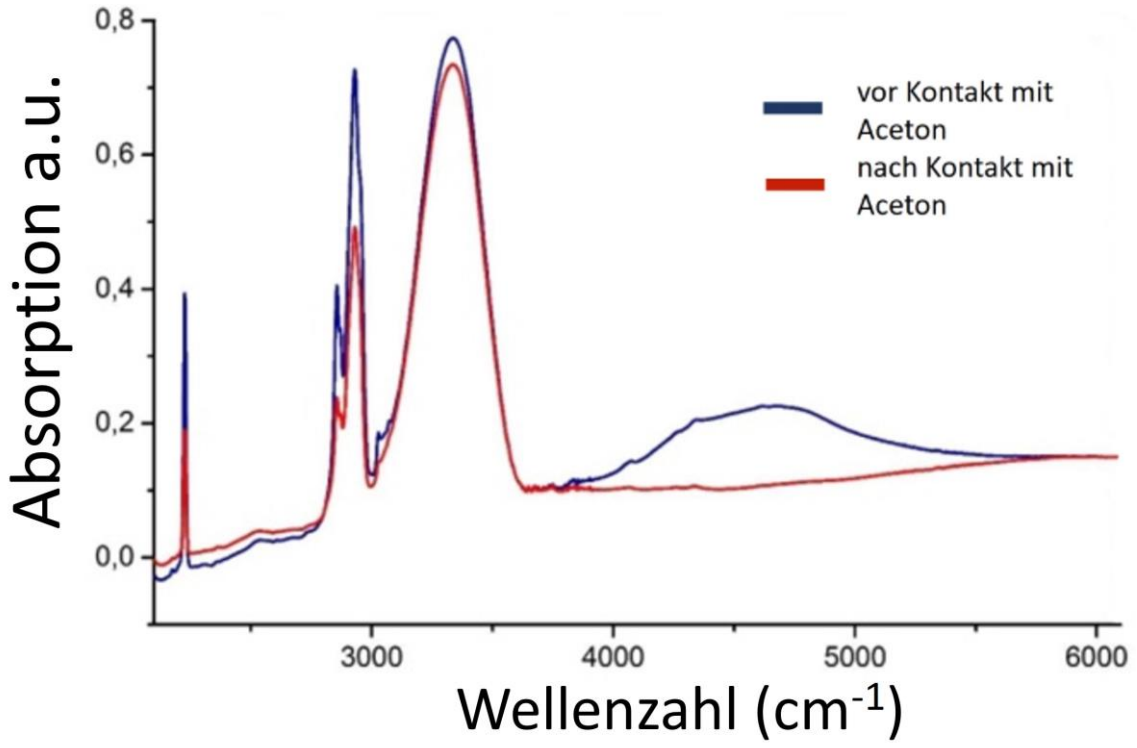


Abbildung 87: E7 dotiert mit 1,17 mol% BBNP vor (blau) und nach (rot) Kontakt mit Aceton p.a. (>99,9%)

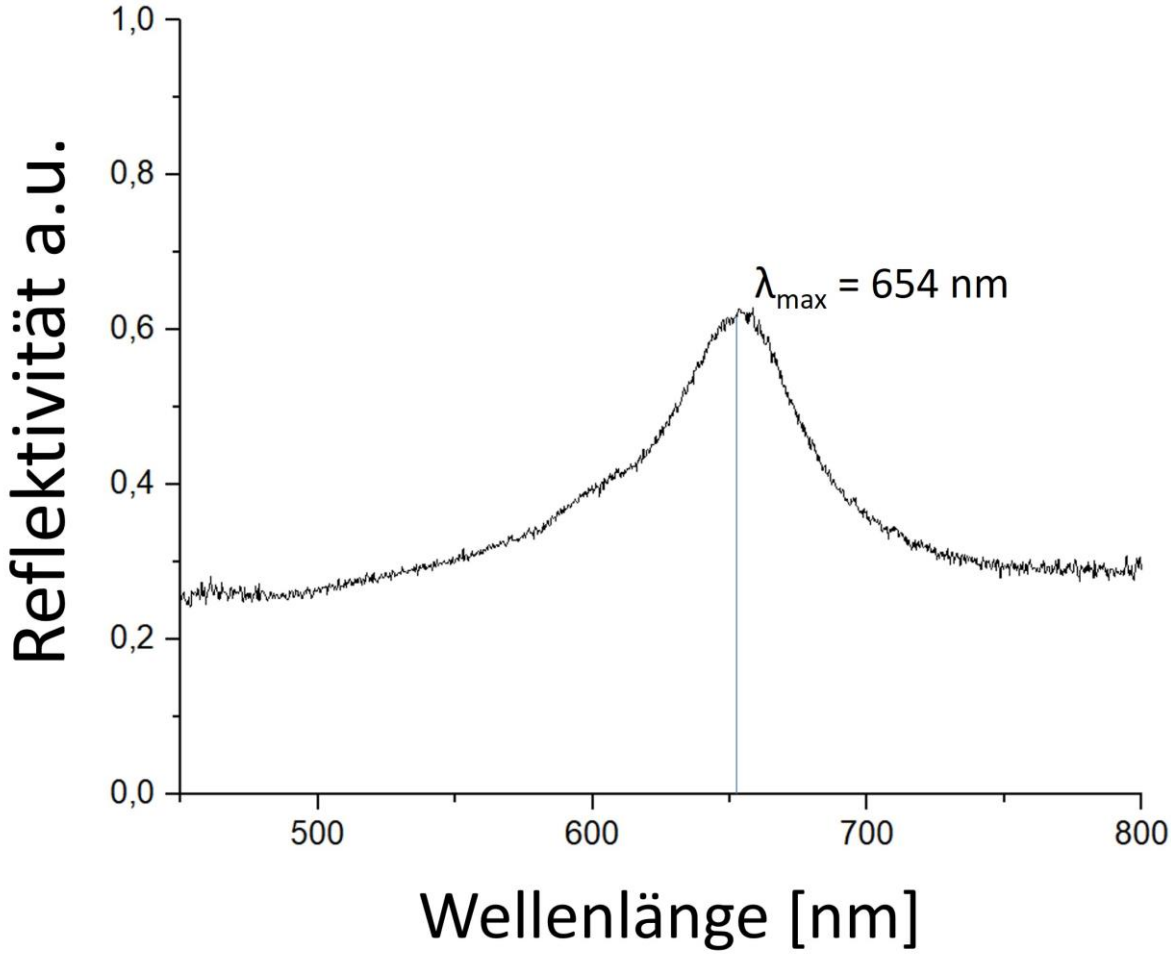


Abbildung 88: Selektive Reflexion nach Dotierung von E8 mit 3,3 mol% DSI

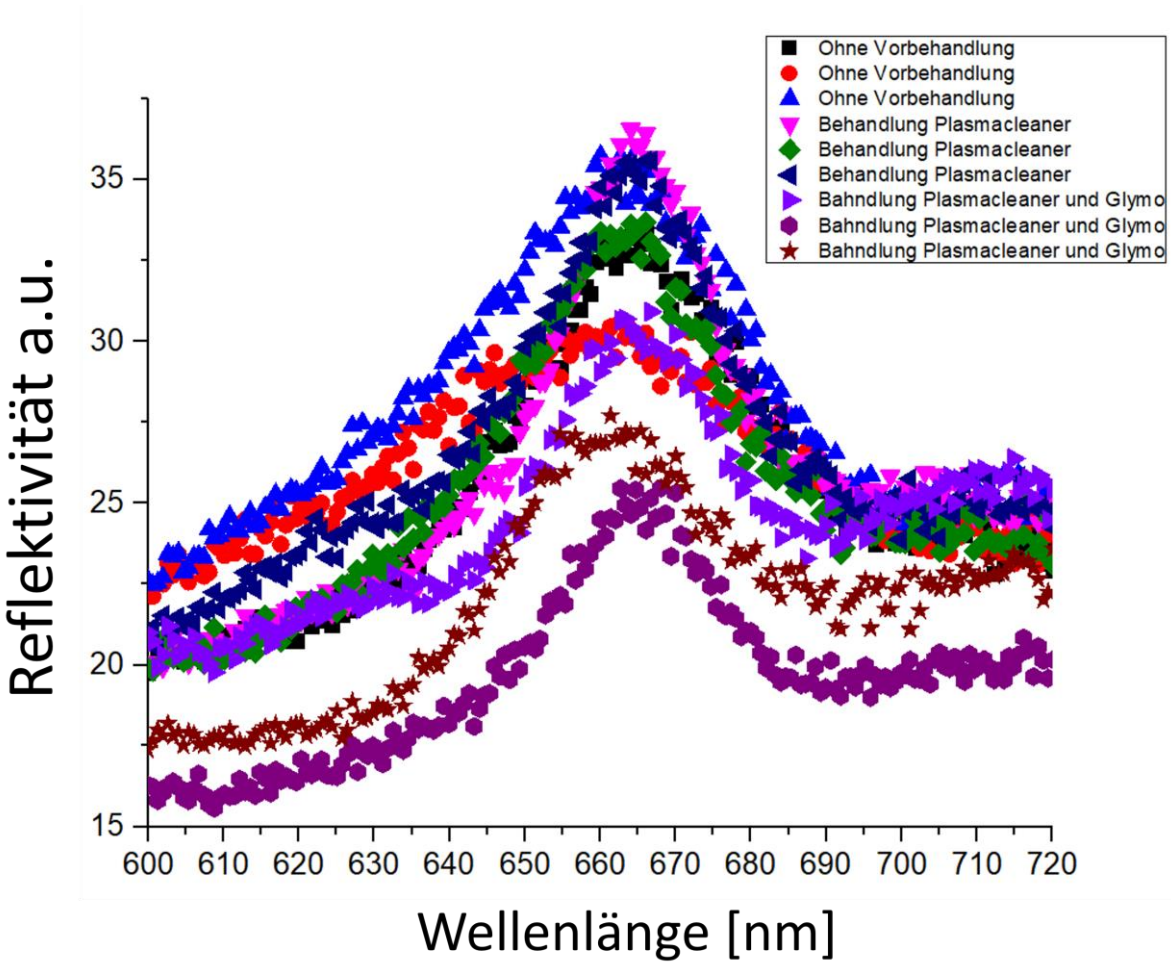


Abbildung 89: Reflexionspeaks bei unterschiedlicher Vorbehandlung der Substratoberfläche

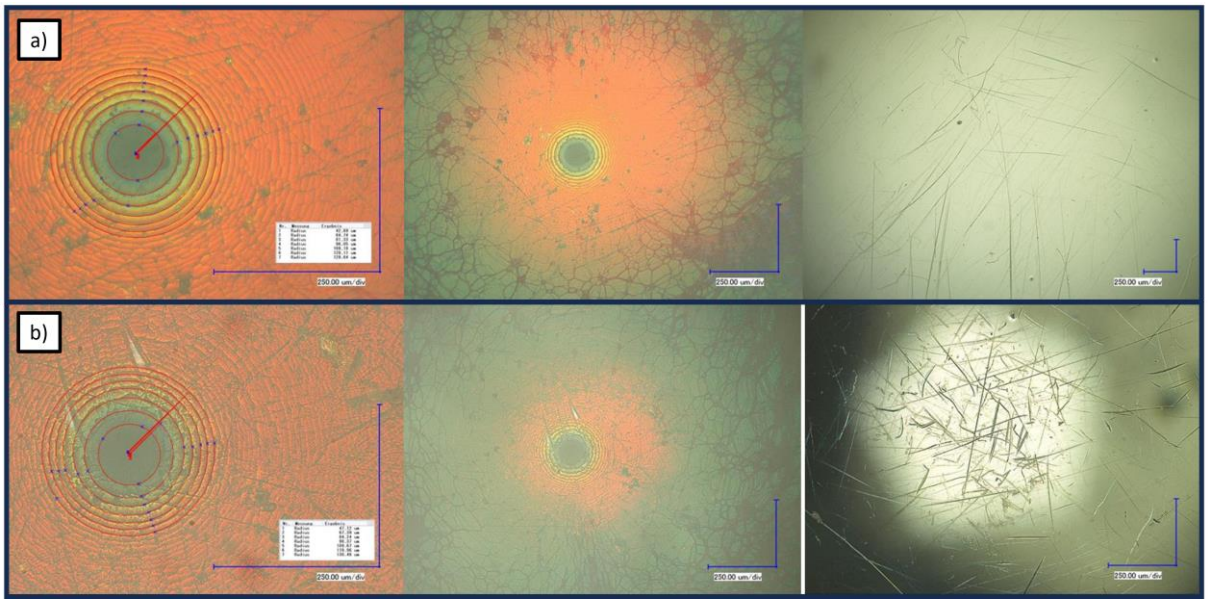


Abbildung 90: HTP-Messung auf einem mit Polyimid beschichtetem Objektträger. a) Tag 1 b) Tag 11. Die stark zerkratzte Oberfläche an Tag 11 verschlechtert die Güte der sichtbaren Disklinationslinien und erschwert dadurch die Messung der Radien

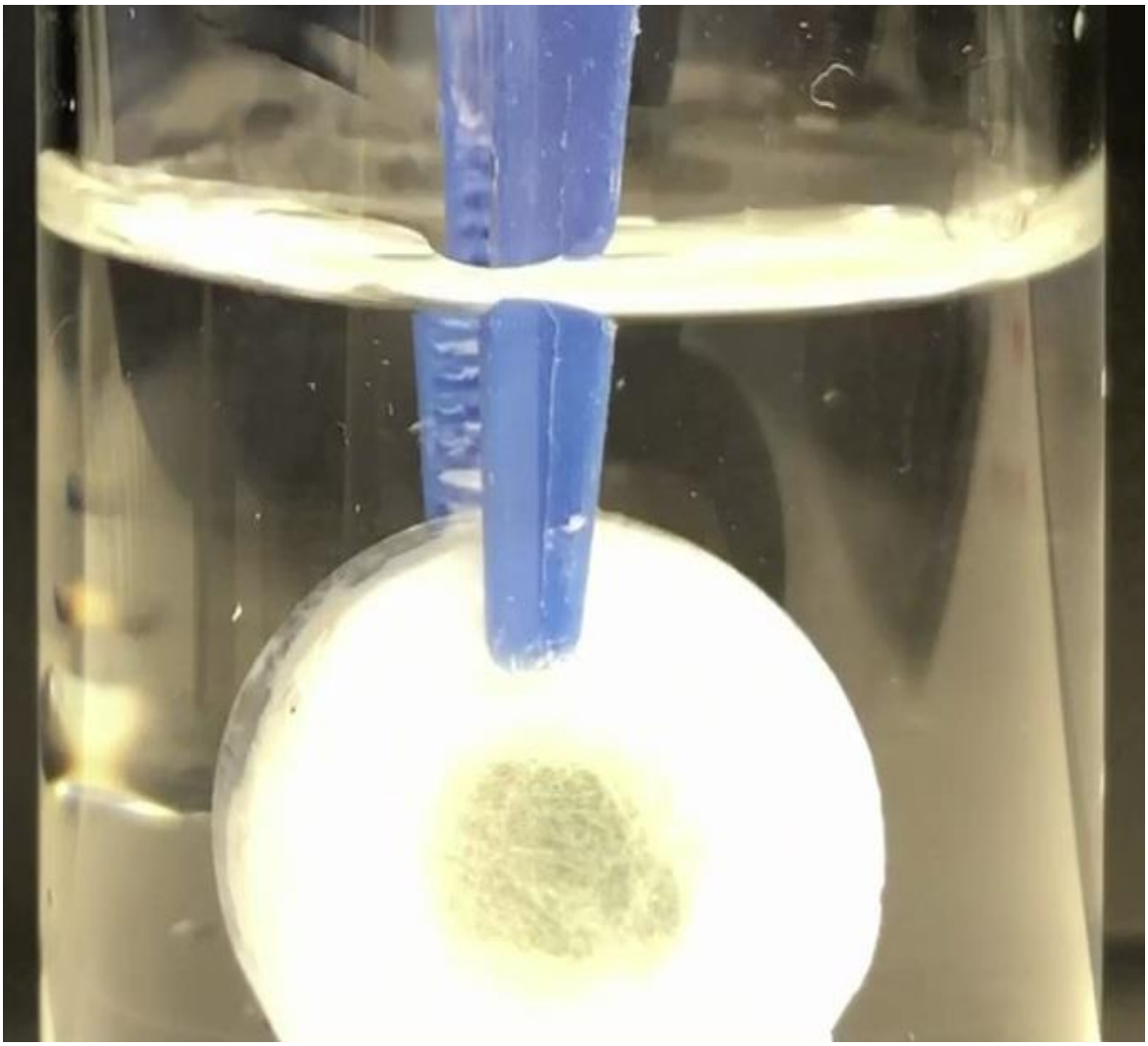


Abbildung 91: Beweis der Wasserfestigkeit eines vernetzten PVP-Vlieses, welches komplett unter Wasser getaucht wurde

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener flüssigkristalliner Phasen. Dargestellt sind zwei smektische Phasen Sm_A und Sm_C sowie die nematische Phase N ..... - 10 -
Abbildung 2: Orientierung eines Moleküls im Raum ..... - 11 -
Abbildung 3: Schematische Struktur einer chiral-nematischen oder cholesterischen Phase ..... - 13 -
*Abbildung 4: Schematische Darstellung der Grandjean-Cano Methode mir **R** als Krümmungsradius der Linse, **d** als Schichtdicke des Flüssigkristalls bei einem Abstand von **r** zum Zentrum. Der Index **n** ist eine natürliche Zahl und bezieht sich auf die Nummerierung der Disklinationslinie.* ..... - 13 -
Abbildung 5: Binaphthylverbindung achiral und chiral ..... - 15 -
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Drehung linear polarisierten Lichts an einer optisch aktiven Substanz ..... - 16 -
Abbildung 7: Schematische Darstellung der chiralen Induktion durch Zugabe eines optisch aktiven Dotierstoffes. ..... - 16 -
Abbildung 8: Schichtstruktur mit alternierendem Brechungsindex und Einstrahlung einer elektromagnetischen Welle mit Wellenlänge 633 nm und einem Schichtabstand von 266 nm. Die reflektierten Wellen wurden aus Gründen der Übersicht nach unten hin versetzt. ..... - 19 -
Abbildung 9: Gleiche Schichtstruktur mit Welle der Wellenlänge 532 nm. Dies entspricht der doppelten Schichtdicke. Reflektierte Wellen wurden erneut aus Gründen der Übersicht nach unten hin versetzt. ..... - 20 -
Abbildung 10: Dotiermittel für die Sensorik von CO_2. ..... - 22 -
Abbildung 11: Durch Reaktion mit CO_2 gebildetes Carbamat. ..... - 22 -
Abbildung 12: Chirales Dotiermittel nach Han et al.[48] zur Detektion von Sauerstoff ..... - 23 -
Abbildung 13: Schematischer Aufbau einer Elektrospinnanlage ..... - 24 -
Abbildung 14: Biegeinstabilität eines Jets beim Elektrospinnen[54] ..... - 26 -
Abbildung 15: Änderung des Viskositätsanstiegs infolge der Interaktion der gelösten Polymerknäuel. ..... - 27 -
Abbildung 16: Verschiedene Geometrien von Gegenelektroden beim Elektrospinnen ..... - 29 -
Abbildung 17: Schematische Darstellung eines koaxialen Elektrospinnprozesses zur Herstellung gefüllter Fasern. ..... - 31 -
Abbildung 18: Schematische Darstellung des Messaufbaus in der ersten Version ..... - 34 -
Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Y-Faser ..... - 35 -
Abbildung 20: CAD-Zeichnung der verbesserten UV/VIS Messkammer im Querschnitt - 36 -
Abbildung 21: Verbesserter Messaufbau in der letzten Version ..... - 36 -
Abbildung 22: Elektrospinnaufbau zur Bestimmung der Elektrospinnparameter (Vers.1) - 37 -
Abbildung 23: Spritzenpumpen der Fa. Landgraf mit Polymerlösung (hinten)

sowie Flüssigkristall (vorne) ..... - 38 -
Abbildung 24: Fotografie der verwendeten Koaxialnadel ..... - 38 -
Abbildung 25: Senkrechte Elektrospinnanordnung (Version 2) ..... - 39 -
Abbildung 26: Kreuzförmige Elektrode zur Gewinnung orientierter Fasern. ..... - 40 -
Abbildung 27: Elektrospinnaufbau (Version 3) ..... - 40 -
Abbildung 28: Detailaufnahme der Koaxialnadel und der wechselbaren, ringförmigen Gegenelektrode. ..... - 41 -
Abbildung 29: Beschichtung der Glassubstrate mit PVA ..... - 44 -
Abbildung 30: Schematische Darstellung der Interferenz an dünnen Schichten ..... - 45 -
Abbildung 31: Schematischer Aufbau des Experimentes zur quantitativen Messung von CO_2 mittels zweier beschichteter Objektträger, wobei nur der obere dem Analyten zugänglich ist. ..... - 50 -
Abbildung 32: Erwarteter Reaktionsmechanismus von BBNP mit Formaldehyd ..... - 51 -
Abbildung 33: Strukturformel des (S)-1,1´-Binaphthyl-2,2´-disulfonimid ..... - 52 -
Abbildung 34: Fotografien der ATR-Messkammer. Oben: Umgedrehte Messkammer mit sichtbarem Dichtungsring. Unten: Eingebaute Messkammer mit bildbearbeiteter Öffnung in den Innenraum und sichtbarem ATR-Kristall. ..... - 53 -
Abbildung 35: Schematischer Aufbau des Experiments zur ATR Messung während einer Sensorreaktion ..... - 54 -
Abbildung 36: Strukturformel von 1,1´-Binaphthyl-2,2´-disulfonyldichlorid ..... - 54 -
Abbildung 37: Schematische Darstellung der durchgeführten 3-Punkt-Biegung zur Bestimmung der Zugefestigkeit der Fasern ..... - 56 -
Abbildung 38: Hochleistungs-UV-LED mit Kühler zur Bestrahlung der koaxial gesponnenen Fasern ..... - 57 -
Abbildung 39: Vergleich der Spektren von drei Proben mit Selektivreflexion, welche auf ein Deckgläschen aufgetragen wurden. Von jeder Probe wurde jeweils oder Vorder- und Rückseite gemessen. LC: E8 dotiert mit CB15 ..... - 59 -
Abbildung 40: Lichtstreuung an einer Polydomänenstruktur ..... - 60 -
Abbildung 41: Änderung der relativen Luftfeuchte innerhalb der Elektrospinnanlage während und nach der Einleitung getrockneter Laborluft. ..... - 62 -
Abbildung 42: Änderung der Temperatur in der Elektrospinnanlage mit Hilfe des Heizregisters. Rot markiert ist die Zeit, die benötigt wird, um von einer durchschnittlichen Raumtemperatur im Labor auf 25°C zu heizen. ..... - 63 -
Abbildung 43: Reflexionspeaks von jeweils drei Proben, welche bei 1000 U/min, 3000 U/min und 6000 U/min hergestellt wurden. LC: E8 dotiert mit CB15 ..... - 64 -
Abbildung 44: Gemittelte Reflexionspeaks bei unterschiedlicher Vorbehandlung der Substratoberfläche ..... - 65 -
Abbildung 45: Mit PVA beschichtete und uniaxial geriebene Objektträgeroberfläche im Rasterelektronenmikroskop. ..... - 66 -

Abbildung 46: Konzentrisch angeordnete Disklinationslinien eines chiral-nematischen Flüssigkristalles (1,6 mol% des CO_2-sensitiven Dotiermittels in E7) bei der Grandjean-Cano Methode zur Bestimmung der HTP. Die Radien der blau eingezeichneten Kreise wurden über drei Punkte über die Software des Digitalmikroskops vermessen. ....- 67 -
Abbildung 47: Transmissionsspektren eines Experiments mit zwei gestapelten Objektträgern. Beide Objektträger sind mit dem CO_2 sensitiven LC beschichtet, jedoch ist nur der obere dem Analyten zugänglich. Die untere Beschichtung dient als Referenz. ....- 69 -
Abbildung 48: Langzeitversuch mit CO_2 zur Überprüfung der maximalen Peakverschiebung bei 100% Gaskonzentration. Rechts sind die Extremwerte jeweils während eines Zyklus dargestellt. ....- 70 -
Abbildung 49: HTP Messung vor a) und nach b) der Begasung mit 100% CO_2 ....- 71 -
Abbildung 50: Reflexionsspektren des offen applizierten CO_2 sensitiven LC vor und nach Begasung mit CO2 und Auswertung mittels Fano-Fit. ....- 73 -
Abbildung 51: Verschiebung der Selektivreflexion koaxial gesponnener PVP-Fasern mit CO_2 sensitivem LC im Kern bei Begasung mit CO_2 und Fano-Fit. ....- 73 -
Abbildung 52: Kurzzeitversuche zum Vergleich CO_2 sensitiver LC Proben offen appliziert und in PVP Fasern. Alternierende Begasung mit CO_2 und synthetischer Luft ....- 74 -
Abbildung 53: Vergleich der durchschnittlichen Startzeiten der Blauverschiebung nach vorheriger Spülung mit synthetischer Luft und erster CO_2 Aufgabe - 75 -
Abbildung 54: Kurzzeitversuche zum Vergleich CO_2 sensitiver LC Proben in PVP Fasern bei Begasung mit CO_2 und Spülung mit Luft oder N_2. ....- 76 -
Abbildung 55: Kurzzeitversuche zum Vergleich CO_2 sensitiver LC Proben in offen applizierter Form bei Begasung mit CO_2 und Spülung mit Luft oder N_2 ....- 77 -
Abbildung 56: Vergleich der durchschnittlichen Startzeiten der Blauverschiebung nach vorheriger Spülung mit N_2 und erster CO_2 Aufgabe ....- 78 -
Abbildung 57: FTIR-Spektrum von undotiertem E7 im Wellenzahlbereich 2000 cm^{-1} bis 6000 cm^{-1} ....- 80 -
Abbildung 58: E7 dotiert mit 1,17 mol% BBNP vor (blau) und nach (rot) Kontakt mit Formaldehyd 37% (aq) ....- 81 -
Abbildung 59: Verschiebung des Peakmaximums infolge des Kontakts mit Luftfeuchte....- 82 -
Abbildung 60: E7 dotiert mit 1,17 mol% BBNP vor (blau) und nach (rot) Kontakt mit Methanol 10% (aq) ....- 83 -
Abbildung 61: Verschiebung des Reflexionspeakmaximums durch ammoniakhaltige Luft, die über die Probe geleitet wird. Die Konzentration an Ammoniak in der Gaswaschflasche wird in der Legende angezeigt. Bei t=0 wurde der Luftstrom über die Gaswaschflasche eingeschaltet. ....- 84 -
Abbildung 62: FTIR-ATR Spektren von DSI vor (schwarz) und nach (blau)

Kontakt mit Amphetamin. Das Spektrum des Amphetamins ist blau dargestellt. (16 scans, 4cm^{-1}) ..... - 85 -
Abbildung 63: Verlauf der Peakmaximums während der Begasung mit Amphetamin und einer LC-Mischung aus 63,8 mol% E8, 35,3 mol% CB15 und 0,9 mol% DSI. Verschiebungsbereich ist über die DSI Konzentration einstellbar..... - 87 -
Abbildung 64: Änderungen im FTIR-ATR Spektrum von DSDC während der Begasung mit Amphetamin (16 scans, 4cm^{-1})..... - 88 -
Abbildung 65: Mögliche Sulfonamidbildung/Sulfonimidbildung durch Reaktion von DSDC mit Amphetamin..... - 89 -
Abbildung 66: Verschiebung des Peakmaximums der Selektivreflexion durch Reaktion von DSDC mit Amphetamin ..... - 90 -
Abbildung 67: Koaxiale Fasern aus einer 15wt% PS Lösung in THF mit CO_2 sensitivem Kern. Flussrate Schale: 1,8 ml/h; Flussrate Kern: 0,6 ml/h, Elektrodenabstand: 10 cm. ..... - 92 -
Abbildung 68: Koaxiale Fasern aus einer 5wt% PMMA Lösung in Aceton mit CO_2 sensitivem Kern. Volumenstrom Schale: 1,8 ml/h, Volumenstrom Kern: 1,2 ml/h, Spannung Kanüle: 17kV, Spannung Kollektorelektrode -1kV, Abstand: 10cm ..... - 94 -
Abbildung 69: Verfestigte Jets infolge einer zu hohen Abdampfrate des Lösemittels..... - 94 -
Abbildung 70: Vergleich von uniaxial a) gesponnenen PAN Fasern mit koaxial b) gesponnenen PAN/LC Fasern im kreuzpolarisiertem Licht. Spinnparameter a): Elektrodenabstand 25 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: geerdet, Volumenstrom: 1,2 ml/h. b): Elektrodenabstand 25 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: geerdet, Volumenstrom Schale: 1,2 ml/h, Volumenstrom Kern: 0,6 ml/h..... - 96 -
Abbildung 71: Triaxial gesponnene Fasern (PAN außen, PVP Mitte, LC im Kern). Spinnparameter: Elektrodenabstand 25 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: - 5kV, Volumenstrom Schale (PAN) 0,9 ml/h, Volumenstrom Zwischenschicht (PVP): 0,9 ml/h, Volumenstroms Kern (LC): 0,6 ml/h..... - 96 -
Abbildung 72: Vergleich von uniaxial a) gesponnenen PVac Fasern mit koaxial b) gesponnenen PVAc/LC Fasern im kreuzpolarisierten Licht. Spinnparameter a): Polymerkonzentration: 12wt%, Elektrodenabstand 35 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: -5 kV, Volumenstrom: 1,8 ml/h. b): Polymerkonzentration: 12wt%, Elektrodenabstand 35 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: -5 kV, Volumenstrom Schale: 1,8 ml/h, Volumenstrom Kern: 1,2 ml/h..... - 98 -
Abbildung 73: Triaxial gesponnene Fasern bestehend aus PVAc (außen),

PVP (Zwischenschicht) und LC im Kern. Spinnparameter. Polymerkonzentration: 12 wt%, Elektrodenabstand: 35 cm, Spannung Kanüle: 10 kV, Spannung Kollektorelektrode: -5 kV, Volumenstrom Schale: 1,8 ml/h, Volumenstrom Zwischenschicht: 1,8 ml/h, Volumenstrom Kern: 1,2 ml/h ..... - 98 -

Abbildung 74: Triaxial gesponnene Fasern bestehend aus PVAc (außen), PVP (Zwischenschicht) und LC im Kern. Der rechts in der Abbildung sichtbare Wassertropfen löst die sich darin befindenden Fasern nicht auf. .- 99 -

Abbildung 75: Koaxiale Fasern mit a) CO_2 sensitivem LC, b) DSI dotierten LC, c) DSDC dotierten LC. ..... - 100 -

Abbildung 76: Nahaufnahme einzelner PVP Fasern mit CO_2 sensitivem LC Kern ..... - 101 -

Abbildung 77: Poren auf der Oberfläche einer koaxial gesponnenen PVP Faser mit flüssigkristallinem Kern ..... - 103 -

Abbildung 78: Bruchstelle einer koaxial gesponnenen Faser mit flüssigkristallinem Kern ..... - 103 -

Abbildung 79: Mittlerer Kraftverlauf pro Faser ..... - 104 -

Abbildung 80: Mapping-Aufnahmen koaxialer Fasern mit flüssigkristallinem Kern mit dem konfokalen Raman-Mikroskop ..... - 105 -

Abbildung 81: Verschiebung des Reflexionspeaks von mit DSI dotiertem E8 (oben) infolge intensiver UV-A Bestrahlung im Vergleich mit einer Probe, welche zusätzlich 2% Avobenzon enthält (unten) ..... - 107 -

Abbildung 82: a) ein koaxial gesponnenes Vlies mit DSI dotierten LC im Kern und b) ein zusätzlich mit H_2O_2 und IV-Strahlung nachträglich vernetztes Vlies. Auf beide Proben wurde ein Tropfen Wasser aufgegeben. ..... - 108 -

Abbildung 83: Einsatz für die Messkammer in ihrer letzten Version. a) CAD-Zeichnung des Einsatzes, b) mit LC beschichtetes Deckgläschen, c) Ringelektrode mit koaxialen Fasern ..... - 109 -

Abbildung 84: Mikroskopbilder einer HTP-Messung nach Einleitung von 100% CO_2. Die sichtbare Farbänderung von außen nach innen erfolgte innerhalb weniger Minuten. Nach Erreichen der ersten sichtbaren Disklinationslinien kam der Diffusionsprozess fast zum Stillstand. ..... - 125 -

Abbildung 85: Vergleich der Verschiebung des Wellenlängenmaximums bei steigender Temperatur in offen applizierten und eingekapselten Proben .. - 126 -

Abbildung 86: Bestimmung der Schichtdicke des Flüssigkristallfilms ..... - 127 -

Abbildung 87: E7 dotiert mit 1,17 mol% BBNP vor (blau) und nach (rot) Kontakt mit Aceton p.a. (>99,9%) ..... - 128 -

Abbildung 88: Selektive Reflexion nach Dotierung von E8 mit 3,3 mol% DSI ..... - 129 -

Abbildung 89: Reflexionspeaks bei unterschiedlicher Vorbehandlung der Substratoberfläche ..... - 130 -

Abbildung 90: HTP-Messung auf einem mit Polyimid beschichtetem Objektträger. a) Tag 1 b) Tag 11. Die stark zerkratzte Oberfläche an Tag 11 verschlechtert die Güte der sichtbaren Disklinationslinien und erschwert dadurch die Messung der Radien.....- 131 -
Abbildung 91: Beweis der Wasserfestigkeit eines vernetzten PVP-Vlieses, welches komplett unter Wasser getaucht wurde.....- 131 -

11. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Geräte zur Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung ..... - 42 -
Tabelle 2: Untersuchte Dotiermittel ..... - 43 -
Tabelle 3: Parameter für koaxiales Spinnen von PVP-Fasern mit chiral-nematischem Kern ..... - 46 -
Tabelle 4: Untersuchte wasserbeständige Polymere für das koaxiale Elektrospinnen mit chiral-nematsichem Kern ..... - 47 -
Tabelle 5: Ergebnisse der Radiusbestimmung mittels Digitalmikroskop ..... - 68 -
Tabelle 6: Δr^2 aus benachbarten Radienpaaren ..... - 68 -
Tabelle 7: Vergleich der maximalen Geschwindigkeiten der Peakverschiebung, wenn synthetische Luft oder Stickstoff als Spülgas verwendet wurde ..... - 79 -
Tabelle 8: Untersuchte Spinnparameter PS in Toluol und PS in THF ..... - 91 -
Tabelle 9: Untersuchte Spinnparameter beim koaxialen Spinnen von PMMA in diversen Lösemitteln ..... - 93 -
Tabelle 10: Untersuchte Spinnparameter beim multiaxialen Spinnen von PAN ..... - 95 -
Tabelle 11: Untersuchte Spinnparameter beim multiaxialen Spinnen von PVAc ..... - 97 -

12. Liste der Publikationen

12.1 Peer-Review Publikationen

1. **Pschyklenk, L**., Wagner, T., Lorenz, A., & Kaul, P. (2020). Optical gas sensing with encapsulated chiral-nematic liquid crystals. ACS Applied Polymer Materials, 2(5), 1925-1932.
2. Schelski, K., Reyes, C. G., **Pschyklenk, L**., Kaul, P. M., & Lagerwall, J. P. (2021). Quantitative volatile organic compound sensing with liquid crystal core fibers. Cell Reports Physical Science, 2(12).
3. Spengler, M., **Pschyklenk, L**., Niemeyer, J., Kaul, P., & Giese, M. (2021). Photonic NO2 gas sensing with binaphthyl-Based dopants. Advanced Optical Materials, 9(7), 2001828.
4. Malotke, F., Spengler, M., **Pschyklenk, L**., Saccone, M., Kaul, P., & Giese, M. (2022). Hydrogen-Bonded Cholesteric Liquid Crystals—A Modular Approach Toward Responsive Photonic Materials. Advanced Photonics Research, 3(5), 2100353.

12.2 Konferenzbeiträge

1. Pschyklenk, L., Wagner, T., & Kaul, P. (2015), „Optische Gassensorik mit chiral-nematischen Flüssigkristallen und koaxialem Elektrospinnen“. In 12. Dresdner Sensor-Symposium, 07.-09.12. 2015, Hotel Elbflorenz, Dresden (pp. 278-282). AMA Service GmbH.
2. Pschyklenk, L., Wagner, T., & Kaul, P. (2017), „Optical Detection of CO_2 Utilizing Coaxial Electrospun Liquid Crystal Fibers“, The EUSAS Journal, No. 11
3. Pschyklenk, L., Schelski, K., Wagner, T., & Kaul, P., (2019), Vortrag: “Coaxial fibers with chiral-nematic liquid crystal core for gas sensing”, Electrospin 2019, Shanghai

4. Pschyklenk, L., Wagner, T., & Kaul, P. (2018), Posterbeitrag: "Optical detection of harmful substances with encapsulated chiral-nematic liquid crystals", 45th GLCC 2018, Luxemburg

5. Pschyklenk, L., Wagner, T., & Kaul, P. (2018), Posterbeitrag: "Optische Gassensorik mit dotierten Flüssigkristallen verbunden mit koaxialem Elektrospinnen", Sensoren und Messsysteme 2018, 19. ITG/GMA-Fachtagung, Nürnberg

6. Pschyklenk, L., Schelski, K., Wagner, T., & Kaul, P., (2019), Posterbeitrag: "Detection of Amphetamine and Furfural using Chiral Nematic Liquid Crystals", 46th GLCC 2019, Paderborn

7. A. Vollbehr; L. Pschyklenk; T. Wagner; P. Kaul, (2022), Posterbeitrag: "Coaxially electrospun water-resistant fibres with chiral-nematic liquid crystalline core for gas sensors", ELCC 2022, Lissabon