

Schlussbericht

Projekt:	Optische Gassensorik mit dotierten Flüssigkristallen verbunden mit koaxialem Elektrosponnen
Akronym:	OptoSpin
Zuwendungsempfänger:	Hochschule Bonn-Rhein-Sieg Institut für Sicherheitsforschung
Fördernde Institution:	BMBF
Förderkennzeichen:	13FH023IX6
Förderprogramm	Ingenieurnachwuchs 2016
Laufzeit des Vorhabens:	01.07.2017 bis 31.10.2022
Berichtszeitraum:	01.07.2017 bis 31.10.2022
Projektleiter:	Prof. Dr. Peter Kaul Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften Von-Liebig-Str. 20 D-53359 Rheinbach
Berichtersteller:	Lukas Pschyklen Lukas.pschyklen@h-brs.de Antonia Vollbehr Antonia.vollbehr@h-brs.de

Inhalt

I.	Kurzdarstellung.....	3
1.	Aufgabenstellung.....	3
2.	Voraussetzung zur Durchführung des Projekts.....	3
3.	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	3
4.	Aktueller wissenschaftlicher und technischer Stand.....	4
5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	4
II.	Eingehende Darstellung.....	5
1.	Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse.....	5
2.	Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	42
3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	43
4.	Voraussichtlicher Nutzen.....	43
5.	Fortschritt bei anderen Stellen.....	44
6.	Veröffentlichungen des Ergebnisses.....	45
III.	Literatur.....	47

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Das Ziel des Projekts ist die Entwicklung einer neuartigen, energieautarken Sensorik zum Nachweis von Gefahrstoffen, insbesondere explosivstoff-, betäubungsmittel- und brandspezifische Verbindungen (volatil). Hierbei wird auf die spezifischen Eigenschaften chiral-nematischer Flüssigkristalle (N*LC) zurückgegriffen, die durch eine chemische Reaktion des Analyten mit stoffspezifischen Dotierstoffen ihre optischen Eigenschaften verändern. Durch Wahl geeigneter Dotierstoffen kann ein breites Stoffspektrum gefährdender Substanzen abgedeckt werden. Derartige Sensoren können die zu detektierenden Stoffe durch mit bloßem Auge sichtbare Farbveränderung anzeigen, alternativ kann die Veränderung der Reflektionseigenschaften durch eine einfache opto-elektrische Sensorik mit geringstem Energieverbrauch ausgewertet werden. Die ingenieurwissenschaftlich/ technischen Gesamtziele der Forschungsarbeiten in diesem Projekt lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Entwicklung von neuartigen optisch-chemischen Sensoren mit gesteigerter Selektivität gegenüber Gefahrstoffen.
- Charakterisierung der Sensoreigenschaften und Optimierung in Bezug auf ausgewählte Analyten.
- Entwicklung eines Labormusters mit gesteigerter Sensitivität und Tests unter realen Bedingungen beim Endanwender und den industriellen Partnern.

2. Voraussetzung zur Durchführung des Projekts

Die Arbeiten zum Vorhaben erfolgen in der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg am Standort Rheinbach. Das Institut für Sicherheitsforschung (ISF) um Prof. Dr. Peter Kaul verfügt über umfangreiche Erfahrung und die notwendigen Ressourcen zur Bearbeitung der Aufgaben aus dem Vorhaben. Zudem konnte das Projekt auf verschiedenste Vorhaben im Bereich Sicherheitsforschung zurückgreifen. Dazu zählen beispielsweise „MoSEV: Mobile Sensorik für Explosivstoffe“ (BMVg, FKZ E/E210/7D042/4F101), „C-BORD: Effective Container Inspection at BORDer control Points“ (EU-H2020, 653323), in denen es ebenfalls um die Detektion von Gefahrstoffen in gasförmigen Proben ging.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

In acht Arbeitspaketen wurden zunächst mit den Anwendungspartnern zu detektierende Analyten festgelegt (AP1), die geeigneten Dotierstoffe für kommerziell verfügbare Flüssigkristalle und deren gassensorischen Eigenschaften ermittelt (AP2), die so gewonnenen sensitiven Flüssigkristalle hinsichtlich der optimalen Dotiermenge, der erreichbaren Brechungsindices und ihre Langlebigkeit charakterisiert (AP3). Im AP4 wurde der Elektrospinn-Aufbau zur Vorbereitung der nachfolgenden koaxialen Elektrospinnversuche mit verschiedenen Polymerlösungen amorpher Polymere (AP5) optimiert. Kernziel von AP5 war der Ersatz des üblicherweise eingesetzten Polyvinylpyrrolidon (PVP) durch nicht wasserlösliche Polymere bzw. die Erprobung einer nachträglichen Beschichtung mit einem wasserunlöslichen Polymer. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden in AP6 zur Steigerung der Selektivität durch Modifikation der Polymerschale zur Beeinflussung der selektiven Gaspermeabilität genutzt. Nach Charakterisierung der erzeugten Sensorvliese (AP7) auf mechanische Eigenschaften und Widerstandsfähigkeit gegen Umwelteinflüsse sollten diese in AP8 Tests unter realen Bedingungen bei den Anwendungspartnern unterzogen werden. Dieses Arbeitspaket konnte nicht wie geplant realisiert werden, da die bis dato erreichten Reaktionszeiten (Zeitspanne zwischen Exposition und Sensorantwort) noch nicht anwendungstauglich erschienen und zudem die Hochschullabore durch die Unwetterkatastrophe 2021 massiv beschädigt wurden. Durchgängig begleitet wurde das Projekt durch ein Mentoring-Programm (AP9) der beteiligten Firmen- und Forschungspartner. Im Rahmen des Projekts konnten die durch Hochwasser beschädigten Versuchsaufbauten wiederhergestellt (AP10) und die Laborarbeiten fortgeführt werden.

4. Aktueller wissenschaftlicher und technischer Stand

Das Sensorprinzip des Vorhabens beruht auf einer optischen Farbänderung eines Flüssigkristalls. Dieser wird hergestellt, indem ein nematischer Flüssigkristall mit einer chiralen Substanz dotiert wird. Der Dotierstoff induziert eine helikale Struktur [1], deren Ganghöhe p (engl. pitch) von dem Verdrillungsvermögen (engl. helical twisting power, HTP) des Dotierstoffs abhängt (Abbildung 1). Durch die induzierte helikale Überstruktur erscheint der Flüssigkristall in einer bestimmten Farbe, weil nur ein Wellenlängenbereich reflektiert wird. Das reflektierte Wellenlängenmaximum dieses Bereiches ist abhängig von der Ganghöhe p der Helix, dem Einfallswinkel Θ und dem mittleren Brechungsindex \bar{n} und kann mit $\lambda = p \cdot \bar{n} \cdot \cos \theta$ [2] beschrieben werden. Die Reaktion des Analyten mit dem Dotierstoff führt zu einer Änderung der Ganghöhe und somit zu einer sichtbaren und messbaren Verschiebung der reflektierten sowie der transmittierten Wellenlänge (Abbildung 1).

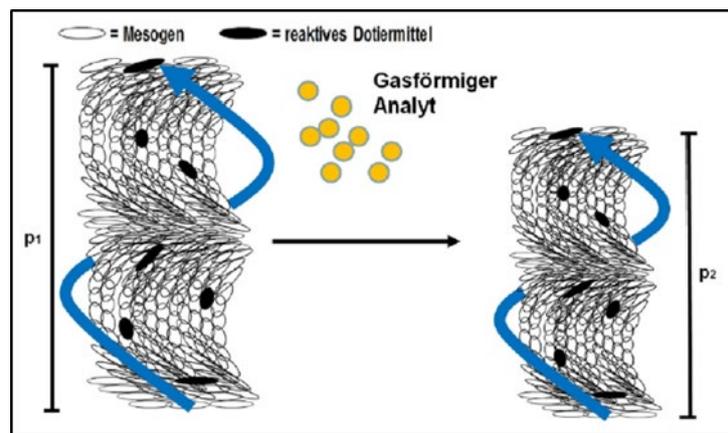


Abbildung 1: Schematische Reaktion des Dotierstoffs mit einem Analyten

Vor Projektbeginn waren vor allem Arbeiten zu einem CO₂-sensitiven Sensor bekannt, welcher auf einem TADDOL-Derivat und einem Diamin als Dotierstoff beruht, sowie ein O₂-selektiver Flüssigkristall basierend auf einem Dithiol. [3] Ein weiterer H₂O-sensitiver Sensor wurde entwickelt, wobei das eingesetzte Dotierstoff ein Alkoxysilan war und eine Reaktion mit dem Analyten eingeht. [4] Daneben gibt es noch eine Reihe weiterer Publikationen [5–8], bei denen die geordneten Mesogene über eine Acrylatgruppe polymerisiert wurden. Die Sensorreaktionen basieren dabei meist auf einem Quellvorgang durch Gasmoleküle, die in das Polymer diffundieren, und der damit verbundenen Vergrößerung der Ganghöhe, oder auf Nebervalenzbindungen. Die Anwendung des Sensorprinzips mit niedermolekularen Flüssigkristallen scheiterte bisher an der Beschaffenheit des Flüssigkristalles an sich, da es als Flüssigkeit und flächig appliziert keinerlei mechanischen Schutz bzw. Schutz vor Verschmutzung aufweist. Kim et al. schlugen eine Einkapselung des flüssigkristallinen Sensorsystems mittels koaxialem Elektrosponnen vor. [9] Dabei werden Fasern mit Durchmessern im Mikro- bis Nanometerbereich erzeugt. Lagerwall, Scalia und Enz konnten bereits die koaxiale Verspinnbarkeit niedermolekularer Flüssigkristalle in einer Schale aus PVP (Polyvinylpyrrolidon) aufzeigen und deren Eigenschaften innerhalb der Fasern beschreiben. [10–14] Durch Verwendung eines amorphen Polymers als Schalen- und dem dotierten Flüssigkristall als Kernmaterial, lässt sich so ein optischer (Gas-)Sensor in Form von Fasermaterialien realisieren, bei dem die Sensorreaktion durch die Polymerschale hindurch beobachtet werden kann.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb des Vorhabens wurde ein besonderer Fokus auf den wissenschaftlichen Austausch zwischen den Hochschulmitarbeitern und den Forschungs-, Industrie- und Anwendungspartnern gelegt. Dies

erfolgt durch die Vernetzung der Arbeitspakete (gemeinsame Arbeitstreffen, Experimente, Forschungsaufenthalte zur Erweiterung der Methodenkompetenz). Weiterhin wurden regelmäßige Statustreffen zur Abstimmung über neue Erkenntnisse durchgeführt, an dem die Projektpartner teilnahmen und die Mitarbeiter des Nachwuchsteams ihre Ergebnisse präsentierten. Hinsichtlich der Messgeräte lag eine enge Zusammenarbeit mit den Industriepartnern vor.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse

Ergebnisse AP1

Die gassensorische Methode, welche innerhalb dieses Projektes untersucht wurde, bietet einige Vorteile gegenüber den etablierten Methoden. Eine davon ist die potentielle Selektivität der Sensorreaktion gegenüber den Analyten. Es ist daher äußerst sinnvoll den Kreis möglicher Zielsubstanzen (Analyten) von Beginn an einzugrenzen. Dies sollte in Abstimmung mit den Endanwendern eines solchen neuartigen Sensorsystems erfolgen, da diese am besten den Nutzen eines neuen Systems beurteilen können. Zwei der möglichen Endanwender, die Firma GTE Industrieelektronik und das LKA Rheinland-Pfalz sind als Industrie- bzw. Anwendungspartner unmittelbar in das Projekt eingebunden. Beim Stand der Technik zum Projektbeginn liegt ein Defizit bei der frühzeitigen Detektion von Schwelbränden mit kommerzieller Brandmeldesensorik vor. Nach eingehender Recherche auf diesem Gebiet erfolgte in Zusammenarbeit mit GTE Industrieelektronik eine Festlegung auf den Analyten Furfural. Holz besteht zu einem großen Teil aus Hemicellulose. Bei der thermischen Degeneration von Hemicellulose in volatile Monomere ist Furfural eines der Hauptbestandteile [15, 16]. Als Aldehyd zeigt es zudem eine gewisse Reaktivität, welche bei der hier untersuchten Sensorik unerlässlich ist. Um ein möglichst breites Feld von Analyten abzudecken, wurde in Zusammenarbeit mit dem Dezernat 33 des LKA Rheinland-Pfalz eine Substanz als Vertreter der Explosivstoffe, sowie eine als Vertreter der Betäubungsmittel (Btm) festgelegt. Als Vertreter der Explosivstoffe wurde das Triacetontriperoxid (TATP) ausgewählt. TATP ist eines der in den letzten Jahren häufig bei terroristischen Anschlägen verwendeten Selbstlaborate (engl.: „Homemade Explosives“). Seine hohe Empfindlichkeit gegenüber jeglicher Art der Energieeintragung macht es zu einem unberechenbaren Initialsprengstoff, dessen sichere Detektion für die LKA und das BKA von großem Interesse ist. Die Detektion des Sprengstoffs aus der Gasphase wäre dabei äußerst wünschenswert. Als Vertreter der Betäubungsmittel wurde Amphetamin ausgewählt. Eine Methode die ölige Base aus der Gasphase schnell zu identifizieren, würde den Einsatzkräften bei Fahrzeugkontrollen ebenfalls helfen. Für die nötigen Experimente mit dem Betäubungsmittel wurde eine Umgangsgenehmigung beim Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte eingeholt.

Ergebnisse AP2/3

Während des Projekts wurden unterschiedliche kommerziell verfügbare potentielle Dotierstoffe untersucht. Neben der Löslichkeit im Flüssigkristallgemisch E7 sowie teilweise in MBBA und E8, wurden bei Lösungen, die es ermöglichten, die HTP-Werte bestimmt. Tabelle 1 zeigt die untersuchten Dotierstoffe.

Tabelle 1: Untersuchte chirale Verbindungen, welche potentiell als Dotierstoff eingesetzt werden könnten.

Dotiermittel	in E7		in E8		in MBBA		Bemerkung
	Löslichkeit [mol%]	HTP	Löslichkeit [mol%]	HTP	Löslichkeit [mol%]	HTP	
(R)-(-)-1-(1-Naphthyl)ethylisocyanat		nicht messbar					Schon bei geringer Zugabe des Dotiermittels zu E7 wird der Klärpunkt auf unter RT erniedrigt
(R)-(-)-N-[1-(1-Naphthyl)ethyl]phthalamic acid	unlöslich	nicht messbar			unlöslich	nicht messbar	
(R)-(+)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin	1,2	27,50					
(R)-(+)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthalen	1,7	nicht messbar			1,7	nicht messbar	
(R)-(+)-2'-Amino-1,1'-binaphthalen-2-ol	1,0	22,11 +/-0,15					
(R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonimid	3,3	76,78 +/-0,21			unlöslich	nicht messbar	
(R)-Ru(OAc)2(DM-SEGPPOS®)	unlöslich	nicht messbar					stark dunkle Färbung
(Rp)-2(tert-Butylthio)-1-(diphenylphosphino)ferrocen					0,2	15,23 +/-0,17	
(S)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonimid	3,3	76,38 +/-0,37	ähnlich wie in E7				
1,1'-binaphthyl-2,2'-disulfonyl dichlorid	0,9	13,13 +/-2,99	0,8	10,41 +/-4,74			
2,2'-Bis[(S)-1,1'-binaphthyl-2,2'-dimethyl]phosphino]diethylamin	1,5	128,5 +/-5,5	ähnlich wie in E7				
Dichloro[(R)-(+)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl][(1R,2R)-(+)-1,2-diphenylethylenediamine]ruthenium(II)	0,3	46,28			1,7	35,28	
S-(+)-2-Octyl 4-(4-hexyloxybenzoyloxy)benzoat (S811)	18,6	11,22 +/- 4,57	15,1				
(R)-(-)-1,1'-Binaphthol-2,2'-bis(trifluoromethanesulfonat)	1,0	17,59 +/- 3,34			1,0	15,36 +/- 12,03	

Die meisten der in Tabelle 1 aufgelisteten Dotierstoffe besitzen entweder eine zu geringe Löslichkeit im Flüssigkristall bzw. Flüssigkristallgemisch oder ihr HTP-Wert ist zu gering, um die selektive Reflektion im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu schieben. Aus diesem Grund wurde häufig auf einen inerten Co-Dotierstoff (CB15 - ((S)-4-Cyano-4'-(2-methylbutyl)biphenyl) zurückgegriffen. Dieses senkt den Klärpunkt der chiral-nematischen Phase jedoch deutlich herab, weshalb es bei Begasung der Probe mit dem Analyten und der einhergehenden Störung der Kristallstruktur schnell zu einer Phasenumwandlung in die isotrope Phase kommt. Dem konnte durch Verwendung eines neuen Flüssigkristallgemisches (E8) entgegengewirkt werden. Der Klärpunkt dieses Gemisches liegt etwa 12°C über dem von E7. Nur die Substanzen mit einer ausreichenden hohen Löslichkeit und einem ebenfalls ausreichend hohen HTP-Wert wurden gassensorisch untersucht. Für diese Messungen wurde ein Messaufbau entwickelt, welcher folgende Parameter erfüllen musste:

- Konstanter Volumenstrom
- Möglichkeit zur Verdünnung des Analytgases
- Reproduzierbare UV/VIS-Messungen des dotierten Flüssigkristalles in einem Gasfluss mit definierter Konzentration

- Vergleichbare UV/VIS-Messungen von flüssigkristallinen Proben (appliziert auf Deckgläschen) und flüssigkristallinen Fasern (gesponnen auf Aluminiumkollektor).

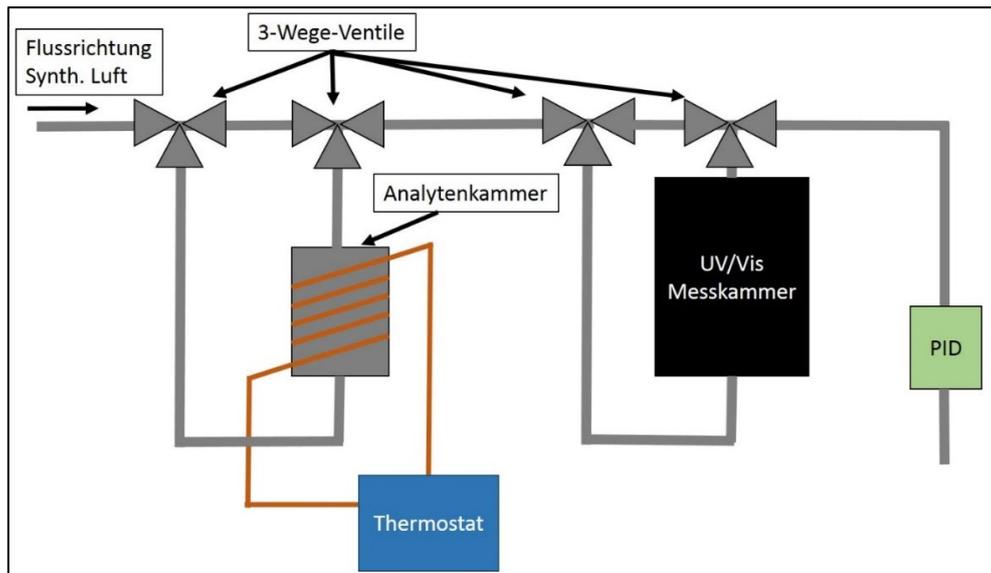


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Aufbaus der Gasmessstrecke.

Abbildung 2 zeigt schematisch den Aufbau der Gasmessstrecke. Diesem Aufbau vorgeschaltet waren bis zu vier Mass flow controller (MFC der Reihe GE50 von der Firma MKS). Durch diese ließen sich nicht nur Verdünnungen des Analyten realisieren, sondern auch Mischungen verschiedener Analyten, wenn das gemessene Gas als Prüfgas in einer Stahlflasche zu Verfügung stand. Für flüssige Proben wurde ein Bypass mit einer Analytkammer eingefügt. Bei der Kammer handelt es sich um einen Aluminiumkörper mit luftdichtem Deckel, welcher mit mehreren Schrauben fixiert wurde. Die Kammer wurde bei Bedarf von unten mit dem Trägergas durchspült. In der Kammer wurde wahlweise ein mit dem Analyten gefülltes Schnappdeckelgläschen, ein mit dem Analyten getränktes Tuch oder, wie im Fall von TATP, mit dem Analyten beschichtete Korundkugeln platziert. Die Konzentration im Gasstrom ließ sich einerseits durch den Volumenstrom und andererseits durch die Temperatur der Kammer beeinflussen. Zur Regelung der Temperatur wurde die Kammer mit einem dünnen Kupferrohr umwickelt, durch welches temperiertes Wasser geleitet wurde. Die Temperatur wurde mit einem fest eingebauten Thermofühler im Inneren der Kammer (Abbildung 3) kontrolliert. Ein weiterer Bypass im Messaufbau enthielt die eigentliche Messkammer.

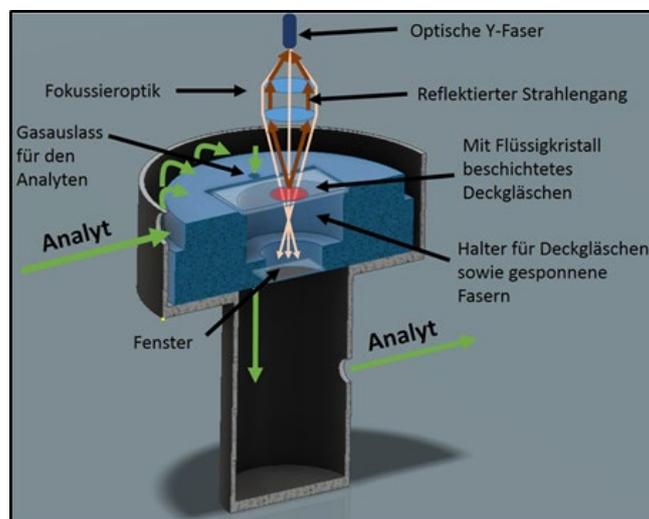


Abbildung 3: 3D-Zeichnung der optischen Messkammer.

Bei dem Aufbau handelt es sich um optische Komponenten der Firma Thorlabs. Die blaue Probenhalterung im Inneren der Kammer ist additiv gefertigtes Bauteil aus UV-gehärtetem Harz. Die Nut im oberen Teil dieses Bauteils sorgt eine gleichmäßige Verteilung des seitlich einströmenden Gases. Eine durch das Bauteil gehende Bohrung dient als Gasauslass und stellt einen reproduzierbaren Gasstrom sicher, unabhängig von der Probengeometrie. Die optische Y-Faser der Firma Premosys besteht aus einem Faserbündel mit einem Gesamtdurchmesser von 1,8 mm und hat somit einen relativ hohen Lichtdurchsatz. Der lange Tubus im unteren Teil der Messkammer verhindert störende Reflektionen weitestgehend.

Zur Untersuchung der Reaktivität des Dotierstoffs gegenüber dem jeweiligen Analyten wurden eine ATR-FTIR-Methode entwickelt. Dabei wird der Dotierstoff in geringer Konzentration (ca. 1% Massenanteil) in Toluol gelöst und auf den ATR-Kristall getropft. Nach Abdampfung des Toluols wird die dünne auskristallisierte Dotierstoffschicht mit dem Analyten begast und dabei kontinuierlich FTIR-Spektren aufgezeichnet. Hier ließ sich eine eindeutige Reaktion mit dem Dotierstoff 1,1'-binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid in Anwesenheit von Amphetamin beobachten (Abbildung 4).

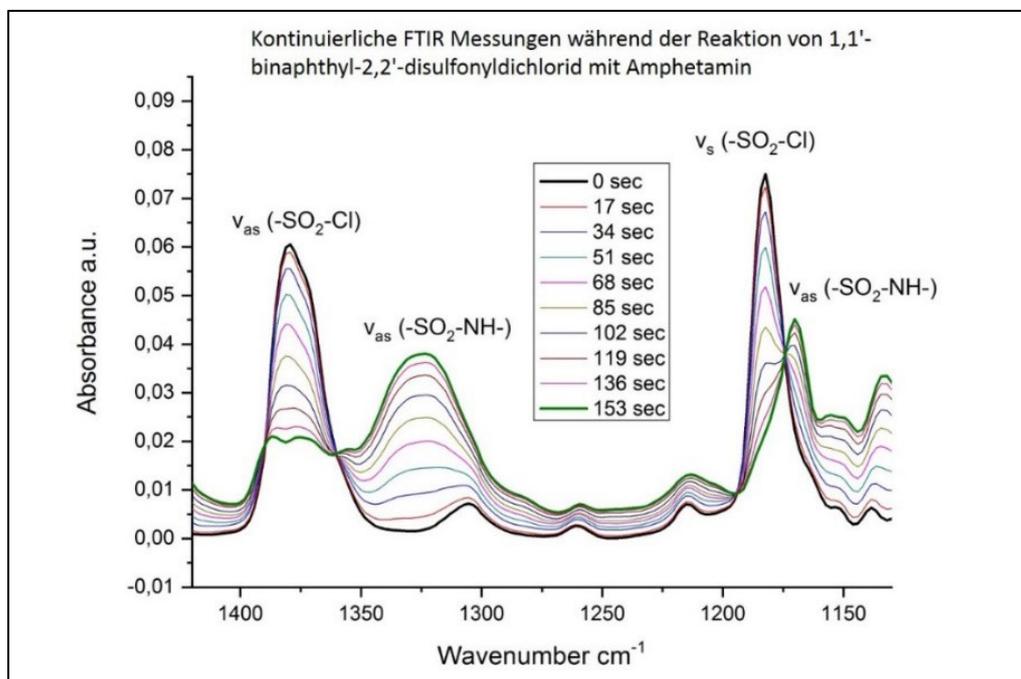


Abbildung 4: Kontinuierliche ATR-FTIR Messung während der Reaktion von Dotierstoff und Analyt.

Während der ersten Minuten der Reaktion lässt sich eine Abnahme der symmetrischen und asymmetrischen Streckenschwingungen der Sulfonylchlorid-Gruppen und eine gleichzeitige Zunahme zweier Banden beobachten, die den Streckenschwingungen des Sulfonamids zugeordnet werden können. Bei der ablaufenden Reaktion muss es sich daher um einen nucleophilen Angriff des primären Amins am Schwefel unter Abspaltung von HCl handeln. Die Reaktion (Abbildung 5) läuft spontan bei Raumtemperatur und ohne Zugabe eines Katalysators ab. Ob jedoch der zweite Reaktionsschritt unter Abspaltung eines weiteren HCl-Moleküls abläuft, kann die ATR-Methode nicht zeigen.

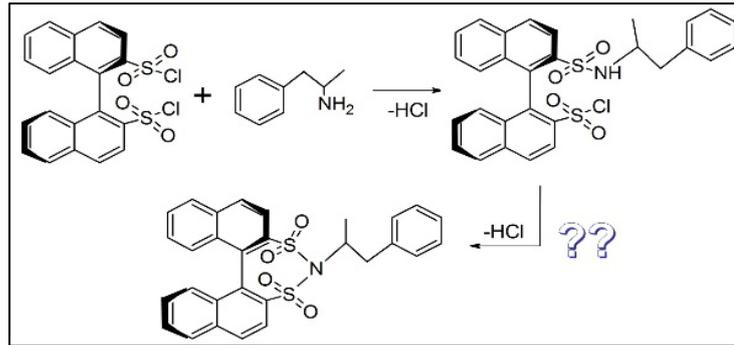


Abbildung 5: Reaktion des 1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid mit Amphetamin.

Der mit Amphetamin leicht reagierende Dotierstoff 1,1'-binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid ist ebenfalls wasserempfindlich. Demnach musste untersucht werden, welchen Einfluss die Lösung des Dotierstoffs im Flüssigkristallgemisch E8 auf die Wasserempfindlichkeit hat. Dazu wurden sechs Proben vorbereitet, indem Deckgläschen mit einer PVA-Schicht überzogen und uniaxial gerieben wurden. Danach wurde der dotierte Flüssigkristall mit dem Spincoater appliziert und erreichte eine Schichtdicke von 3-4 μm . Die Proben wurden über mehrere Tage an der Raumluft gelagert und lediglich mit einem Uhrglas abgedeckt, um Kontamination durch Staub zu vermeiden. Von jeder Probe wurde täglich ein Spektrum aufgezeichnet und das Peakmaximum der selektiven Reflexion bestimmt.

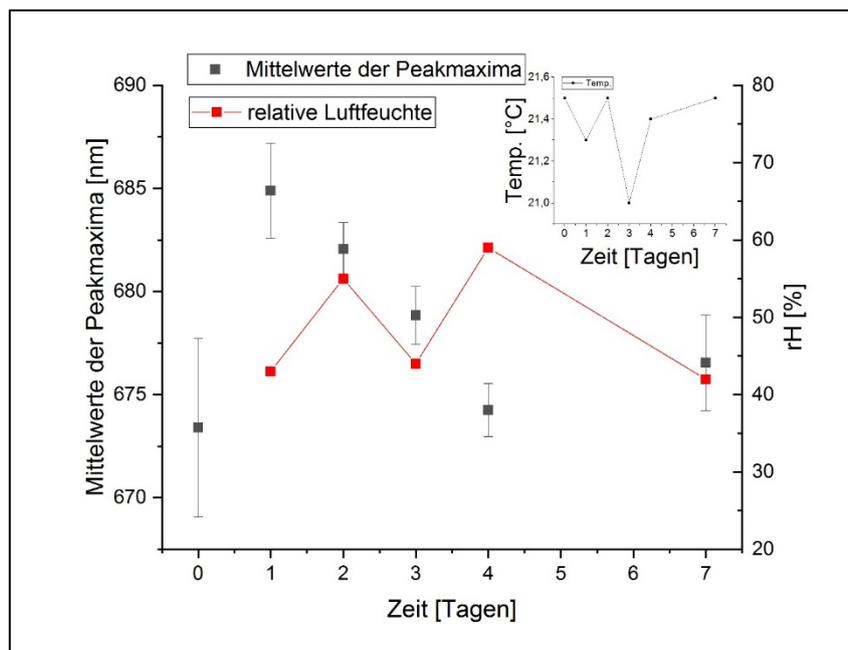


Abbildung 6: Stabilität des Dotierstoffs gegenüber Luftfeuchtigkeit.

Im Falle einer Reaktion mit Wasser wäre eine kontinuierliche und irreversible Verschiebung des Peakmaximums zu erwarten gewesen. Abbildung 6 zeigt den Verlauf des Mittelwerts aller Peakmaxima über die Zeit. Auch wenn es gewissen Schwankungen bei den Peakmaxima im Verlauf der mehrtägigen Messung zu geben scheint, ist hier kein Trend zu erkennen, der auf eine kontinuierliche Reaktion des Dotierstoffs hinweist. Die Proben scheinen über diesen Zeitraum hinweg gegenüber typischen Luftfeuchtigkeitswerten stabil zu sein.

Die mit Hilfe der in Abbildung 3 gezeigten optischen Messkammer aufgezeichneten Spektren des mit 1,1'-binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid (Massenanteil 1,2%) und CB15 (Massenanteil 36%) dotierten Flüssigkristallgemischs E8 zeigen einen starken Reflektionspeak mit einem Maximum bei ~ 682 nm.

Wird nun amphetaminhaltige synthetische Luft über die Probe geleitet, kommt es zu einer irreversiblen Verschiebung des Maximums um ~ 45 nm zu höheren Wellenlängen hin. Abbildung 7 zeigt die Verschiebung des Peakmaximums über die Zeit.

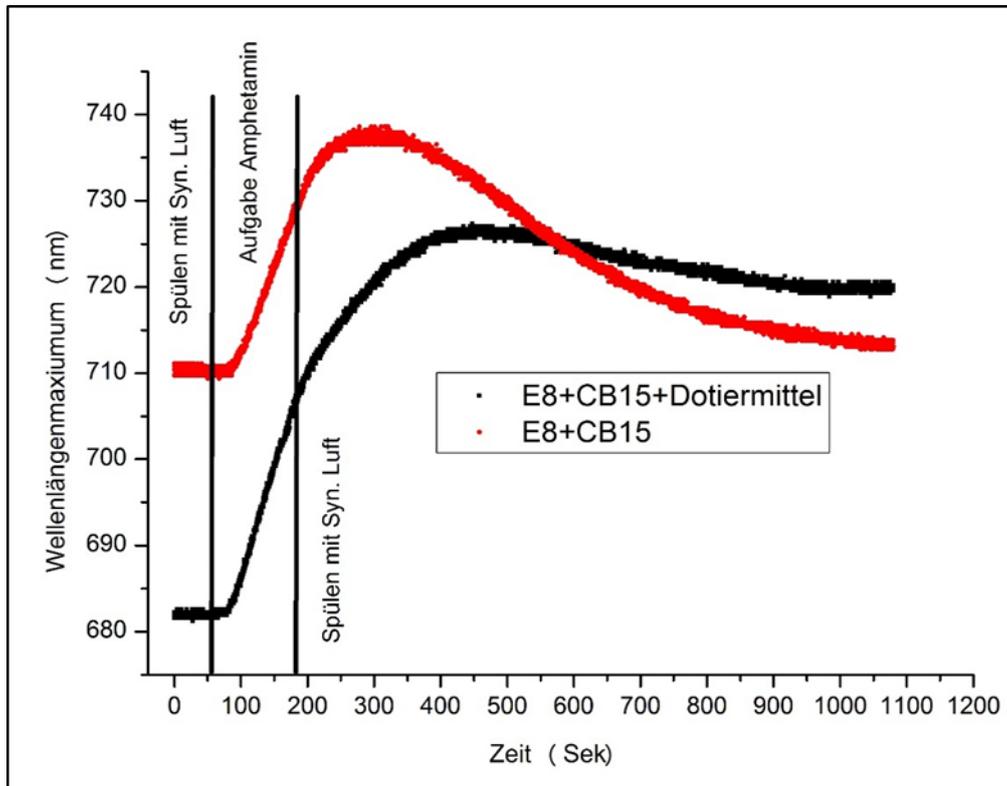


Abbildung 7: Vergleich der Verschiebung der Peakmaxima zweier Proben mit (schwarz) und ohne (rot) reaktivem Dotierstoff.

Bei diesem Experiment wurde nach einer Spüldauer von 60 Sekunden gasförmiges Amphetamin in die UV/VIS-Kammer geleitet und nach weiteren 120 Sekunden für eine Dauer von 900 Sekunden mit synthetischer Luft gespült. Obwohl es bei der Probe ohne reaktiven Dotierstoff ebenfalls zu einer Verschiebung hin zu größeren Wellenlängen kommt, ist diese vollständig reversibel. Der Unterschied von rund 30 nm zu Beginn der Reaktion ist mit der erhöhten HTP des hinzugegebenen reaktiven Dotierstoffs zu erklären. Über die Konzentration des reaktiven Dotierstoffs im Flüssigkristall lässt sich die Größe der irreversiblen Verschiebung somit steuern. Versuche mit anderen Lösemitteln ergaben stets auch eine reversible Verschiebung. Es wurde demnach ein Dotierstoff gefunden, dass mit einer der festgelegten Zielsubstanzen (Amphetamin) eine Reaktion eingeht und somit ein geeignetes Dotierstoff für dessen Nachweis ist.

Ähnliche Experimente wurden auch für die Analyten Furfural und TATP durchgeführt. Beispielhaft werden daher im Folgenden die Ergebnisse von Furfural mit dem Dotierstoff (4R,5R)-2,2-Dimethyl-tetraphenyl-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL) gezeigt. Wie Abbildung 8 zu entnehmen ist, zeigt der Flüssigkristall, der den Dotierstoff TADDOL enthält, eine reversible Verschiebung des Peakmaximums bei Furfural-Exposition. Dabei beginnt die Peakverschiebung unmittelbar nach Beginn der Furfural-Zufuhr. Nach wenigen Minuten ist die Peakverschiebung maximal. Nach Beendigung der Furfural-Zufuhr verschiebt sich der Peak innerhalb von kurzer Zeit auf seinen Anfangswert zurück. Dies deutet auf eine reversible Reaktion zwischen Dotierstoff und Furfural hin.

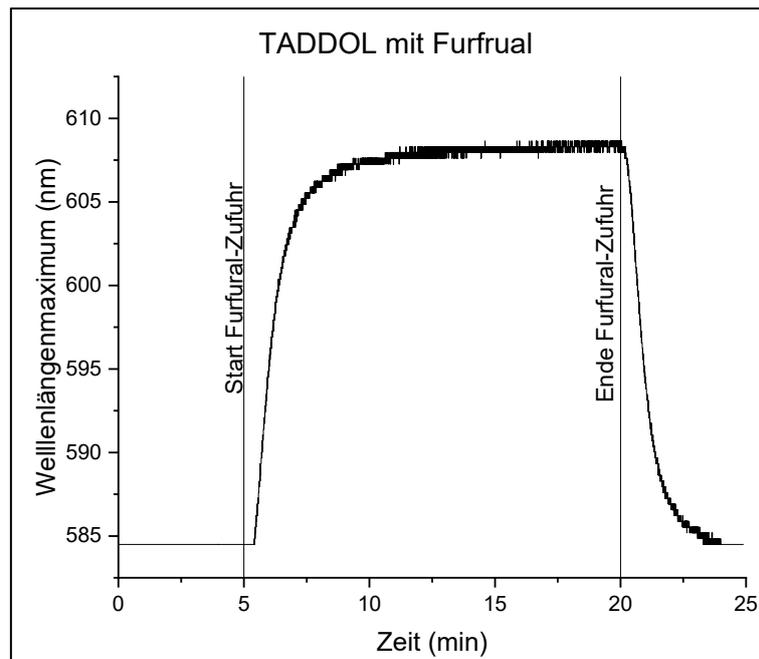


Abbildung 8: Verschiebung des Peakmaximums des Flüssigkristalls (E8+CB15+TADDOL) während der Exposition zu gasförmigem Furfural im Gasmessaufbau.

Um die Spezifität des Dotierstoffs zu testen, wurden verschiedene Lösungsmittel für 5 Sekunden über den Flüssigkristall geleitet. Dabei zeigte sich, dass alle vier getesteten Lösungsmittel (Diethylether, Ethanol, Hexan und Methylethylketon) ebenfalls eine Verschiebung des Peakmaximums hervorriefen. Daher ist darauf zu schließen, dass die Reaktion zwischen TADDOL und Furfural sehr unspezifisch ist oder die Peakverschiebung nur auf dem Lösungsverhalten des Analyten im Flüssigkristall beruht.

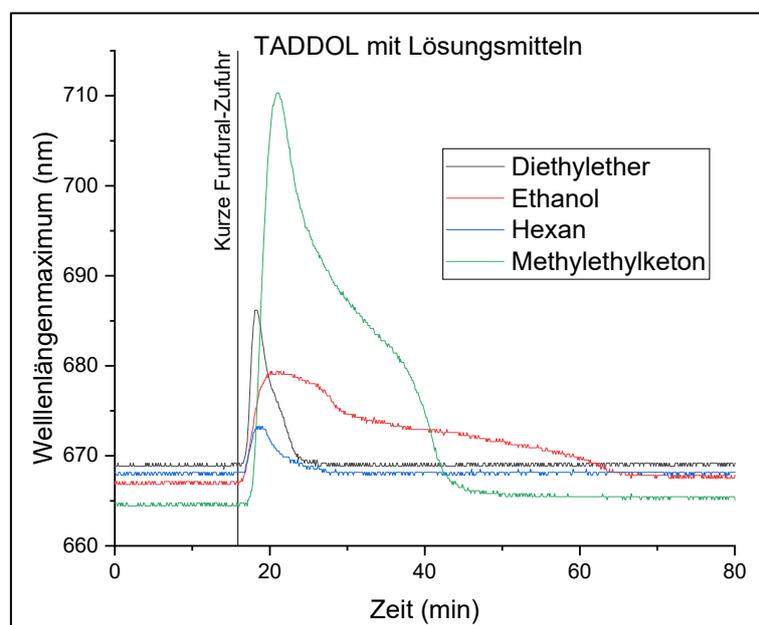


Abbildung 9: Verschiebung des Peakmaximums des Flüssigkristalls (E8+CB15+TADDOL) während der Exposition zu den Lösungsmitteln Diethylether (schwarz), Ethanol (rot), Hexan (blau) und Methylethylketon (grün) im Gasmessaufbau.

Ähnliche Ergebnisse ließen sich für den Analyten Furfural auch mit weiteren Dotierstoffen (1,1'-binaphthyl-2,2'-disulfonyl dichlorid, (R)-(+)-1,1-Binaphthyl-2,2-diamin, 2,2'-Bis[(S-1,1'-binaphthyl-2,2'-dimethyl)phosphino]diethylamin, (+)-1,1'-Bi(2-Naphthylamin)) und (R)-(+)-2'-Amino-1,1'-binaphthalen-2-ol erzielen.

Für die Detektion von TATP wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Duisburg-Essen und im Rahmen einer Dotierstoffe synthetisiert, welche jedoch bereits eine leichte Peakverschiebung durch Lichteinflüsse zeigten. Beispielhaft ist in Abbildung 10 das Dotiermittel FM130 in E8 gezeigt. Durch die gezeigte Peakverschiebung war dieser Dotierstoff für eine Detektion von TATP nicht anwendbar. Weitere Versuche einen geeigneten Dotierstoff für TATP zu finden blieben ohne Erfolg.

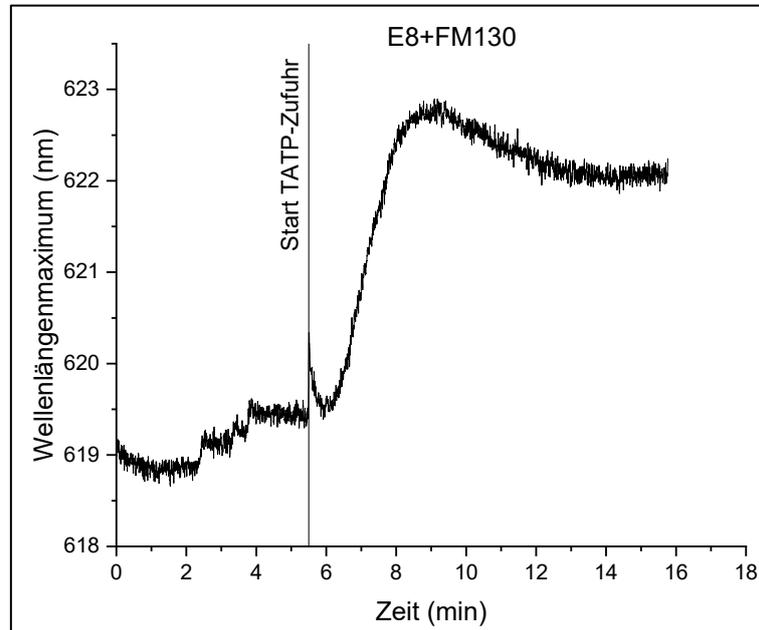


Abbildung 10: Verschiebung des Peakmaximums des Flüssigkristalls (E8+FM130) durch Lichteinfluss.

In folgenden Experimenten wurde der Fokus in Absprache mit dem LKA Rheinland-Pfalz auf den Analyten Amphetamin gelegt, da der gefundene Dotierstoff am besten geeignet erschien.

Ergebnisse AP4

Die Elektrosppinn-Anlage wurde zu Projektbeginn komplett neu konzipiert. Die Einhausung wurde aus elektrostatisch ableitenden PMMA gebaut. Die Grundplatte besteht aus Aluminium und ist geerdet. Die beiden Elektroden befinden sich mittig in der Kammer und haben ausreichend Abstand zu stromführenden Kabeln oder sonstigen Stromquellen. Die Gegenelektrode kann frei im Aufbau verschoben werden, um den Elektrodenabstand variieren zu können. Die Kammer wird über 100 mm Schläuche und einen Rohrventilator belüftet. Eine im Rohrsystem verbautes Heizgerät kann die Kammertemperatur bis auf 30°C erhöhen. Auch wurde hier festgelegt, alle künftigen Spinnvorgänge bei einer Temperatur von 25°C durchzuführen, um Einflüsse durch jahreszeitbedingte Schwankungen der Raumtemperatur zu minimieren. Die Luftströmung kann bei Bedarf durch einen Behälter mit getrocknetem Silicagel geleitet werden, um die relative Luftfeuchtigkeit zu senken. Gerade dies ist ein wichtiger Faktor, da ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 60% ein stabiles Elektrosppinnen nicht mehr möglich ist. Ein Datenlogger, welcher über WLAN mit dem Messrechner verbunden ist, sendet in definierten Zeitabständen die aktuelle Temperatur und Luftfeuchtigkeit an den Messrechner. Ist der gewünschte Wert erreicht, wird die Luftströmung ausgeschaltet und das Experiment gestartet. Auf der Messkammer befindet sich die HD-Kamera, die durch eine Glasscheibe hindurch auf die Koaxialnadel fokussiert ist und eine Beobachtung des sich beim Spinnen bildenden Taylor-Konus erlaubt. Abbildung 8 zeigt eine photographische Aufnahme des Elektrosppinnaufbaus mit den wichtigsten Komponenten. In Abbildung 9 sind die Elektroden vergrößert gezeigt.

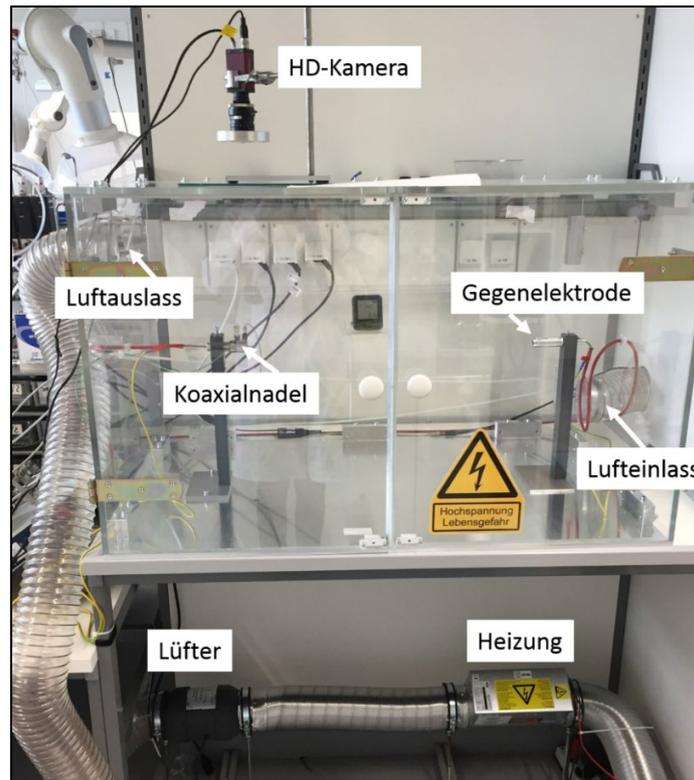


Abbildung 11: Fotografische Aufnahme des Elektrosynn-Aufbaus mit den wichtigsten Elementen.

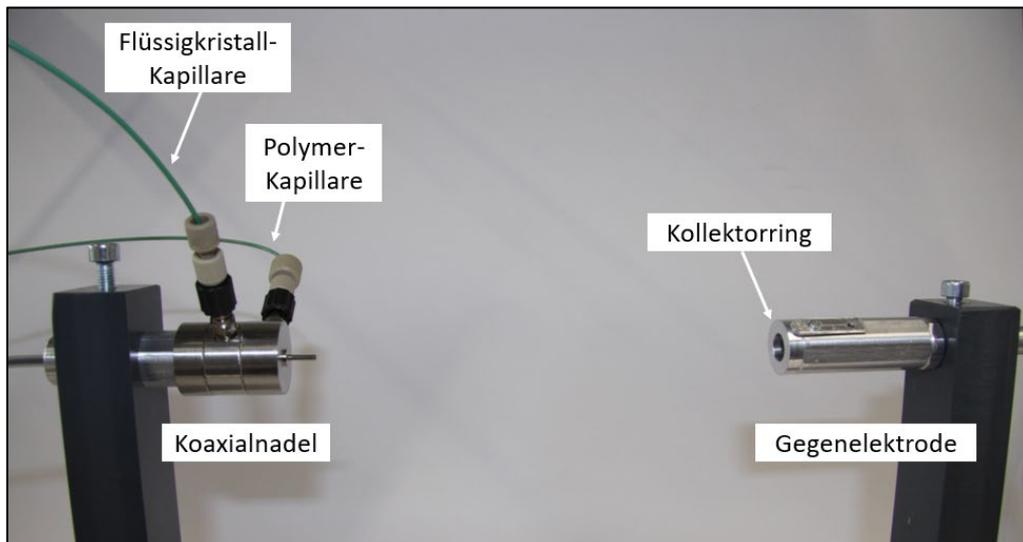


Abbildung 12: Elektroden im Elektrosynn-Aufbau.

Die Leistungsparameter der Kammer wurden bestimmt, indem die Heizung die Kammertemperatur bei voller Heizleistung von Raumtemperatur auf den möglichen Maximalwert erhöht wurde (Abbildung 10 a). Dabei wurden alle 60 Sekunden Temperaturwerte aufgenommen. In Bezug auf die relative Luftfeuchtigkeit wurde diese zunächst durch in die Kammer eingebrachtes Wasser und laufender Lüftung auf 60% erhöht. Zum Absenken der Luftfeuchtigkeit wurde der Luftstrom über die Trocknungskammer geleitet und die Werte alle 60 Sekunden gemessen (Abbildung 10 b).

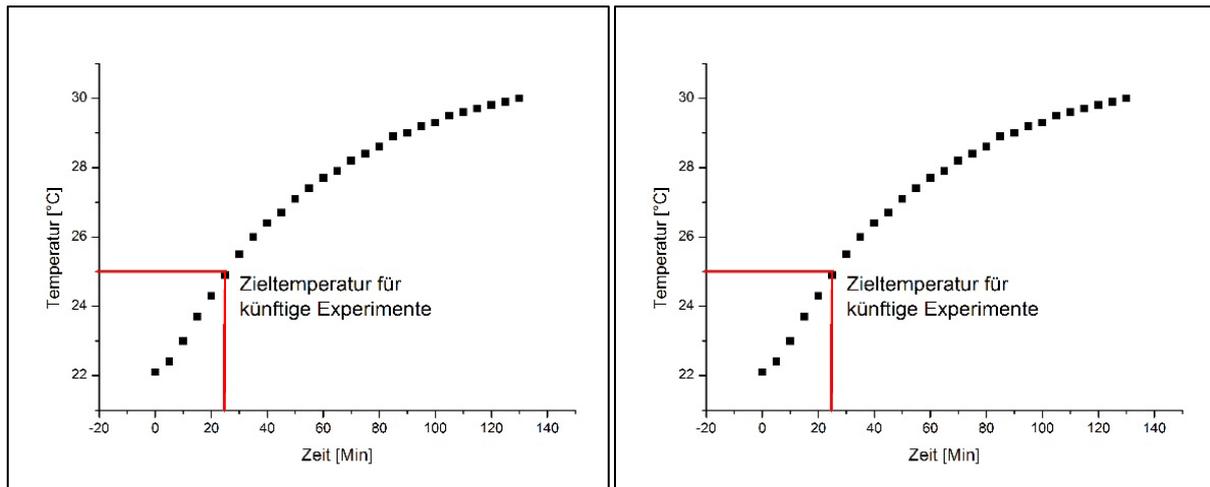


Abbildung 13: Leistungsparameter der Elektrosinn-Kammer bezogen auf (a) Erhöhung der Temperatur und (b) Absenkung der relativen Luftfeuchtigkeit.

Die Parameter Temperatur und Luftfeuchtigkeit lassen sich mit der neuen Kammer in einem gewissen Rahmen auf den gewünschten Wert einstellen. Das Elektrosinnen kann somit unter kontrollierten Bedingungen stattfinden.

Ergebnisse AP5

Erste Fasern wurden durch das koaxiale Elektrosinnen von einem Flüssigkristall und einer PVP-Lösung erzeugt. Dabei wurde der folgende Flüssigkristall als Kernmaterial genutzt:

- Flüssigkristallgemisch E8: 63,66 wt%
- Co-Dotierstoff CB15: 32,98 wt%
- (S)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonimid (DSI): 1,36 wt%
- Avobenzon (UV-Absorber): 2,00 wt% (optional)

Die Polymerlösung aus Polyvinylpyrrolidon (PVP) hatte folgende Zusammensetzung:

- PVP: 20 wt%
- Ethanol: 80 wt%

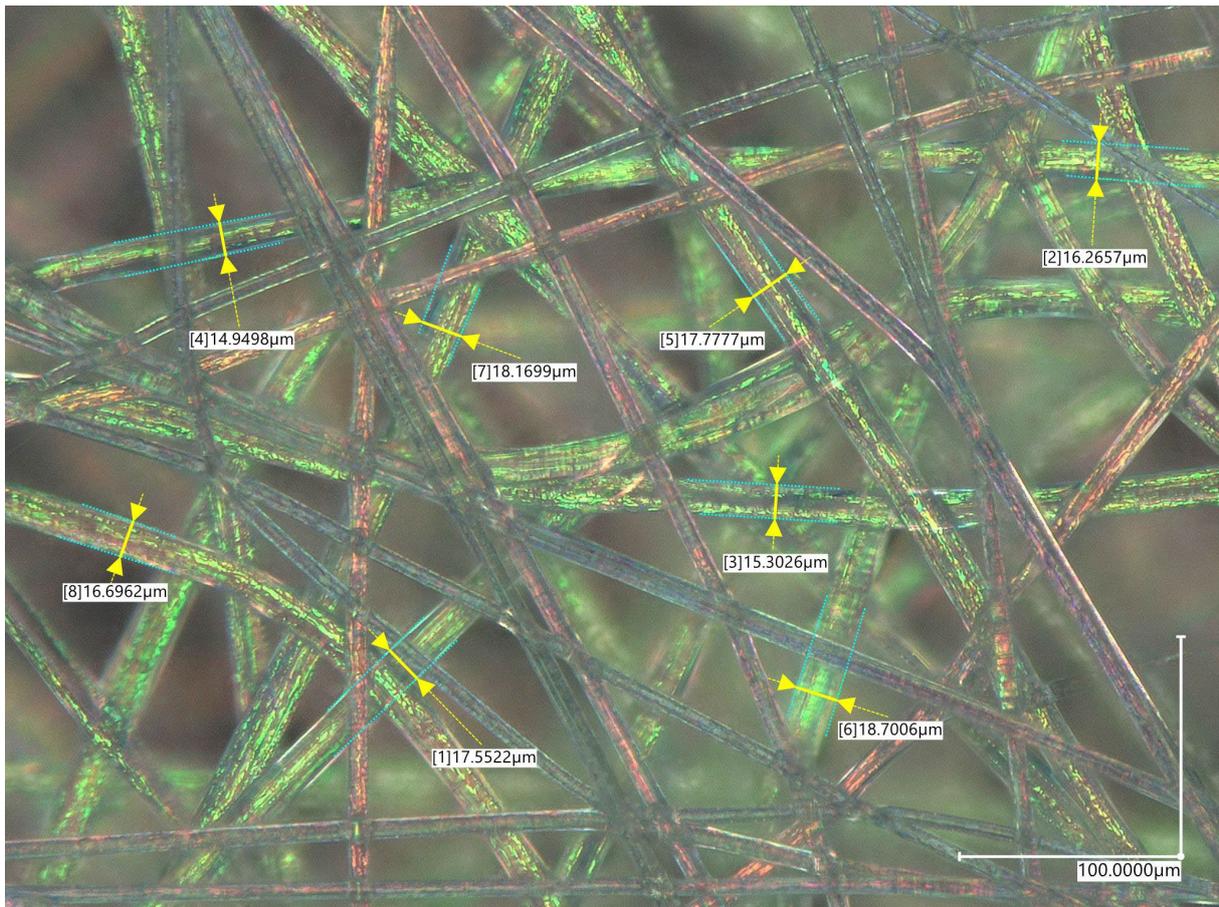


Abbildung 14: Koaxiale PVP-Fasern unter dem Digitalmikroskop.

Die koaxialen Fasern mit PVP als Hüllenmaterial weisen einen Durchmesser von $\sim 16 \mu\text{m}$ auf und zeigen eine grüne Färbung (Abbildung 11). Aufgrund der Wasserlöslichkeit des PVPs sollte dieses jedoch durch ein anderes Hüllenmaterial ersetzt werden. Bei der Suche nach einem wasserunlöslichen Ersatz wurden verschiedene Ansätze verfolgt:

Glas (Sol-Gel) als Hüllenmaterial

Prof. Karen de Clerck von der Universität Gent berichtete während der Konferenz „Electrospin 2019“ in Shanghai über elektrogewebene Glasfasern. [17, 18] Diese werden aus einer Precursor-Lösung aus TEOS (Tetraethoxysilan), Ethanol, Salzsäure und Wasser nach einer kurzen vorangehenden Reaktionszeit (Sol-Gel Bildung) direkt versponnen. Dabei sorgt das während des Elektrosponnens verdampfende Ethanol und die als Katalysator dienende Salzsäure für eine beschleunigte Spaltung des TEOS unter Bildung von SiO_2 . Für die Projektziele von OptoSpin ist das aus folgenden Gründen spannend:

- Transparenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums,
- geringe Doppelbrechung,
- nicht wasserlöslich,
- ausreichende Porosität zum Gasaustausch aufgrund des Elektrosponnen-Verfahrens.

Das typische Mischungsverhältnis (in Mol) betrug $\text{TEOS}:\text{Ethanol}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:2:2:0,01$. [18] Es wurde wiederholt ein Gesamtvolumen von 80 mL angesetzt, welches dann auf 30 mL eingengt wurde. Es fiel auf, dass trotz immer gleichem Mischungsverhältnis die Geschwindigkeit, mit der der Gelbildungsprozess einsetzte, stark variierte. Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss die Temperatur der einzelnen Komponenten vor Beginn des Experiments auf die Gelbildung aufwies. Im

weiteren Verlauf wurde der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Reaktion untersucht. Es folgten Versuche, bei denen die Leitfähigkeit und die Temperatur während des Gelbildungsprozesses permanent überwacht wurden (Abbildung 12). Zusammenfassend lässt sich hier sagen, dass trotz immer konstant gehaltenen Parameter der Zeitpunkt der Gelbildung sowie die Endviskosität stets variierten.

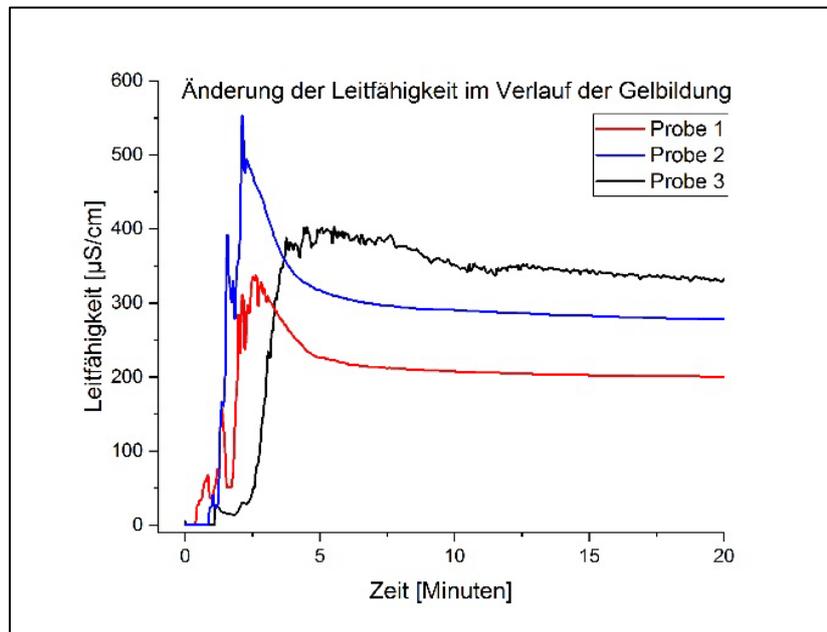


Abbildung 15: Verlauf der Leitfähigkeit bei drei verschiedenen Proben, die unter identischen Bedingungen angesetzt wurden.

In den Experimenten, in denen eine ausreichend hohe Viskosität erreicht wurde, konnten Spinnversuche durchgeführt werden. Beim uniaxialen Spinnen ließen sich erste Fasern erzeugen. Diese variierten stark im Durchmesser und kollabierten häufig beim Kontakt mit der Gegenelektrode, da der Feuchtigkeitsgehalt noch zu hoch war. Beim koaxialen Elektrosponnen wurde zunächst mit PVP im Kern und dem Sol-Gel als Hülle experimentiert. Die daraus resultierenden Fasern wiesen eine gewisse Wasserbeständigkeit auf.

Jegliche Versuche den chiral-nematischen Flüssigkristalle mit dem Sol-Gel zu verspinnen schlugen jedoch fehl. Experimente zum triaxialen Elektrosponnen mit dem Sol-Gel, PVP und dem Flüssigkristall (Reihenfolge von außen nach innen) führten zu keinem Erfolg. Auch wenn vereinzelt intakte und mit Flüssigkristall gefüllte Fasern gesponnen werden konnten, bewies der Kontakt mit Wasser, dass es zu keiner vollständigen Umsetzung zu SiO₂ kam. Sämtliche Fasern waren nicht wasserbeständig. Der Ansatz Glas als Hüllenmaterial zu verwenden, wurde daraufhin nicht weitergeführt.

Polyacrylnitril (PAN) mit Dimethylsulfoxid (DMSO) als Hüllenmaterial

Diese Polymer/Lösungsmittel-Kombination wurde ausgewählt, da die Polarität scheinbar eine große Rolle dabei spielt, ob der Flüssigkristall im Kern versponnen werden kann oder nicht. PAN hat ähnlich wie das PVP eine erhöhte Polarität. Das dazugehörige Lösemittel mit ebenfalls erhöhter Polarität löst den Flüssigkristall weniger gut. Es kommt daher nicht direkt zu einer Vermischung zwischen Hülle und Kern beim Austreten aus der Koaxialnadel.

Es wurden PAN-Lösungen mit 6 wt%, 8 wt% und 10 wt% in Dimethylsulfoxid (DMSO) angesetzt. Das PAN hatte eine mittlere Molare Masse von 150 kg/mol. In verschiedenen Experimentalreihen wurden beim zunächst uniaxialen Spinnvorgang die Parameter Elektrodenabstand, Spannung und Flussrate einzeln variiert, um die Spinnparameter mit dem besten Ergebnis (gleichmäßiger Spinnprozess, glatte

Fasern) zu ermitteln. Zudem wurde die Zusammensetzung des DMSO durch Zugabe von Wasser, Ethanol und 4-Styrolsulfonsäure-Natriumsalzhydrat (SASH) verändert, um die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen. Es stellte sich heraus, dass das beste Spinnergebnis bei den folgenden Parametern erreicht wird:

- Lösung: 10 wt% PAN in DMSO
- Spannung Kanüle: +15 kV
- Spannung Kollektor: -5 kV
- Flussrate PAN: 20 $\mu\text{L}/\text{min}$
- Elektrodenabstand: 25 cm – 30 cm
- Rel. Luftfeuchte: < 42%
- Temperatur: 22 - 23 °C

Es stellte sich heraus, dass die Parameter, welche beim uniaxialen Spinnen ermittelt wurden, nur teilweise auf das koaxiale Spinnen angewendet werden konnten. Es folgten wieder Experimentalreihen, bei denen optimale Spinnparameter für das koaxiale Spinnen ermittelt werden mussten. Es gelang dabei nur selten einen stabilen Spinnprozess zu erreichen. Die Parameter hierfür waren wie folgt:

- Lösung: 10 wt% PAN in DMSO
- Reihenfolge: N*LC – PAN (innen nach außen)
- Spannung Kanüle: +10 kV
- Spannung Kollektor: 0 kV (Erde)
- Flussrate PAN: 10 $\mu\text{L}/\text{min}$
- Flussrate N*LC: 5 $\mu\text{L}/\text{min}$
- Elektrodenabstand: 20 cm
- Rel. Luftfeuchte: 35%
- Temperatur: 22,6 °C

Durch die HD-Kamera war es möglich den Konus beim Austritt aus der Kanüle zu beobachten. Es ließ sich daher erkennen, dass der Flüssigkristall mit dem Polymer versponnen wurde, wie Abbildung 13 zeigt.

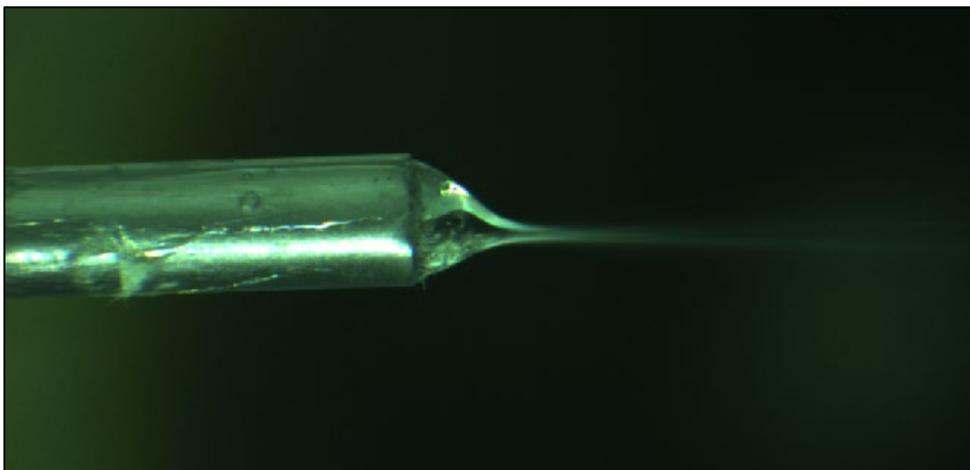


Abbildung 16: Austritt der Spinnlösungen aus der Kanüle (N*LC – PVP – PAN).

Bei den anschließenden mikroskopischen Analysen konnte jedoch kein gleichmäßig verteilter flüssigkristalliner Kern erkannt werden. Lediglich an Fehlstellen der Fasern (sog. Beads) konnte das charakteristische farbliche Schimmern beobachtet werden (Abbildung 14). Diese entstehen beim

Elektrospinnen, wenn die Oberflächenspannung gegenüber den Kräften der elektrischen Abstoßung zwischen den Ladungsträgern überwiegt. Die fehlende Färbung ist vermutlich auf die zu große Löslichkeit des Flüssigkristalles in PAN zurückzuführen, sodass es zu einer Vermischung unter Verlust der chiral-nematischen Phase kommt.

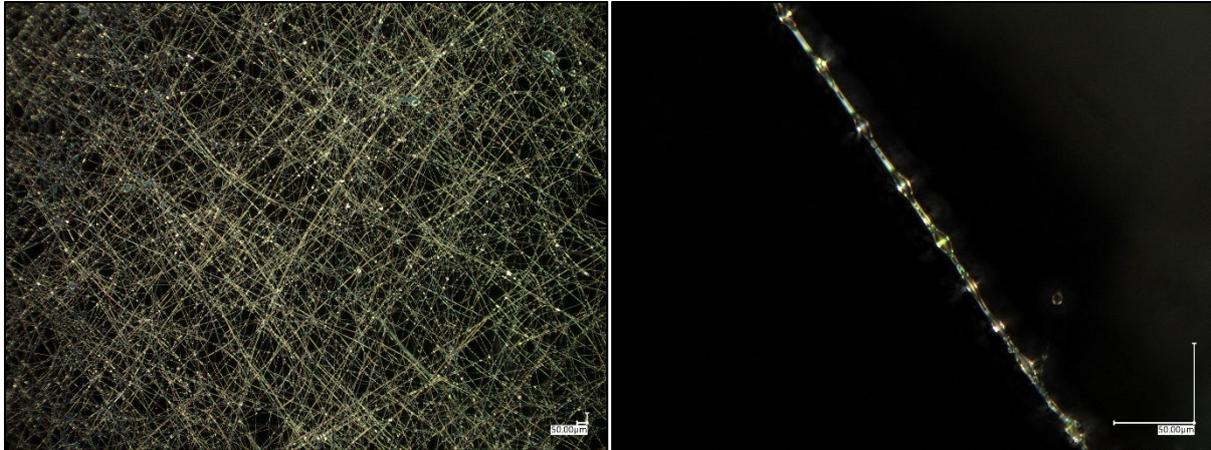


Abbildung 17: Triaxiale PAN Fasern unter dem Digitalmikroskop (a) Vlies und (b) einzelne Faser mit Beads.

Es folgten weitere Versuche, bei denen mittels Temperaturbehandlung versucht wurde eventuelle Lösungsmittelreste aus den Fasern zu beseitigen. Diese führten nicht zum Erfolg. Auch Versuchsreihen mit einer Triaxialkanüle, bei denen PAN außen, PVP in der Mitte und der Flüssigkristall im Kern versponnen wurden, um eine Durchmischung zu verhindern, führten nicht zum Erfolg. Die Fasern wiesen dennoch eine sehr schlechte Wasserbeständigkeit auf.

Polyvinylacetat (PVAc) in Essigsäure (AA)/Ethanol (EtOH) als Hüllenmaterial

Auf eine Versuchsreihe, bei der zunächst nur uniaxial gesponnen wird, wurde aufgrund der schlechten Übertragbarkeit auf das koaxiale Spinnen verzichtet und stattdessen direkt koaxial unter Variation der genannten Parameter gesponnen. Die besten Spinnergebnisse wurden mit folgenden Parametern erzielt:

- Lösung: 12 wt% PVAc in AA/EtOH (50:50)
- Reihenfolge: N*LC – PVAc (innen nach außen)
- Spannung Kanüle: +10 kV
- Spannung Kollektor: -5 kV
- Flussrate PVAc: 20 µL/min
- Flussrate N*LC: 10 µL/min
- Elektrodenabstand: 25 cm – 40 cm
- Rel. Luftfeuchte: 40 - 42%
- Temperatur: 22 °C

Bei den mikroskopischen Untersuchungen wurden im Gegensatz zu den Experimenten mit PAN teilweise gefüllte Fasern gefunden. Der Großteil des Flüssigkristalles befindet sich aber weiterhin in den Perlen (Beads). Versuchsreihen, bei denen triaxial (PVAc außen, PVP mittig und Flüssigkristall als Kern) gesponnen wurde, zeigten nur geringen Erfolg. Die Wasserbeständigkeit war leicht verbessert, aber immer noch unzureichend.

Vernetzung von PVP

PVP ist bislang das Polymer, welches zum koaxialen Elektrosponnen mit flüssigkristallinem Kern am besten geeignet ist. Der dritte im Projekt verfolgte Ansatz nutzt die Vorteile des PVP und versucht die Wasserlöslichkeit durch eine nachträgliche Vernetzung zu erhöhen. PVP-Lösungen lassen sich bekannter Weise [19–21] mit Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung vernetzen. Dies gelang am besten mit UV-Licht im Wellenlängenbereich von 350 nm – 380 nm sowie einer optischen Leistungsdichte von $0,2 \text{ mW/cm}^2$ – $0,5 \text{ mW/cm}^2$.

Die Vernetzung des PVPs erfolgte in zwei Schritten (Abbildung 15 a). Die Fasern wurden auf einen Aluminiumring gesponnen. Der Ring wurde dann für 10 Minuten auf ein mit 30% Wasserstoffperoxid gefülltes Gläschen gestellt, sodass sich die Fasern unmittelbar über der Flüssigkeitsoberfläche befanden und die verdunstende Lösung die Fasern durchströmten. Nach Ablauf der 10 Minuten wurde der Ring abgenommen und ebenfalls 10 Minuten von einer Hochleistungs-UV-LED (Firma Nichia, 365 nm) bestrahlt (Abbildung 15 b). Der Abstand und die Position der LED wurden so gewählt, dass die Leistungsdichte etwa 20 mW/cm^2 betrug. zeigt eine Photographie des Aufbaus.

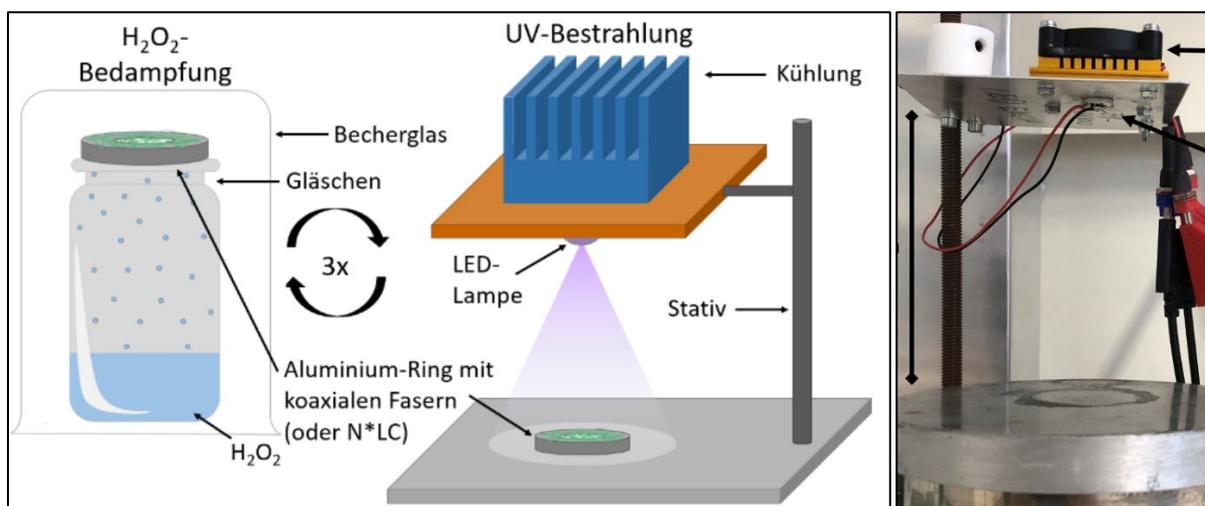


Abbildung 18: (a) Schematischer Ablauf der Vernetzung von koaxialen PVP-Fasern und (b) fotografische Aufnahme des Versuchsaufbaus.

Die Hochleistungs-LED hat eine optische Leistung von bis zu 1,2 W und wurde mit ca. 3,8 V bei etwa 1 A betrieben. Dabei wurde auch viel Wärme erzeugt, was den Einsatz eines Kühlers erfordert. Zum Schutz der Augen wurde der Aufbau im Betrieb mit einer Abdeckung aus Edelstahl bedeckt. Die Begasung mit Wasserstoffperoxid sowie die Bestrahlung erfolgten im dreimaligem Wechsel. Nach dieser Behandlung wies ein uniaxial gesponnenes PVP-Vlies keine gesteigerte Beständigkeit gegenüber Wasser auf. Koaxial gesponnene Fasern mit dem Dotierstoff 1,1'-binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid, welches gut mit Amphetamin reagiert, ließen sich auf diese Art ebenfalls nicht vernetzen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der hohe Wasseranteil im Wasserstoffperoxid und die Behandlung mit dieser Lösung die Stabilität des Dotierstoffs übersteigt und zu einer Abspaltung von HCl führt. Dieses protoniert den Stickstoff am PVP, was zu einer deutlich erhöhten Löslichkeit des Polymers im Wasser führt. Bereits nach etwa 2 Minuten über der Lösungsoberfläche beginnen die frisch gesponnenen Fasern sich aufzulösen.

Mit dem Dotierstoff (R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonimid, welches ebenfalls eine gute Reaktivität mit Amphetamin aufweist, blieben die Fasern hingegen während der gesamten Behandlung stabil. Abbildung 16 zeigt den Test der Wasserbeständigkeit eines koaxialen Faservlieses mit einem Wassertropfen.

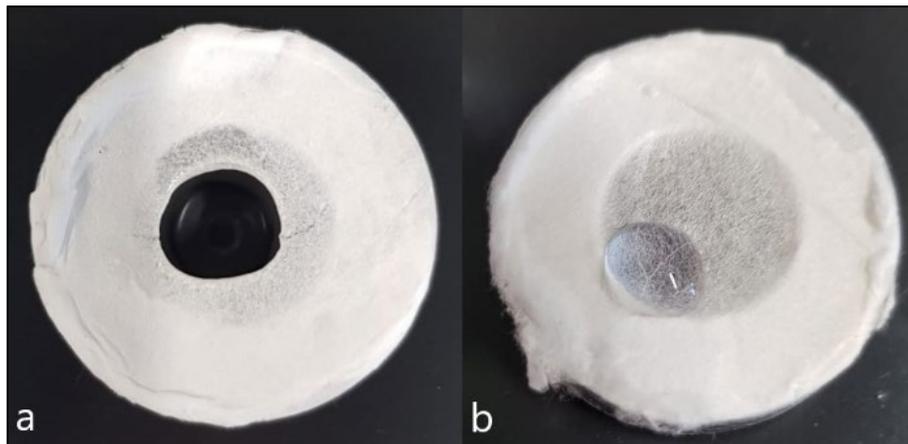


Abbildung 19: Fotografische Aufnahme des koaxialen Faservlieses mit aufgebrachtem Wassertropfen (a) ohne und (b) mit der Behandlung zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit.

Durch die hohe Leistungsdichte der UV-LED kann es jedoch sowohl im Flüssigkristall sowie im Dotierstoff zu Bindungsbrüchen und somit zur Zerstörung der Struktur kommen. Während koaxiale Fasern mit dem unreaktiven Co-Dotierstoff CB15 vor und nach der Bestrahlung keine Änderung im Reflektionsspektrum zeigen, verloren Proben mit dem reaktiven Dotierstoff (R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonimid (DSI) nach und nach ihre Selektivreflektion. Um den Dotierstoff zu schützen, wurde dem Gemisch ein organischer UVA-Absorber (1-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-tert-butylphenyl)-1,3-propanedion, „Avobenzon“) in einer Konzentration von 2% hinzugefügt. Der UV-geschützte Flüssigkristall und eine Vergleichsprobe ohne UV-Absorber wurden jeweils auf ein Deckgläschen appliziert und 40 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Abbildung 17 zeigt den Vergleich der Änderung der Reflektionsspektren mit und ohne UV-Absorber an einem flächig appliziertem Flüssigkristall.

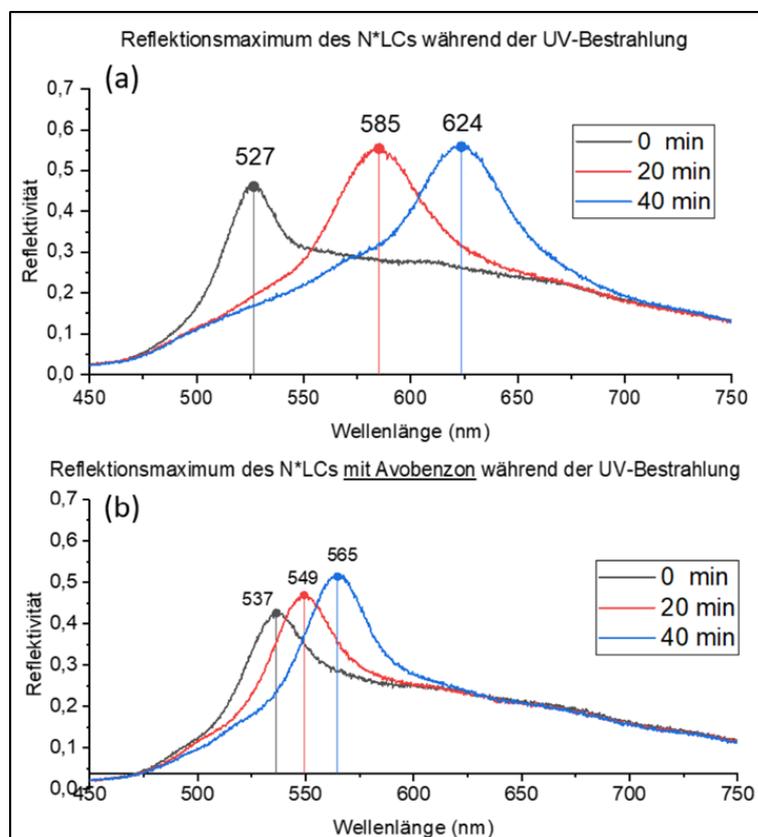


Abbildung 20: Reflektionsspektren des mit DSI dotierten Flüssigkristalls (a) ohne und (b) mit Avobenzon, nach 0 Minuten (schwarz), 20 Minuten (rot) und 40 Minuten (blau) UV-Bestrahlung.

Die Zugabe des UV-Absorbers sorgte für eine geringe Rotverschiebung des Peakmaximums (schwarze Kurve: oben ca. 525 nm, unten ca. 530 nm). Die optimale Avobenzon-Konzentration des Flüssigkristalls lag zwischen 1,5 wt% und 2 wt%. Man erkennt deutlich, dass die UV-Bestrahlung bei der geschützten Probe weniger negative Auswirkung in Form einer Rotverschiebung hatte. Die untere Probe wurde nach Ende der Bestrahlung einem amphetaminhaltigen Luftstrom ausgesetzt. Abbildung 18 zeigt den Verlauf des Peakmaximums im Verlauf dieser Reaktion.

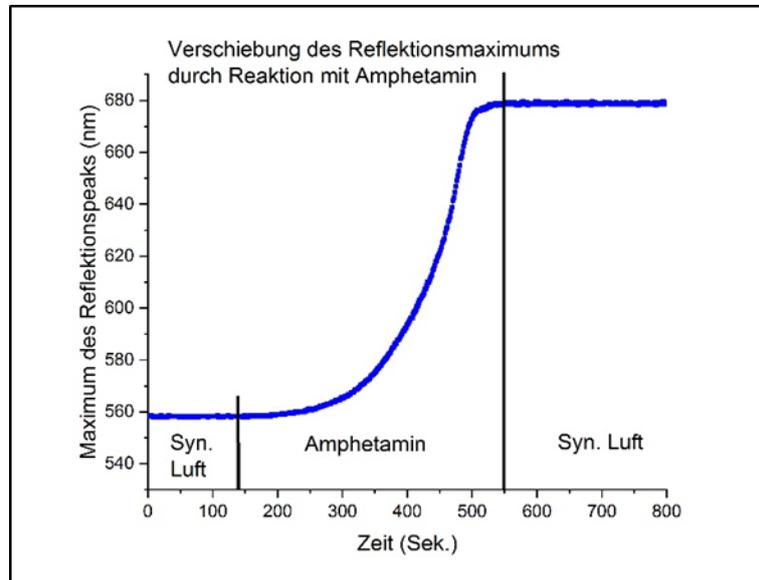


Abbildung 21: Verlauf des Peakmaximums des mit DSO dotierten Flüssigkristalls mit Avobenzon nach UV-Bestrahlung.

Man kann gut erkennen, dass den Dotierstoff trotz der intensiven Bestrahlung gegenüber Amphetamin noch eine hohe Reaktivität aufwies. Der absolute Wert der Verschiebung infolge der Reaktion ließ sich durch die DSI-Konzentration einstellen. In Abbildung 18 lässt sich erkennen, dass die Verschiebung schon zum Stillstand kam, noch bevor auf das Spülgas umgestellt wurde. Zu diesem Zeitpunkt war bereits der gesamte eingesetzte Dotierstoff abreagiert. Durch die Vernetzung hielten die Vliese anschließend einem Wassertropfen stand und ließen sich auch kurz in ein Wasserbad tauchen, ohne ihre Funktion zu verlieren. Bei Erhöhung der Bestrahlungsdauer und -intensität zeigte sich aber, dass die anfangs gewählte Konzentration von 2 wt% Avobenzon eine Obergrenze darstellte. Experimente mit höheren Konzentrationen führten immer zu einer Zerstörung der flüssigkristallinen Phase und einem Verlust der Selektivreflektion. Dies scheint mit einer strukturellen Änderung des als UV-A-Absorber verwendeten Avobenzons zusammenzuhängen. In der Literatur ist bekannt, dass dieses in höherer Konzentration in seine Keto-Form übergeht. Jedoch haben nur die beiden Enol-Formen einen UV-filternden Effekt. Bei UV-Bestrahlung findet abhängig von der eingesetzten Konzentration eine Umwandlung in die Keto-Form statt, wodurch der Grenzwert erklärt werden kann (Abbildung 19). [22]

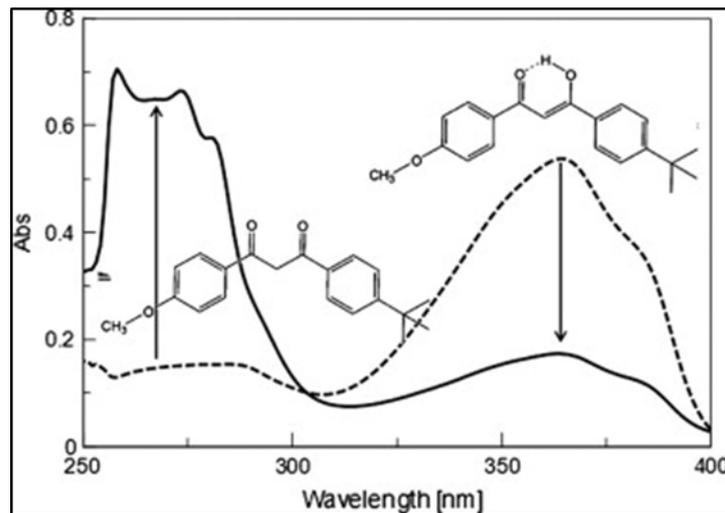


Abbildung 22: Absorption von Avobenzen in der Keto- und der Enol-Form. [23]

Vernetzung mit Ozon

Für die Experimente zur Vernetzung mittels Ozon wurde der in Abbildung 20 schematisch abgebildete Aufbau verwendet.

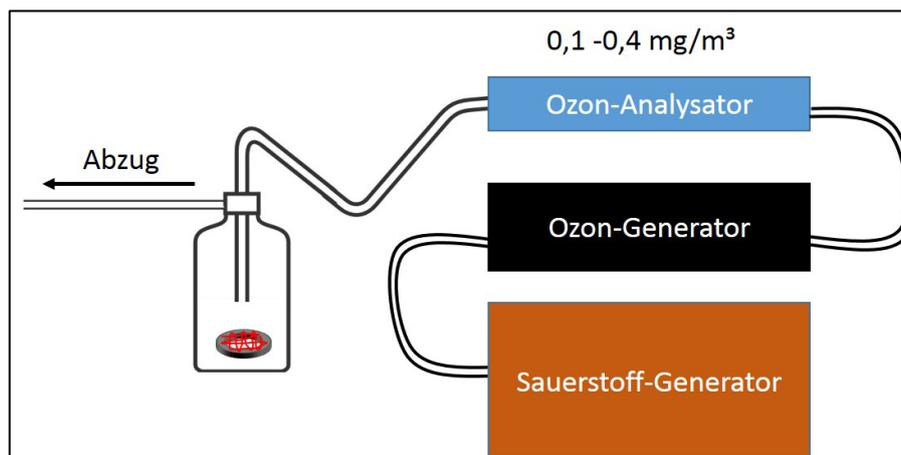


Abbildung 23: Aufbau zur Begasung der elektrogesponnenen Proben mit Ozon.

Die Proben wurden unmittelbar nach dem Elektrospinnen in die Gaswaschflasche gelegt. Der Ozon-Generator ermöglicht eine Ozonkonzentration von 0,1–0,4 mg/m³, welche vom Analysator überwacht wurde. Um Verunreinigungen durch Gase aus der Laborluft zu vermeiden, wurde dem Ozon-Generator ein Sauerstoffgenerator vorgeschaltet. Es wurden insgesamt 10 unterschiedliche Proben für eine Dauer zwischen 10 und 30 Minuten bei unterschiedlichen Konzentrationen begast. Jeweils vorher und nachher wurden spektroskopische Messungen der Vliese vorgenommen. Dabei wurde festgestellt, dass die Behandlung mit Ozon keine Auswirkung auf das Reflektionsmaximum hat, was ein Vorteil gegenüber der Behandlung mit H₂O₂/UV ist. Eine tatsächliche Vernetzung, wie bei der Behandlung mit H₂O₂/UV ließ sich aber nicht erzielen, sodass die Wasserbeständigkeit der Fasern nicht beeinflusst werden konnte.

Ergebnisse AP6

Um die Selektivität der Fasern gegenüber Amphetamin zu steigern, werden zunächst einige Störsubstanzen identifiziert, welche ebenfalls mit dem Flüssigkristall reagieren bzw. Veränderungen dessen hervorrufen. Es wurden mehrere Proben vorbereitet, indem Deckgläschen mit einer PVA-

Schicht überzogen und uniaxial gerieben wurden. Der dotierte Flüssigkristall wurde anschließend mit einem Spincoater appliziert. Die Proben wurden nacheinander in den Gasmessaufbau eingebaut und mit verschiedenen Substanzen bedampft. Als Vorversuche wurden dabei trockene Luft, Wasser (feuchte Luft) und Amphetamin verwendet, um diese als Vergleichsmessungen zu nutzen bzw. die Stabilität gegen Luftfeuchtigkeit und Zeit zu testen. Aus dem Bereich der Lösungsmittel wurden Ethanol, Isopropanol und Acetonitril verwendet. Außerdem wurden Amine, wie Ammoniumacetat und Ammoniumhydroxid getestet, da sie durch ihre Amin-Gruppe Ähnlichkeiten zum Amphetamin aufweisen. Jede Probe wurde mehrfach für einige Minuten mit der entsprechenden Substanz bedampft. Über den jeweiligen Zeitraum wurden Reflektionsspektren aufgenommen, das Peakmaximum bestimmt und dieses gegen die Zeit aufgetragen. So kann neben der generellen Reaktivität auch die maximale Peakverschiebung, die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Irreversibilität einer möglichen Reaktion beurteilt werden.

Identifikation von Störsubstanzen

Der flächig applizierte Flüssigkristall war gegenüber trockener Luft über die Zeit stabil, da sich keine Peakverschiebung zeigt (Abbildung 21 (schwarz)). Bei feuchter Luft ist hingegen eine irreversible Verschiebung um 7 nm zu höheren Wellenlängen sichtbar (Abbildung 21 (rot)). Da der Einfluss der feuchten Luft jedoch gering ist, ist diese nicht als Störsubstanz anzusehen.

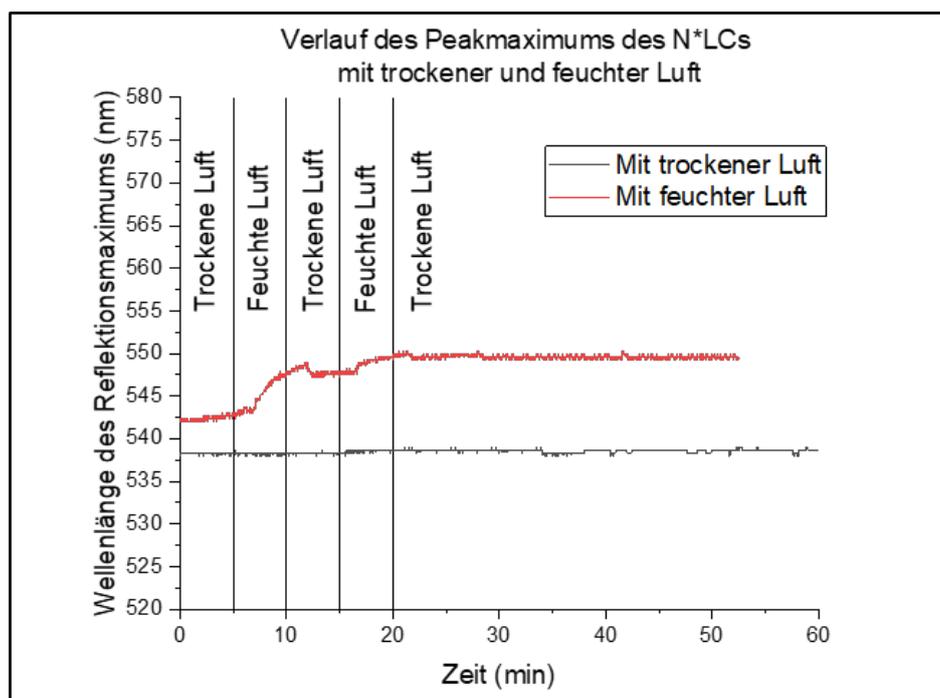


Abbildung 24: Verlauf des Peakmaximums des Flüssigkristalls mit trockener Luft (schwarz) und feuchter Luft (rot).

Die spektroskopische Aufnahme der Exposition des Flüssigkristalls zu Amphetamin ist in Abbildung 22 a dargestellt. Vor der Amphetamin-Zufuhr liegt das Reflektionsmaximum des flächig applizierten Flüssigkristalls bei 538 nm (schwarz); nach der Amphetamin-Zufuhr bei 600 nm (rot). In Abbildung 22 b ist das Reflektionsmaximum gegen die Zeit aufgetragen. Es ist sichtbar, dass die Peakverschiebung kurz nach der Exposition des Flüssigkristalls zu dem gasförmigen Amphetamin einsetzt. Die maximale Verschiebung ist bei 612 nm erreicht. Nach einigen Minuten Spülen mit trockener Luft geht das Reflektionsmaximum nur auf 591 nm zurück. Darauf lässt sich schließen, dass die Reaktion zwischen Dotierstoff und Amphetamin teilweise irreversibel ist.

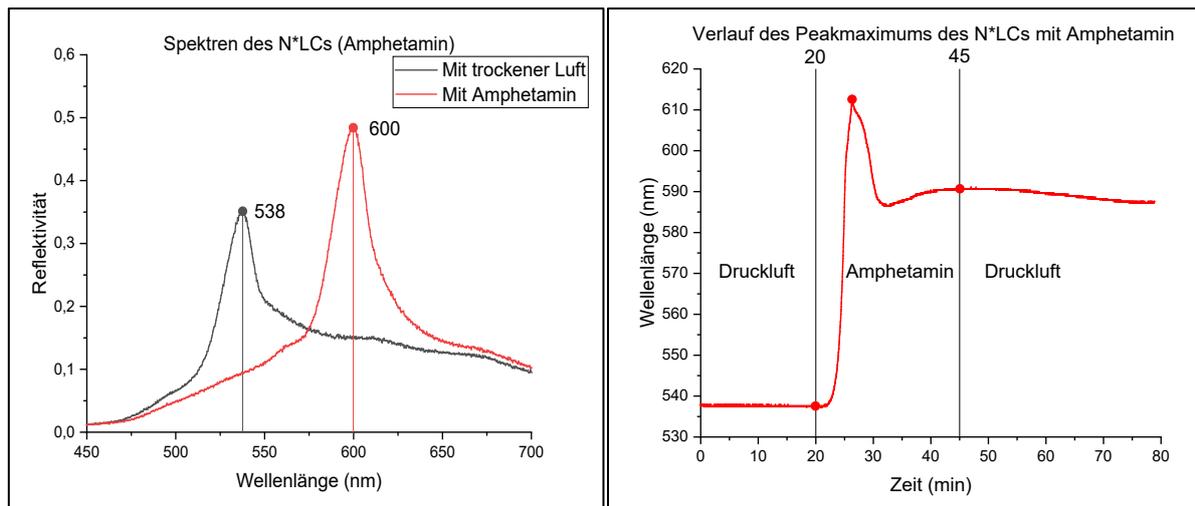


Abbildung 25: Flüssigkristall mit trockener Luft (schwarz) und mit Amphetamin (rot); (a) Reflektionsspektren und (b) Verlauf des Peakmaximums.

Die Exposition des flächig aufgetragenen Flüssigkristalls mit verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, Isopropanol, Acetonitril) zeigte eine Entfärbung des Flüssigkristalls. Abbildung 23 a zeigt die spektroskopisch erfassten Reflektionsspektren. In schwarzer Farbe ist der Flüssigkristall vor der Lösungsmittelexposition gezeigt. Das Reflektionsmaximum lag bei 540 nm. Dieser relativ scharfe Peak verschwand während der Exposition bei allen drei verwendeten Lösungsmitteln gleichermaßen (rot – Ethanol, blau – Isopropanol, grün – Acetonitril). Die Ordnung der Mesogene des Flüssigkristalls, welche für die Reflektion von einfallendem Licht verantwortlich ist, wurde durch die Anwesenheit der Lösungsmittelmoleküle zerstört, sodass der Flüssigkristall in seine isotrope Phase übergeht. In dieser Phase ist keine Lichtreflektion mehr möglich und der Flüssigkristall ist eine farblose und durchsichtige Flüssigkeit. In der Darstellung des Reflektionsmaximums gegen die Zeit (Abbildung 23 b) sind bei Lösungsmittelzufuhr vermeintliche Peakverschiebungen sichtbar. Diese sind jedoch auf die Auswertungssoftware zurückzuführen, welche auch in den Spektren ohne ausgeprägtes Peakmaximum ein Maximum findet. Jedoch ist hierbei deutlich, dass die Entfärbung des Flüssigkristalls nur während der Exposition auftrat. Bei Abschalten der Lösungsmittelzufuhr ordneten sich die Mesogenen wieder entlang einer Helix, sodass einfallendes Licht wieder reflektiert wurde. Die Wellenlänge des reflektierten Lichts ist allerdings von ~ 540 nm auf ~ 555 nm (Ethanol und Isopropanol) bzw. auf ~ 548 nm (Acetonitril) verschoben (Abbildung 23 b). Dies zeigt, dass die Applikation des Flüssigkristalls auf dem beschichteten Deckgläschen mittels Spincoater eine stärkere Orientierung der Mesogene hervorruft als ihre Eigenorientierung (entsprechend AP1).

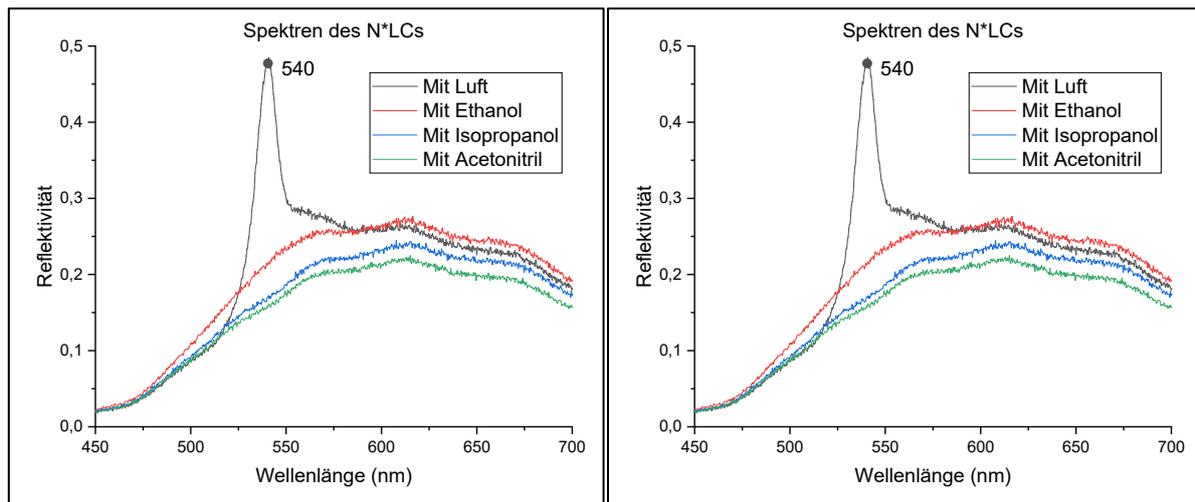


Abbildung 26: Flüssigkristall mit trockener Luft (schwarz) und verschiedenen Lösungsmitteln; (a) Reflektionsspektren und (b) Verlauf des Peakmaximums.

Als Störsubstanzen des für Amphetamin dotierten Flüssigkristalls wurden nach den durchgeführten Vorversuchen vor allem andere Amine, aber auch einige Lösungsmittel identifiziert. Daher werden die Versuche an den mit Flüssigkristall gefüllten Fasern Versuche mit Ammoniumacetat und Ethanol als Repräsentanten für diese Substanzen durchgeführt. Wasser (feuchte Luft) kann vernachlässigt werden, da die Veränderungen des Reflektionsmaximums nur sehr gering sind.

Anschließend wurden optische Messungen zunächst mit den koaxialen Fasern durchgeführt, um die Reaktion mit den verschiedenen Störsubstanzen zu beobachten.

Triaxiale Fasern

Zur Selektivitätssteigerung wurde durch triaxiales Elektrosponnen versucht eine zusätzliche Barrierschicht aus einem weiteren Polymer zu erzeugen, durch welche die Diffusion der Moleküle (Analyten und Störsubstanzen) unterschiedlich beeinflusst wird. Es wurden verschiedene Polymer-Lösungsmittel-Konzentrationen als zusätzliche Schicht verwendet. Dabei wurde die Reihenfolge der verschiedenen Schichten entsprechend Abbildung 24 verändert.

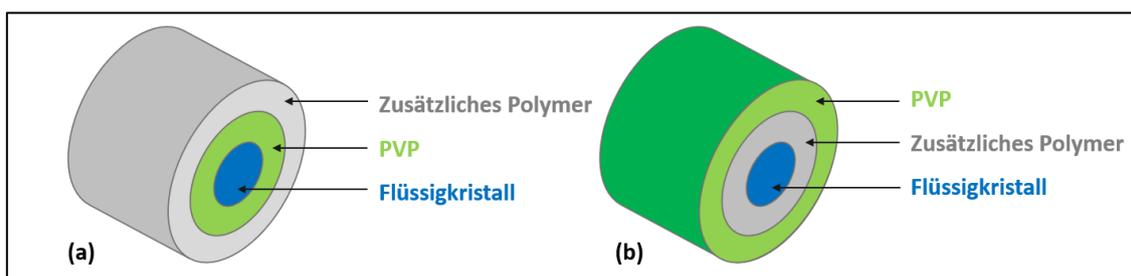


Abbildung 27: Reihenfolge der Materialien beim triaxialen Elektrosponnen.

Der Flüssigkristall wurde immer im Kern versponnen und eine PVP-Schicht gewährleistete dabei die Stabilität des Spinnprozesses, da sich PVP in koaxialen Spinnversuchen bislang als gutes Material für die Einkapselung des chiral-nematischen Flüssigkristalls zeigte. Bei der Suche nach einem weiteren Polymer als zusätzliche Barrierschicht wurden verschiedene Ansätze verfolgt:

- Polymethylmethacrylat (PMMA) mit Aceton/Ethanol (EtOH)
- Polyacrylnitril (PAN) mit Dimethylsulfoxid (DMSO)
- Polyethylenglykol (PEG)/Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Blend in Ethanol (EtOH)

- Polyvinylacetat (PVAc) in Essigsäure (AA)/Ethanol (EtOH)

Polymethylmethacrylat (PMMA) mit Aceton/Ethanol (EtOH)

Das Polymer PMMA wurde als zusätzliches Schalenmaterial gewählt, da es in der Literatur häufig zum Elektrospinnen verwendet wird und in Aceton löslich ist. [24] Dieses weist eine geringe Toxizität auf, was in der als Messarbeitsplatz genutzten Produktionshalle mit limitierter Lüftung verwendet werden konnte. Es wurden verschiedene PMMA-Ansätze (550.000 g/mol) hergestellt:

- 10 wt% PMMA, 12,5 wt% PMMA, 15 wt% PMMA und 20 wt% PMMA in Aceton
- 15 wt% PMMA in Ethanol-Aceton-Gemisch (10:90, 20:80, 30:70, 40:60)

Anhand von Lösungseigenschaften (Löslichkeit, Viskosität) und dem Elektrospinnverhalten wurde die am besten geeignete Lösung für weitere Versuche verwendet. Die besten Spinnergebnisse konnte mit folgenden Parametern erreicht werden:

- Lösung: 15 wt% PMMA in Aceton/EtOH (80:20)
- Reihenfolge: N*LC – PVP – PMMA (innen nach außen)
- Spannung Kanüle: +11-12 kV
- Spannung Kollektor: -2 kV
- Flussrate PMMA: 20 $\mu\text{L}/\text{min}$
- Flussrate PVP: 30 $\mu\text{L}/\text{min}$
- Flussrate N*LC: 20 $\mu\text{L}/\text{min}$
- Elektrodenabstand: 15 cm
- Rel. Luftfeuchtigkeit: 35-38%
- Temperatur: 22,0-23,9°C

Durch die HD-Kamera war es möglich den Konus beim Austritt aus der Kanüle zu beobachten. Es ließ sich daher erkennen, dass der triaxiale Spinnprozess insgesamt sehr instabil war und sich häufig mehrere Jets bildeten oder sich der Polymertropfen an der Kanülenspitze verfestigte (Abbildung 25).

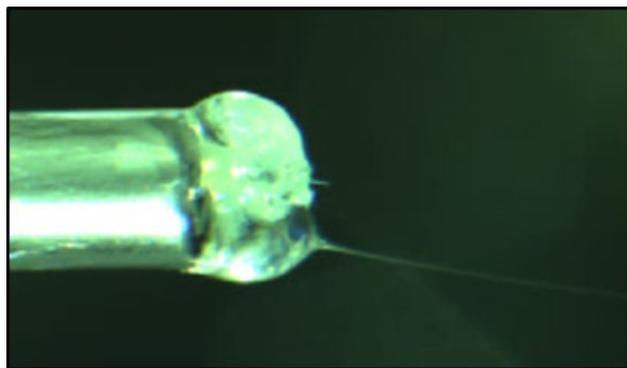


Abbildung 28: Teilweise verfestigte Polymerlösung (PMMA) beim Austritt aus der Kanüle beim triaxialen Elektrospinnen.

Zudem ist eine hohe Spannung (11-12 kV) notwendig, um überhaupt einen Spinnprozess hervorzurufen. Die Ladungsträger befinden sich im Lösungsmittel, welches jedoch schnell abdampft und daher schon der Taylor-Konus aushärtet, sodass sich erst gar kein stabiles Spinnen ausbildet. Mehrere Versuche die Lösungsmittelkombination umzustellen, scheiterten an der Löslichkeit von PMMA in Lösungsmittelgemischen mit Ethanol, Wasser oder DMSO. Andere Lösungsmittel, wie beispielsweise DMF oder THF, können nicht verwendet werden, da das Labor nach der Flutkatastrophe im Juli 2021 keine ausreichenden Sicherheitseinrichtungen (e.g. Abzug) aufweist. Demnach wird PMMA als Polymermaterial für eine weitere Barrierschicht ausgeschlossen.

Polyacrylnitril (PAN) mit Dimethylsulfoxid (DMSO)

PAN ist ein weiteres Polymer, welches durch die Cyanid-Gruppe Ähnlichkeiten mit den Bestandteilen des Flüssigkristalls aufweist. Es wurde als Schalenmaterial gewählt, da es zum einen in unbedenklichen Lösungsmitteln (DMSO) in ausreichender Konzentration gelöst werden kann und sich zum anderen in vorherigen Spinnversuchen als spinnbar herausstellte. Zwar wurden schon einige wenige triaxiale Spinnversuche vorgenommen, jedoch mit dem Ziel, die Wasserbeständigkeit der Fasern zu erhöhen. Weitere Sensorreaktionen wurden bisher nicht untersucht.

Es wurden Lösungen mit 10 wt%, 12 wt% und 15 wt% PAN (150.000 g/mol) in Dimethylsulfoxid (DMSO) angesetzt. Bei der Optimierung der Parameter für das triaxiale Elektrosponnen wurde sich an den in AP5 ermittelten Werten für den uniaxialen und koaxialen Spinnprozess orientiert. Die besten triaxialen Ergebnisse konnten folgenden Parametern erreicht werden:

- Lösung: 15 wt% PAN in DMSO
- Reihenfolge: N*LC – PVP – PAN
- Spannung Kanüle: +11-12 kV
- Spannung Kollektor: -2 kV
- Flussrate N*LC: 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Kern)
- Flussrate PVP: 40 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Zwischenschicht)
- Flussrate PAN: 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Schale)
- Elektrodenabstand: 25 cm
- Rel. Luftfeuchte: 32-35%
- Temperatur: 22,6-24,6 °C

Mit der HD-Kamera konnte beobachtet werden, dass der Flüssigkristall mit den Polymeren mitversponnen wurde. Dennoch waren die Fasern im Digitalmikroskop trotz Polfiltern hauptsächlich weiß, sodass der Flüssigkristall nicht sichtbar war (Abbildung 26 a). Diese Beobachtung könnte auf eine starke Doppelbrechung des PANs zurückzuführen sein. Der Flüssigkristall war nur in perlenartigen Strukturen (Beads) sichtbar, welche sich nicht vollständig durch die Variation der Spinnparameter eliminieren ließen (Abbildung 26 b). Aus diesen Gründen konnten auch keine Reflektionsspektren mit selektiver Reflexion aufgenommen werden.

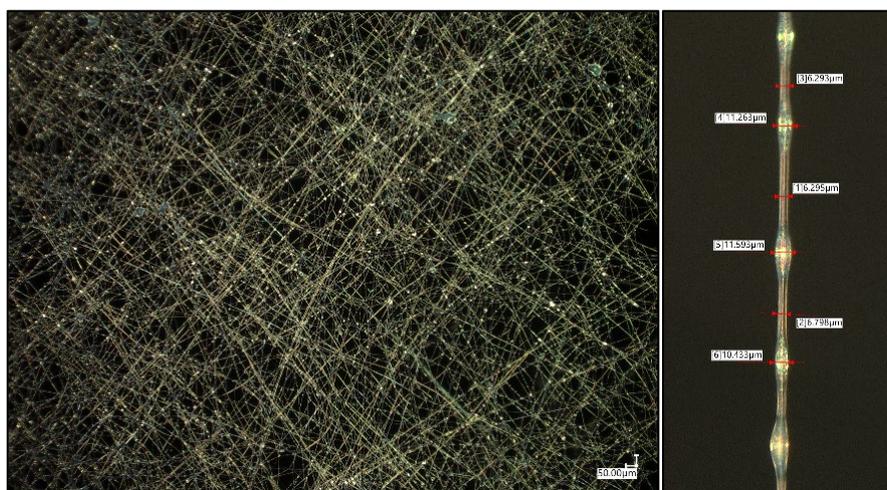


Abbildung 29: (a) Triaxiale Fasern mit PAN und (b) Beads in den PAN-Fasern.

Mit Raman-Messungen konnte der Flüssigkristall jedoch in der gesamten Faser nachgewiesen werden. Abbildung 27 zeigt die Spektren der Raman-Messung über die gesamte Faserbreite. Dies spricht dafür, dass der Flüssigkristall nicht in seiner chiral-nematischen Phase vorliegt. Eine deutliche

Schichtverteilung der drei Materialien war hingegen nicht festzustellen. Daher lässt sich vermuten, dass sich alle drei Lösungen vermischt haben und der Flüssigkristall durch das DMSO in seine isotrope Phase übergegangen ist.

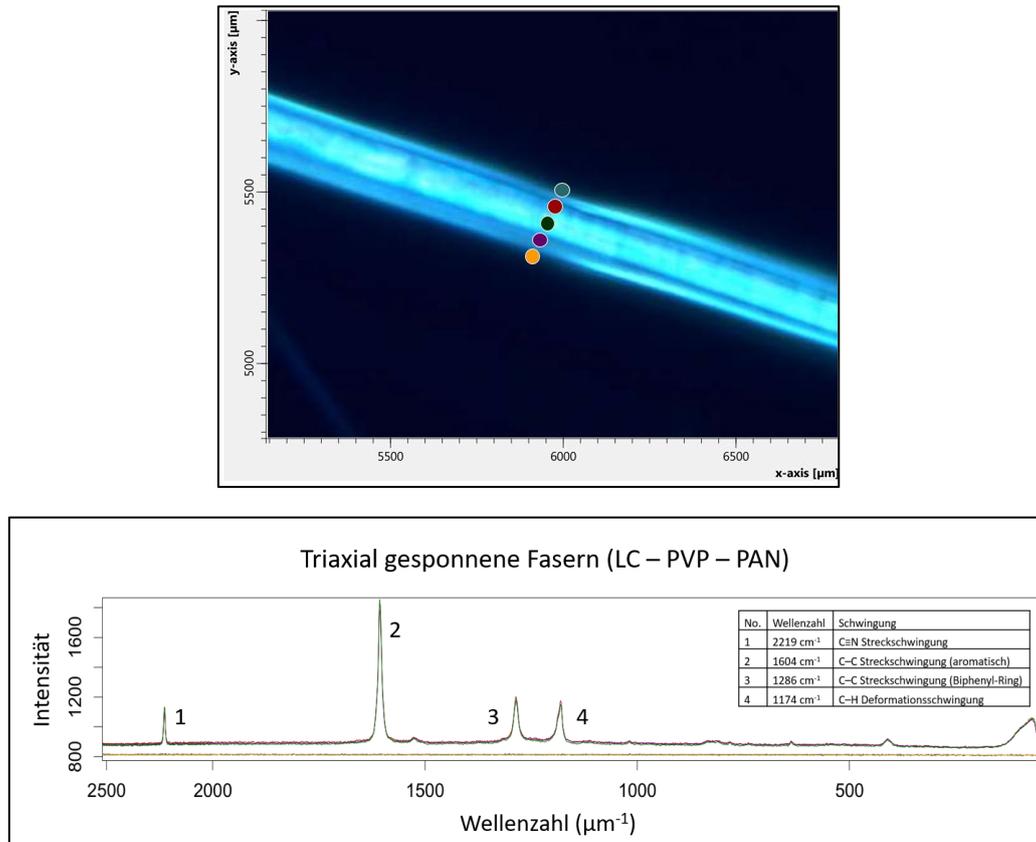


Abbildung 30: (a) Mikroskopische Aufnahme und (b) Raman-Spektren über gesamte Breite einer triaxialen PAN-Faser.

Für weitere Analysen erwiesen sich die triaxialen Fasern mit PAN als ungeeignet. Der Elektrospinnprozess war nicht reproduzierbar und der Flüssigkristall im Kern ging in seine isotrope Phase über. Demnach war keine selektive Reflexion vorhanden, sodass auch keine Gassensorik mit diesen Fasern betrieben werden kann.

Polyethylenglykol (PEG)/Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Blend in Ethanol (EtOH)

Polyethylenglykol (PEG) wird in der Literatur [25] in Blends zum Elektrospinnen eingesetzt, um die Polarität des Materials zu erhöhen, um die polaren Interferenzen an der Schale zu halten, sodass nur der Analyt in den Kern diffundiert. Dazu werden 10 wt% PEG (8.000 g/mol) und 5 wt% PVP (1.500.000 g/mol) in Ethanol gelöst. Beim Elektrospinnen bilden sich schnell mehrere Jets aus, was auch mit optimierten Parametern nicht dauerhaft zu verhindern ist.

- Lösung: 10 wt% PEG mit 15 wt% PVP in Ethanol
- Reihenfolge: N*LC – PVP – PEG/PVP
- Spannung Kanüle: +9-10 kV
- Spannung Kollektor: -2 kV
- Flussrate N*LC: 20 µL/min (Kern)
- Flussrate PVP: 30 µL/min (Zwischenschicht)
- Flussrate PVAc: 30 µL/min (Schale)
- Elektrodenabstand: 30 cm
- Rel. Luftfeuchtigkeit: < 35%

- Temperatur: 24,1-25,4°C

Grund für die Vielzahl an Jets war vermutlich die hohe Polarität des PEGs. Zudem weisen die triaxialen Fasern einen geringen Faserdurchmesser von 5-6 μm auf, da sich die Ladungen stark voneinander abstoßen und sie somit das Elongieren bzw. die Abnahme des Durchmessers der Fasern begünstigen. Die Färbung unter dem Digitalmikroskop ist sehr schwach ausgeprägt, was zum einen an der Doppelbrechung des PEGs liegt und zum anderen durch die Ansammlung des Flüssigkristalls in Beads hervorgerufen wird (Abbildung 28 a).

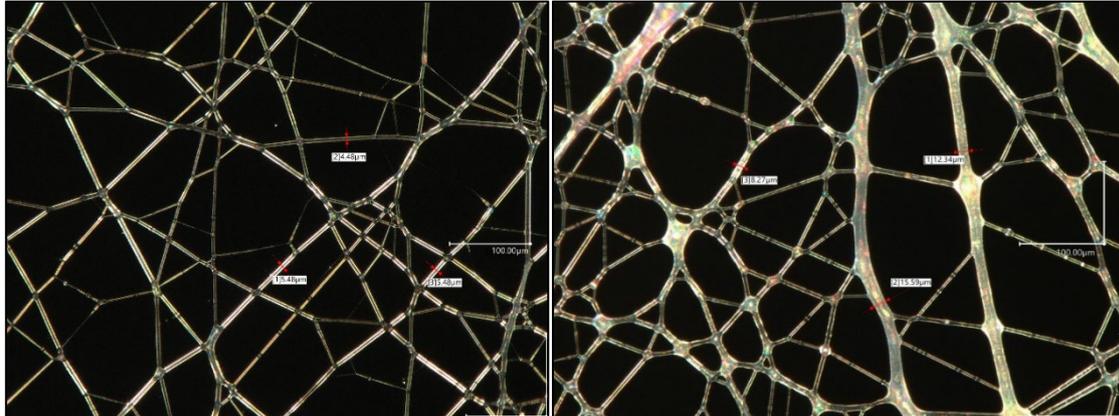


Abbildung 31: Triaxiale Fasern mit PEG/PVP-Blend (a) direkt und (b) wenige Minuten nach dem Elektrosponnen.

Eine weitere Auffälligkeit der PEG-Fasern ist, dass sie schnell miteinander verschmelzen (Abbildung 28 b), da beide Polymere hygroskopisch sind und daher Wasser aus der Luft aufnehmen. Dieser Effekt ist auch bei koaxialen Fasern aus PVP zu beobachten, wird jedoch von PEG beschleunigt. Demnach sind diese Fasern für die Gassensorik ungeeignet.

Polyvinylacetat (PVAc) in Essigsäure (AA)/Ethanol (EtOH)

Polyvinylacetat (PVAc) wird in der Literatur zum Elektrosponnen verwendet, wobei unterschiedliche und nicht-toxische Lösungsmittel eingesetzt werden, wie beispielsweise Wasser, Ethanol und Essigsäure. [26] In AP5 bereits wurden einige Erfahrungen mit PVAc gemacht, welche noch genauer betrachtet werden sollen. Hierzu werden verschiedenen PVAc-Ansätze mit 10 wt%, 12 wt% und 15 wt% in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 wt% Ethanol und 80 wt% Essigsäure angesetzt. Die Parameter für das koaxiale Elektrosponnen aus AP5 wurden als Grundlage für die Optimierung der triaxialen Parameter genutzt:

- Lösung: 15 wt% PVAc in AA/EtOH (80:20)
- Reihenfolge: N*LC – PVP – PVAc
- Spannung Kanüle: +8-10 kV
- Spannung Kollektor: - 2 kV
- Flussrate N*LC: 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Kern)
- Flussrate PVP: 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Zwischenschicht)
- Flussrate PVAc: 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Schale)
- Elektrodenabstand: 25 cm
- Rel. Luftfeuchtigkeit: 38-42%
- Temperatur: 24,5-27,1°C

Der Spinnprozess war konstant mit einem stabilen Jet, welcher scheinbar gleichmäßig Flüssigkristall enthielt. Allerdings wurden nur wenige freihängende Fasern in der Mitte des Kollektors erzeugt

(Abbildung 29). Unter dem Digitalmikroskop ist eine grünliche Färbung der Fasern sichtbar. Der Faserdurchmesser betrug etwa 12 μm .

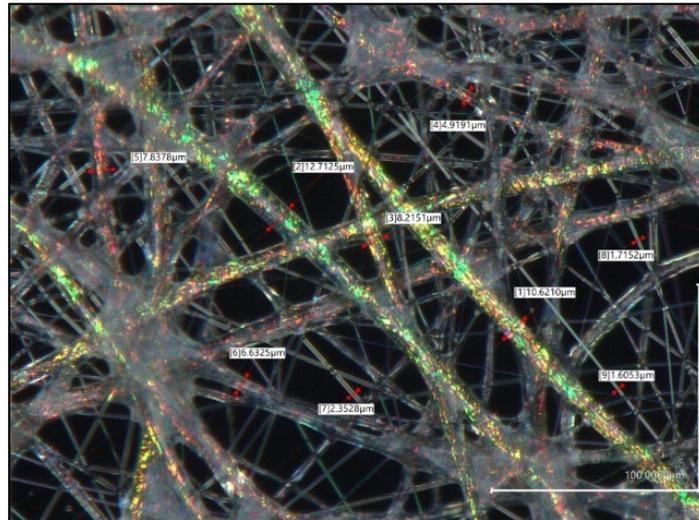


Abbildung 32: Triaxiale Fasern mit PVAc.

Zum Nachweis des N*LCs in den Fasern wurde zusätzlich ein Raman-Mapping durchgeführt (Abbildung 30). Anhand der Peaks und den zugeordneten Schwingungen wurde der Flüssigkristall in beiden Fasern nachgewiesen; die Polymere konnten anhand des Spektrums jedoch nicht identifiziert werden. Der Flüssigkristall ist jedoch über die gesamte Faserbreite messbar, sodass eine triaxiale Struktur ausgeschlossen werden kann. Es ist wahrscheinlicher, dass sich die drei Spinnlösungen miteinander vermischt haben.

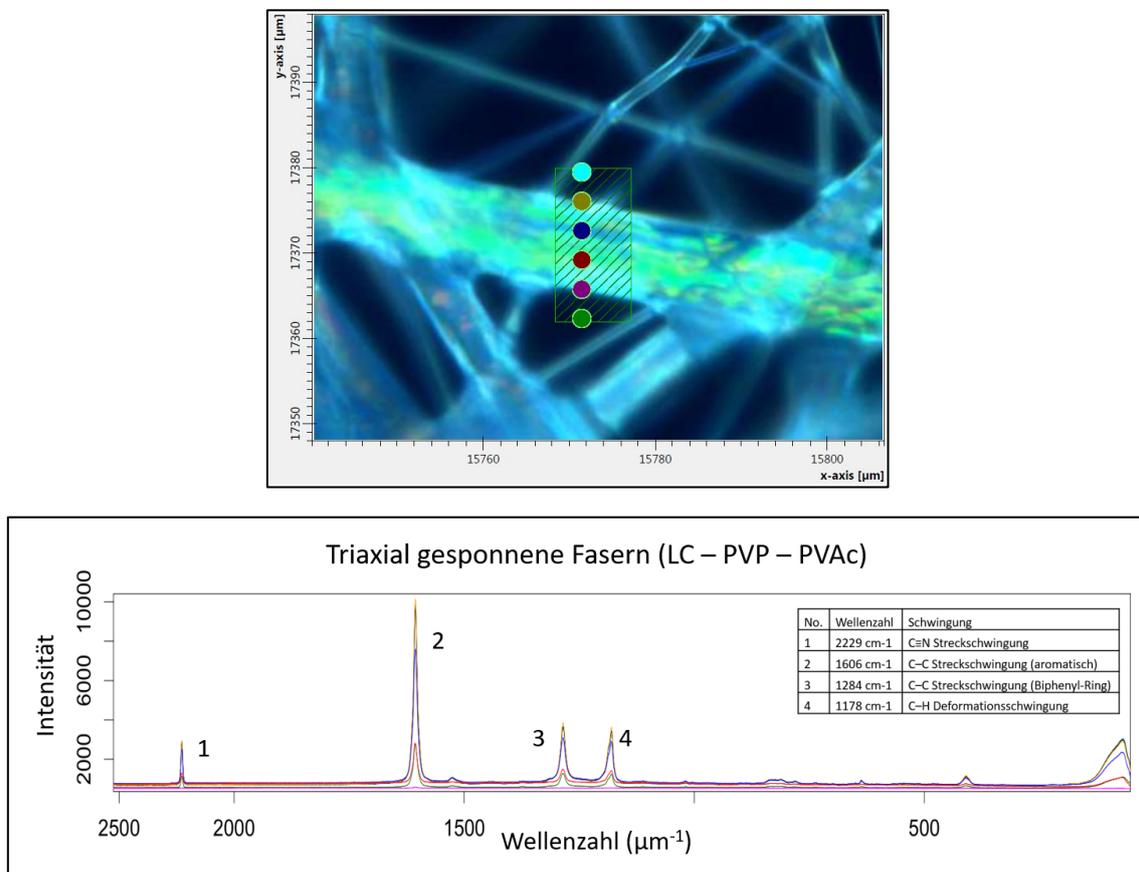


Abbildung 33: (a) Mikroskopische Aufnahme und (b) Raman-Spektren über gesamte Breite einer triaxialen PVAc-Faser.

Für Experimente zur Gassensorik erwiesen sich diese Fasern jedoch nur teilweise geeignet. Zwar ist die Füllung der triaxialen Fasern mit Flüssigkristall von den hier getesteten Materialien am gleichmäßigsten, allerdings ist eine dreiaxiale Schichtung nicht erkennbar und das Faservlies sehr dünn. Zudem wurde der Spinnprozess im Sommer aufgrund der steigenden Außentemperatur immer instabiler. Da durch die Flutkatastrophe im Juli 2021 die Labore stark beschädigt wurden und nach einem Umzug kein klimatisiertes Labor vorhanden war, konnten kaum noch Fasern erzeugt werden. Einige wenige triaxiale Fasern konnten unter diesen Bedingungen erzeugt werden, wobei das entstandene Faservlies sehr dünn war, sodass die Reflektion zu gering war, um UV/Vis-Spektren aufzunehmen. Daher wurden die Gasexpositionen der triaxialen Fasern unter dem Digitalmikroskop durchgeführt und nicht spektroskopisch, sondern rein optisch ausgewertet.

Gasmessungen: Ethanol

Unter dem Digitalmikroskop wurden die Fasern einer Ethanol-Atmosphäre ausgesetzt. Schon nach kurzer Zeit lösten sich die Fasern auf. Grund dafür ist, dass Ethanol das Lösungsmittel des Polymers ist und daher die Polymerschicht auflöst. Eine Farbänderung des Flüssigkristalls konnte dabei nicht beobachtet werden. Ob die Diffusion des Ethanols in den Faserkern aufgrund des Polyvinylacetats schneller oder langsamer ablief, konnte nicht festgestellt werden, da sich die Fasern zu schnell auflösten.

Gasmessungen: Amphetamin

Abbildung 31 zeigt eine triaxiale PVAc-Fasern unter dem Digitalmikroskop, welche gut mit N*LC gefüllt ist. Dies ist an der grünen Färbung zu erkennen. Die umherliegenden Fasern schimmern in unterschiedlichen Farben. Dies liegt vor allem an ihrem unzureichenden Faser- bzw. Kerndurchmesser und der damit verbundenen mangelhaften Ausprägung der Helix des N*LCs. Die Fasern werden dem Amphetamin ausgesetzt und die Veränderung ihrer Färbung mikroskopisch aufgezeichnet. Es ist eine Rotverschiebung der reflektierten Wellenlänge zu erkennen. Die Fasern waren zunächst erst blaugrünlich, dann hellgrün, bis sie schließlich nach ~ 6 Minuten gelb-orange gefärbt waren. Zudem war die Reaktion vollständig irreversibel.

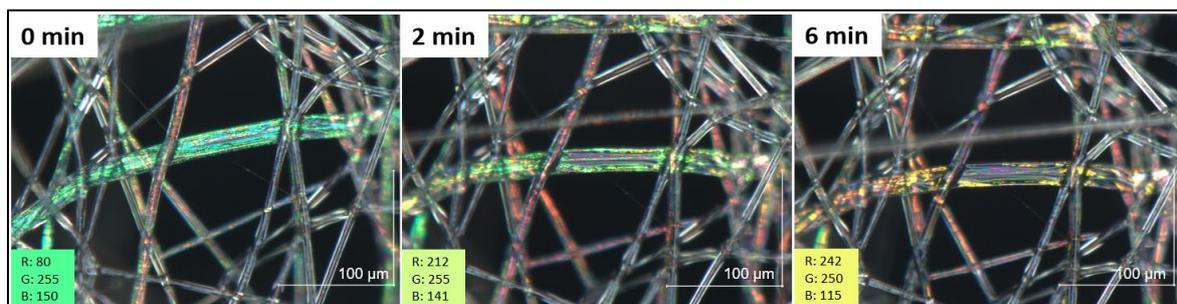


Abbildung 34: Triaxiale PVAc-Faser bei der Amphetamin-Exposition.

Ammoniumacetat und Ammoniumhydroxid

Leider konnten im Versuchszeitraum keine Versuche mit Ammoniumacetat und Ammoniumhydroxid an den triaxialen Fasern durchgeführt werden. Grund hierfür war die hohe Temperatur in den Innenräumen des Gebäudes, die die Produktion von gleichmäßig mit N*LC gefüllten Fasern nicht zuließ.

Triaxiales Elektrospinnen

Insgesamt ist festzuhalten, dass das triaxiale Elektrospinnen nicht geeignet erscheint, um reaktive Fasern reproduzierbar herzustellen. Der Grund liegt darin, dass es viele Faktoren gibt, die Einfluss auf

die Fasern haben, aber entweder unbekannt oder nicht ausreichend beeinflussbar (störungsfreies elektrisches Feld, Luftfeuchtigkeit, Temperatur) sind. Demnach konnte die Selektivität der Fasern gegenüber Amphetamin durch ein weiteres Schalenmaterial nicht gesteigert werden.

Ergebnisse AP7

Die gesponnenen Vliese wurden hauptsächlich mit dem Lichtmikroskop und dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dabei wurden bisher hauptsächlich die mit 1,1'-binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid dotierten koaxial gesponnenen Fasern untersucht. Abbildung 32 zeigt einige ausgewählte lichtmikroskopische und REM-Aufnahmen der untersuchten Fasern. Die Fasern zeigen wenig „Perlen“ was für einen stabilen Spinnvorgang spricht (Abbildung 32 a und b). Auch die gemessenen Durchmesser variieren wenig und liegen in einem Bereich zwischen 7 und 8,5 μm . Die in Abbildung 32 d sichtbare Porosität begünstigt die Gaspermeabilität der Fasern.

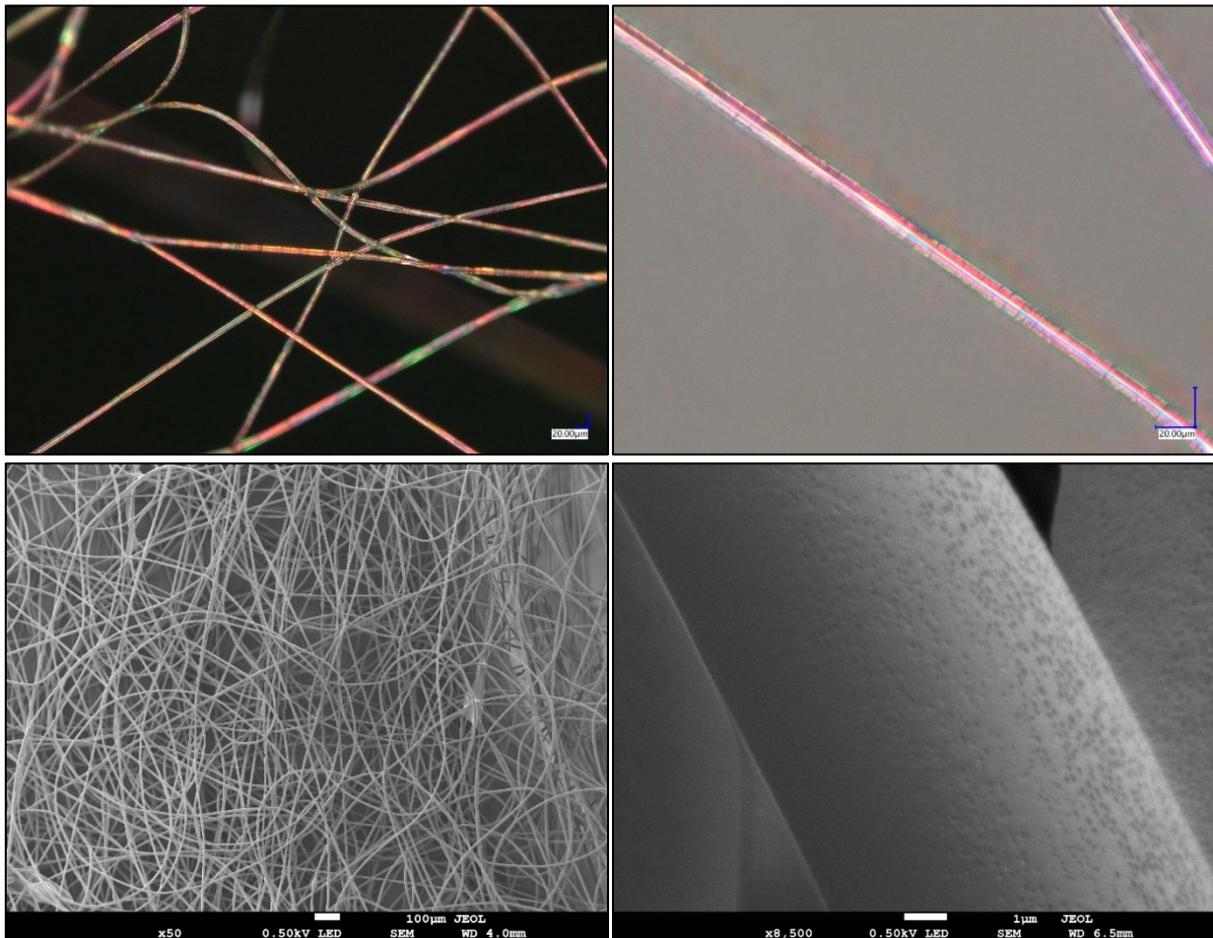


Abbildung 35: Ausgewählte mikroskopische Aufnahmen von koaxialen Fasern mit flüssigkristallem Kern und 1,1'-binaphthyl-2,2'-disulfonyldichlorid als Dotierstoff; (a) LM Übersichtsaufnahme, (b) LM Detailaufnahme, (c) FE-REM Übersichtsaufnahme und (d) FE-REM Faseroberfläche mit sichtbarer Porosität.

Reaktion koaxial gesponnener Fasern mit DSI-dotiertem LC im Kern mit Amphetamin

Bei den bisherigen Spinnversuchen, in welchen mit DSI dotierter Flüssigkristall versponnen wurde, zeigten die UV/VIS-Spektren, welche unmittelbar nach dem Spinnen aufgezeichnet wurden, eine starke Verschiebung des Reflektionsmaximums. Der Dotierstoff schien bereits beim Spinnvorgang vollständig abzureagieren, was den weiteren Einsatz zur Gassensorik von Amphetamin unmöglich machte. Dieser Effekt zeigte sich bei den aktuellen Versuchen nicht mehr. Ein möglicher Grund wird im Folgenden erläutert:

Eine Glasspritze mit Flüssigkristall, welche in der Spritzenpumpe verbaut ist, wurde über Kapillaren mit der Kanüle verbunden. Kapillaren, Drucksensor und Kapillare haben insgesamt ein Totvolumen von 200 - 300 μL . Am Ende eines Versuchstages wird eine Kappe auf die Spitze der Kanüle gesteckt, um ein Austrocknen der Polymerlösung und eine Kontamination des Flüssigkristalles durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Wird am nächsten Tag gesponnen, so ist die oben beschriebene starke Verschiebung des Reflektionsmaximums zu beobachten. Es wurde beobachtet, dass nach Durchlaufen des Totvolumens die Verschiebung nicht mehr in dem Maße auftritt. Das Reflektionsmaximum ist gegenüber dem Anfangswert um 30-40 nm verschoben (Abbildung 33), was auf eine Reaktion mit Wasser während des Spinnprozesses zurückgeführt werden kann. Da die Gesamtverschiebung bei vollständigem Umsatz des Dotierstoffs jedoch rund 150 nm beträgt, ist das Vlies noch gut für die Gassensorik einsetzbar. Es wird vermutet, dass der als Brønstedt-Säure fungierende Dotierstoff bei längeren Standzeiten mit der inneren Metallwandung der Kanüle reagiert.

Bei der Reaktion der koaxialen Faservliese mit Amphetamin zeigt sich, dass die unvernetzten Vliese zwar mit Amphetamin reagieren, diese Reaktion aber erst nach etwa 30 Minuten Begasung mit dem Analyten einsetzt. Für einen Sensor, welcher Polizeikräften in Zukunft eine schnelle Antwort liefern soll, ist diese Zeitspanne natürlich zu groß.

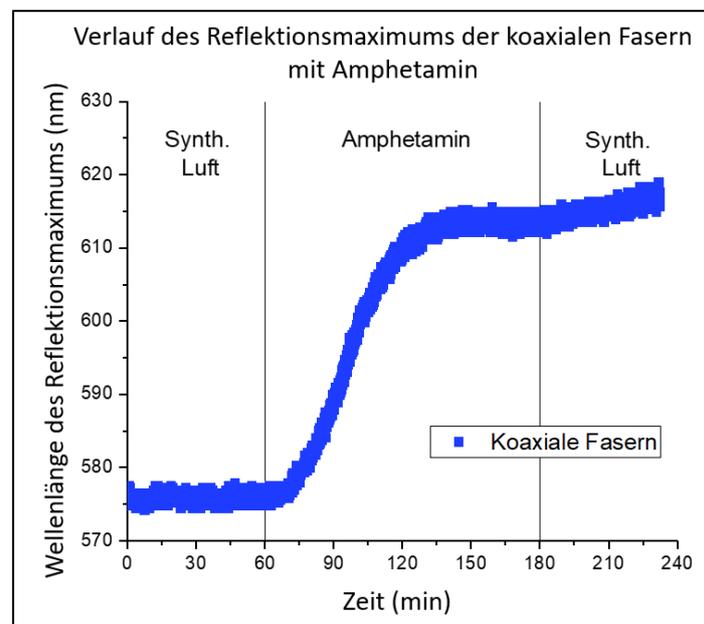


Abbildung 36: Reaktionsverlauf der koaxialen Fasern mit N*LC mit Amphetamin.

Eine Messung der vernetzten Fasern war leider nicht möglich, da die Laborbedingungen dies nicht zuließen. Es konnten kaum noch Fasern mit N*LC Füllung hergestellt werden, sodass keine Fasern vernetzt werden konnten.

Drei-Punkt-Biegeversuch

Zur Charakterisierung der Fasern gehören neben den gassensorischen Messungen auch die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften. Dazu wurden die Fasern direkt auf eine U-förmige Gegenelektrode (Abbildung 34 a) gesponnen. Dies führt zu einer parallelen Ausrichtung der Fasern zwischen den Stegen. Die Fasern wurden im Anschluss mittels Lichtmikroskop gezählt und in einem Dreipunktbiegeaufbau mit einem Stempel bis zum Riss in der Mitte belastet (Abbildung 34 b). Es wird dabei angenommen, dass die Fasern ausschließlich auf Zug belastet wurden und erhalten aus der gemessenen Maximalkraft direkt die maximal erreichbaren Zugkräfte. Abbildung 35 zeigt die gemittelte Kraft pro Faser gegen den Verfahrweg der Traverse.

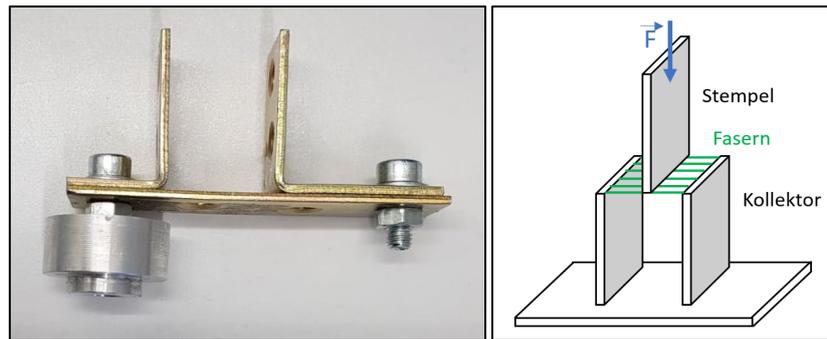


Abbildung 37: Seitenansicht des Dreipunktbiegeversuchs; (a) schematische Darstellung und (b) Kollektor und Probenhalterung.

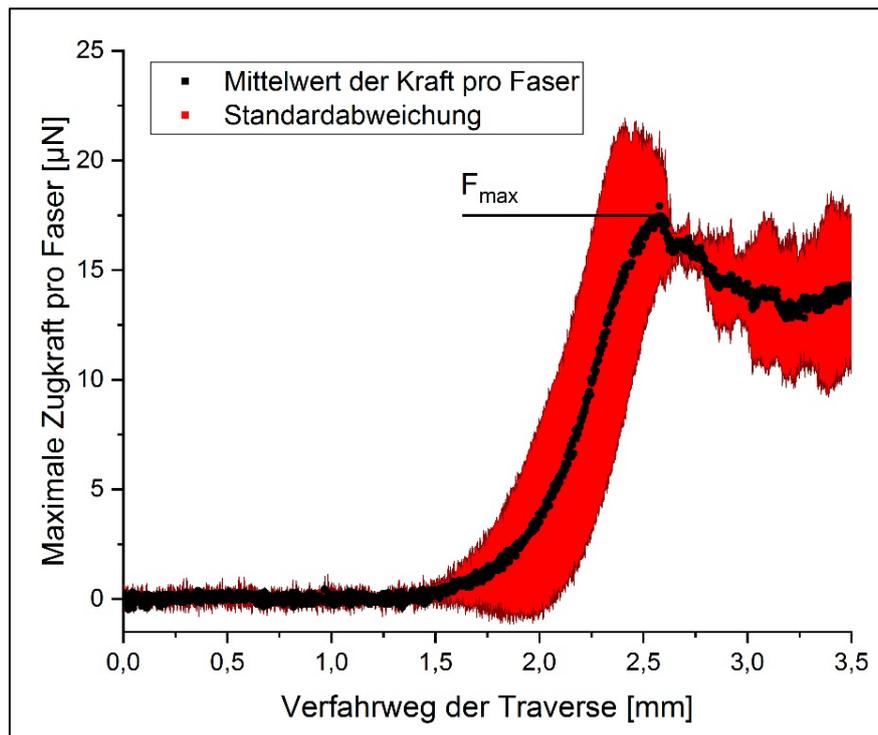


Abbildung 38: Gemittelte Kraft pro Faser gegen den Verfahrweg der Traverse.

Die maximal gemessenen Kräfte sind erstaunlich gering. Geht man von einem äußeren Faserdurchmesser von $8 \mu\text{m}$ und einem Durchmesser des flüssigkristallinen Kerns von $3 \mu\text{m}$ aus, so erhält man Zugfestigkeiten von ca. 400 kPa . Das ist mindestens eine Größenordnung unter den typischen Werten thermoplastischer Kunststoffe. Eine Erklärung kann der weichmachende Effekt des Flüssigkristalls sein, der mit früheren DSC-Messungen bereits nachgewiesen werden konnte. [27]

Penetrationsversuche

Zusätzlich zu den Dreipunktbiegeversuchen wurden Penetrationsversuche durchgeführt, bei welchen nicht die einzelnen Fasern, sondern das gesamte Vlies untersucht wurde. Der Messaufbau ist in Abbildung 36 gezeigt.

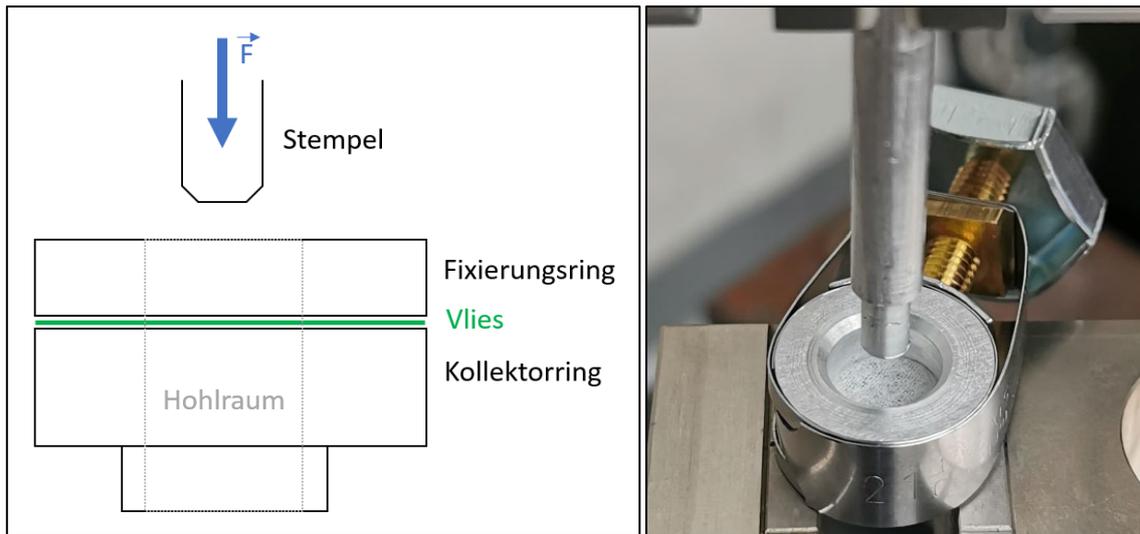


Abbildung 39: Seitenansicht des Penetrationsversuchs; (a) schematische Darstellung und (b) photographische Aufnahme.

Uniaxial, PVP

Zunächst wurden uniaxiale Fasern, welche aus PVP bestanden, gesponnen und mit dem in Abbildung 36 gezeigten Aufbau mit einer Universalprüfmaschine der Firma ZwickRoell (Z010) vermessen. Das verbrauchte Gesamtvolumen der PVP-Lösung betrug 100 µL pro Probe.

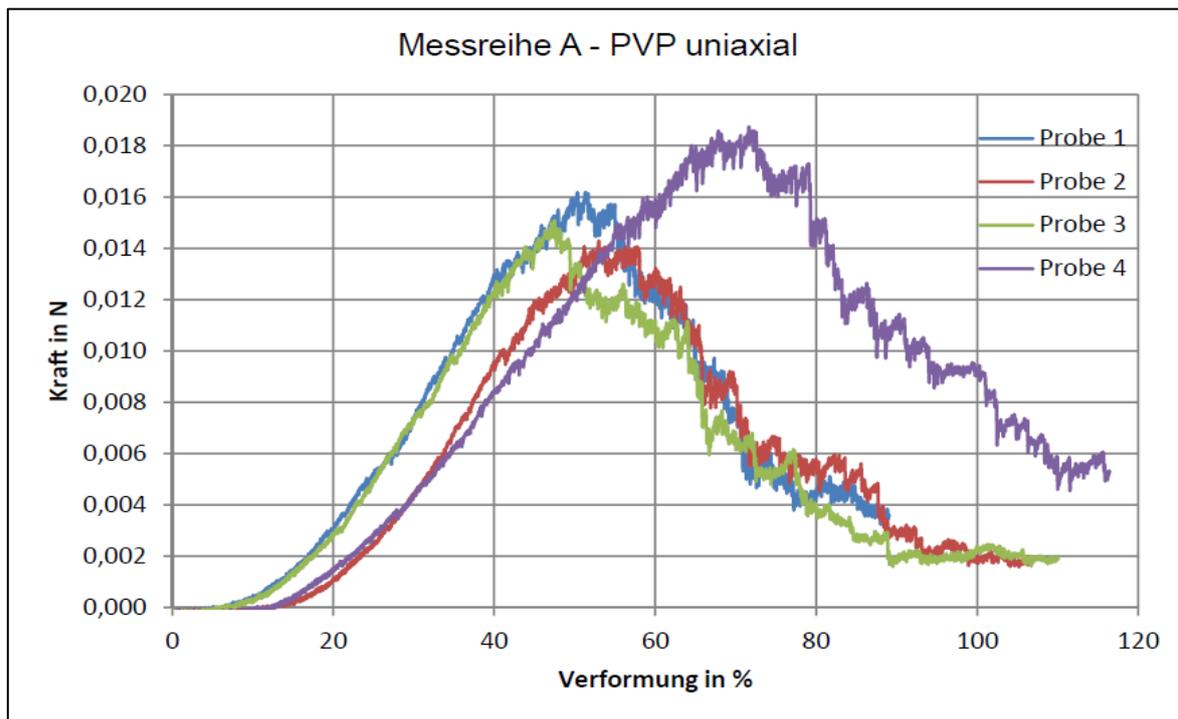


Abbildung 40: Kraft-Dehnungs-Diagramm der uniaxialen PVP-Faservliese.

Die Kraft-Dehnungs-Kurven der vier gleich hergestellten Proben aus Abbildung 37 zeigen einen ähnlichen Trend. Die ermittelten Maximalkräfte, ihr Mittelwert und die absolute sowie relative Standardabweichung sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Penetrationsmessungen der uniaxialen PVP-Faservliese.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	\bar{F}_{max}	$s_F(abs.)$	$s_F(rel.)$
F_{max}	16 mN	14 mN	15 mN	19 mN	16 mN	2 mN	12%

Das Ergebnis von $F_{\max} = 16 \text{ mN} \pm 2 \text{ mN}$ liegt weit unterhalb des Mindestwertes der Kalibrierung der verwendeten Kraftmessdose (ZwickRoell, Xforce P) von 40 mN. Daher ist dieses Ergebnis nicht aussagekräftig. Auch eine Verlängerung der Spinnzeit beim Elektrosponnen führte nicht dazu, dass die Mindestwerte der Kraftmessdose eingehalten werden konnten. Aufgrund dieses Zwischenergebnisses wird ohne die Untersuchung von koaxialen PVP-Faservliesen direkt auf das Polymer PVAc (Polyvinylacetat) ausgewichen, welches auch in den triaxialen Spinnversuchen verwendet wurde.

Uniaxial, PVAc

Es wurden mehrere uniaxiale Faservliese aus PVAc hergestellt und wie zuvor die PVP-Fasern vermessen. Die Polymerlösung besteht aus 12 wt% PVAc in einem Gemisch aus Ethanol und Essigsäure (50:50). Es wurde eine längere Zeit gesponnen als zuvor, um die Faserdicke auf dem Kollektorring zu erhöhen und somit über die Mindestwerte der Kraftmessdose zu kommen; das verbrauchte Gesamtvolumen der PVAc-Lösung betrug 200 μL pro Probe.

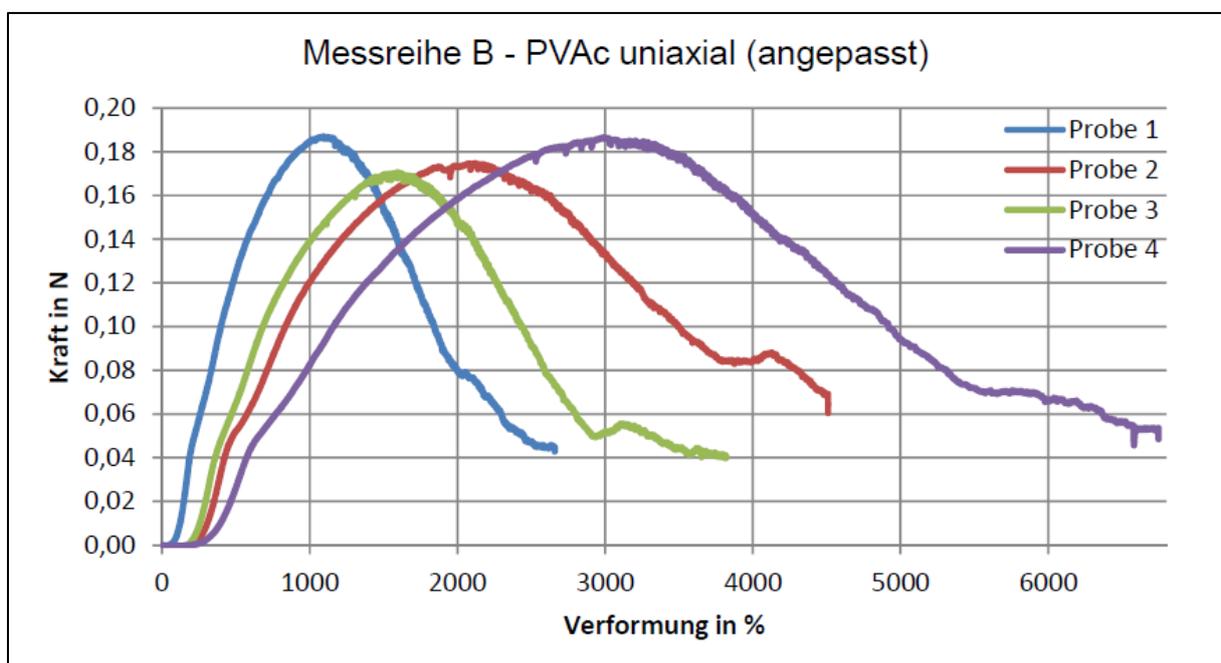


Abbildung 41: Kraft-Dehnungs-Diagramm der uniaxialen PVAc-Faservliese.

Auch diese Kurven zeigen untereinander ähnliche Verläufe (Abbildung 38). Für die Maximalkraft der vier Proben, ihren Mittelwert und die Standardabweichungen ergeben sich folgende Werte (Tabelle 3):

Tabelle 3: Ergebnisse der Penetrationsmessungen der uniaxialen PVAc-Faservliese.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	\bar{F}_{\max}	$s_F(\text{abs.})$	$s_F(\text{rel.})$
F_{\max}	187 mN	175 mN	171 mN	186 mN	180 mN	8 mN	5%

Mit dem Ergebnis von $F_{\max} = 180 \text{ mN} \pm 8 \text{ mN}$ erreichen die PVAc-Faservliese im Vergleich zu den PVP-Faservliesen eine Maximalkraft, welche mehr als das Zehnfache beträgt und somit über den Mindestwerten liegt. Dabei ist allerdings festzuhalten, dass der Spinnprozess doppelt so lange durchgeführt wurde als bei den PVP-Versuchen, um die Dicke des Vlieses und somit die Messwerte zu erhöhen. Auffällig ist dabei die hohe Reproduzierbarkeit zwischen den einzelnen Proben. Zur genaueren Untersuchung der Abhängigkeit der Maximalkraft von dem Gesamtvolumen des PVAc (V_P), wurde dieses entsprechend Tabelle 4 erhöht:

Tabelle 4: Verbrauchte Polymerlösung des PVAc.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
V_P	100 μL	133 μL	167 μL	200 μL

Wie in Abbildung 39 dargestellt, ergibt sich ein proportionaler Zusammenhang ($R^2 = 0,99$) zwischen Maximalkraft und verbrauchtem Gesamtvolumen. Somit ist von einer guten Reproduzierbarkeit des Spinnprozesses auszugehen.

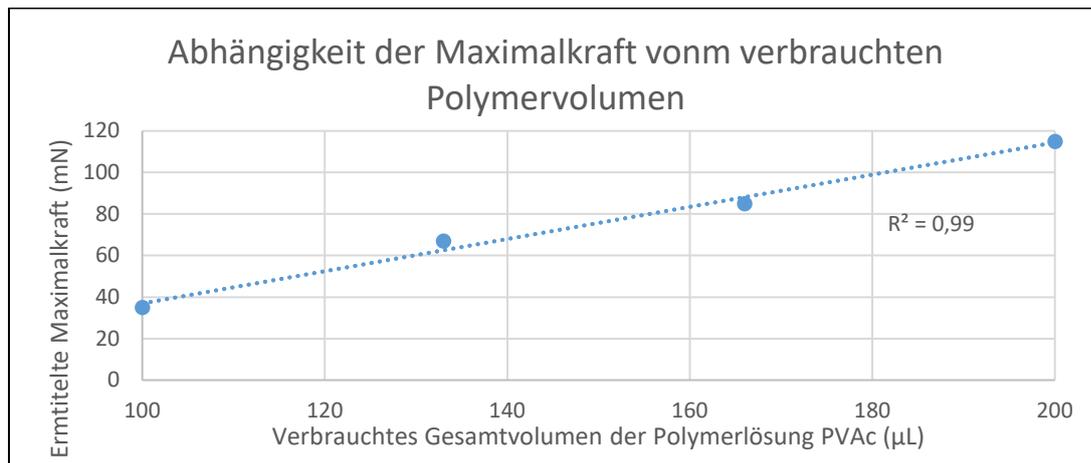


Abbildung 42: Abhängigkeit der Maximalkraft vom verbrauchten Gesamtvolumen des Polymers (PVAc).

Koaxial, PVAc

Für das koaxiale Elektrosponnen wurde die gleiche PVAc-Lösung verwendet wie zuvor. Als Flüssigkristall wurde der Ansatz mit dem Dotierstoff DSI aus AP4 verwendet. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die uniaxialen und koaxialen Faservliese im Vergleich gezeigt. Das verbrauchte Gesamtvolumen ist bei allen Proben gleich hoch, wie Tabelle 5 zu entnehmen ist.

Tabelle 5: Verbrauchte Volumina beim Elektrosponnen.

	V_P	V_{LC}	V_{ges}
Probe 1,2 (uniaxial)	110 μL	0 μL	110 μL
Probe 3,4 (koaxial)	90 μL	20 μL	110 μL

Die zugehörigen Kraft-Dehnungs-Kurven sind in Abbildung 40 dargestellt. Die uniaxialen und die koaxialen Vliese zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf. Im Vergleich der uniaxialen und koaxialen Vliese ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede im Kurvenverlauf. Die uniaxialen Vliese weisen eine höhere Maximalkraft auf und fallen deutlich langsamer ab als die koaxialen Fasern. Die maximalen Kraftwerte können Tabelle 6 entnommen werden.

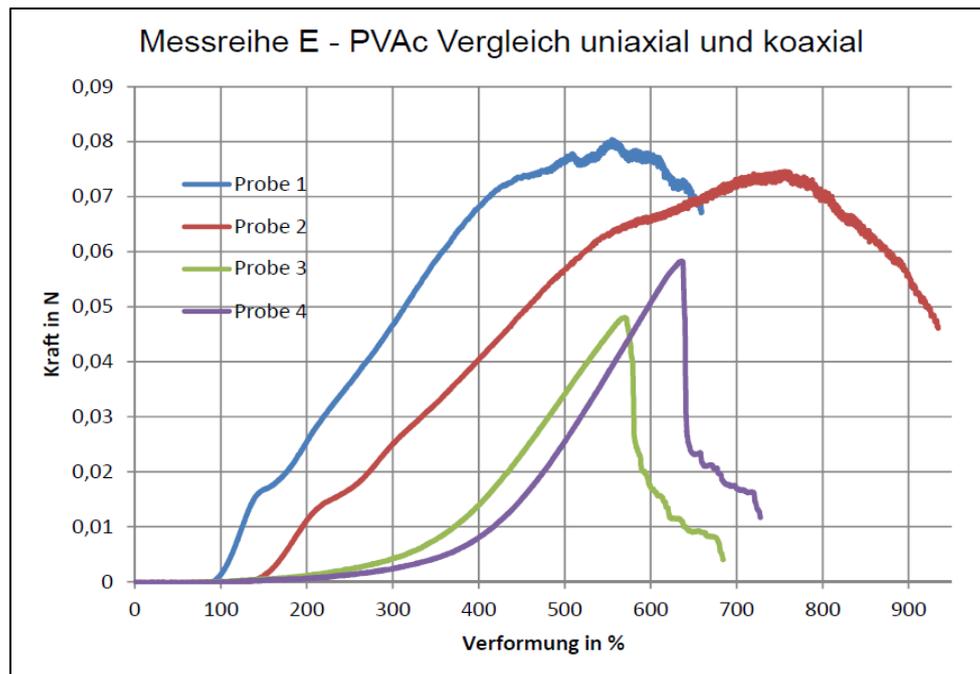


Abbildung 43: Kraft-Dehnungs-Diagramm der koaxialen PVAc-Faservliese.

Tabelle 6: Ergebnisse der Penetrationsmessungen der uniaxialen und koaxialen PVAc-Faservliese.

Uniaxial	Probe 1	Probe 2	\bar{F}_{\max}	$s_F(\text{abs.})$	$s_F(\text{rel.})$
F_{\max}	80 mN	75 mN	78 mN	3 mN	4%
Koaxial	Probe 3	Probe 4	\bar{F}_{\max}	$s_F(\text{abs.})$	$s_F(\text{rel.})$
F_{\max}	48 mN	58 mN	53 mN	5 mN	10%

Anhand der Ergebnisse von $F_{\max} = 78 \text{ mN} \pm 3 \text{ mN}$ für uniaxiale und $F_{\max} = 53 \text{ mN} \pm 5 \text{ mN}$ für koaxiale Fasern ist erkennbar, dass die uniaxialen Vliese größerer mechanischer Belastung standhalten konnten als Fasern mit flüssigkristalliner Füllung. Es ist zu vermuten, dass dieses Ergebnis auch auf die koaxialen Fasern aus PVP übertragen werden kann, da deren DSC-Analysen einen weichmachenden Effekt des Flüssigkristalls schon nachweisen konnten.

Weitere Messungen nach der Vernetzungsbehandlung sollten durchgeführt werden. Allerdings war das Vernetzen aufgrund der beschränkten Laborbedingungen nicht reproduzierbar, sodass es zu keinen aussagekräftigen Messungen hinsichtlich des Einflusses der Vernetzungsbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern kam.

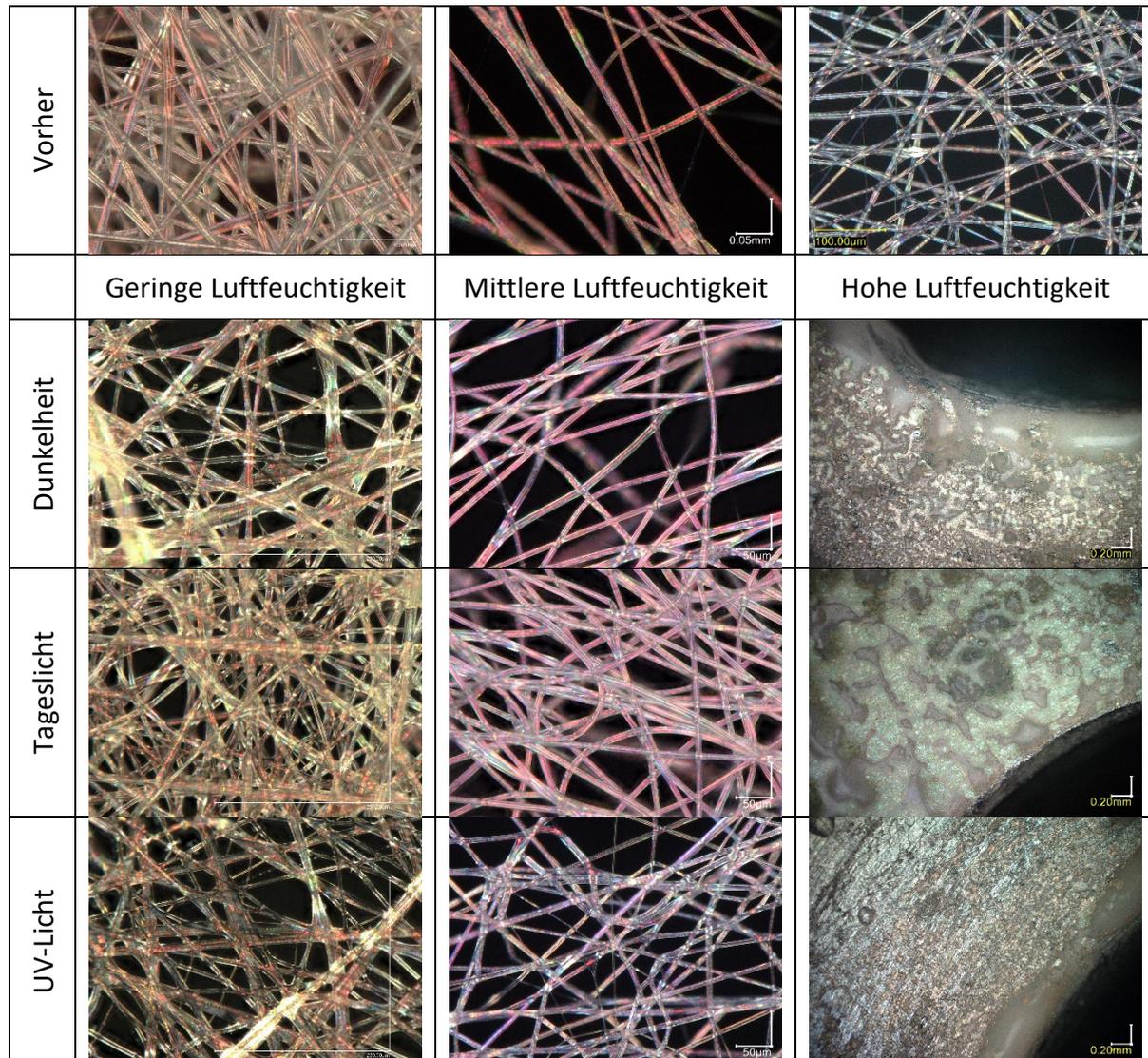
Versuche zur Lichtstabilität und Luftfeuchtigkeit

Weiterhin wurde die Beständigkeit der Fasern gegen Lichteinfluss und Luftfeuchtigkeit untersucht. Dazu wurden drei unterschiedliche Umgebungsbedingungen hinsichtlich der herrschenden Luftfeuchtigkeit geschaffen:

- Geringe Luftfeuchtigkeit (trocken, 25-30% rel. Luftfeuchtigkeit)
- Mittlere Raumfeuchtigkeit (normal, 45-55% rel. Luftfeuchtigkeit)
- Hohe Luftfeuchtigkeit (feucht, 70-80% rel. Luftfeuchtigkeit)

Anschließend wurden mehrere Vliese unter gleichen Bedingungen auf Kollektoringe gesponnen und bei entsprechender Luftfeuchtigkeit dem UV-Licht, dem Tageslicht oder der Dunkelheit für jeweils 2 Wochen ausgesetzt.

Tabelle 7: Einfluss der Beleuchtung auf die Beständigkeit der Fasern.



Anhand der Abbildungen aus Tabelle 7 ist ersichtlich, dass die Beleuchtung der Fasern kaum Einfluss auf die Beständigkeit der Fasern hat. Weder bei Dunkelheit, noch bei Tageslicht oder UV-Licht ist ein Unterschied zwischen den Fasern vor und nach 2-wöchiger Beleuchtung sichtbar. Wie allerdings zu erwarten war, zersetzten sich die Fasern bei hoher Luftfeuchtigkeit vollständig. Der Grund dafür liegt in der hygroskopischen Eigenschaft des Schalenmaterials PVP. Eine mögliche oxidative Zersetzung der Fasern kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, da dies möglicherweise erst nach einem längeren Beleuchtungszeitraum festgestellt werden kann. Für die angestrebte Anwendung stellt dies jedoch kein Problem dar, da der Anwendungszeitraum deutlich kürzer ist.

Ergebnisse AP8

AP8 konnte aus den geschilderten Gründen nicht wie geplant durchgeführt werden. Die bisherige Auswertung der Versuche legt nahe, dass der für die Amphetamin-Detektion verwendete Flüssigkristall, welcher in Fasern versponnen wurde, zwar eine gute Reaktion auf das gasförmige Amphetamin zeigt, diese Reaktion aber zu lange braucht, bis sie für den Beobachter zu erkennen ist. Diese Zeitspanne von über einer Stunde ist mit einer realen Anwendung, etwa bei einer Fahrzeugkontrolle, nicht zu vereinbaren. Hinzu kommt, dass die Messungen bislang nur in einer geschlossenen Gasstrecke durchgeführt wurden, bei der die Konzentration des Amphetamins

weitestgehend konstant gehalten wurde. Das Projekt OptoSpin kann bisher viele neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Gassensorik mit versponnenen Flüssigkristallen vorweisen, die Überführung in einen praxistauglichen Sensor, der reale Tests bestehen würde, konnte jedoch nicht erreicht werden. Unabhängig davon werden die Ergebnisse dem LKA Mainz vorgestellt und die weiteren Schritte besprochen. Hier ergeben sich auch weitere Möglichkeiten, anhand von Asservaten Querempfindlichkeiten bei verwandten Betäubungsmitteln zu testen, deren Handhabung an der Hochschule aufgrund fehlender Betäubungsmittel-Genehmigungen nicht möglich ist.

Ergebnisse AP9

AP 9 umfasst das Mentoring durch beteiligte Partner. Es gab einen regelmäßigen Austausch mit der Universität Paderborn hinsichtlich der geplanten Promotion und mit der Universität Duisburg-Essen in Hinsicht auf die Herstellung eigener Dotierstoffe für den Flüssigkristall. Zudem gab es eine enge Zusammenarbeit mit dem Dezernat 33 des LKA Rheinland-Pfalz, um die Zielanalyten festzulegen. Dabei wurde sich auf die Analyten Amphetamin und TATP konzentriert. Die entsprechenden Substanzen wurden ebenfalls durch das LKA Rheinland-Pfalz für die Forschung bereitgestellt. Eine weitere Zusammenarbeit mit dem LKA wurde durch die Corona-Pandemie Anfang 2020 stark eingeschränkt, da das LKA Rheinland-Pfalz aus Sicherheitsgründen nicht mit externen Forschungsgruppen in Kontakt treten durfte. Des Weiteren gab es Gespräche mit der Firma GTE Industrieelektronik, in denen Furfural als Analyt zur Detektion von Schwelbränden gewählt wurde.

Geplante Schulungen bzw. Coachings konnten Corona-bedingt zunächst nicht stattfinden. Daher wurde die mehrfach verschobene Praxisphase bei der Firma Airsense Analytics GmbH erst spät im Projekt durchgeführt. Die wissenschaftliche Mitarbeiterin realisierte diesen zwei wöchigen fachlichen Austausch im September 2022 bei der Firma Airsense, Schwerin. Dort wurde sie in die Prozesse verschiedener Abteilungen (Forschung & Entwicklung, Produktentwicklung, Produktion, Kundenbetreuung, Vertrieb, etc.) integriert und ein umfangreicher Einblick in die industriellen und wissenschaftlichen FuE-Strukturen und Anforderungen ermöglicht. Der Schwerpunkt lag dabei auf den Arbeitsprozessen der FuE-Abteilung mit unterschiedlichsten Mess- und Auswertungsverfahren. Vermittelt wurde dabei ein tiefer Einblick in die Anforderungen beim Transfer von Forschungsergebnissen in die Produktion, sodass die erworbenen Erfahrungen für die weitere berufliche Laufbahn sicherlich von großer Bedeutung sind.

Außerdem gab es einen regen Austausch mit der Arbeitsgruppe um J. Lagerwall von der Universität Luxembourg, welche sich ebenfalls mit der Einkapselung von Flüssigkristallen in elektrogesponnene Fasern beschäftigt. In diesem Rahmen wurde auch eine Masterarbeit auf diesem Gebiet mitbetreut. [28]

Außerdem wurden die Ergebnisse des Projekts auf Konferenzen vorgestellt. Dazu gehört die „Electrospin 2019“ in Shanghai, bei der das Vorhaben in einem Vortrag sowie einem Poster vorgestellt wurde. 2022 folgte die Präsentation des OptoSpin-Projekts und seiner Ergebnisse auf der International Liquid Crystal Conference in Lissabon (Posterpräsentation). Abschließend folgte eine Projektpräsentation (Vortrag und Poster) auf dem 16. Dresdner Sensor Symposium. Neben der Präsentation bisheriger Projektergebnisse erfolgte ein reger fachlicher Austausch mit anderen Forschungsgruppen über bestehende Probleme oder neue Ideen hinsichtlich des Elektrospinnprozesses und der sensorischen Eigenschaften ausgetauscht.

Ergebnisse AP10

Das bisherige Gebäude ist bei dem Hochwasser im Juli 2021 in Rheinbach sehr stark beschädigt worden, weshalb ein Umzug in ein neues provisorisches Gebäude erfolgen musste. Diese ehemalige Produktionshalle entspricht nicht den Anforderungen an chemische Laboratorien, wodurch zusätzlich

Abluftmaßnahmen an den Versuchsaufbauten notwendig wurden. Dies betraf die Wiederinbetriebnahme, Ertüchtigung und Erweiterung der vorhandenen Lüftungsanlage, einschließlich der erforderlichen Gefährdungsbeurteilungen, Überprüfungen und Abnahme entsprechend der neuen Anforderungen. Der wieder aufgebaute Elekterspinn-Apparatur ist in Abbildung 41 gezeigt.

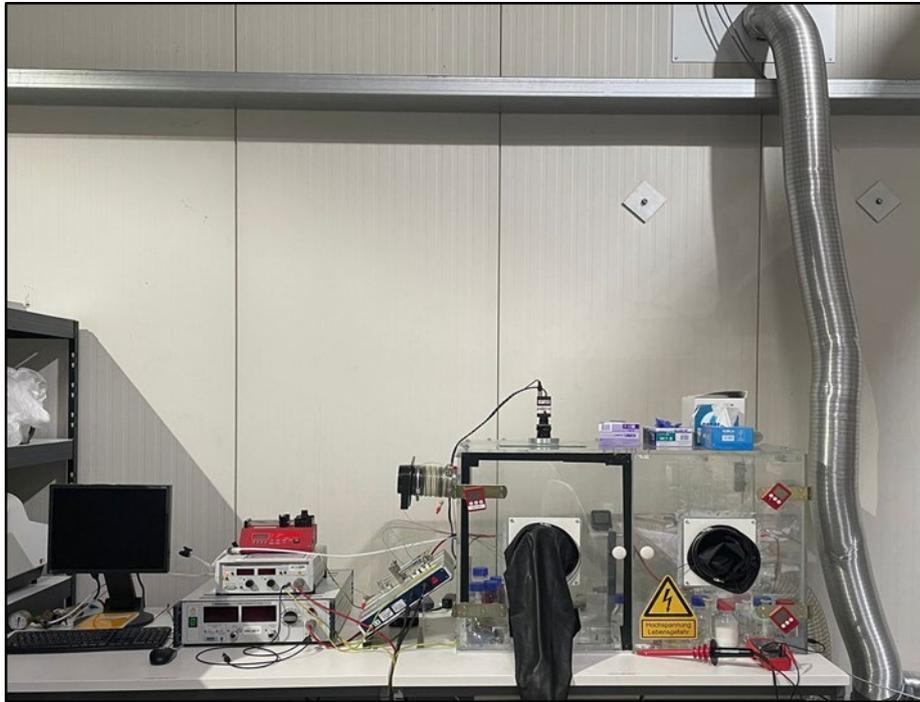


Abbildung 44: Elekterspinn-Aufbau im neuen Gebäude.

Allerdings war es nicht möglich, das Heizelement in den Versuchsaufbau zu integrieren, da diese schwierig mit dem neuen Abluftanschluss zu kombinieren ist. Die stellte kein Problem dar, da die Temperatur in der Halle durch die Heizungsanlage nicht unter 20°C fällt. Jedoch herrschen im Sommer Innentemperaturen von bis zu 28°C (Außentemperatur von 36°C), sodass ein Elekterspinnen unter kontrollierten Bedingungen kaum mehr möglich war. Außerdem gab es bis Projektende in dem Gebäude keine allgemeine Versorgung mit Druckluft, welche im bisherigen Aufbau für die Einstellung der Luftfeuchtigkeit im Elekterspinn-Aufbau genutzt wurde. Die Luftfeuchtigkeit ist für das Elekterspinnen von großer Bedeutung, da oberhalb von ca. 60% kein Elekterspinnen mehr möglich ist und der Spinnprozess für die meisten Polymere bei niedriger Luftfeuchtigkeit begünstigt wird. [29] Daher wurde ein Druckluftgenerator eingebaut und über einen Druckminderer an den Aufbau angeschlossen. Es wurden verschiedene Messungen durchgeführt, um festzustellen, wie weit und wie schnell die Luftfeuchtigkeit in dem Elekterspinn-Kasten gesenkt werden kann und wie lange dieser Effekt anhält. Im Vergleich zum vorherigen Aufbau im alten Gebäude kann festgehalten werden, dass die Luftfeuchtigkeit schneller gesenkt werden kann, da die neue Druckluftversorgung eine höhere Leistung hat als zuvor. In Abbildung 42 sind verschiedene Messungen dargestellt.

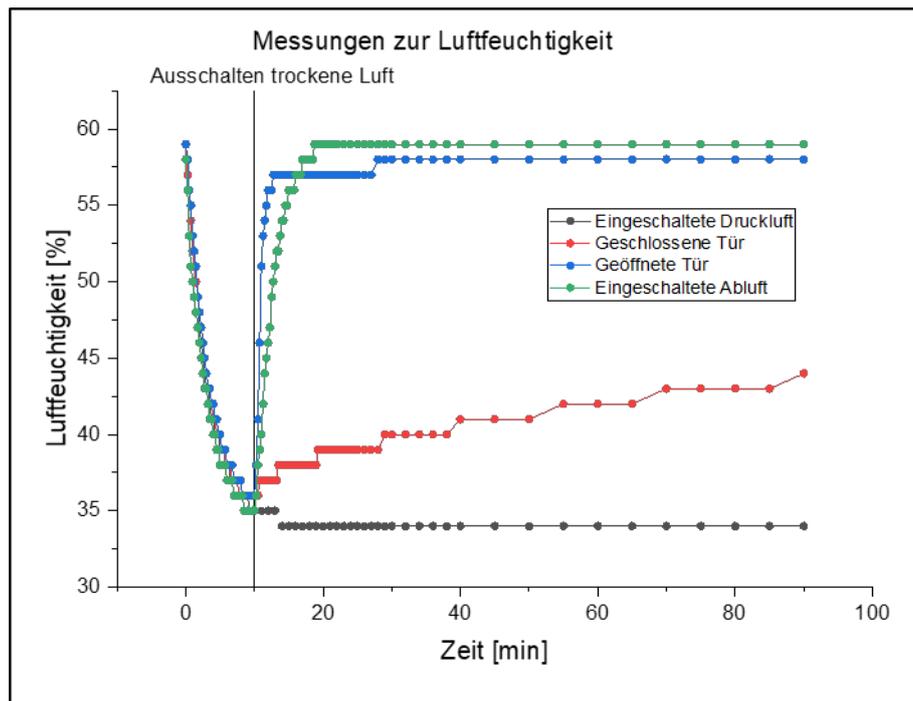


Abbildung 45: Messungen zur Einstellung der Luftfeuchtigkeit mithilfe der Druckluftversorgung.

Die Luftfeuchtigkeit in der Halle betrug meist etwas unter 60%. Zunächst wurde die Luftfeuchtigkeit über die Druckluft möglichst niedrig eingestellt. Wie die schwarzen Messpunkte zeigen, war eine minimale Luftfeuchtigkeit von 34% nach 12 Minuten erreicht. Bei geschlossenem Elektrospinn-Aufbau und abgeschalteter Abluft stieg die Luftfeuchtigkeit nur sehr langsam an und war auch 90 Minuten nach Abschalten der Druckluft noch unter 45% (rot). Das dauerhafte Öffnen der Türen des Aufbaus (blau) und das Einschalten der Abluft (grün) sorgten dafür, dass sich die Luftfeuchtigkeit innerhalb des Elektrospinn-Kastens schnell wieder der Umgebung anpasste. Mit dem so getesteten Elektrospinn-Aufbau war ein Elektrospinnen wieder möglich, solange die Lüftung während des Spinnprozesses ausgeschaltet blieb und die Türen nicht ständig geöffnet wurden. Dennoch lief das Elektrospinn-Verfahren lange sehr instabil, da das elektrische Feld durch Lüftung und benachbarte Geräte gestört war.

Der Gasmessaufbau für die spektroskopische Untersuchung der Gasreaktion mit dem Analyten (Amphetamin) musste ebenfalls neu installiert und im diesem Zuge teilweise erneuert werden. Dabei wurden einige Leitungen und Anschlüsse getauscht, um die Dichtigkeit der Anlage zu optimieren. Messungen des Flüssigkristalls und koaxialer Fasern waren daraufhin wieder erfolgreich.

Insgesamt haben der Umzug und die unterschiedlichen Medienzuführungen zu einer zeitlichen Verzögerung der Arbeiten von etwa 6 Monaten geführt, bevor die erforderlichen kontrollierten Versuchsbedingungen wieder realisiert werden konnten. Um die noch durchzuführenden Arbeiten möglichst zeitnah erledigen zu können, konnten zum Ende der Projektverlängerung (Sommersemester 2022) noch zwei Abschlussarbeiten (1x Bachelorarbeit und 1x Masterarbeit) an dem Projekt OptoSpin durchgeführt werden.

2. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wesentlichen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind in Abbildung 43 aufgeführt.

800519015 OptoSpin
Laufzeit 01.07.2017 - 31.10.2022

Kostenart	Ausgaben 2017	Ausgaben 2018	Ausgaben 2019	Ausgaben 2020	Ausgaben 2021	Ausgaben 2022	Gesamt	
							Plan	Ist
0812 Angestellte	34.780,05 €	67.923,63 €	71.513,64 €	79.187,10 €	63.775,58 €	17.890,74 €	323.324,86 €	317.180,00 €
0822 Beschäftigungsentgelte	1.968,09 €	12.646,98 €	14.962,51 €	15.693,76 €	3.701,99 €	- €	60.695,40 €	48.973,33 €
0831 Gegenstände bis € 410	- €	- €	- €	- €	- €	- €	1.542,09 €	- €
0835 Vergabe von Aufträgen	- €	- €	- €	- €	- €	- €	2.000,00 €	- €
0843 allg. Verwaltungsausg.	2.299,50 €	10.694,98 €	10.665,33 €	13.754,80 €	3.465,77 €	3.512,16 €	53.603,06 €	40.880,38 €
0846 Dienstreisen	753,26 €	2.720,17 €	4.884,42 €	203,60 €	- €	- €	14.125,00 €	8.561,45 €
0850 Investitionen	32.154,46 €	8.251,46 €	6.783,00 €	- €	- €	- €	47.188,92 €	47.188,92 €
Summe	71.955,36 €	102.237,22 €	108.808,90 €	108.839,26 €	70.943,34 €	21.402,90 €	502.479,33 €	462.784,08 €

Abbildung 46: Geplante und getätigte Ausgaben im Projekt.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten waren dem Ziel der Entwicklung einer optischen Gassensorik zur Detektion von Gefahrstoffen auf Grundlage dotierter und koaxial eingesponnener Flüssigkristalle gewidmet. Dabei ergab sich ein Ergebnisfortschritt hinsichtlich des koaxialen Elektrosinnens mit flüssigkristallinem Kern (AP 5) sowie der optischen Sensorik mit chiral-nematischen Flüssigkristallen. Zusätzlich zu den Arbeiten für eine Anwendung als Gassensor für spezifische Anwendungen ergaben sich zusätzliche Erkenntnisse, beispielsweise zur Herstellung von wasserbeständigen Polymerfasern aus PVP (AP 5) oder Fortschritte beim triaxialen Elektrosinnens (AP 6). Diese Arbeiten haben weitere Forschungsfragen aufgeworfen und bergen entsprechendes Entwicklungs- und Anwendungspotential, an das mit weiteren Forschungsarbeiten angeknüpft werden kann. Des Weiteren ermöglichte das Projekt eine Vielzahl an Abschlussarbeiten (4x BSc. & 2x MSc.) sowie eine kurz vor dem Abschluss stehende Promotion. Eröffnet wurden ferner relevante wissenschaftliche Kontakte, insbesondere zur Arbeitsgruppe Lagerwall an der Universität Luxembourg. [28]

Trotz detaillierter Planung des Projektes ergaben sich jedoch während der Projektlaufzeit Umstände, die eine zeitliche Verlängerung der Projektdauer sowie eine Aufstockung der Fördermittel erforderlich machten. Dazu zählte neben der Corona-Pandemie mit umfangreichen Einschränkungen für Präsenzarbeiten auch die Hochwasser-Katastrophe in Rheinbach im Juli 2021, die eine Komplettanierung der Bestandsgebäude erforderlich macht. Nach Umzug der Forschungsinfrastruktur in ein Ausweichgebäude, Umbau und Ertüchtigung sowie Installation und Anpassung der Versuchsaufbauten konnten jedoch – mit Ausnahme des AP8 - alle Arbeitspakete abgeschlossen werden. Die für die jeweiligen Arbeitspakete eingeplanten personellen und zeitlichen Aufwendungen waren angemessen.

4. Voraussichtlicher Nutzen

Neben dem LKA Rheinland-Pfalz haben die Firmenpartner unmittelbares wirtschaftliches Interesse an den im Projekt entwickelten innovativen optischen Sensoren bekundet. Jedoch ist die Nutzung des bisher entwickelten Sensors in der geplanten Anwendung zum jetzigen Stand aufgrund der eingeschränkten Selektivität und langen Reaktionszeit noch nicht gegeben. Es bedarf noch weiterer Untersuchungen und Entwicklungsfortschritte, bis ein kommerziell und für Endanwender nutzbarer optisch-chemischer Sensor entstehen kann. Schutzrechtsanmeldungen sind bislang nicht erfolgt, da noch relevante verfahrenstechnische Lösungen erprobt und entsprechende Fortschritte erzielt werden müssen.

Die wissenschaftlichen Ergebnisse wurden in einigen Fachjournalen publiziert (siehe II.6) und auf verschiedenen Konferenzen, wie beispielsweise der German Liquid Crystal-Conference oder dem Dresdner Sensor-Symposium, präsentiert (siehe II.6). Dabei wurden die Ergebnisse der Öffentlichkeit vorgestellt und weitere Kontakte zu wissenschaftlichen und industriellen Partnern geknüpft.

Die Anwendbarkeit des Sensors ist nach bisherigem Forschungsstand noch nicht gegeben. Dennoch konnten vielversprechende Ergebnisse erzielt werden, die auch die Übertragung auf andere Anwendungen ermöglichen können. Die Verwendung eines Dotierstoffs für den Flüssigkristall erhöht dessen Selektivität, da die Sensorantwort auf einer Reaktion anstatt eines Diffusionsvorganges beruht. Somit rufen beispielsweise Lösungsmittel kein falsch-positives Ergebnis mehr hervor. Durch die Optimierung und Veränderung des verwendeten Dotierstoffs könnten eine Vielzahl von Stoffen (Gefahrstoffe, Luftgüte, etc.) detektiert werden. Außerdem konnte durch die Vernetzung von PVP dessen Wasserbeständigkeit gesteigert werden, sodass dieses als Grundlage für smarte Textilien genutzt werden kann.

Im Rahmen des Projektes steht eine kooperative Promotion mit der Universität Paderborn kurz vor dem Abschluss, voraussichtlich im ersten Halbjahr 2023. Die erste Version der Arbeit befindet sich in der Abstimmungs- und Korrekturphase mit dem Doktoranden. Zusätzlich wurden pro Semester mindestens eine Abschlussarbeit im Rahmen der jeweiligen Arbeitspakete ausgeschrieben; insgesamt 6 Bachelorarbeiten und 4 Masterarbeiten. Davon wurden im Projektzeitraum 4 Bachelorarbeiten und 1 Masterarbeit abgeschlossen (Themen siehe II.6). Weitere Abschlussarbeiten konnten aufgrund des Hochwasserschadens an den Laborgebäuden und der Corona-Situation nicht durchgeführt werden.

5. Fortschritt bei anderen Stellen

Auf der Konferenz "Electrospin 2019" in Shanghai hielt Prof. Karen den Clerck von der Universität Gent den Vortrag "Going from polymer to application: Eco-friendly solvent electrospinning of optical nanofibrous sensors". Darin zeigte sie eine Möglichkeit amorphes Glas statt eines klassischen organischen Polymers für das Elektrospinnen zu verwenden. Genauere Einblicke über verwendete Materialien und Methoden vermittelten die hierzu veröffentlichten Paper. Die Vorgehensweise konnte im Projekt jedoch nicht reproduziert werden, so dass die Anwendung ohne Erfolg blieb. [17, 18]

Die Forschungsgruppe um A. Jakli, Liquid Crystal Institute, Kent State University, beschäftigte sich mit quantitativen VOC-Sensoren basierend auf chiral-nematischen Flüssigkristallen. Wie auch in diesem Projekt wurden durch koaxiales Elektrospinnen Fasern mit N*LC-Kern und Polymerschale hergestellt. Die Färbung der Fasern nahm bei VOC-Zufuhr proportional ab, welches die Grundlage für eine quantitative Bestimmung war. Jedoch wurden für den Flüssigkristall keine Dotierstoffe verwendet, sodass die Sensorreaktion auf der Diffusion der VOCs in den flüssigkristallinen Kern beruhte und dort eine Veränderung der Ganghöhe hervorrief. Aus diesem Grund konnte nicht zwischen einzelnen VOCs unterschieden werden und die Selektivität bzw. Sensitivität des Sensors ist stark eingeschränkt. [30] Dahingehend ist das Potential des Projekts OptoSpin hinsichtlich einer selektiven Detektion größer.

Einen neuen Ansatz hinsichtlich der Verarbeitung des chiral-nematischen Flüssigkristalls hatte die Arbeitsgruppe Guan et al. Diese ersetzten den Elektrospinn-Prozess dadurch, dass sie einen dünnen Nylon-Faden zunächst durch den Flüssigkristall und anschließend durch eine Polymerlösung zogen. So wurde zum einen der Verarbeitungsprozess robuster sowie reproduzierbarer und zum anderen war die Farberscheinung der neuen Fasern aufgrund des größeren Durchmessers und der dünneren Polymerschicht intensiver. Zwar sind die bisher hergestellten Fasern für Temperatursensoren gedacht, jedoch hielten die Autoren sowohl eine Anwendung in der Drucksensorik als auch in der Gassensorik für möglich. [31] Für die hier angestrebte Anwendung ist diese Methode allerdings nicht anwendbar. Zum einen wurde keine ausreichende Orientierung des Flüssigkristalls entlang des Nylon-Fadens

erreicht. Zum anderen wurde der der Flüssigkristall im nachfolgenden Bearbeitungsschritt fast vollständig wieder abgestreift.

Der Arbeitsgruppe um J.F. Lagerwall, Universität Luxembourg, gelang es 2021 wasserbeständige und reaktionsfähige Fasern mit flüssigkristallem Kern herzustellen. Das Schalenmaterial bestand dabei aus Polyvinylalkohol (PVA) und Polyacrylsäure (PAA), welche nach dem Elektrospinnen durch Hitze vernetzt wurden. Dies wurde durch eine Veresterung der beiden Polymere erreicht, wodurch die Fasern auch permanentem Wasserkontakt standhielten. Durch das Aufquellen der Polymerschale bei Wasserkontakt glich sich ihr Brechungsindex dem der Umgebung an, sodass die Doppelbrechung der Schale vernachlässigbar war und die Färbung des Flüssigkristalls deutlicher zum Vorschein kam. [32] Die Anwendung im Projekt OptoSpin war allerdings aufgrund der Hitzeeinwirkung auf den Flüssigkristall sowie die Diffusion des Analyten durch die Polymere PVA und PAA fraglich.

6. Veröffentlichungen des Ergebnisses

In nachfolgender Tabelle sind die Abschlussarbeiten und Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts aufgeführt.

Tabelle 8: Veröffentlichungen im Projekt OptoSpin.

Paper	Optical Gas Sensing with Encapsulated Chiral-Nematic Liquid Crystals Lukas Pschyklenk, Thorsten Wagner, Alexander Lorenz, Peter Kaul; ACS Applied Polymer Materials, ACS Publications, 2020 (2) 5:1925-1932; DOI: https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00142
	Photonic NO₂ Gas Sensing with Binaphthyl-Based Dopants Matthias Spengler, Lukas Pschyklenk, Jochen Niemeyer, Peter Kaul, Michael Giese; Advanced Optical Materials, Wiley-VCH GmbH, 2021 (9) 7:2001828 (1-8); DOI: https://doi.org/10.1002/adom.202001828
	Koaxial elektrogesponnene Fasern mit flüssigkristallem Kern zur optischen Detektion von Amphetamin in der Gasphase Antonia Vollbehr, Peter Kaul, 16. Dresdner Sensor-Symposium, Tagungsband, Dresden, 2022
	Coaxially electrospun water-resistant polymer fibres with liquid crystalline core for gas sensing of Amphetamine Antonia Vollbehr, Lukas Pschyklenk, Peter Kaul, 28th International Liquid Crystal Conference 2022, Proceedings, Lissabon, Liquid Crystals, Taylor & Francis, in Planung für 2023
Poster	Optical detection of harmful substances with encapsulated chiral-nematic liquid crystals Lukas Pschyklenk, German Liquid Crystal Conference 2018, Luxemburg (Most Popular Poster Award)
	Coaxial fibres with chiral-nematic liquid crystal core for gas sensing Lukas Pschyklenk, Electrospin 2019, Shanghai (mit Vortrag)
	Coaxially electrospun water-resistant fibres with chiral-nematic liquid-crystalline core for gas sensors Antonia Vollbehr, Peter Kaul, 28 th International Liquid Crystal Conference 2022, Lissabon
	Koaxial elektrogesponnene Fasern mit flüssigkristallem Kern zur optischen Detektion von Amphetamin in der Gasphase Antonia Vollbehr, Peter Kaul, 16. Dresdner Sensor Symposium 2022, Dresden
BSc:	Gas Sensing using Chiral Doping of Nematic Liquid Crystals SS2017, Katrin Schelski, BSc.
	Die Synthese reaktiver Dotierstoffe für chiral-nematische Flüssigkristallsensoren SS2019, Anna Bungart, BSc.
	Koaxiales Elektrospinnen von wasserbeständigen Fasern mit flüssigkristallem Kern SS2020, Antonia Vollbehr, BSc.

	Methodenentwicklung zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften elektrogesponnener Polymervliese SS2022, Christian Wenzel, BSc.
MSc.	Multiaxiales Elektrosponnen zur Steigerung der Selektivität von flüssigkristallinen Sensorfasern SS2022, Antonia Vollbehr, MSc.

III. Literatur

- [1] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag **1992**.
- [2] H. Stegemeyer, *Liquid crystals*, Topics in physical chemistry, vol. 3, Steinkopff; Springer, Darmstadt, New York **1994**.
- [3] Y. Han, K. Pacheco, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, R. P. Sijbesma, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (9), 2961 – 2967. DOI: 10.1021/ja907826z.
- [4] A. Saha, Y. Tanaka, Y. Han, C. M. W. Bastiaansen, D. J. Broer, R. P. Sijbesma, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, *48* (38), 4579 – 4581. DOI: 10.1039/C2CC16934G.
- [5] P. V. Shibaev, K. Schaumburg, V. Plaksin, *Chem. Mater.* **2002**, *14* (3), 959 – 961. DOI: 10.1021/cm011510a.
- [6] C.-K. Chang, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, H.-L. Kuo, *Macromolecules* **2012**, *45* (11), 4550 – 4555. DOI: 10.1021/ma3007152.
- [7] N. Herzer, H. Guneyusu, D. J. D. Davies, D. Yildirim, A. R. Vaccaro, D. J. Broer, C. W. M. Bastiaansen, A. P. H. J. Schenning, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (18), 7608 – 7611. DOI: 10.1021/ja301845n.
- [8] J. E. Stumpel, C. Wouters, N. Herzer, J. Ziegler, D. J. Broer, C. W. M. Bastiaansen, A. P. H. J. Schenning, *Advanced Optical Materials* **2014**, *2* (5), 459 – 464. DOI: 10.1002/adom.201300516.
- [9] D. K. Kim, M. Hwang, J. P. F. Lagerwall, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2013**, *51* (11), 855 – 867. DOI: 10.1002/polb.23285.
- [10] J. P. F. Lagerwall, J. T. McCann, E. Formo, G. Scalia, Y. Xia, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2008**, *0* (42), 5420 – 5422. DOI: 10.1039/B810450F.
- [11] E. Enz, U. Baumeister, J. Lagerwall, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5* (1), 58. DOI: 10.3762/bjoc.5.58.
- [12] E. Enz, J. Lagerwall, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (33), 6866. DOI: 10.1039/C0JM01223H.
- [13] G. Scalia, E. Enz, O. Calò, D. K. Kim, M. Hwang, J. H. Lee, J. P. F. Lagerwall, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298* (5), 583 – 589. DOI: 10.1002/mame.201200361.
- [14] E. Enz, V. La Ferrara, G. Scalia, *ACS nano* **2013**, *7* (8), 6627 – 6635. DOI: 10.1021/nn400066n.
- [15] D. Fengel, G. Wegener, *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*, De Gruyter, Berlin, Boston **1983**.
- [16] M. Hyttinen, M. Masalin-Weijo, P. Kalliokoski, P. Pasanen, *Atmospheric Environment* **2010**, *44* (38), 5028 – 5033. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.07.018.
- [17] E. Loccufier, J. Geltmeyer, D. Esquivel, D. D'hooge, K. de Buysser, K. de Clerck, *Proceedings of the 19th World Textile Conference - Autex 2019* **2019**.
- [18] E. Schoolaert, R. Hoogenboom, K. de Clerck, *Proceedings of the 19th World Textile Conference - Autex 2019* **2019**.
- [19] X. Zhu, P. Lu, W. Chen, J. Dong, *Polymer* **2010**, *51* (14), 3054 – 3063. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.05.006.
- [20] G. Fechine, J. Barros, L. H. Catalani, *Polymer* **2004**, *45* (14), 4705 – 4709. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.05.006.
- [21] B. M. Maciejewska, J. K. Wychowaniec, M. Woźniak-Budych, Ł. Popenda, A. Warowicka, K. Golba, J. Litowczenko, Z. Fojud, B. Wereszczyńska, S. Jurga, *Science and*

- technology of advanced materials* **2019**, *20* (1), 979 – 991.
DOI: 10.1080/14686996.2019.1667737.
- [22] R. Murphy, J. Staton, A. Rawal, T. Darwish, *Photochemical Photobiological Sciences* **2020** (19), 1410 – 1422.
- [23] S. Afonso, K. Horita, J. P. Sousa e Silva, I. F. Almeida, M. H. Amaral, P. A. Lobão, P. C. Costa, M. S. Miranda, J. C. G. Da Esteves Silva, J. M. Sousa Lobo, *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology* **2014**, *140*, 36 – 40.
DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2014.07.004.
- [24] S. Piperno, L. Lozzi, R. Rastelli, M. Passacantando, S. Santucci, *Applied Surface Science* **2006**, *252* (15), 5583 – 5586. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.12.142.
- [25] C. Chen, W. Wang, Y. Huang, *Applied Energy* **2011**, *88* (9), 3133 – 3139.
DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.02.026.
- [26] M. Jannesari, J. Varhosaz, M. Morshed, M. Zamani, *Composite poly (vinyl alcohol)/poly (vinyl acetate) electrospun nanofibrous mats as a novel wound dressing matrix for controlled release of drugs* **2011**.
- [27] L. Pschyklenk, T. Wagner, A. Lorenz, P. Kaul, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (5), 1925 – 1932. DOI: 10.1021/acsapm.0c00142.
- [28] K. Schelski, C. G. Reyes, L. Pschyklenk, P. Kaul, *Quantitative volatile organic compound sensing with liquid crystal core fibers* **2021**.
- [29] C. G. Reyes, J. P. F. Lagerwall, *ACS applied materials & interfaces* **2020**, *12* (23), 26566 – 26576. DOI: 10.1021/acsami.0c03338.
- [30] J. Wang, A. Jákli, J. L. West, *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *267*, 490 – 495.
DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.051.
- [31] Y. Guan, D. M. Agra-Kooijman, S. Fu, A. Jákli, J. L. West, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2019**, *31* (29), e1902168. DOI: 10.1002/adma.201902168.
- [32] S. Vats, L. W. Honaker, F. Basoli, J. Lagerwall, *Liquid Crystals* **2022**, *49* (5), 690 – 698.
DOI: 10.1080/02678292.2021.2005166.