

Integration von Heizern in thermotrope flüssigkristalline Elastomer-Aktoren und deren Anwendung beim technischen Nachbau eines menschlichen Auges

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Vorgelegt von

Richard Rix

geboren in Mainz

Mainz, den 14.09.2015



Die vorliegende Dissertation wurde, unter der Betreuung von Prof. [REDACTED], in der Zeit von November 2011 bis September 2015 am Institut für organische Chemie der Johannes Gutenberg–Universität in Mainz durchgeführt.

Dekan: Prof. [REDACTED]

Erster Berichterstatter: Prof. [REDACTED]

Zweiter Berichterstatter: Prof. [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 03.11.2015

Erklärung

Ich versichere, dass ich meine Dissertation selbstständig angefertigt und ausschließlich die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Diese Dissertation wurde nicht bei einer anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinem sonstigen Prüfungszweck gedient.

Mainz, 14.09.2015

Richard Rix

Abstract

Liquid crystal elastomers (LCE) show a reversible macroscopic shape change and are therefore known in literature as “artificial muscles”. In this thesis a heater for quick and accurate control is integrated in LCE. The resulting actuator is then used to build a technical replica of the human eye.

The unique properties of liquid crystal elastomers rely on the combination of the entropic-elasticity of the elastomer and the self-organizing properties of the liquid crystals (mesogens). These two properties enable a reversible macroscopic shape change at the phase transition of the liquid crystal into the isotropic phase. This requires a homogeneous orientation of the mesogens which is realized with a magnetic field. For the use of a thermotropic liquid crystal elastomer two approaches for the integration of internal heating are introduced. For the first carbon nanotubes are integrated for heating with electricity or irradiation and for the second a flexible platinum heating wire is integrated which can be heated via electricity.

For the technical replica of the human eye there are presented a liquid crystal elastomer iris and a deformable lens. A radial magnetic field is designed which enables a radial orientation of the liquid crystal and therefore allows for radial contraction. Two concepts for deforming a lens are demonstrated. The first is a ring shaped LCE actuator which is integrated into the lens and thus expands the lens. For the second eight LCE actuators are bonded to the lens via anchors, and the contraction of the actuators results in an expansion of the lens as well. For both concepts the LCE with the integrated heating wire is used. Lastly the assembly of the components to a technical replica of the human eye and images taken with it are shown.

Kurzdarstellung

Flüssigkristalline Elastomere (LCE) zeigen eine reversible Kontraktion und werden in der Literatur auch als „künstliche Muskeln“ bezeichnet. In dieser Arbeit werden sie mit einem integrierten Heizer versehen, um eine schnelle und präzise Ansteuerung zu ermöglichen. Anschließend werden diese als Aktoren zur Realisierung eines technischen Nachbaus des menschlichen Auges verwendet.

Das einzigartige Verhalten der flüssigkristallinen Elastomere beruht auf der Kombination der Entropie-Elastizität des Elastomers mit der Selbstorganisation der flüssigkristallinen Einheiten (Mesogene). Diese beiden Eigenschaften ermöglichen eine reversible, makroskopische Verformung beim Phasenübergang des Flüssigkristalls in die isotrope Phase. Hierbei ist es wichtig eine homogene Orientierung der Mesogene zu erzeugen, was in dieser Arbeit durch ein Magnetfeld erreicht wird. Da es sich um ein thermotropes flüssigkristallines Elastomer handelt, werden in dieser Arbeit zwei Ansätze vorgestellt, um den LCE intern zu heizen. Zum einen werden Kohlenstoffnanoröhren integriert, um diese über Strahlung oder Strom zu heizen und zum anderen wird ein flexibler Heizdraht integriert, welcher ebenfalls über Strom geheizt wird.

Um den technischen Nachbau des menschlichen Auges zu realisieren, ist die Herstellung einer flüssigkristallinen Iris gezeigt. Hierzu wird ein radiales Magnetfeld aufgebaut, welches eine radiale Orientierung des Mesogene ermöglicht, wodurch wiederum eine radiale Kontraktion ermöglicht wird. Außerdem sind zwei Konzepte vorgestellt, um eine Elastomer-Linse zu verformen. Zum einen wird diese mit einem ringförmigen LCE auseinandergezogen und somit abgeflacht. Zum anderen sind acht Aktoren über Anker an einer Linse angebracht, welche ebenfalls eine Vergrößerung der Linse bewirken. In beiden Fällen werden LCE mit dem zuvor präsentierten integrierten Heizdraht verwendet. Abschließend ist das Zusammensetzen des technischen Nachbaus des menschlichen Auges dargestellt, sowie Aufnahmen, welche mit diesem erzeugt wurden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Flüssigkristalle	2
1.1.1. Grundlagen von Flüssigkristallen	4
1.1.2. Flüssigkristalline Polymere	8
1.1.3. Flüssigkristalline Elastomere	10
1.2. Das menschliches Auge	15
1.2.1. Die Augenlinse	16
1.2.2. Die Iris	17
1.3. Kohlenstoffnanoröhren	18
1.4. Radikalische Polymerisation	20
1.4.1. Freie Radikalische Polymerisation	20
1.4.2. Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation	22
2. Zielsetzung	27
3. Diskussion und Ergebnisse	29
3.1. Verwendetes flüssigkristallines Elastomer System	30
3.1.1. Synthese des flüssigkristallinen Monomers	31
3.1.2. Orientierung des flüssigkristallinen Elastomers	33
3.1.3. Charakterisierung des verwendeten flüssigkristallinen Elastomers	35
3.2. Flüssigkristallines Elastomer mit integriertem Heizdraht	40
3.2.1. Aufbau des Heizdrahtes und des Sensors	40
3.2.2. Integration des Heizers und Sensors in den LCE	43

Flüssigkristalle

3.2.3. Charakterisierung	45
3.3. Integration von Kohlenstoffnanoröhren in flüssigkristallines Elastomer	50
3.3.1. Synthese der Polymere für die Funktionalisierung	51
3.3.2. Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit Polymer	60
3.3.3. Synthese der flüssigkristallinen Elastomere mit Kohlenstoffnanoröhren	63
3.3.4. Charakterisierung der flüssigkristallinen Elastomere mit Kohlenstoffnanoröhren	64
3.4. Flüssigkristall Elastomer-Iris	75
3.4.1. Aufbau eines radialen Magnetfeldes	76
3.4.2. Erstellen radial orientierter flüssigkristalliner Elastomere	77
3.4.3. Charakterisierung	79
3.5. Kontraktion einer elastomeren Linse mittels LCE	83
3.5.1. Linsendeformation mittels linearen LCE-Aktoren	84
3.5.2. Linsendeformation mittels LCE-Ring	86
3.6. Technischer Nachbau des menschlichen Auges	89
3.6.1. Zusammensetzen der einzelnen Komponenten	90
3.6.2. Charakterisierung	91
4. Zusammenfassung und Ausblick	95
5. Experimenteller Teil	99
5.1. Geräte und Chemikalien	99
5.2. Monomer Synthesen	102
5.2.1. Synthese des flüssigkristallinen Monomers 4''-(Acryloyloxybutyl)-2,5-di(4'-butyloxybenzoyloxy)benzoat (LC-Monomer)	102
5.2.2. Synthese des Monomers 4-Pyrenbutylmethacrylat (Pyren-Monomer)	107
5.3. Synthese der Kettentransferreagenzien für die RAFT-Polymerisation	108
5.3.1. 4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure (Säure-CTA)	108

5.3.2. 4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure-4-Pyrenbutylester (Pyren-CTA)	110
5.4. RAFT-Polymerisationen	111
5.4.1. Pyren-P(MMA)	112
5.4.2. Pyren-P(LC-Monomer)	114
5.4.3. P(MMA) (HP 6)	115
5.4.4. P(Pyren-Monomer) (HP 7)	116
5.4.5. P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)	118
5.4.6. P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)	120
5.5. LCE-Vorläufer	121
5.6. Orientierung der LCE	122
5.7. Dispergieren der Kohlenstoffnanoröhren	122
5.8. Integration der Kohlenstoffnanoröhren in die LCE	123
6. Abkürzungsverzeichnis	125
7. Publikationen und Konferenzbeiträge	129
7.1. Publikationen	129
7.2. Konferenzbeiträge	130
8. Danksagung	131
9. Literaturverzeichnis	133
10. Curriculum Vitae	141

1. Einleitung

Optische Systeme in Form einer Kamera sind heutzutage in nahezu jedem Mobiltelefon eingebaut. Diese überzeugen die Nutzer jedoch häufig nicht durch qualitativ hochwertige Bilder, sondern nur durch ihre Kompaktheit. Bei der Miniaturisierung stoßen speziell klassische optische Systeme mit einem komplexen Apparat aus gegeneinander verschiebbaren Linsen schnell an ihre Grenzen, ohne dabei Einbußen bei der Bildqualität hinnehmen zu müssen.

Ein Beispiel aus der Natur für eine gute optische Qualität auf begrenztem Raum bietet das menschliche Auge. Dieses arbeitet mit einer verformbaren Linse, wodurch auf deutlich kleinerem Raum als bei klassischen optischen Systemen eine große Veränderung der Brechkraft möglich ist. Ebenso arbeitet das Auge mit einer durch Muskeln verformbaren Blende, der Iris. Diese Verformungen sind bei einer technischen Nachbildung kompliziert, da es bisher keine kommerziellen Aktoren gibt, die ähnliche Eigenschaften zu Muskeln aufweisen. In dieser Arbeit sollen für diese Funktion flüssigkristalline Elastomere (LCE) verwendet werden, welche in der Literatur auch als „artificial muscles“ bekannt sind.^[1,2]

Bei flüssigkristallinen Elastomeren handelt es sich um vernetzte Polymere, an welche Mesogene angebunden sind. Diese können auf einen externen Stimulus hin reversibel ihre Form ändern und sind somit hervorragend als Aktoren geeignet. Von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften von Polymeren und Flüssigkristallen ist deren Architektur und somit auch für kombinierte Materialien wie LCE. Auf Seiten der Polymere sind zum Beispiel Parameter wie die Länge der Polymere oder deren Vernetzungsgrad von entscheidender Bedeutung. Auf Seiten des Flüssigkristalls ist die Architektur der Mesogene und die daraus resultierenden Merkmale wie die Übergangstemperatur entscheidend.^[3] Ihre Bezeichnung als „artificial muscles“ erhielten LCEs, da sowohl ihre Kontraktion als auch ihre Arbeitsdichte im Bereich menschlicher Muskeln liegt. Kommerzielle Verwendungen

Einleitung

sind im Gegensatz zu niedermolekularen Flüssigkristallen, wie beispielsweise in Displays, bisher nicht vorhanden.

Um die Anwendungsmöglichkeiten von flüssigkristallinen Elastomeren zu erweitern, ist es notwendig, die Kontraktion präzise zu kontrollieren. So ist beispielsweise für einen thermotropen LCE ein gleichmäßiges und schnelles Heizen wichtig, da nur so konkurrenzfähige Aktoren hergestellt werden. Außerdem ist es sinnvoll eine Rückkopplung in das System einzubauen, wodurch eine genauere Kontrolle und eine automatische Steuerung der Kontraktion möglich werden.

Im Rahmen dieser Arbeit geht es darum, die Anwendungsmöglichkeiten von thermotropen flüssigkristallinen Elastomeren zu erweitern. Hierzu soll ein schnelles Heizen mit einer guten Kontrolle kombiniert werden. Darauf aufbauend sollen die LCEs für den technischen Nachbau eines menschlichen Auges verwendet werden. Im Folgenden wird ein Überblick über die theoretischen Grundlagen gegeben.

1.1. Flüssigkristalle

Die ersten Flüssigkristalle wurden Ende des 19. Jahrhunderts entdeckt und beschrieben, obwohl man damals noch keine Vorstellung davon hatte wie diese strukturiert sind. Der Botaniker Friedrich Reinitzer veröffentlichte im Jahr 1888 an der deutschen Technischen Hochschule in Prag die Ergebnisse seiner Untersuchung über Cholesterin.^[4,5] Er forschte an dem in der Wurzel einer Möhre vorkommenden Cholesterinbenzoat heute bekannt als Hydrocarotin. Dabei erkannte er, dass Cholesterinbenzoat einen Schmelzpunkt bei 146,6 °C zu einer trüben Flüssigkeit (die flüssigkristalline Phase) aufweist und beim zweiten Schmelzpunkt bei 180,6 °C in eine klare Flüssigkeit übergeht. Zwischen diesen zwei Übergängen zeigt die trübe Flüssigkeit farbige Reflektionen.^[4] Ohne es zu wissen war dies die erste Beschreibung von Flüssigkristallen. Mit Hilfe des Physikers Otto Lehmann kam es zu weitergehenden Untersuchungen dieses Phänomens. Dieser veröffentlichte die These, dass Substanzen kristallin sein können, ohne dass sie fest sind. Mit seinem hierfür

verwendeten Ausdruck der „fließenden Kristalle“ gab er den heutigen Flüssigkristallen den ersten Namen.^[6] Er berichtete außerdem davon, dass die Flüssigkristalle eine starke optische Anisotropie aufweisen. Er folgerte daraus, dass diese systematische Orientierung eine Folge von formanisotropen Molekülen sei, obwohl die Struktur des Cholesterins damals noch nicht bekannt war.^[7]

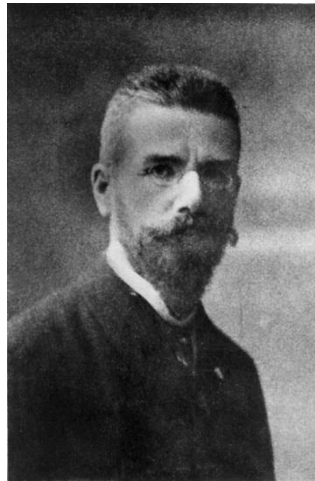


Abbildung 1.1: Prof. Friedrich Reinitzer in 1909.^[5]

Die ersten nematischen Flüssigkristalle wurden von L. Gattermann und A. Ritschke synthetisiert.^[8] Otto Lehmann entdeckte, dass Flüssigkristalle sich unterschiedlich verhalten und an Oberflächen orientiert werden können, was eine der wichtigsten Eigenschaften für die heutigen Flüssigkristallanwendungen darstellt. Aus diesen Ergebnissen folgerte Daniel Vorländer, nach der Synthese vieler weiterer flüssigkristalliner Komponenten, dass es mehr als nur eine flüssigkristalline Phase geben muss und dass eine Anisotropie der Moleküle eine Grundvoraussetzung ist.^[9] Eine erste Klassifizierung mit den Worten nematisch, smektisch und cholesterisch wurde 1922 von Georges Friedel publiziert.^[10] Des Weiteren fand er heraus, dass Flüssigkristalle durch magnetische oder elektrische Felder orientiert werden können, was eine weitere sehr bedeutende Eigenschaft für die heutige Flüssigkristallindustrie ist.

Während des zweiten Weltkrieges ließ das Interesse an Flüssigkristallen deutlich nach, da es keine Anwendungen dafür gab und Wissenschaftler davon ausgingen bereits nahezu alles darüber zu wissen. Das Interesse stieg in den sechziger Jahren wieder deutlich an, was

Einleitung

besonders an der Vorstellung des ersten Prototyps der bis heute wichtigsten Anwendung lag, den Flüssigkristall Displays (LC-Display).^[11,12] Bis heute spielen Produkte, die flüssigkristalline Bauteile enthalten, im täglichen Leben eine große Bedeutung. Im Folgenden sollen Flüssigkristalle genauer erläutert werden.

1.1.1. Grundlagen von Flüssigkristallen

Da Flüssigkristalle sowohl die Eigenschaften von flüssigen, als auch von kristallinen Phasen vereinen, werden diese Phasen auch Mesophasen genannt.^[13] Dieser Begriff stammt von dem griechischen Wort „Meso“, was so viel wie „zwischen“ bedeutet. Da es sich um eine Phase zwischen den „klassischen“ Phasen Fest und Flüssig handelt, ist diese Benennung sehr treffend. Die einzelnen Bausteine einer flüssigkristallinen Phase werden Mesogene genannt. Bei Mesogenen handelt es sich um anisotrope Moleküle, was eine Voraussetzung ist, um eine Mesophase auszubilden. Aufgrund ihrer Form wird hierbei zwischen calamitischen (stäbchenartige), discotischen (scheibenförmige),^[14] sandischen (brettartige)^[15] und bent-core (gebogene)^[16] Mesogenen unterschieden (Abbildung 1.3). Häufig bestehen Mesogene aus einem steifen Kern, der aus aromatischen Ringsystemen besteht und für die strukturelle Ordnung benötigt wird. Als weiterer Bestandteil sind flexible Teile, häufig Alkylketten, angebunden, die für die nötige Mobilität in der flüssigkristallinen Phase sorgen. Außer organischen Molekülen können zum Beispiel auch anisotrope Nanopartikel flüssigkristalline Phasen ausbilden.^[17] Die nötige Beweglichkeit kann hierbei durch eine Polymerbeschichtung erreicht werden, wodurch ein organisch-anorganisches hybrid Material erhalten wird, welches zum Beispiel in der Opto-Elektronik eine Anwendung finden könnte.^[18]

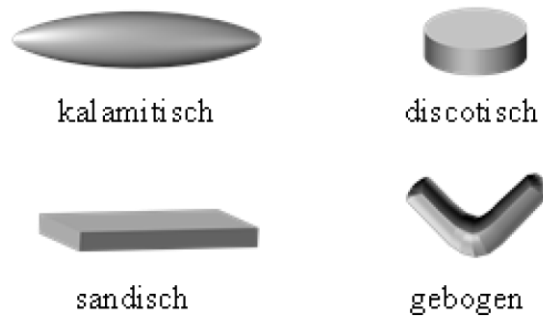


Abbildung 1.3: Form-anisotrope Kernstrukturen flüssigkristalliner Moleküle.^[39]

Ein weiteres Unterscheidungskriterium ist, ob es sich um lyotrope oder um thermotrope Flüssigkristalle handelt. Diese Benennung definiert unter welchen Bedingungen LC-Phasen ausgebildet werden. Bei lyotropen Flüssigkristallen ist für die Ausbildung einer Mesophase die Zugabe von einem geeigneten Lösungsmittel nötig. Dieses wird verwendet um Fluidität zu erzeugen, weshalb nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich die Mesophase auftritt. Bei thermotropen Flüssigkristallen hingegen ist das Auftreten von Mesophasen abhängig von der Temperatur.^[19,20]

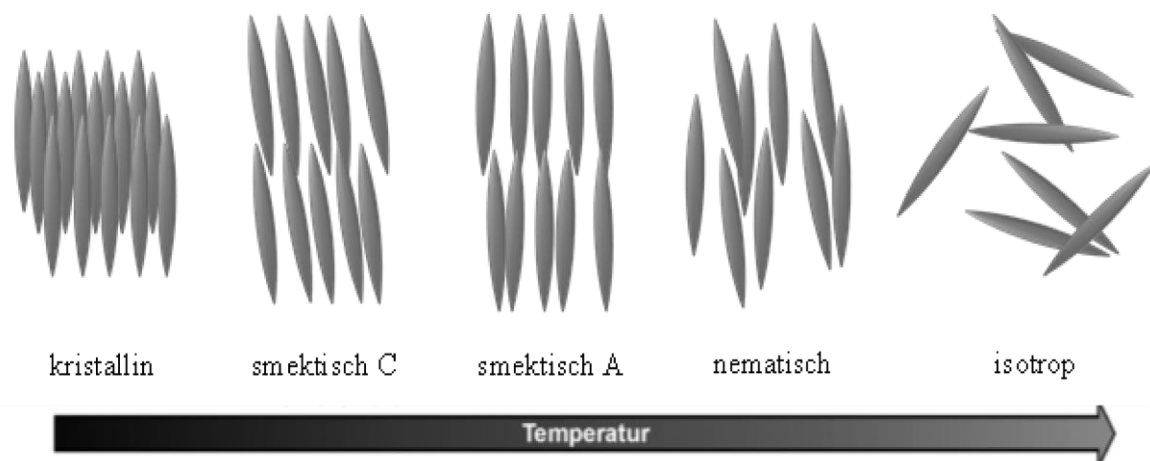


Abbildung 1.2: Phasenverhalten thermotroper Kalamiten, welche sich bevorzugt in Schichten orientieren. Mit zunehmender Temperatur nimmt die molekulare Ordnung ab, bis die Fernordnung in der Schmelze vollständig verloren geht.^[39]

Einleitung

Bei thermotropen Flüssigkristallen ist in der isotropen Phase, aufgrund der thermischen Bewegung, keine Ordnung mehr vorhanden. Beim Abkühlen tritt spontan die Selbstorganisation ein, die bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes in eine kristalline Ordnung übergeht. Die Mesogene können beim Abkühlen mehrere verschiedene Mesophasen ausbilden, welche durch verschiedene Ordnungsgrade unterschieden werden können (Abbildung 1.2). Die einfachste flüssigkristalline Phase ist die nematische Phase, die auch bei den höchsten Temperaturen auftritt. Hierin sind die Mesogene entlang der Achse einer Vorzugsrichtung, dem Direktor, orientiert. Zusätzliche Ordnung kann bei niedrigeren Temperaturen in Form von Schichten auftreten. Hierbei sind vor allen Dingen die smektischen Phasen A und C zu nennen. Bei der smektischen A Phase sind die Mesogene parallel zur Normalen der Ebenen ausgerichtet. Bei der smektischen C Phase sind die Mesogene zusätzlich zu der Schichtstruktur gegen die Normale der Ebene um einen durchschnittlichen Winkel gekippt. Als eine spezielle Form der nematischen Phase gibt es außerdem noch die cholesterische Phase, bei der die Mesogene eine helikale Anordnung aufweisen.

Der dimensionslose Ordnungsparameter (S) beschreibt die durchschnittliche Richtungsabweichung der Mesogene vom Direktor und stellt somit ein Maß für den Grad der Orientierung dar. ((1.1.1))

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle_{\theta} \quad (1.1.1)$$

Hierbei steht θ für den Winkel zwischen der molekularen Symmetrieachse jedes einzelnen Monomers und dem Direktor und $\langle \rangle$ zeigt an, dass über alle Monomere gemittelt wird. Für einen perfekten Kristall ergibt sich ein Ordnungsparameter von 1, während in einer isotropen Flüssigkeit dieser gleich 0 ist. Typische Werte für nematische und smektische Phasen bewegen sich zwischen 0,3 und 0,8.^[20] In Abbildung 1.4 ist das Verhalten des Ordnungsparameters gegen die Temperatur abgebildet. Aufgrund der stärker werdenden Molekularbewegungen bei steigenden Temperaturen nimmt die Ordnung stetig ab und fällt beim Übergang in die isotrope Phase, bei der Klärtemperatur, schlagartig ab.

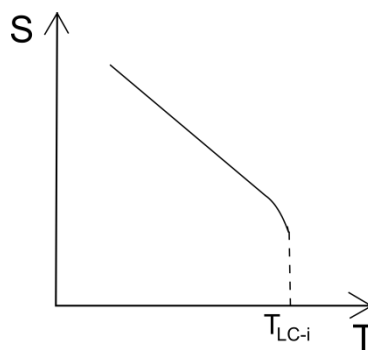


Abbildung 1.4: Auftragung des Ordnungsparameters gegen die Temperatur. T_{LC-i} ist hierbei der Übergang in die isotrope Phase.

Eine weitere zweidimensional geordnete Phase ist die columnare Phase, die aus discotischen Mesogenen geformt wird. Hierbei stapeln sich die scheibenförmigen Moleküle mit ihren Massenschwerpunkten übereinander und bilden somit säulenähnliche Strukturen, welche sich dann in hexagonalen oder rechteckigen Geometrien anordnen.^[21] Des Weiteren gibt es noch viele andere Phasen, wie zum Beispiel die cholesterische Phase oder blaue Phasen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Eine der bekanntesten Eigenschaften von Flüssigkristallen ist die Doppelbrechung. Diese resultiert daher, dass die anisotropen Moleküle verschiedene Brechungsindices aufweisen, je nachdem, ob das Licht parallel oder orthogonal zur langen Achse der Moleküle, und somit dem Direktor, polarisiert ist. Beim Durchtreten der Probe wird die Polarisationsrichtung des Lichtes verändert und ist in Kombination mit der Phasenverschiebung die Ursache für die farbigen Texturen von flüssigkristallinen Proben im Polarisationsmikroskop. Dieses ist somit ein wichtiges Gerät für die Analyse von Flüssigkristallen.

Durch ihr zusammenwirkendes Verhalten (parallele Orientierung der Stäbchen) sind flüssigkristalline Phasen sehr sensitiv für externe Felder.^[12] Die Mesogene interagieren als Kollektiv auf den Einfluss eines äußeren Feldes (z.B. elektrisches oder magnetisches Feld) und ändern ihre Direktorausrichtung. Dies geschieht deutlich leichter, als bei isotropen Flüssigkeiten, bei denen die Dipole, jedes einzelnen Moleküls, unabhängig voneinander mit einem elektrischen Feld wechselwirken (Kerr-Effekt). In Kombination mit den optischen

Einleitung

Eigenschaften (Doppelbrechung) können Flüssigkristalle verwendet werden, um die Lichtdurchlässigkeit von polarisiertem Licht zu steuern.^[22] Dieser Effekt wird ausgenutzt für die heutigen flüssigkristallinen opto-elektronischen Displays.^[23]

1.1.2. Flüssigkristalline Polymere

Neben den bisher beschriebenen niedermolekularen Flüssigkristallen gibt es viele polymere Substanzen, die flüssigkristalline Phasen ausbilden.^[24] Das erste kommerzialisierte LC-Polymer, eine aromatische Amid Faser (Aramide), welches als Kevlar bekannt wurde, weist herausragende Festigkeit auf und wird beispielsweise für Splitterschutz und als Schutzkleidung verwendet.^[25]

Die interessanten Eigenschaften der flüssigkristallinen Polymere (LCP) resultieren aus den zu Grunde liegenden Wechselwirkungen zwischen den Mesogenen, welche als anisotropes Lösungsmittel fungieren, und dem Polymer. In einem isotropen Lösungsmittel nimmt eine bewegliche Polymerkette eine Zufallsknäuel Konformation an. Wenn das Polymer hingegen mit einem Flüssigkristall gemischt wird, werden die anisotropen Eigenschaften dem Polymer teilweise aufgezwungen und das Polymerknäuel wird in Abhängigkeit vom Direktor in eine Richtung elongiert.^[26] Die Mesogene beeinflussen die Polymerkonformation nur, solange sie in der flüssigkristallinen Phase vorliegen. Beim Übergang in die isotrope Phase kann die Polymerkette wieder in die sphärische Knäuel Konformation zurück.^[27] Der Einfluss der Mesogene auf die Polymerkonformation hängt hierbei stark von der Interaktion zwischen Mesogen und Polymerrückgrat ab und ist bei einer kovalenten Verknüpfung wesentlich stärker.^[22,24,28]

Für flüssigkristalline Polymere gibt es verschiedene Strukturen. Bei Hauptkettenpolymeren sind die Mesogene direkt in das Polymerrückgrat integriert. (Abbildung 1.5) Hierbei besteht die stärkste Übertragung der Anisotropie auf das Polymer. Bei Seitenkettenpolymeren werden die Mesogene über einen Alkylspacer an das Polymer angebunden. Die Länge der Spacer beeinflusst die Polymerkonformation hierbei stark.^[29] Kurze Spacer erhöhen den Einfluss auf die Anisotropie der Polymerkette, wohingegen lange Spacer die Wechselwirkungen schwächen. Zusätzlich beeinflusst die Anbindung des Mesogens an den Spacer die Polymerkettenanisotropie.^[30] Hierbei wird zwischen side-on und end-on Polymeren unterschieden. (Abbildung 1.5) Bei den side-on Polymeren sind die Mesogene seitlich und parallel zum Polymer angebunden. Bei end-on Polymeren sind die Mesogene hingegen über das kurze Ende angebunden und stehen somit orthogonal zur Polymerkette.^[31] Bei allen hier beschriebenen Strukturen kann durch eine Vernetzung aus einem flüssigkristallinen Polymer ein flüssigkristallines Elastomer werden, welches im folgenden Abschnitt genauer behandelt wird.

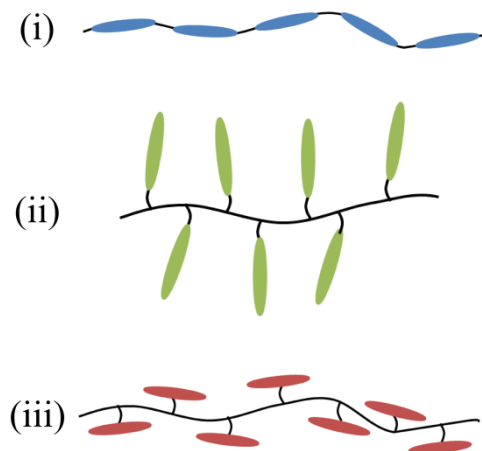


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung von (i) Hauptkettenpolymer, (ii) end-on Seitenkettenpolymer, (iii) side-on Seitenkettenpolymer

1.1.3. Flüssigkristalline Elastomere

Flüssigkristalline Elastomere (LCE) vereinen die selbstorganisatorischen Eigenschaften von Flüssigkristallen mit den mechanischen Eigenschaften von Elastomeren (Entropie Elastizität).^[32,33] Daraus resultiert ein Material, das auf einen bestimmten Stimulus hin sich reversibel makroskopisch verformt. Dieses Verhalten wurde das erste Mal von Pierre de Gennes vorhergesagt und als „artificial muscle“ (künstlicher Muskel) beschrieben.^[1,2]

In der Literatur gibt es eine ganze Reihe von Publikationen über muskelähnliche Aktoren. Shape memory alloys (SMA) liefern beispielsweise eine hohe Arbeitsdichte, erreichen allerdings nur eine Kontraktion von maximal 8%.^[34] Zusätzlich bereitet deren scharfer Phasenübergang Probleme bei einer kontinuierlichen Kontraktionskontrolle. Weitere Alternativen sind zum Beispiel dielektrische Elastomeraktoren, deren Kontraktion auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht.^[35] Diese liefern zwar sowohl hohe Arbeitsdichten, als auch große Verformungen, allerdings werden extrem hohe Spannungen benötigt, was die Anwendungen stark limitiert.^[36] Andere Aktoren sind beispielsweise Piezoaktoren, welche aber nur sehr kleine Formänderungen ermöglichen, Hydrogele, die durch den notwendigen Massentransport sehr langsam arbeiten, sowie weitere Polymersysteme. Einen allgemeinen Überblick über Aktoren liefert Mirfakhrai et al.^[37]

In einem LCE sind die Mesogene kovalent mit einem Polymernetzwerk verbunden. Hierbei können alle Polymerkonfigurationen, die im vorigen Kapitel beschrieben wurden, verwendet werden. Durch die Anisotropie der Mesogene liegen die Polymerketten des Netzwerkes in einer elongierten Form vor. Beim Phasenübergang in die isotrope Phase, verlieren die Mesogene ihre Ordnung, was durch die Änderung des Ordnungsparameters beschrieben werden kann (Abbildung 1.4). Dieser kann durch verschiedene Stimuli beeinflusst werden und somit kann eine Formänderung gezielt ausgelöst werden. Hierfür kommen je nach Flüssigkristall verschiedene Stimuli infrage: Temperatur, Strahlung, Lösungsmittel oder andere. Beim Phasenübergang geht mit der Ordnung der Mesogene auch die anisotrope (elongierte) Form der Polymere verloren, weshalb diese zu einem Zufallsknäuel kontrahieren, woraus eine makroskopische Formänderung des LCEs resultiert (Abbildung 1.6).^[2,38] Damit die lokale Formänderung jeder einzelnen

Polymerkette zu einer makroskopischen Formänderung führt, ist es notwendig die LCEs homogen zu orientieren, weshalb dann von einer Monodomäne gesprochen wird. Beim Phasenübergang des LCEs bleibt das Volumen konstant, weshalb es senkrecht zur Kontraktion zu einer Ausdehnung des Materials kommt.^[39]

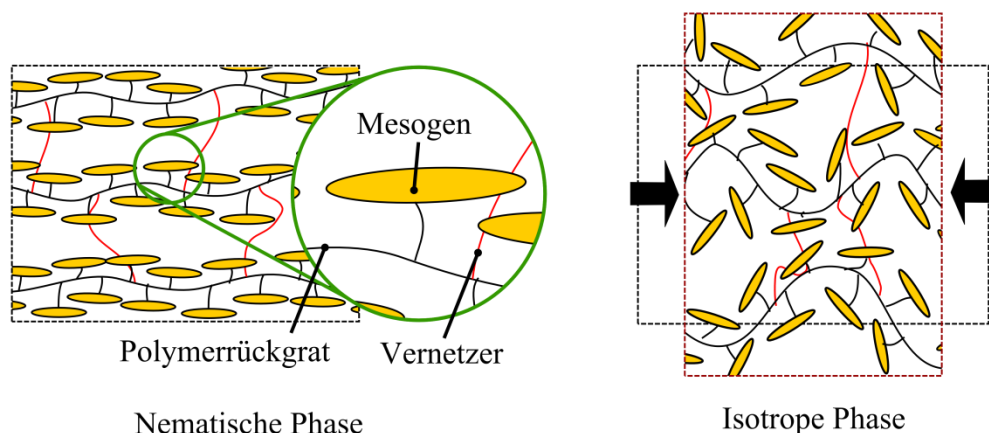


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der Kontraktion des reversiblen Phasenübergangs zwischen nematischer und isotroper Phase eines LCEs.^[67]

Ein LCE lässt sich durch die maximale Kraft, die maximal generierte Kontraktion sowie den Stimulus, durch welchen diese ausgelöst wird, charakterisieren. Diese sind alle abhängig von der chemischen Struktur und der Orientierung. In Abbildung 1.7 sind die maximalen Kontraktionen von LCEs aus den drei bereits beschriebenen LC-Polymeren dargestellt. (Kapitel 1.1.2) Bei Hauptkettenpolymeren werden die größten Formänderungen (bis 80%) beobachtet, was durch die starke Kopplung der Mesogene an das Polymer erklärt werden kann.^[40] Bei side-on Seitenkettenpolymeren werden Kontraktionen bis über 40% gemessen.^[41] Die niedrigsten Kontraktionen (bis 20%) werden bei end-on Seitenkettenpolymeren gemessen, da hier die schwächste Wechselwirkung zwischen Mesogen und Polymer vorliegt.^[42]

Einleitung

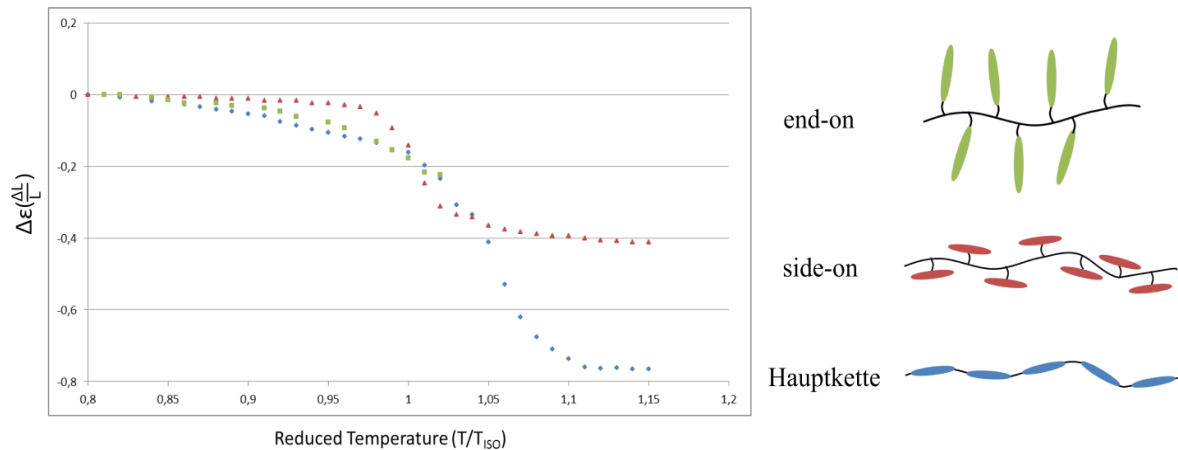


Abbildung 1.7: Vergleich der maximal berichteten Kontraktionen von LCE Systemen mit verschiedenen Architekturen.^[38] End-on LCE (bis zu 20 %),^[42] Side-on LCE (bis zu 40 %),^[41] Hauptketten LCE (80 %).^[40]

Weiterhin hat die Vernetzungsdichte einen starken Einfluss auf die Kontraktion. Für LCEs werden Vernetzer in der Größenordnung von 10 mol% für eine leichte Vernetzung verwendet. Bei einer steigenden Vernetzungsdichte kann die Probe sich weniger verformen. Bei einer zu geringen Vernetzung hingegen kommt es zu keiner reversiblen Verformung. Für diese verschiedenen LCE gibt es auch verschiedene Möglichkeiten der Herstellung und der Orientierung, auf die im Folgenden genauer eingegangen werden soll.

1.1.3.1. Präparation von LCE

In den letzten 20 Jahren wurden verschiedene synthetische Methoden entwickelt, um flüssigkristalline Elastomere herzustellen. Wie bereits erwähnt, müssen LCEs eine homogene Orientierung der Mesogene aufweisen, damit es zu einer makroskopischen Formänderung kommt. Die Hauptunterschiede der verschiedenen Methoden beruhen im Wesentlichen darauf, dass entweder Polymerisation und Vernetzung in einem oder aber in zwei aufeinanderfolgenden Schritten stattfinden. Außerdem können je nach verwendeter Methode verschiedene Flüssigkristalle eingesetzt sowie unterschiedliche Stimuli zur homogenen Orientierung verwendet werden. Die Orientierung kann zum Beispiel durch Oberflächenstrukturierung, Magnetfelder, mechanisches Strecken oder durch Scherung im Fluss induziert werden.^[33]

Die erste Methode wurde von Finkelmann im Jahre 1980 veröffentlicht. Hierbei handelte es sich um Polysiloxane, welche durch Strecken orientiert und anschließend in diesem Zustand vernetzt wurden.^[43] Dieser synthetische Weg ist mittlerweile für eine Vielzahl von LCE möglich. Es kann allerdings zwischen zwei Varianten des anschließenden Vernetzens unterschieden werden. Zum einen können die vernetzenden Komponenten direkt an das Polymerrückgrat angebunden werden. Als alternativen Weg sind an diesen Stellen reaktive Gruppen angebunden, die mit einen zusätzlich eingebrachten Vernetzer reagieren können.

Wie bereits angesprochen gibt es, als Alternative zum zweistufigen Prozess, eine Methode bei der Polymerisation und Vernetzung in einem Schritt stattfinden. Hierbei wird ein flüssigkristallines Monomer mit einem Vernetzer, welcher entweder isotrop,^[41] aber auch flüssigkristallin^[44] sein kann, sowie mit einem Initiator gemischt. Nach dem durch die bereits genannten Methoden eine homogene Orientierung erreicht wurde, kann durch Polymerisation der fertige LCE in einem Schritt erhalten werden. Eine detailliertere Übersicht wie die Vernetzung von LCE über die verschiedenen Wege stattfindet, ist bei Ohm *et al.* zu finden.^[33]

1.1.3.2. Stimuli responsive LCE

Der häufigste Stimulus, der bei LCE verwendet wird, ist die Temperatur, da die meisten Flüssigkristalle eine Klärtemperatur, also einen Übergang in die isotrope Phase, aufweisen, bevor sie sich zersetzen. Wenn LCE in ein Bauelement integriert werden sollen, ist es nicht von Vorteil, das gesamte Bauteil zu heizen. Daher gibt es verschiedene Versuche die Formänderung durch lokales Heizen zu erreichen. Durch den Einbau von Eisenoxid-Nanopartikeln kann mittels eines wechselnden magnetischen Feldes induktiv geheizt werden.^[45] Außerdem ist es möglich, LCE durch den Einbau von Kohlenstoffnanoröhren (CNT) zu modifizieren. Die effiziente Absorption von sichtbarem und infrarotem Licht und die Umwandlung in Wärme führt zu dem gewünschten Phasenübergang.^[46] Die Probleme, eine stabile homogene flüssigkristallinen Phase mit Kohlenstoffnanoröhren zu erreichen, können durch den Einsatz von löslichkeitsvermittelnden Polymeren gelöst werden. Hierzu können Pyren-Ankergruppen

Einleitung

verwendet werden.^[47] Bisher wurde gezeigt, dass die CNT Konzentration bis zu einem Gewichtsprozent nur einen geringen Einfluss auf die Ordnung und somit auf die flüssigkristalline Phasenübergänge haben. Camargo *et al.* konnten einen polydomänen LCE-CNT-Film herstellen, bei dem einige Bereiche homogen orientiert waren. Diese homogenen Bereiche bilden kleine Wölbungen (siehe Abbildung 1.8), wodurch ein Braille-Display gebaut werden konnte, bei dem jede einzelne Wölbung durch Lichteinstrahlung ein- beziehungsweise wieder ausgeschaltet werden kann.^[36,48] Bisher wurden Kohlenstoffnanoröhren nur durch Strecken in LCEs orientiert, was Einschränkungen bezüglich den Orientierungsmöglichkeiten mit sich bringt. Außerdem können mit Streckprozessen schlecht kleinen Proben orientiert werden.

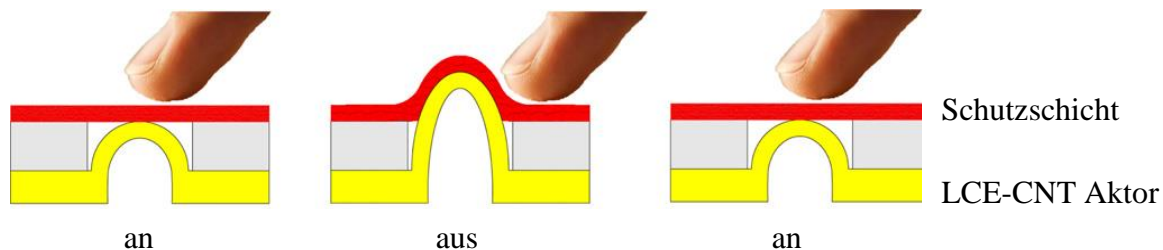


Abbildung 1.8: Dynamische Braille Punkte: Orientierte Wölbungen, die sich reversible verformen.^[36]

Flüssigkristalline Elastomere können außerdem einen isothermen Phasenübergang aufweisen. Hierfür können Azo-Gruppen in das Mesogen eingebracht werden, wie zum Beispiel bei Azobenzenen, welche mittels UV-Strahlung von der *trans*- in die *cis*-Konformation übergehen.^[49] Durch die nun gebogene Konformation wird die Mesophase destabilisiert, wodurch die Phasenübergangstemperatur erniedrigt wird und es kommt zur Kontraktion. Für die Rückverformung ist hierbei eine Anregung im Bereich des sichtbaren Lichts oder eine Temperaturerhöhung notwendig.^[50]

In den letzten Jahren wurden Fortschritte bei der Herstellung von LCEs gemacht, wobei komplexe Formen hergestellt wurden die verschiedenste Aktuationen ausführen können. Speziell die Möglichkeit flüssigkristalline Elastomere im Micro-Maßstab herzustellen, erlaubt Anwendungen wie beispielsweise eine Integration in Lab-on-Chip Systemen.

Weitere Fortschritte werden den Übergang von der Grundlagenforschung zu Kommerziellen Anwendungen ermöglichen.

1.2. Das menschliches Auge

Das menschliche Auge, welches in Abbildung 1.9 dargestellt ist, gehört zu Klasse der Linsenaugen. Bei diesen hochentwickelten Sinnesorganen wird Licht durch einen mehrstufigen dioptrischen Apparat auf die Netzhaut geleitet, welche die Informationen verarbeitet und an das Gehirn weiterleitet. Die außergewöhnlichen optischen Eigenschaften von Linsenaugen sind auf die spezifische Lebensweise der jeweiligen Art abgestimmt. Als dioptrischen Apparat werden alle Teile des Auges bezeichnet, die einen Beitrag zur Gesamtbrechkraft liefern. Hierzu gehören Hornhaut, vordere Augenkammer, Linse und Glaskörper. Die Linse bietet hierbei die einzige Möglichkeit, die Brechkraft des Systems zu verändern, da diese dehnbar ist (siehe Abschnitt 1.2.1 Linse). Die weiteren Bestandteile des dioptrischen Apparats ermöglichen, auf Grund ihrer Starrheit, keine Veränderung der Brechkraft.^[51]

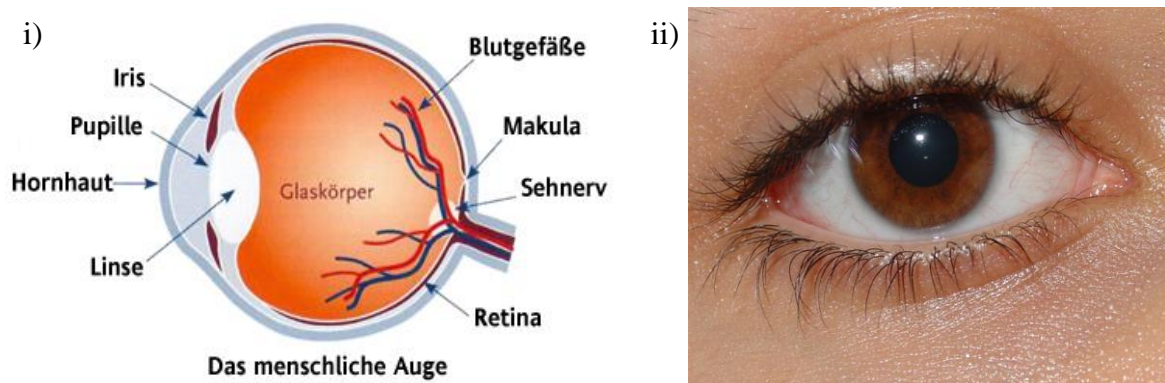


Abbildung 1.9: i) Schematischer Querschnitt des menschlichen Auges.^[52] ii) Fotografie eines menschlichen Auges.^[52]

Einleitung

Für die optische Qualität der erzeugten Bilder ist außerdem die Iris (Regenbogenhaut), welche als Blende fungiert, unerlässlich (siehe Abschnitt 1.2.2 Iris). Die Verarbeitung des einfallenden Lichtes findet auf der Retina (Netzhaut) statt. Hierbei wird durch die Zapfen und Stäbchen das Licht in elektrische Signale umgewandelt und an das Gehirn weitergeleitet. Dieses kann aus den zweidimensionalen Bildern, die jedes einzelne Auge liefert, ein dreidimensionales Bild zusammensetzen. Die beiden durch die inneren Augenmuskeln verformbaren Bestandteile, Iris und Linse, sollen nachfolgend genauer betrachtet werden.^[51,52]

1.2.1. Die Augenlinse

Bei der menschlichen Augenlinse handelt es sich um eine elastische Linse, die vorwiegend aus Kollagenfasern besteht. Über die Zonulafasern ist sie mit dem ringförmigen Ziliarmuskel (Strahlenkörper) verbunden, in dessen Zentrum sie hängt (siehe Abbildung 1.10). Um ein scharfes Bild zu erzeugen, muss die Bildebene auf der Netzhaut liegen. Im erschlafften Zustand des Ziliarmuskels sind die Zonulafasern gespannt und die Linse hat eine flache Krümmung und somit eine geringe Brechkraft. Hierbei handelt es sich um die Fernakkommodation, bei der entfernte Gegenstände scharf dargestellt werden. Um eine stärkere Brechkraft zu erhalten, zieht sich der Ziliarmuskel zusammen, wodurch sich der Zug der Zonulafasern vermindert, so dass die Linse infolge ihrer Eigenelastizität kontrahiert und eine stärkere Brechkraft erhält. In diesem Fall spricht man von Nahakkommodation. Da der Ziliarmuskel zur Gruppe der glatten Muskeln gehört, welche nicht bewusst vom Menschen gesteuert werden können, funktioniert die gesamte Akkommodation automatisch.^[51]

Typische Refraktionsanomalien, wie Myopie (Kurzsichtigkeit) oder Hyperopie (Weitsichtigkeit), werden durch einen zu langen beziehungsweise zu kurzen Augapfel (Augapfel) oder seltener durch eine zu hohe beziehungsweise zu niedrige Brechkraft verursacht. Durch beide Anomalien liegt die Bildebene nicht auf der Retina, was durch eine Zerstreuungslinse beziehungsweise eine Sammellinse korrigiert werden kann. Bei einer weiteren Refraktionsanomalie, dem Astigmatismus, handelt es sich um eine ungleichmäßig

gekrümmte brechende Oberfläche. Bei diesem Fehler liegt die Bildebene nicht vor oder hinter die Retina, sondern es gibt statt eines Brennpunktes eine Brennlinie, was so viel bedeutet, dass jeder Bildpunkt als eine Linie auf der Retina abgebildet wird.^[51,53]

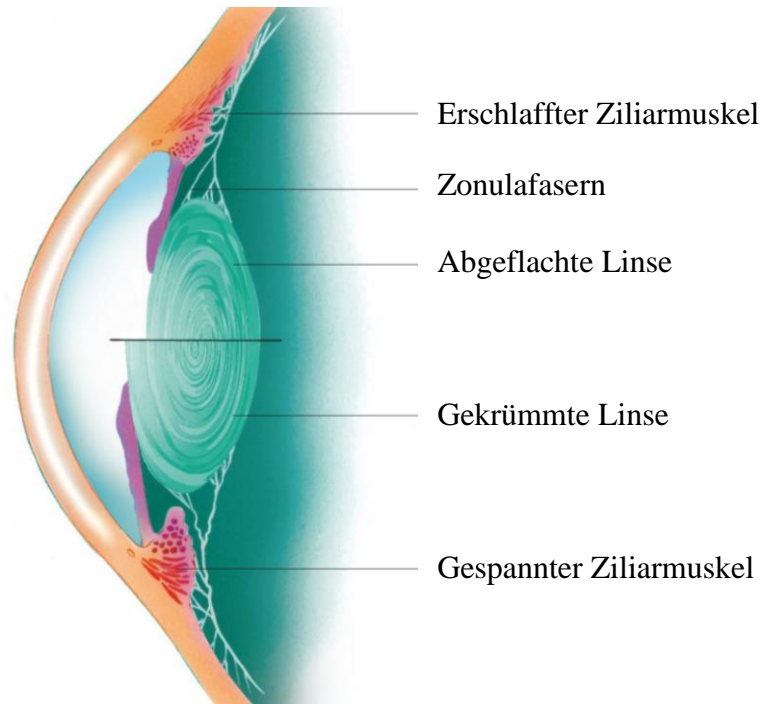


Abbildung 1.10: Schematischer Querschnitt der Linse und des Ziliarmuskels mit den Zonulafasern. Oben: Erschlaffter Muskel mit abgeflachter Linse für Fernakkommodation. Unten: Gespannter Ziliarmuskel mit gekrümmter Linse für Nahakkommodation.^[53]

1.2.2. Die Iris

Im menschlichen Auge fungiert die Iris (Regenbogenhaut) als eine Blende und liegt direkt vor der Linse. Der innere Rand umschließt die Pupille, das Sehloch, wodurch der Lichteinfall in das Auge reguliert wird. Aufgebaut ist die Iris aus dem Stroma (vordere Schicht) und dem Pigmentblatt (hintere Schicht) (siehe Abbildung 1.11). Im Pigmentblatt wird das einfallende Licht durch das Pigment gefiltert und somit die Lichtintensität reguliert. Im Gegensatz zur Linse agieren bei der Iris zwei Muskeln entgegengesetzt. Der

Einleitung

Sphinctermuskel, welcher kreisförmig um die Pupille im Inneren der Iris liegt, erzeugt durch eine Kontraktion eine Verengung der Pupille. Der Dilatatormuskel ist als Antagonist für das Öffnen der Pupille zuständig. Dieser liegt auf dem Pigmentblatt und erzeugt einen Zug nach außen. Diese beiden Muskeln gehören, wie der Ziliarmuskel, zur glatten Muskulatur und werden unbewusst vom vegetativen Nervensystem gesteuert. Hierbei handelt es sich um den Irisreflex, auch als Pupillenreaktion bezeichnet, der durch die Lichtintensität auf der Retina gesteuert wird.^[51]

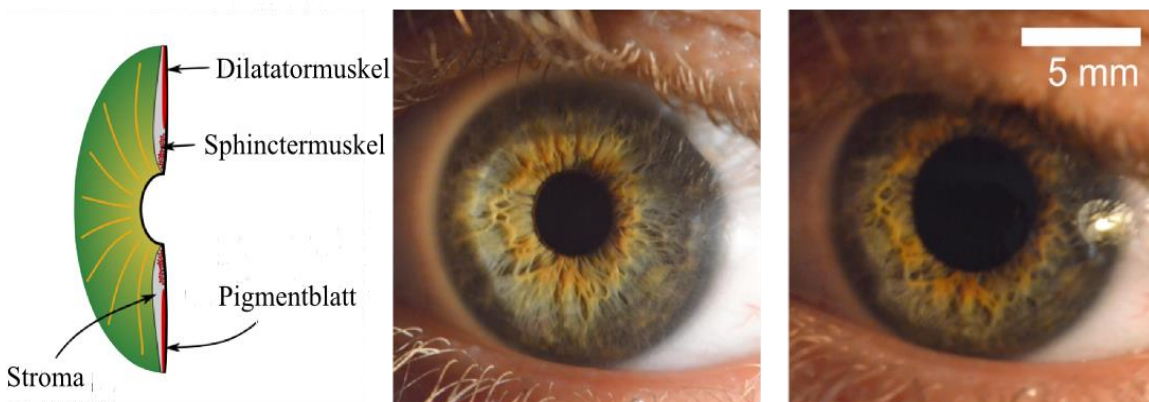


Abbildung 1.11: Schematische Abbildung einer menschlichen Iris (links). Fotografie einer geschlossenen (mitte) und geweiteten (rechts) Iris.^[64]

1.3. Kohlenstoffnanoröhren

Neben den bekanntesten Konformationen des Kohlenstoffs, Diamant und Graphit, gibt es weitere, deren Konformationen sich aus diesen Strukturen ableiten lassen: Kohlenstoffnanoröhren, Fullerene, Graphen und einige weitere. Im Diamant sind die Kohlenstoffatome sp^3 hybridisiert, mit den vier Bindungen in tetraedrischer Richtung. Dieses starre Netzwerk führt zu dem hohen Härtegrad von Diamant. Im Graphit liegt hingegen eine planare sp^2 Hybridisierung vor, wodurch die Kohlenstoffatome kovalente Bindungen nur in den dadurch gebildeten Schichten ausbilden, welche eine hexagonale Struktur aufweisen. Die π -Elektronen liegen delokalisiert über die ganze Schicht vor,

wodurch jeweils Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den darüber und darunter liegenden Schichten entstehen. Aus den delokalisierten π -Elektronen resultiert die elektrische Leitfähigkeit entlang der Schichten.^[54]

Die Struktur von Kohlenstoffnanoröhren lässt sich von der Struktur des Graphits herleiten. Es handelt sich quasi um eine Graphitschicht, die zu einer Röhre gerollt wurde. Durch den Einbau von pentagonalen Kohlenstoffringen, können die Enden der Röhren geschlossen werden oder diese treten an beliebiger Stelle auf, wodurch die CNT gebogen vorliegen. Es gibt sowohl einwandige (SWCNT), als auch mehrwandige (MWCNT) Kohlenstoffnanoröhren.

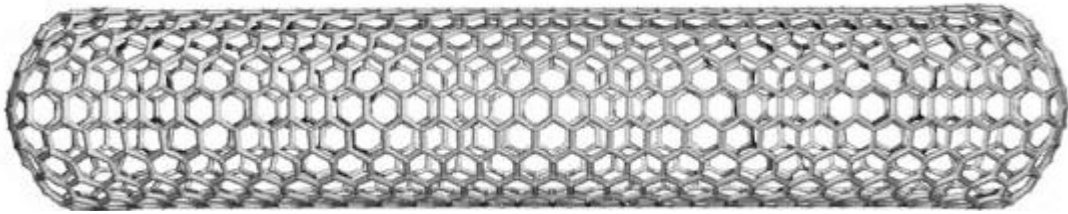


Abbildung 1.12: Molekülmodell einer SWCNT, mit pentagonalen Kohlenstoffringen an den Enden.^[54]

Die besonderen Eigenschaften der CNT machen diese interessant. Hierbei ist die mechanische Stabilität zu nennen, welche um ein Vielfaches höher liegt, als beispielsweise von Stahl. Andere nützliche Eigenschaft sind die extrem hohe Wärmeleitfähigkeit und die gute elektrische Leitfähigkeit, welche nahezu temperaturunabhängig ist. Die Leitfähigkeit wird stark durch den Durchmesser und die Struktur beeinflusst, wobei für die Struktur zwischen armchair, zig-zag und chiral unterschieden wird. CNT können außerdem Strahlung im sichtbaren und dem infrarot Bereich absorbieren und sehr effektiv in Wärme umwandeln.^[54]

Um Kohlenstoffnanoröhren in Lösung zu bringen oder homogen in eine Matrix zu integrieren, müssen diese zuvor funktionalisiert werden. Diesbezüglich eignen sich löslichkeitsvermittelnde Polymere, die mit Pyren funktionalisiert sind, da diese die Eigenschaften der CNTs durch die ähnliche Struktur kaum beeinflusst. Hierbei können

Einleitung

sowohl Blockcopolymere, als auch endgruppenfunktionalisierte Polymere verwendet werden.^[55,56]

1.4. Radikalische Polymerisation

Bei radikalischen Polymerisationen handelt es sich um eine Form der Kettenpolymerisationen. Hierbei erfolgt fortlaufend eine Anlagerung meist ungesättigter Monomere an die wachsende Kette, wobei jeweils eine neue reaktive Endgruppe entsteht. Bei allen radikalischen Polymerisationen treten immer die drei wesentlichen Teilschritte Startreaktion, Wachstumsreaktion und Abbruchreaktion auf.^[57] In dieser Arbeit wurden sowohl die freie radikalische Polymerisation, als auch die kontrolliert radikalische RAFT-Polymerisation verwendet. In den folgenden beiden Abschnitten soll genauer auf die Vor- und Nachteile der beiden Methoden eingegangen werden.

1.4.1. Freie Radikalische Polymerisation

Wie bereits angesprochen sind bei der radikalischen Polymerisation drei Teilschritte besonders wichtig. Bei der freien radikalischen Polymerisation sind diese auch die einzigen drei Teile, welche in Abbildung 1.13 dargestellt sind. Zum ersten Teil, dem Kettenstart, werden sowohl die Initiierung, als auch die Startreaktion gezählt. Zur Initiierung werden Radikale beispielsweise aus Peroxiden (Bsp.: BPO) oder Azoverbindungen (Bsp.: AIBN) gebildet. Je nach Anwendung kann die Initiierung beispielsweise thermisch, photochemisch oder durch Redoxsysteme erzeugt werden. Bei der Startreaktion handelt es sich um die Reaktion des Primärradikals mit einem Monomer. Anschließend kommt es im zweiten Teil, der Wachstumsreaktion, zu einem unkontrollierten Wachstum durch die Addition von Monomeren. Hierbei kann es zu diversen Nebenreaktionen kommen. Nach einer schnellen Wachstumsphase kommt es durch die abnehmende Konzentration an Monomeren vermehrt zu Abbruchreaktionen, dem dritten Teil radikalischer Polymerisationen. Hierbei können die in Abbildung 1.13 dargestellte Rekombination und Disproportionierung auftreten und somit

zwei aktive Polymerketten deaktivieren. Außerdem kann es zu Kettentransferreaktionen kommen, wobei hier das aktive Radikal an eine andere Spezies weitergegeben wird. Hierbei bleibt das Radikal erhalten, aber durch den verzögerten Start einer neuen Polymerkette wird die erhaltene Verteilung deutlich verbreitert.^[3,20]

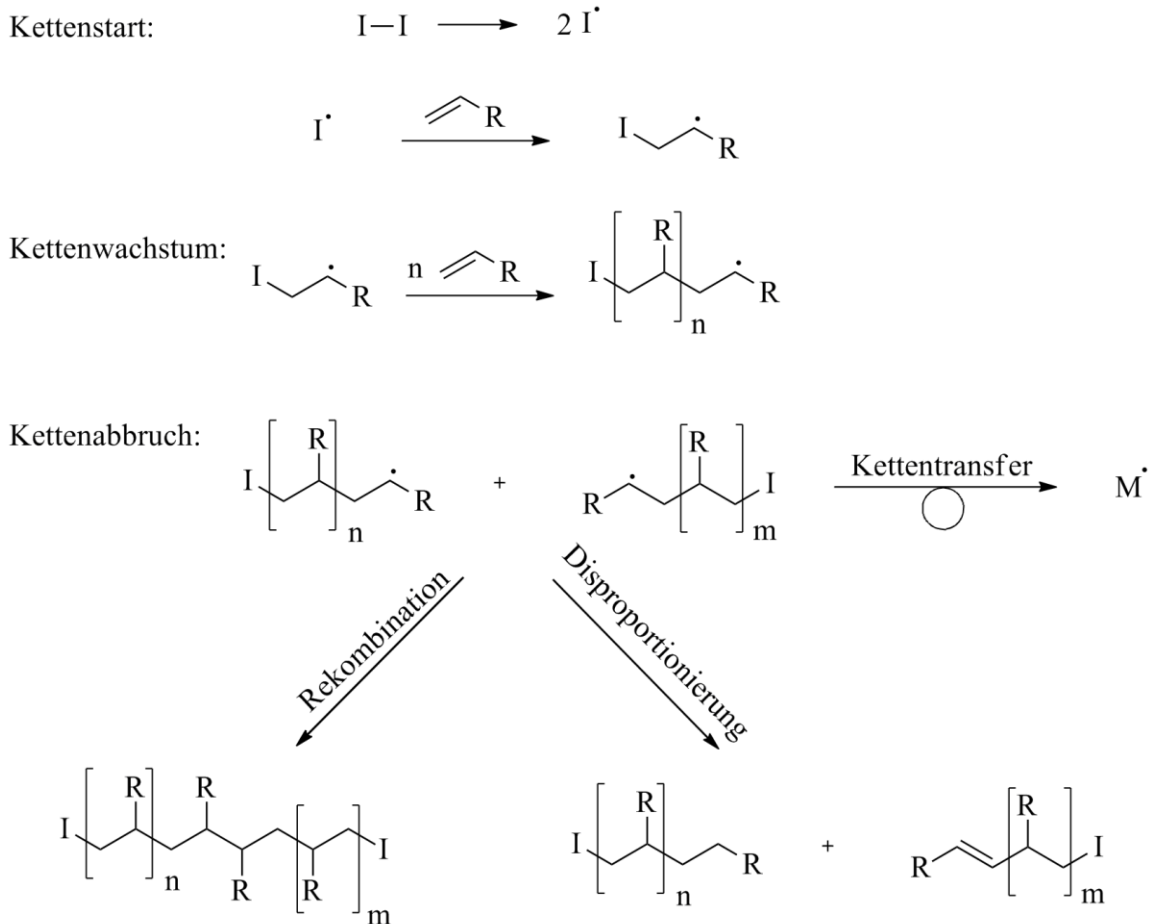


Abbildung 1.13: Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation, bestehend aus Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch.

Die vielen verschiedenen Möglichkeiten bei den Kettenabbruchreaktionen führen zu einer geringen Selektivität der freien radikalischen Polymerisation. Dies führt zu einem Verlust über die Kontrolle des Molekulargewichts und der Polydispersität. Durch die zu verschiedenen Zeiten auftretenden Abbruchreaktionen werden breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten, die sich in einem hohen Polydispersitätsindex

Einleitung

(PDI) ausdrücken. Für eine freie radikalische Polymerisation wird in etwa ein PDI von zwei erhalten. ^[20]

Der größte Nachteil ist somit die schlechte Kontrolle über die makromolekulare Struktur, das Molekulargewicht, die Polydispersität und die Endfunktionalisierung. Dafür können viele verschiedene Monomere unter milden Bedingungen polymerisiert werden. Hierbei werden sogar Wasser und andere protische Lösungsmittel toleriert und es muss lediglich auf die Abwesenheit von Radikalfängern wie zum Beispiel Sauerstoff geachtet werden. Auf Grund dieser Möglichkeiten wird die freie radikalische Polymerisation in industriellen Prozessen besonders bei Emulsions- und Suspensionstechniken eingesetzt. Ein weiterer Vorteil ist die häufig sehr schnell ablaufende Polymerisation, die für einige Anwendungen sehr von Vorteil ist. Solange die oben angesprochenen Nachteile für die gewünschten Materialien eine untergeordnete Bedeutung haben, ist die freie radikalische Polymerisation eine sehr gut durchführbare Methode mit guten Ergebnissen.

1.4.2. Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation

Wie bereits beschrieben gibt es durch die Abbruchreaktionen einige Nachteile bei der freien radikalischen Polymerisation. Um die Abbruchreaktionen so gering wie möglich zu halten, muss die Konzentration an Radikalen möglichst gering gehalten werden. Hierbei machen sich die kontrollierten radikalischen Polymerisationen (CRP) ein Konzept zu Nutze, bei dem ein schnelles Gleichgewicht zwischen einer schlafenden und einer aktiven Spezies vorliegt. (siehe Abbildung 1.14 RAFT-Gleichgewicht) Methoden wie zum Beispiel NMP, ATRP oder RAFT gehören zu dieser Gruppe und werden, in Analogie zu anionischen Polymerisationen, auch als lebende radikalische Polymerisationen bezeichnet. Der lebende Charakter der Polymerisationen zeichnet sich dabei durch die enge Molekulargewichtsverteilung, ein voraussagbares Molekulargewicht sowie die Möglichkeit Blockcopolymer herzustellen aus. Der Vorteil der kontrollierten radikalischen Polymerisation im Vergleich mit anionischen Polymerisationen als tatsächlich lebende

Polymerisationen ist, dass hierbei ein wesentlich breiteres Spektrum an Monomeren und Lösungsmittel verwendet werden kann.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten RAFT-Polymerisation (Reversible addition-fragmentation chain transfer-Polymerisation) wird, um die schlafende Spezies zu realisieren, neben Monomer, Initiator und Lösungsmittel noch ein Kettentransferreagenz (CTA, chain transfer agent) zugegeben. Am häufigsten werden Dithioester als Kettentransferreagenzien verwendet, aber auch Trithiocarbonate, Dithiocarbamate und weitere eignen sich hierfür. Der detaillierte Mechanismus der RAFT-Polymerisation ist in Abbildung 1.14 dargestellt und soll hier etwas genauer diskutiert werden.

Die Polymerisation wird analog zur freien radikalischen Polymerisation mit klassischen Initiatoren (siehe Kapitel 1.4.1) gestartet, die zu Radikalen zerfallen und Polymerketten starten. Die Radikale reagieren schnell mit dem Kettentransferreagenz, da dieses im Verhältnis zum Initiator mit großem Überschuss eingesetzt wird. Hierbei kommt es zum Fragmentierungsgleichgewicht, bei dem das Radikal in die schlafende Spezies übergeht und der jeweilige Rest am CTA als Radikal freigesetzt wird. Mit dem frei gewordenen Rest kommt es so zur Reinitiiierung, in welcher der Rest mit neuem Monomer zu einer wachsenden Polymerkette reagiert. Im Anschluss kommt es zum RAFT-Gleichgewicht. (Abbildung 1.14) Hierbei handelt es sich um den entscheidenden Teil, da es sich dadurch um eine kontrollierte radikalische Polymerisation handelt. In diesem Gleichgewicht reagiert jeweils eine wachsende Kette mit einer schlafenden Spezies, wodurch das intermediäre Radikal entsteht. Dieses zerfällt nun wieder in eine aktive und in eine schlafende Spezies. Durch das sehr schnelle reversible Addieren und Fragmentieren haben alle Ketten die gleiche Wahrscheinlichkeit zu wachsen. Der CTA ist somit der ausschlaggebende Mediator für den lebenden Verlauf der Polymerisation. Alle Ketten polymerisieren gleichmäßig bis das Monomer verbraucht ist oder die Reaktion beendet wird.

Nach der Polymerisation sind die meisten Polymerketten mit einem reaktivierbaren Kettenende funktionalisiert, da der CTA in deutlichem Überschuss zum Initiator eingesetzt wurde. Hiermit wird ein sogenannter Makro-CTA erhalten, da dieser ähnlich labil ist wie der Dithioester im ursprünglichen CTA. Mit diesem Makro-CTA können in einer weiteren RAFT-Polymerisation Blockcopolymere erhalten werden. ^[3,58]

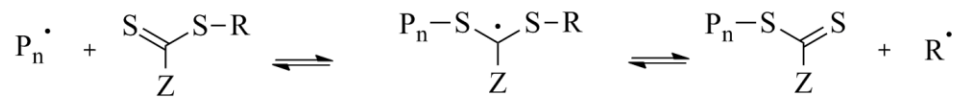
Einleitung



Kettenwachstum:



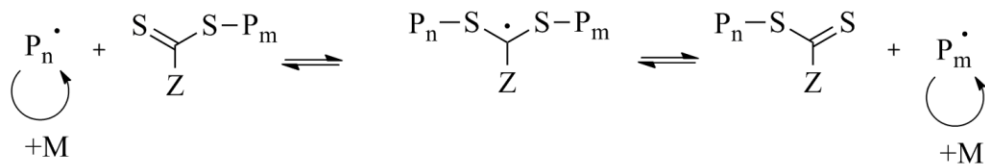
Fragmentierungsgleichgewicht:



Reinitiiierung:



RAFT-Gleichgewicht:



Gesamtreaktion

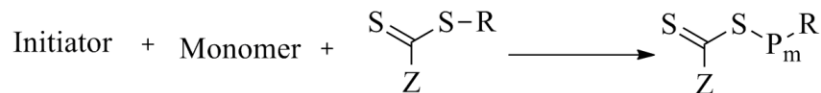


Abbildung 1.14: Detaillierter Mechanismus der RAFT-Polymerisation (Erläuterung siehe Text)

Durch geeignete Wahl oder Modifikation des Kettentransferreagenz kann bei RAFT eine Funktionalisierung an den Endgruppen vorgenommen werden. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die R-Gruppe eine gute Radikal-Fluchtgruppe darstellt. Bei der Z-Gruppe ist darauf zu achten, dass diese den Dithioester nicht desaktiviert. Ansonsten kommt es zu einer niedrigen Kettentransferrate, womit kein schneller Wechsel mehr zwischen aktiver und schlafender Spezies gewährleistet ist.^[58]

Die RAFT-Polymerisation stellt somit eine geeignete Methode dar, um eng verteilte Polymere mit gezielten Molekulargewichten herzustellen. Des Weiteren lassen sich Blockcopolymere definiert herstellen und die Funktionalität der Endgruppe kann ebenfalls kontrolliert werden.

2. Zielsetzung

Flüssigkristalline Elastomere stellen potentielle Aktoren dar, die auf verschiedene Stimuli hin ihre Wirkung entfalten. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen bedarf es allerdings noch einiger technischer sowie chemischer Modifikationen. Da sowohl die Arbeitsdichte als auch der Stellweg der flüssigkristallinen Elastomere im gleichen Bereich wie der von Muskeln liegen, ist es durchaus gerechtfertigt diese als „artificial muscle“ zu bezeichnen.

Ziel dieser Arbeit ist es, in thermoresponsive flüssigkristalline Elastomere Heizsysteme zu integrieren, um eine schnelle und effiziente Kontraktion zu ermöglichen. Dies soll auf zwei unterschiedlichen Wegen realisiert werden, wobei ein homogenes Heizen jeweils realisiert werden soll. In einem ersten Vorgehen soll ein Draht in den LCE integriert werden, der durch das Anlegen eines elektrischen Stroms beheizt wird. In einem zweiten Ansatz sollen Kohlenstoffnanoröhren in den LCE eingebracht werden, welche ebenfalls über das Anlegen einer Spannung oder aber über die Bestrahlung mit sichtbarem beziehungsweise infrarotem Licht geheizt werden. Für diesen zweiten Ansatz sollen Polymere mittels RAFT-Polymerisation hergestellt werden, die Pyrenguppen für die Anbindung an die CNT enthalten. In beiden Fällen soll der LCE magnetisch orientiert werden, da hiermit vielfältigere Ausrichtungen des Flüssigkristalls ermöglicht werden können als beispielsweise durch Strecken. Die auf diese Weise hergestellten Aktoren sollen im Anschluss mechanisch charakterisiert und verglichen werden. Außerdem soll die Kontraktion kontrollierbar sein. Hierfür ist es notwendig, einen Temperatursensor in das System zu integrieren, da diese direkt mit der Kontraktion korreliert.

In einem zweiten Projekt sollen die LCEs mit den oben beschriebenen Eigenschaften eine technische Anwendung beim Bau eines optischen Systems finden, das in seiner Funktionsweise dem menschlichen Auge entspricht. Hierbei liegt der Fokus auf den verformbaren optischen Bestandteilen des Auges, Linse und Iris. Mit dem Einsatz der LCEs werden bei der Realisierung zwei verschiedene Ziele verfolgt. Zum einen soll der

Zielsetzung

LCE zur Verformung einer elastischen Linse eingesetzt werden. Getestet werden sollen die Aktoren einerseits, in dem sie über acht Anker an der Linse ansetzen und somit neben der gleichmäßigen Verformung der Linse auch die Simulation verschiedener Astigmatismen ermöglichen. Andererseits soll ein ringförmiger Aktor eingesetzt werden, der die Linse umschließt und somit eine gleichmäßige Verformung zulässt. Hierbei kommen sowohl eine Kontraktion als auch eine Expansion der Linse in Frage. Das zweite Ziel ist die Herstellung der Iris aus dem flüssigkristallinen Elastomer. Für beide Verwendungen ist jeweils die Entwicklung eines geeigneten Magnetfeldes für die Orientierung nötig. Es sollen stets die oben beschriebenen Heizsysteme eingesetzt werden. Abschließend sollen die so entstandenen Bauteile mit weiteren Korrekturlinsen und einem Bildsensor zum Gesamtsystem zusammengefügt werden.

3. Diskussion und Ergebnisse

In Abbildung 3.1 ist ein Überblick über die in dieser Arbeit behandelten Kapitel dargestellt.

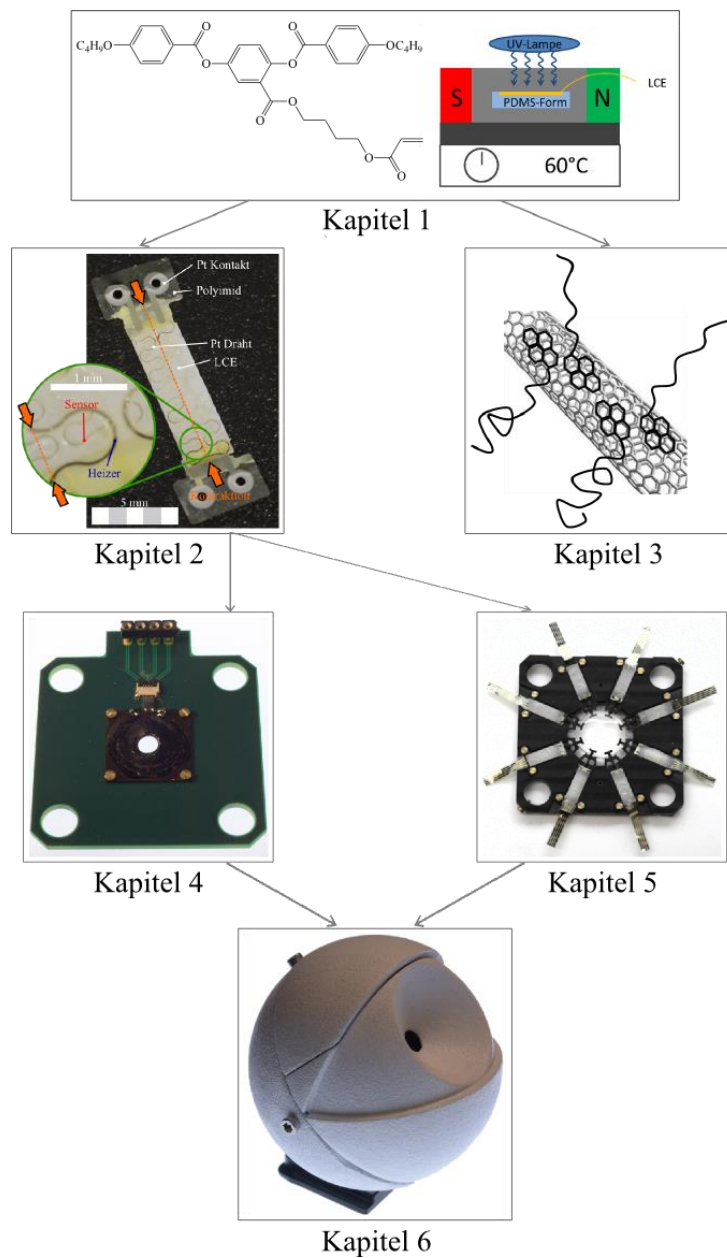


Abbildung 3.1: Schematische Übersicht der einzelnen Projekte in dieser Arbeit, von dem verwendeten flüssigkristallinen Elastomer über die Integration von Heizern zu dem Zusammensetzen des menschlichen Auges.

Im ersten Kapitel wird das verwendete flüssigkristalline Elastomer vorgestellt und charakterisiert. Anschließend wird die Integration von Heizern, in Form eines Drahtes beziehungsweise von Kohlenstoffnanoröhren, dargestellt. Aufbauend auf den LCE-Aktoren mit dem integrierten Heizdraht, wird eine LCE-Iris und eine über LCE-Aktoren verformbare Linse, präsentiert. Diese werden im abschließenden Kapitel zu einem technischen Nachbau des menschlichen Auges zusammengesetzt.

3.1. Verwendetes flüssigkristallines Elastomer System

Die Anforderungen an den Aktor in dieser Arbeit werden als Muskel ähnlich definiert. Aus diesem Grund fällt die Wahl auf flüssigkristalline Elastomere, da diese die Möglichkeit bieten, sowohl bei der Kontraktion als auch bei der Kraft, in der gewünschten Größenordnung hergestellt zu werden. In Abbildung 3.2 ist ein Überblick über

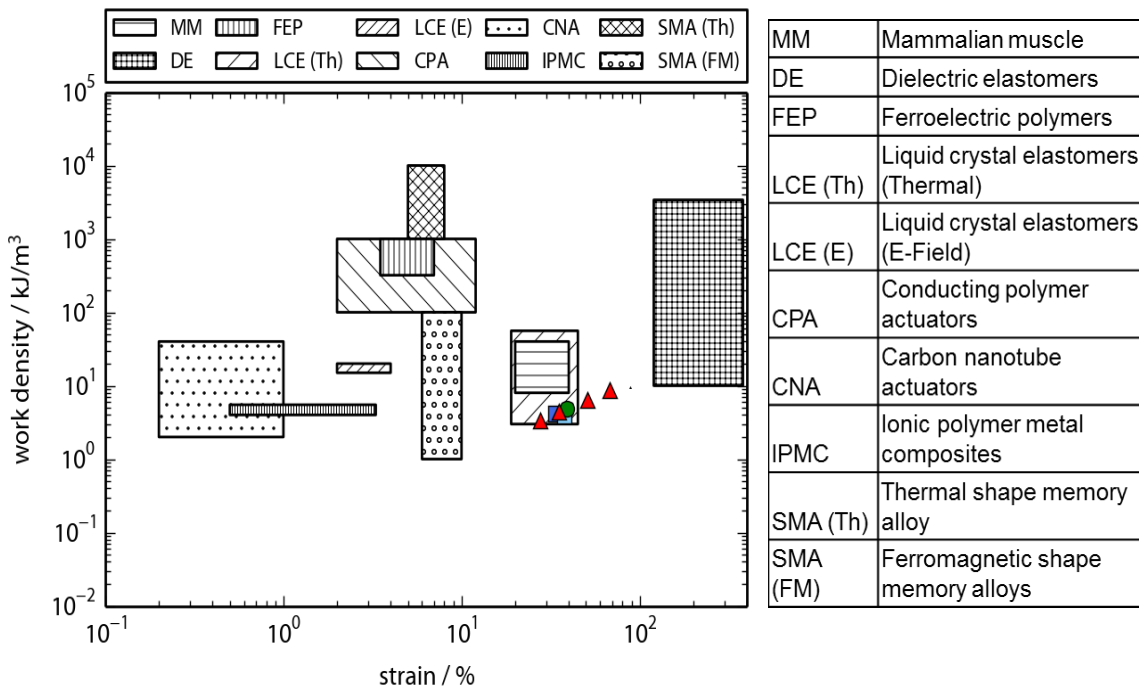


Abbildung 3.2: Übersicht über verschiedene Aktoren und deren Arbeitsdichte und Kontraktion.^[34] Farblich markiert sind Messpunkte zum eigenen LCE.

verschiedene Aktoren und deren Eigenschaften dargestellt. Farblich eingetragen sind eigene Messpunkte des verwendeten LCE Systems, wodurch gezeigt wird, dass sich diese im Bereich menschlicher Muskeln bewegen.

Flüssigkristalline Elastomer Systeme bieten eine Bandbreite an Eigenschaften, die für spezielle Anwendung genau ausgewählt werden müssen. Hierbei sind nicht nur die finalen Leistungsmerkmale des LCEs, wie die maximale Kontraktion, die Kraft und der die Kontraktion auslösende Stimulus, relevant. Zusätzlich spielen die Herstellungsbedingungen eine Rolle. Hierbei muss speziell darauf geachtet werden, unter welchen Bedingungen der LCE orientiert werden kann und wie die Vernetzung stattfindet. Die verschiedenen Möglichkeiten hierzu sind genauer in Abschnitt 1.1.3 erläutert. Für diese Arbeit wurde ein LCE System ausgesucht, welches, neben den Muskel ähnlichen Eigenschaften, durch ein Magnetfeld orientiert und durch eine photochemische Reaktion vernetzt und polymerisiert werden kann. In diesem Abschnitt soll die Herstellung und Charakterisierung des flüssigkristallinen Monomers gezeigt werden. Außerdem wird die Weiterverarbeitung zu flüssigkristallinem Elastomer, sowie dessen Orientierung beschrieben. In einem letzten Teil wurde untersucht, wie sich der Ordnungsparameter des LCE während des Phasenübergangs verhält und in diesem Zusammenhang auch die Kontraktion. Außerdem wurde die Abhängigkeit der maximalen Kontraktion von der Magnetfeldstärke untersucht.

3.1.1. Synthese des flüssigkristallinen Monomers

Das flüssigkristalline Elastomer soll die gerade geschilderten Eigenschaften aufweisen. Deshalb fällt die Wahl auf ein bereits in der Literatur bekanntes flüssigkristallines Monomer.^[41] Hierbei handelt es sich um ein dreikerniges nematisches Mesogen an welches seitlich über einen Spacer eine Acrylat-Gruppe gebunden ist. Der Spacer gewährleistet die Kopplung der flüssigkristallinen Eigenschaften an das spätere Polymernetzwerk und erlaubt gleichzeitig eine ausreichende Flexibilität.

Diskussion und Ergebnisse

Bei der Synthese handelt es sich um eine vierstufige Synthese ausgehend von 2,5-Dihydroxybenzoesäure. (siehe Abbildung 3.3) Hierbei wird zuerst eine Benzyl-Schutzgruppe an die Säurefunktion angebracht. In einem zweiten Schritt werden die beiden Hydroxygruppen mit 4-Butyloxybenzoesäure in einer Steglich-Veresterung umgesetzt. Anschließend folgt eine Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe mittels einer Palladium katalysierten Hydrierung. Im abschließenden Schritt wird erneut über eine Steglich-Veresterung der Butyl-Spacer mit der Acrylatfunktion angebunden. Hierbei konnte eine verbesserte Ausbeute im Vergleich zur Literatur erreicht werden (89 % der Theorie, Lit.: 75 % der Theorie^[41]) Das hergestellte flüssigkristalline Monomer,

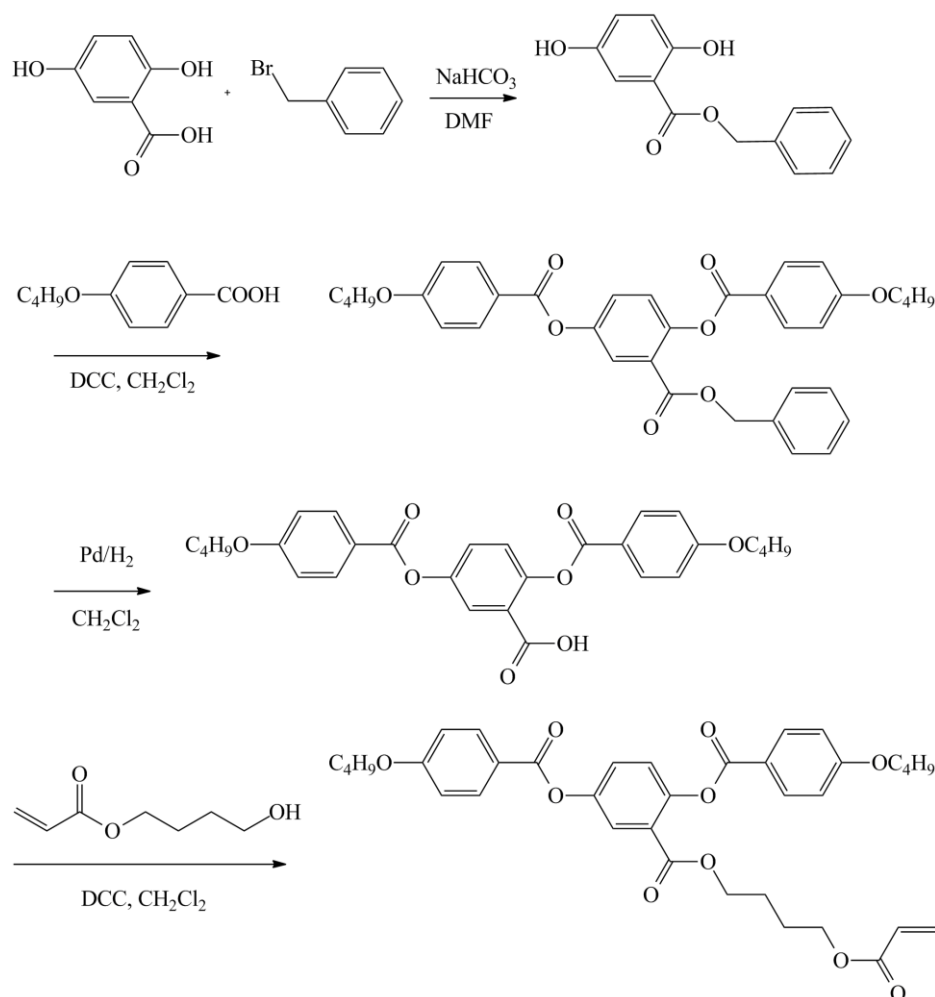


Abbildung 3.3: Syntheseroute des flüssigkristallinen Monomers (LC-Monomer) (4'-Acryloyloxybutyl) 2,5-di(4'-butyloxybenzoyloxy)benzoat.^[41]

(4''-Acryloyloxybutyl) 2,5-di(4'-butyloxybenzoyloxy)benzoat (LC-Monomer) wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. (siehe Abschnitt 5.2.1)

3.1.2. Orientierung des flüssigkristallinen Elastomers

Für die Herstellung des flüssigkristallinen Elastomers wird ein flüssigkristalliner Vorläufer hergestellt. Dieser besteht aus dem flüssigkristallinen Monomer, dem Vernetzer und dem Initiator. Die Synthese des verwendeten Monomers wurde im vorigen Abschnitt gezeigt. Als Vernetzer wird das 1,6-Hexandioldiacrylat (Abbildung 3.5) und als Photoinitiator wird

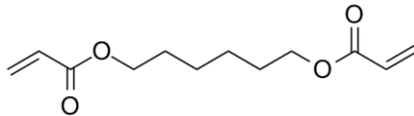


Abbildung 3.5: Hexandioldiacrylat (Vernetzer)

Lucirin TPO (Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid) verwendet. Beide wurden in der Literatur schon in Kombination mit dem LC-Monomer verwendet.^[59] Der Initiator zeigt ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 360 - 400 nm.^[60] Bei Bestrahlung mit UV-Licht kommt es zur Spaltung in zwei Radikale (Abbildung 3.4), die für den Start einer radikalischen Polymerisation mit Acrylaten geeignet sind.

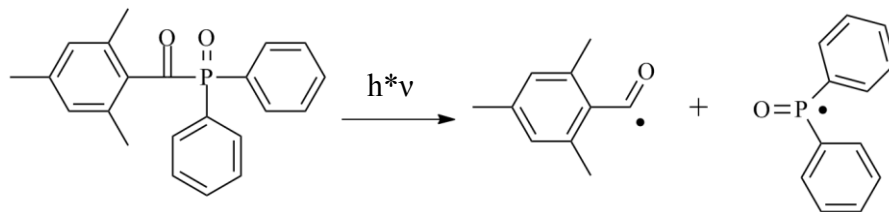


Abbildung 3.4: Spaltung von Lucirin TPO durch UV-Strahlung.

Diskussion und Ergebnisse

Für die Eigenschaften ist speziell das Verhältnis von Vernetzer zu Monomer entscheidend. In dieser Arbeit wurden 10 mol% des Vernetzers verwendet, da sich hiermit die gewünschten Eigenschaften bezüglich Kontraktion und Kraft einstellen. Die Menge an Initiator hat hingegen nur einen geringen Einfluss auf die Eigenschaften. Daher wurde mit 1 mol% eine kleine Konzentration gewählt, die eine ausreichend schnelle Polymerisation gewährleistet. Alle drei Komponenten wurden zu dem LCE-Vorläufer vermischt. Hierbei wurde der Initiator auf Grund der geringen Mengen über eine Stammlösung zugegeben. Bei der Verwendung von ausreichend Lösungsmittel wird eine Lösung erhalten, was eine homogene Mischung gewährleistet. Anschließend wird das Lösungsmittel wieder entfernt.

Für die Vernetzung und die vorangehende Orientierung wird der LCE-Vorläufer zuerst in die isotrope Phase gebracht ($T = 95\text{ °C}$). Anschließend wird dieser beispielsweise in eine PDMS-Form gefüllt und in dieser in das Magnetfeld eingebracht. Hierbei ist der gesamte Aufbau (siehe Abbildung 3.6) auf 95 °C geheizt. Durch das verwenden einer PDMS-Form kann jede beliebige LCE Dicke und Form hergestellt werden, was eine große Flexibilität bei den Anwendungen ermöglicht. Nach dem der LCE-Vorläufer im Magnetfeld positioniert wurde wird der Aufbau langsam auf 60 °C abgekühlt. Während des Abkühlens geht der Flüssigkristall von der isotropen in die nematische Phase über, wodurch sich,

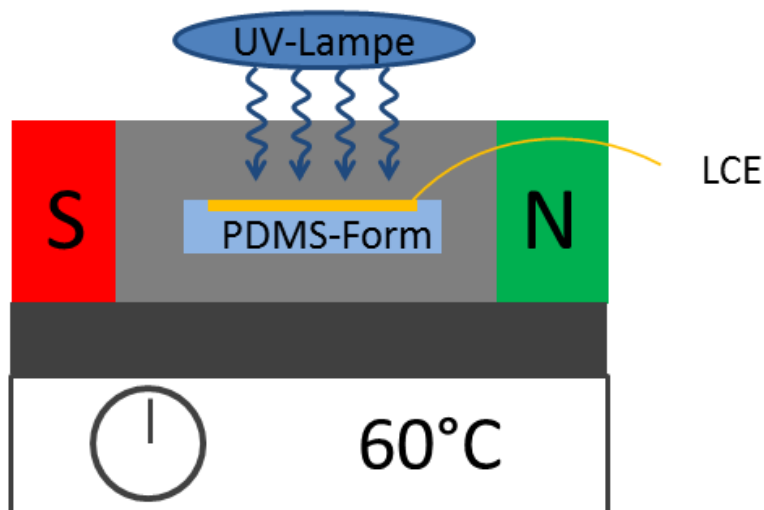


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Orientierung des LCE-Vorläufers.

unterstützt durch das Magnetfeld, eine homogene Orientierung ausbildet. Bei 60 °C wird die Probe mit UV-Licht unter Verwendung eines 365 nm Linienfilter bestrahlt, wodurch die Polymerisation und die Vernetzung initiiert werden. Abschließend wird der fertige LCE aus der weichen PDMS-Form herausgenommen.

3.1.3. Charakterisierung des verwendeten flüssigkristallinen Elastomers

Um das verwendete flüssigkristalline Elastomer System zu charakterisieren wurde die Kontraktion untersucht und diese in Zusammenhang mit dem Ordnungsparameter gesetzt. Außerdem wurde die notwendige Magnetfeldstärke für die vollständige Orientierung ermittelt, um dies beim Entwerfen von komplexeren Aktoren berücksichtigen zu können.

Um die Kontraktion in Zusammenhang mit dem Ordnungsparameter zu setzen wurde zuerst die Kontraktion in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Um das Verhalten des Ordnungsparameters zu untersuchen wurde Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) gemessen und aus den erhaltenen Weitwinkel-Röntgendiffraktogrammen konnte das Verhalten des Ordnungsparameters während des Phasenübergangs berechnet werden. In Abbildung 3.7 ist ein Röntgendiffraktogramm der Messungen bei 60 °C gezeigt. Da sich die Probe hier in der nematischen Phase befindet, sind im Weitwinkelbereich von etwa 15° bis 22° (siehe weiße Ringe in Abbildung 3.7) zwei Intensitätsmaxima zu erkennen. Als weiße Linie ist die Richtung des Direktors eingezeichnet, welcher zwischen den beiden Maxima verläuft. Dies entspricht den Erwartungen für einen nematischen Flüssigkristall, da die homogen orientierten Mesogene gleichermaßen in beide Richtungen senkrecht zum Direktor streuen. Neben dem Diffraktogramm, ist in der Mitte von Abbildung 3.7, die Streuintensität gegen den Azimutalwinkel aufgetragen. In grün ist eine Fitkurve eingezeichnet, welche zwei deutliche Maxima zeigt. Rechts ist die analog dazu die Streuintensität bei 135 °C aufgetragen, welche nur keine deutlichen Maxima erkennen lässt.

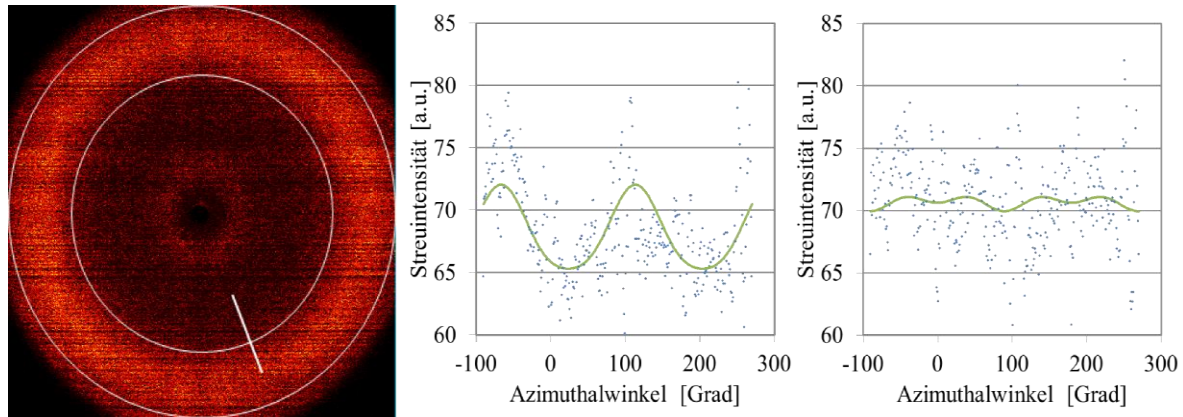


Abbildung 3.7: Links: Weitwinkel-Röntgendiffraktogramm des LCE bei 60 °C. Die weiße Linie zeigt die Richtung des Direktors an. Die Integrationsgrenzen 15° bis 22° sind als weiße Ringe angezeigt. Mitte: Auftragung der Streuintensität gegen den Azimuthalwinkel bei 60°C. In grün ist eine Fitkurve eingezeichnet. Rechts: Auftragung der Streuintensität gegen den Azimuthalwinkel bei 135 °C. In grün ist eine Fitkurve eingezeichnet.

Um aus den Röntgendiffraktogrammen den Ordnungsparameter zu bestimmen, wurde eine von Davidson et al. entwickelte Methode verwendet.^[61] Hierbei wird die Intensität im Weitwinkelbereich der Streuung, bei diesem Flüssigkristall von 15° bis 22°, gegen den Azimutalwinkel (χ) aufgetragen (siehe Abbildung 3.7). Anschließend wird die Reihenentwicklung in Gleichung 3.1 an die Messdaten angepasst.^[61,62]

$$I(\chi) = f_0 + \frac{2}{3}f_2\cos^2(\chi) + \frac{8}{15}f_4\cos^4(\chi) + \frac{16}{35}f_6\cos^6(\chi) + \frac{128}{315}f_8\cos^8(\chi) + \dots \quad (\text{Gl.: 3.1})$$

Bevor diese Anpassung durchgeführt werden kann, muss zuerst die Hintergrundstreuung von der gemessenen Streuung abgezogen werden. Die Hintergrundstreuung setzt sich aus inelastischer Streuung der Probe, Streuung von Restluft im Probenraum sowie vom Rauschen des Gerätes zusammen. Bei niedrigen Temperaturen kann davon ausgegangen werden, dass die Basislinie, welche im Fit durch f_0 beschrieben wird, mit der Hintergrundstreuung übereinstimmt. Dieses f_0 , welches bei niedrigen Temperaturen ermittelt wird, wird daher bei Messungen mit höheren Temperaturen vom Streuprofil abgezogen. Anschließend kann aus den Fitparametern ein Mittelwert des Cosinus der Neigungswinkel der einzelnen Moleküle nach Gleichung 3.2 berechnet werden.^[61,62]

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{\frac{1}{3}f_0 + \frac{1}{5}f_2 + \frac{1}{7}f_4 + \frac{1}{9}f_6 + \frac{1}{11}f_8 + \dots}{f_0 + \frac{1}{3}f_2 + \frac{1}{5}f_4 + \frac{1}{7}f_6 + \frac{1}{9}f_8 + \dots} \quad (\text{Gl.: 3.2})$$

Aus diesem Mittelwert der Neigungswinkel kann danach der Ordnungsparameter S nach Gleichung 3.3 berechnet werden.^[63]

$$S = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1) \quad (\text{Gl.: 3.3})$$

In Abbildung 3.8 sind die berechneten Ordnungsparameter gegen die Temperatur aufgetragen. Hierbei sind in blau Messpunkte während dem Aufheizen aufgetragen und in rot ein Messpunkt nach dem Abkühlen. Zusätzlich ist in grün die Kontraktion aufgetragen. Hieraus kann man sehen, dass die Kontraktion des flüssigkristallinen Elastomers parallel zur Änderung des Ordnungsparameters verläuft. Die Messung des Ordnungsparameters

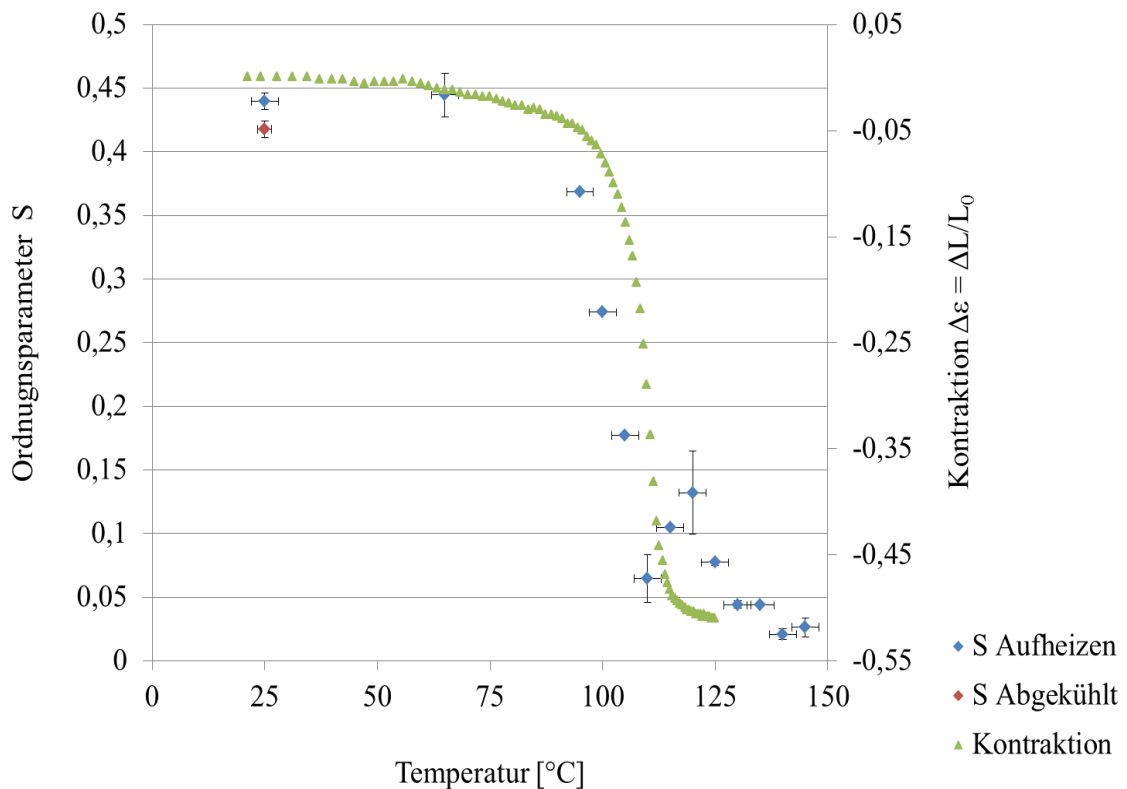


Abbildung 3.8: Auftragung der Kontraktion und des Ordnungsparameters S, welcher aus den Weitwinkel-Röntgenstreuungs Messungen erhalten wurde, gegen die Temperatur. In blau sind Werte aus einem Heizzyklus aufgetragen und in rot ein Messwert nach dem Abkühlen. Die Kontraktion des LCE ist in grün Aufgetragen.

Diskussion und Ergebnisse

nach dem Erhitzen zeigt, dass dieser in etwa denselben Wert wie zuvor annimmt, was zu den Ergebnissen einer reversiblen Kontraktion passt. Im Vergleich zu einem niedermolekularen Flüssigkristall (Abbildung 1.4) fällt der Ordnungsparameter nicht beim Phasenübergang sofort auf null. Durch die Vernetzung des LCE ist ein vollständiger Verlust der Ordnung vermutlich nicht möglich, da die Vernetzung das optimale Knäulen der Polymere behindert.

Aus der Größe des Streuwinkels kann der mittlere parallele Abstand zwischen den Mesogenen bestimmt werden. Hierzu wird der Abstand d , welcher den Netzebenen in einem Kristall vergleichbar ist, über die Bragg-Gleichung (Gleichung 3.4) berechnet.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{Gl.: 3.4})$$

Hierbei ist n der Grad des untersuchten Maximums, λ die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls und Θ beschreibt den Winkel zwischen dem

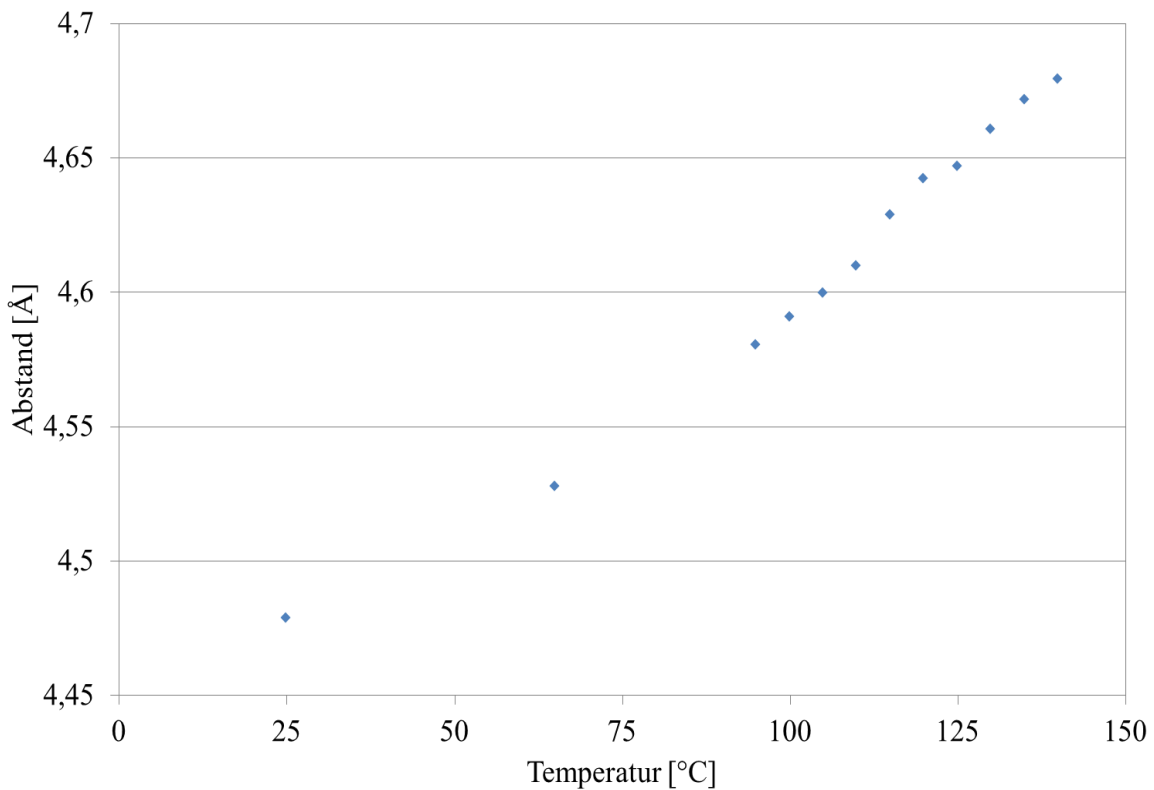


Abbildung 3.9: Auftragung der parallelen Molekülabstände, bestimmt aus der Weitwinkel-Röntgenstreuung gegen die Temperatur.

Primärstrahl und der detektierten Strahlung. Um den Winkel Θ zu bestimmen wurde eine Gauß-Verteilung über die gemessenen Werte gelegt um den mittleren Abstand zu erhalten.

Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 3.9 gegen die Temperatur aufgetragen. Zu erkennen ist ein linearer Zusammenhang zwischen steigender Temperatur und einem steigenden mittleren Abstand zwischen den Mesogenen. Der zunehmende Abstand zwischen den Mesogenen zeigt die abnehmende Orientierung der Mesogene. Zwischen 110 °C und 115 °C ist in etwas größerer Sprung zu erkennen, welcher vermutlich vom Phasenübergang stammt.^[31] Dieser wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) auf 112,09 °C bestimmt.

Damit verschiedene Magnetfelder für die Orientierung von LCEs entworfen werden können, ist es notwendig die erforderliche Stärke des Magnetfeldes zu kennen. Hierzu wurden bei verschiedenen Magnetfeldstärken, welche durch einen Elektromagneten eingestellt wurden, LCEs orientiert und anschließend deren Kontraktionen gemessen. Dadurch lässt sich feststellen, ab welcher Magnetfeldstärke eine vollständige Kontraktion erreicht wird.

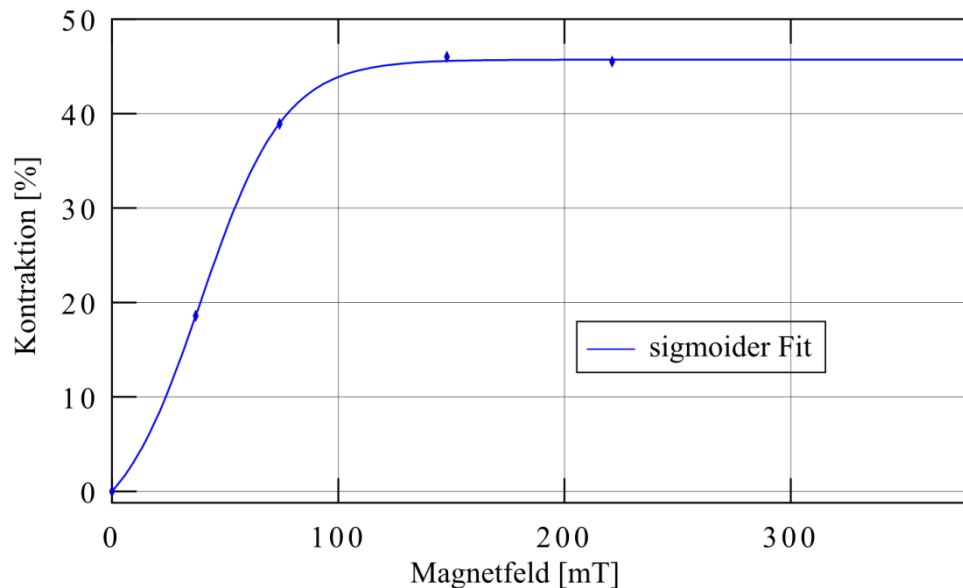


Abbildung 3.10: Auftragung der LCE Kontraktion gegen das zur Orientierung verwendete Magnetfeld.^[64]

In Abbildung 3.10 ist die Kontraktion der LCE Proben gegen das zur Orientierung verwendete Magnetfeld aufgetragen. Zu sehen ist, dass bei niedrigeren Magnetfeldern, wie zu erwarten auch niedrigere Kontraktionen gemessen werden. Ab einer Magnetfeldstärke von 100 mT ist die maximale Kontraktion erreicht und eine weitere Erhöhung führt zu keiner weiteren Steigerung. Für das Design verschiedener Magnetfelder muss folglich mindestens diese Magnetfeldstärke erreicht werden.^[64]

3.2. Flüssigkristallines Elastomer mit integriertem Heizdraht

Für mögliche Anwendung von flüssigkristallinen Elastomeren ist eine präzise Steuerung notwendig. Übertragen auf einen thermotropen LCE bedeutet dies, dass eine homogene, kontrollierbare Heizung stattfinden soll. Durch den breiten Phasenübergang, den LCEs aufweisen, ist es möglich prinzipiell jeden Kontraktionszustand zwischen Minimum und Maximum präzise einzustellen. Um dies zu gewährleisten ist es sinnvoll zusätzlich einen Temperatursensor einzubauen, da so die kontrollierte Kontraktion durch eine Messung der erreichten Temperatur (Rückkopplung) ermöglicht wird. Hierfür soll in diesem Kapitel in Kooperation mit XXXXXXXXXX vom IMTEK der Universität Freiburg, sowohl ein elektrisch heizbarer Platindraht, als auch ein Temperatursensor aus Platin in den LCE integriert werden. Der Platindraht soll für eine bessere Stabilität mit Polyimid (PI) ummantelt sein und durch die Meanderstruktur soll eine möglichst geringe mechanische Spannung bei der Kontraktion entstehen. Im Folgenden soll der Aufbau der Heizer, deren Integration in den LCE und eine Charakterisierung des Systems dargestellt werden.

3.2.1. Aufbau des Heizdrahtes und des Sensors

Wie bereits beschrieben sollen für die Heizung des LCEs ein deformierbarer Platindraht verwendet werden. Als Vorbild aus der Literatur kommen hierbei die hufeisenförmige

Meander^[65] und der in Polyimid eingelassene Metalldraht^[66] zum Tragen. Aus diesen beiden Konzepten wurde als Kombination ein hufeisenförmiger Platinheizer entwickelt.

Der Aufbau des Heizers und Sensors ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Auf der linken Seite ist hierbei der schematische Querschnitt des Heizers zu sehen, in welchem dargestellt ist, dass die Polyimidummantelung doppelt so breit sein soll wie der Platindraht. Im rechten Teil der Abbildung 3.11 ist eine schematische Aufsicht auf einen hufeisenförmigen Meander gezeigt. Hierbei bleibt die mechanische Spannung beim Kontrahieren gering, wenn der Radius mindestens dreimal so groß ist, wie die breite der metallischen Leitungsbahn. Außerdem sollte der hufeisenförmige Bogen in einem Winkel von $\alpha = 30^\circ$ zur Kontraktionsrichtung enden, um mechanische Begrenzungen zu vermeiden. Wenn diese drei Bedingungen erfüllt sind, werden Heizdrähte, beziehungsweise Sensoren, mit den benötigten verformbaren Eigenschaften erhalten.

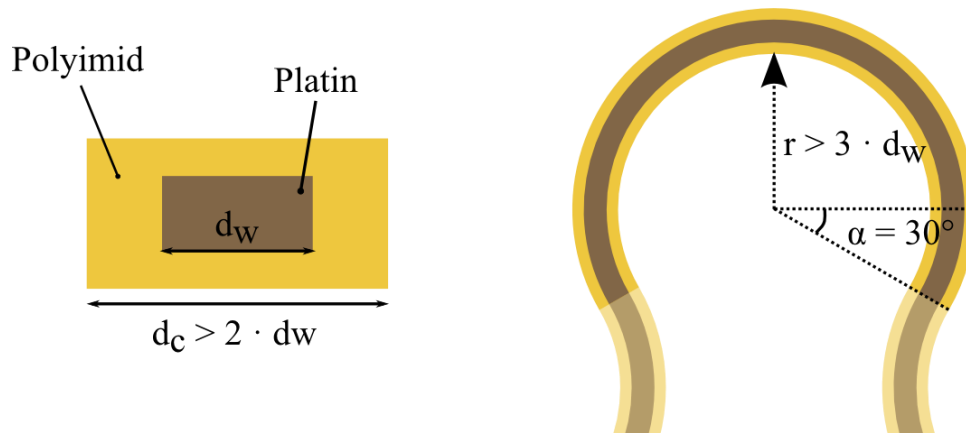


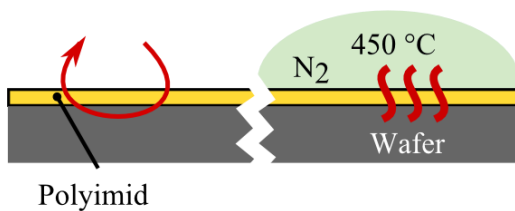
Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des verformbaren Heizers/Sensors. Links: Querschnitt der leitfähigen Bahn. Rechts: Aufsicht auf einen hufeisenförmig gebogenen Meander.^[67]

In Kooperation mit [REDACTED] erfolgte die Herstellung der Strukturen auf Wafern, welche in Abbildung 3.12 dargestellt sind. In einem ersten Schritt wird durch Spin-Coating eine $5 \mu\text{m}$ dicke Polyimidschicht auf einem Wafer aufgebracht. Diese wird bei 450°C unter Stickstoff Atmosphäre ausgehärtet. In einem zweiten Schritt wird die Platinleiterbahn mittels physikalischer Gasphasenabscheidung auf den Wafer aufgebracht. Für die Strukturierung wird hierbei ein negativer Photolack verwendet, welcher nach der

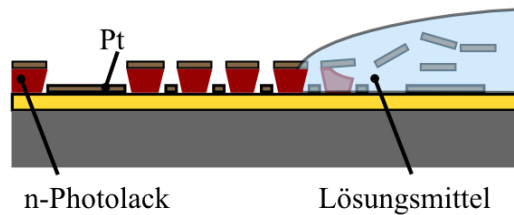
Diskussion und Ergebnisse

Platinabscheidung mit dem darauf befindlichen Platin wieder abgelöst wird. Anschließend wird eine zweite Schicht Polyimid aufgebracht um die Leiterbahn vollständig zu ummanteln. In einem letzten Schritt wird die Polyimidummantelung durch reaktives Ionenätzen strukturiert. Da Platin nicht durch das Sauerstoffplatin geätzt wird, können die Kontakte für die Leiterbahn ebenfalls in diesem Schritt freigelegt werden. Durch die geringe Adhäsion des ausgehärteten Polyimid an den Wafer können die fertigen Strukturen einfach von diesem abgelöst werden.

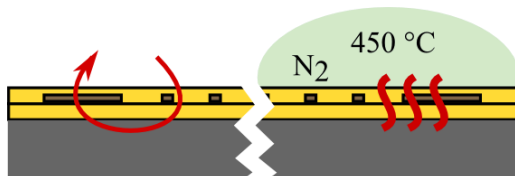
a Auftragen erster PI-Schicht



b Abheben von Pt und Photolack



c Auftragen zweiter PI-Schicht



d reaktives Ionenätzen

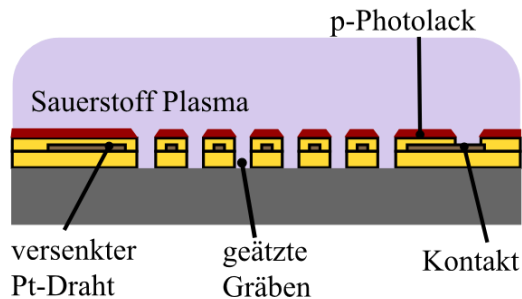


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Herstellung verformbarer leitfähiger Strukturen. (a) Spin-Coating von 5 μm PI und Aushärten bei 450°C unter Stickstoffatmosphäre (b) Die Platin Leiterbahn wird auf dem Wafer abgeschieden und mit Lösungsmittel wird der negativ Photolack und das Pt darauf abgelöst. (c) Eine zweite Schicht PI bedeckt die Metallstruktur. (d) Durch reaktives Ionenätzen werden das überschüssige PI entfernt und gleichzeitig die Kontakte freigelegt.^[67]

Die fertig strukturierten Heizer und Temperatursensoren auf dem Wafer sind in Abbildung 3.13 abgebildet. Für die Heizer wurden 60 μm breite Leiterbahnen mit einem Widerstand von 600 Ω hergestellt. Bei den Temperatursensoren wurden Leiterbahnen mit einem höheren Widerstand von 2000 Ω verwendet. Da hierfür nur 25 μm Breite benötigt werden entsteht somit eine geringere mechanische Spannung. Aus den unterschiedlichen Breiten resultieren, wie zuvor beschrieben, auch die verschiedenen großen hufeisenförmigen

Meander, was auf den Photographien zu sehen ist. Ein Vorteil dieser auf geringe mechanische Spannung optimierten Strukturen ist, dass sie große Deformationen ermöglichen, ohne, dass sich der elektrische Widerstand verändert.

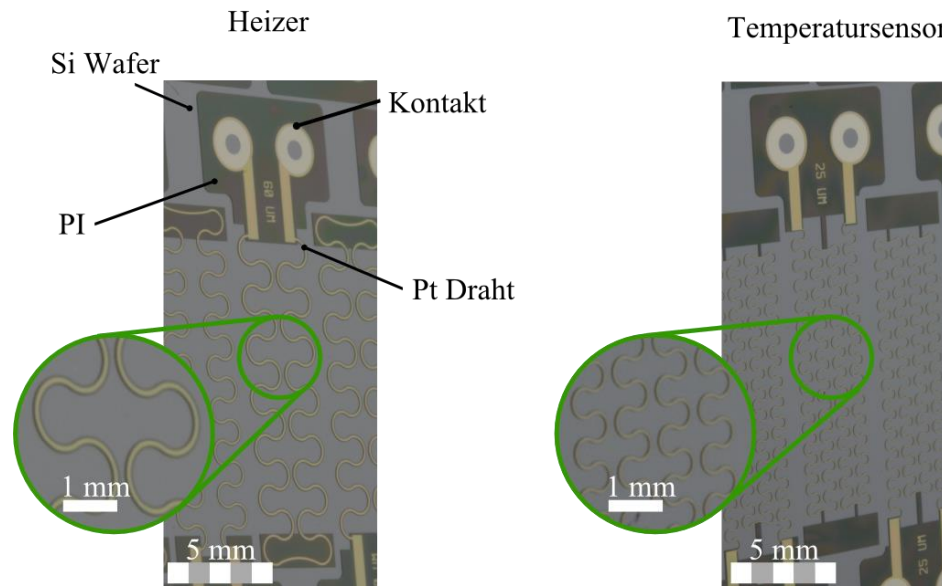


Abbildung 3.13: Photographien der verformbaren Drähte auf einem Wafer. Links: Eine 60 µm breite Leiterbahn mit einem Widerstand von 600 Ω wird als Heizer verwendet. Rechts: Strukturen mit einer schmalere Leiterbahn (25 µm) resultieren in höheren Widerständen (2000 Ω) und werden als Temperatursensoren verwendet.^[67]

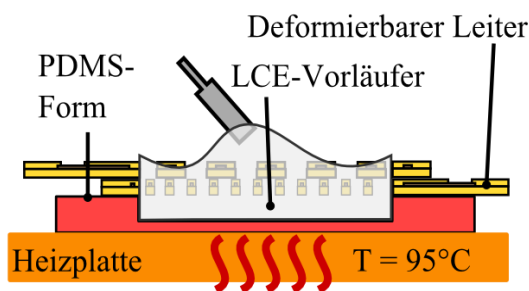
3.2.2. Integration des Heizers und Sensors in den LCE

Da eine schnelle Kontraktion für die meisten Anwendungen von Vorteil ist, sollen die gerade vorgestellten Heizer so in den LCE integriert werden, dass ein guter Wärmetransport in den LCE möglich ist. Hierzu werden speziell hergestellte PDMS-Formen verwendet, bei denen der Heizer im LCE eingebettet wird. In Abbildung 3.14 ist schematisch dieser Prozess dargestellt. Hierbei werden in einem ersten Schritt der Heizer und der Sensor in der PDMS-Form platziert und der aufgeschmolzene LCE-Vorläufer in der isotropen Phase in die auf 95 °C vorgeheizte Form eingefüllt. Um den Flüssigkristall homogen zu orientieren wird im Anschluss die gesamte Form im

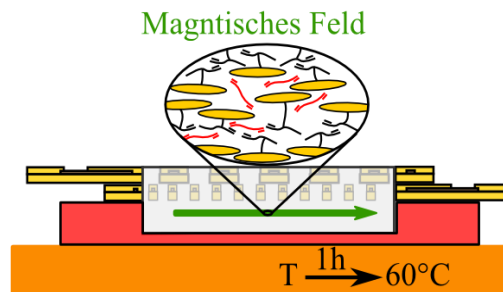
Diskussion und Ergebnisse

Magnetfeld langsam auf 60 °C abgekühlt. Hierbei wird durch das Magnetfeld unterstützt eine homogene nematische Phase erhalten. Durch eine Photopolymerisation, mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm, bei der gleichzeitig die Vernetzung stattfindet, wird die homogene Orientierung fixiert. Nach der Polymerisation können die fertigen Aktoren aus der PDMS-Form heraus genommen werden. Diese ziehen sich beim Heizen, wie bereits erläutert, in Richtung des zuvor angelegten Magnetfeldes zusammen. Beim Abkühlen in die nematische Phase erfolgt die reversible Expansion.

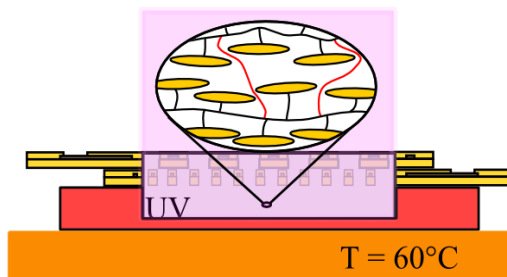
a Form mit LCE-Vorläufer füllen



b Im magnetischen Feld abkühlen



c Polymerisation + Vernetzen



d Aus der Form herausnehmen

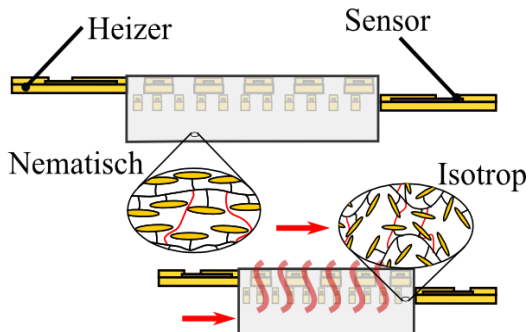


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Heizer und Sensor Integration in den LCE. (a) Einfüllen des LCE-Vorläufers in eine vorgeheizte PDMS-Form (95 °C). (b) Langsames Abkühlen der PDMS-Form im magnetischen Feld zur Orientierung des Flüssigkristalls. (c) Photopolymerisation des LCE-Vorläufers mit UV-Licht bei 365 nm. (d) Beim entnommenen LCE ist beim Heizen von der nematischen in die isotrope Phase eine Kontraktion entlang der Magnetfeldorientierung zu beobachten.^[67]

In Abbildung 3.15 ist eine Photographie eines fertigen LCE-Aktors abgebildet. Hierbei ist sowohl der Heizer als auch der Sensor gut zu erkennen. Die Kontraktionsrichtung ist in der Photographie eingezeichnet und stimmt mit der Orientierung des Magnetfeldes überein. Der LCE-Aktor hat Abmessungen von 8,5 mm * 3,5 mm * 0,5 mm, wobei sich die Länge des aktiven Materials durch die Kontaktflächen auf 5,5 mm reduziert. Die vier Pt-Kontakte

ermöglichen die Ansteuerung sowohl des Heizers als auch des Sensors.^[67] Im folgenden Abschnitt soll eine Charakterisierung des hergestellten Heizers erfolgen.

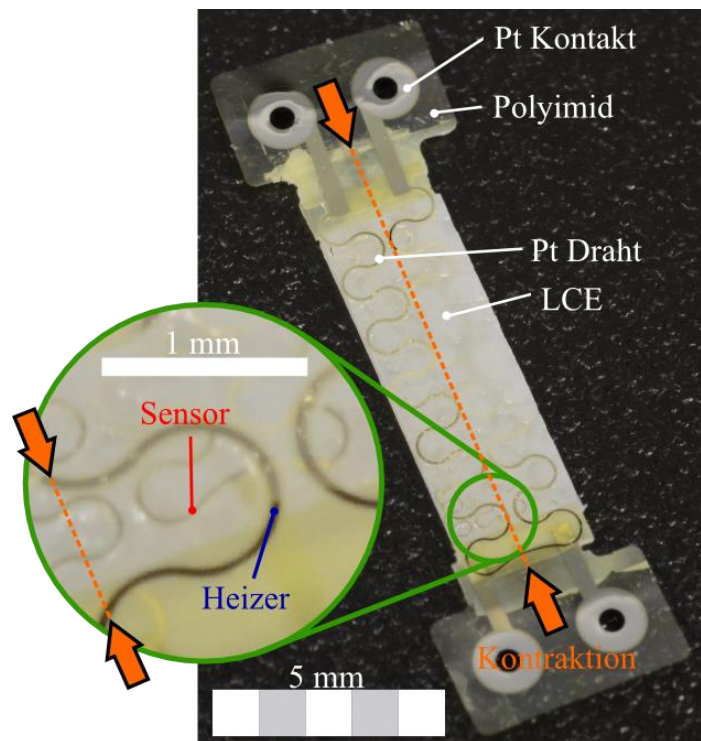


Abbildung 3.15: Photographie des fertigen LCE Aktors mit integriertem Heizer und Sensor.^[67]

3.2.3. Charakterisierung

Für die Charakterisierung der LCE mit integriertem Heizer und Sensor wurden in Kooperation mit [REDACTED] zwei Messaufbauten gewählt, um zum einen, die Reaktionszeiten, die Kontraktion, die Hysterese sowie die Steuerung zu testen, und zum anderen, um die maximale Kraft und die Arbeitsdichte zu messen.

Beim ersten Messaufbau wurde der LCE senkrecht aufgehängt und mit einem 2,25 g schweren Testgewicht beschwert, damit die Kontraktion linear mit einer Kamera

Diskussion und Ergebnisse

aufgenommen werden konnte. Die absolute Längenänderung des Aktors wurde aus Gleichung 3.5 berechnet.

$$\Delta L = (x - x_0) * M \quad (\text{Gl.: 3.5})$$

Hierbei sind x und x_0 die Positionen der sich bewegenden Kante des LCEs während, beziehungsweise am Anfang der Messung. Sie wurden in Pixeln gemessen. M ist ein Vergrößerungsfaktor mit der Einheit mm/px, welcher zur Umrechnung der Pixel in eine Länge verwendet wird. Die Kontraktion des Aktors ε berechnet sich nach Gleichung 3.6.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{Gl.: 3.6})$$

Hierbei ist ΔL die Längenänderung wie sie in Gleichung 3.5 berechnet wird und L_0 die Ausgangslänge von 5,5 mm aktivem Material.

Der Temperatursensor wurde mit einer Vorspannung von $U = 0,1$ V betrieben. Durch das Messen des fließenden Stroms mit einem Präzisionsamperemeter wird der temperaturabhängige Widerstand R erhalten. Die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ wird durch eine lineare Taylorentwicklung aus dem Widerstand errechnet (Gleichung 3.7).

$$T = \frac{1}{\alpha} * \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) \quad (\text{Gl.: 3.7})$$

Hierbei bezeichnet R_0 den Widerstand bei 0°C und α ist der lineare Temperaturkoeffizient des Widerstandes. Diese Beziehung gilt für Platin auf Grund des linearen Verhaltens im relevanten Temperaturbereich. Durch die Unebenheit, des unter dem Platin liegenden Polyimid, kommt es zu nicht zu vernachlässigenden Unterschieden bei den Widerständen. Im Durchschnitt wurde ein Temperaturkoeffizient von $\alpha \approx 3200 \text{ ppmK}^{-1}$ für die Sensoren gemessen. Verglichen mit Bulkware, für welche $\alpha = 3900 \text{ ppmK}^{-1}$ gemessen wird, ist der Wert deutlich niedriger, was vermutlich an einer anderen Morphologie liegt welche durch das Abscheiden aus der Gasphase entsteht.^[68] Jeder Sensor wurde einzeln kalibriert, sodass kein Fehler durch verschiedenen Temperaturkoeffizienten entsteht.

In Abbildung 3.16 ist eine Heizkurve (rot) bei einer konstanten Eingangsleistung von 430 mW und eine Abkühlkurve (blau) dargestellt. Als maximale Kontraktion des Aktors wurden bis zu 40 % Kontraktion beobachtet, was nur eine leichte Verringerung gegenüber

dem LCE ohne Heizer darstellt. Hierbei tritt die größte Verformung des LCE zwischen 95 °C und 120 °C auf. Bei dieser Messung konnten unter anderem die Reaktionszeiten für die maximale Kontraktion untersucht werden. Die Kontraktion des Aktors dauerte beim Heizen 19,6 s. Durch den integrierten Heizer konnte, im Vergleich zu einem externen Heizer, die Kontraktion um circa das fünffache beschleunigt werden. Das Abkühlen, und somit die Expansion des Aktors, lief mit 6 s deutlich schneller ab. Dies kann durch die deutlich größere Oberfläche erklärt werden, über welche die Wärme abgegeben wird, im Vergleich zu der kleinen Oberfläche des Heizdrahtes.

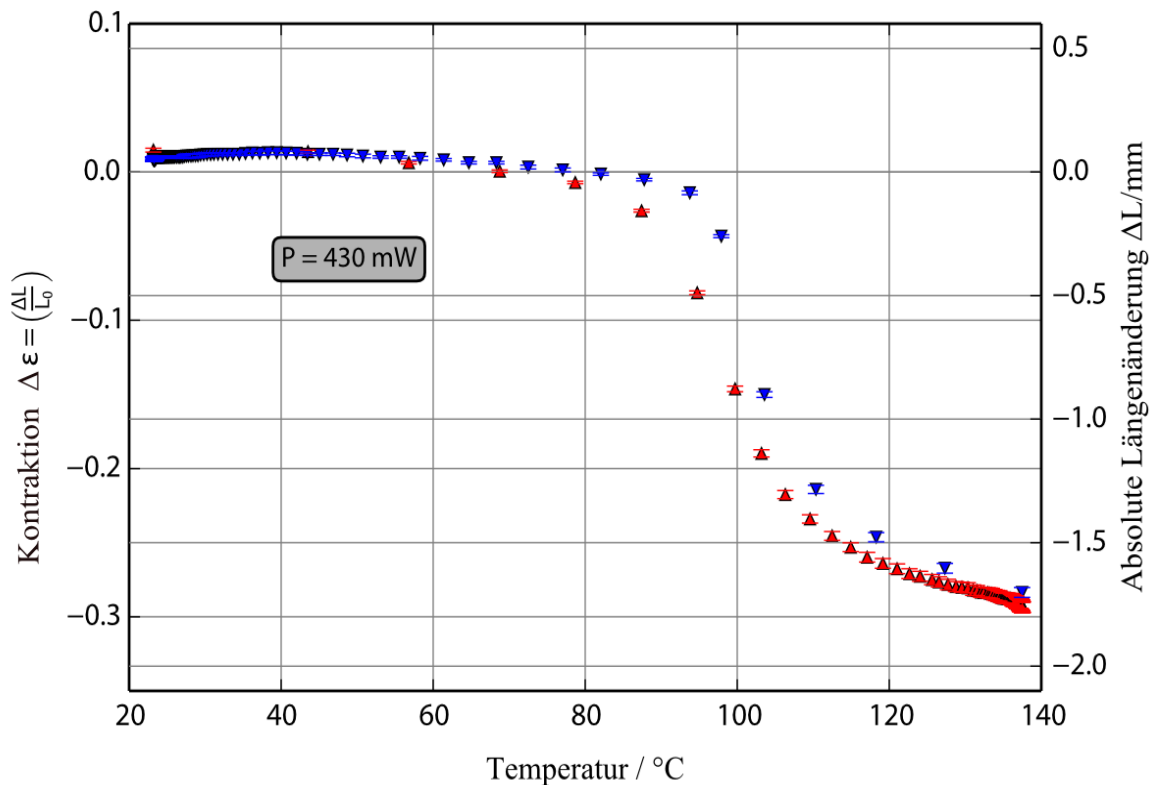


Abbildung 3.16: Auftragung der Kontraktion, beziehungsweise der Absoluten Längenänderung gegen die Temperatur bei konstantem Heizen mit 430 mW (rot) und beim Abkühlen (blau).^[67]

Ein Hysterese freier Betrieb der Aktoren ist eine wichtige Voraussetzung für einige Anwendungen, und soll deshalb untersucht werden. Diese kann mit dem zuvor beschrieben Heizen bei 430 mW und anschließendem Abkühlen, welches in Abbildung 3.16 dargestellt ist, beschrieben werden. Die maximale Temperatur Hysterese zwischen der Heiz- und Abkühlkurve ist mit 8,5 °C klein. Die Differenz ergibt sich aus dem integrierten Heizer, da

Diskussion und Ergebnisse

das Kühlen von der Oberfläche her stattfindet und somit der Temperatursensor diese erst zeitverzögert misst. Bei anderen Temperaturmessmethoden wurden deutlich größere Differenzen zwischen der Heiz- und der Kühlkurve gemessen. Einen Einfluss der Heizrate auf die Hysterese konnte nicht festgestellt werden.

Mit demselben Messaufbau wurde außerdem die Beherrschbarkeit gemessen werden. Dafür wurde der Aktor mit verschiedenen Eingangsleistungen auf die damit zu erreichende Zieltemperatur geheizt. Wodurch gezeigt werden kann, dass sich bestimmte Kontraktionszustände definiert ansteuern lassen. Diese wurde daraufhin für 150 s gehalten, und Schwankungen sowohl der Temperatur als auch der Längenänderung aufgenommen. In Abbildung 3.17 sind jeweils elektrische Leistung und Temperatur sowie Kontraktion und absolute Längenänderung aufgetragen. Die Temperaturschwankungen und die daraus resultierende Schwankung der Kontraktion sind im Diagramm als Fehlerbalken

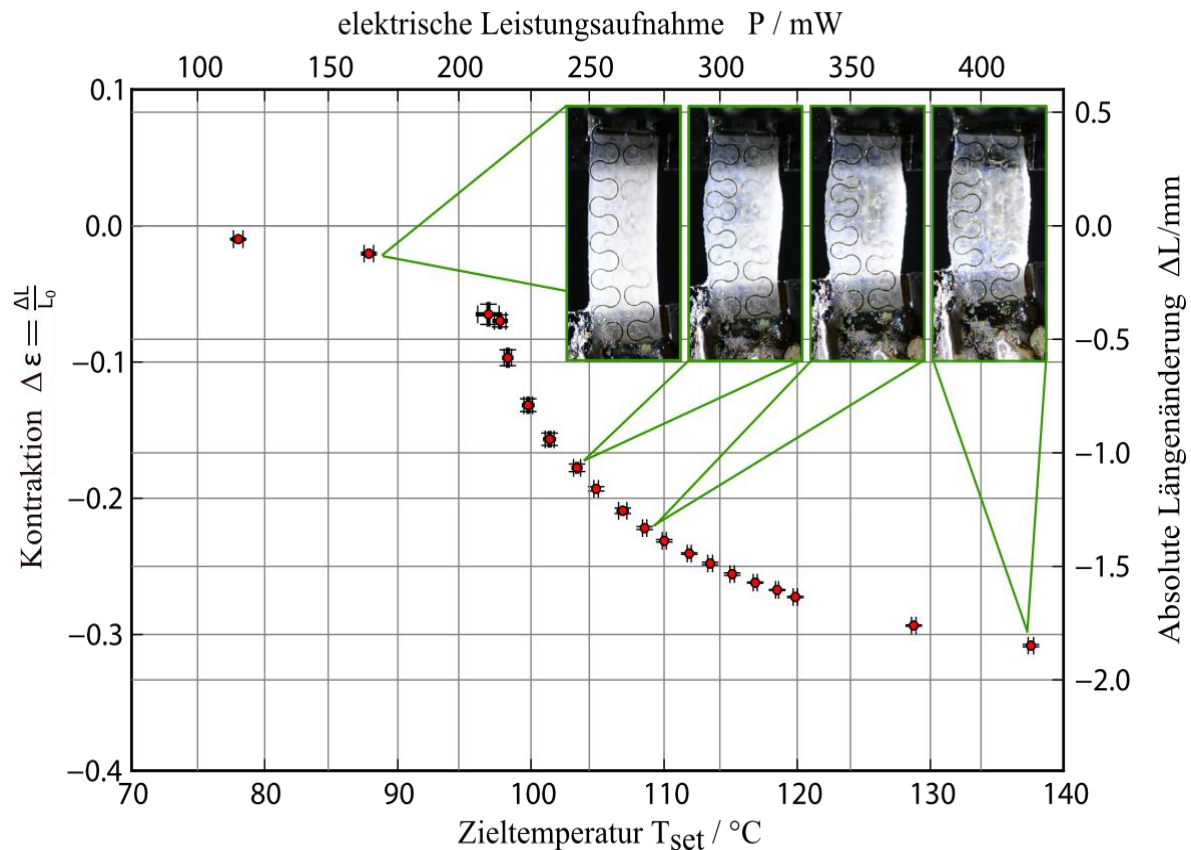


Abbildung 3.17: Auftragung der Kontraktion gegen verschiedene Zieltemperaturen, beziehungsweise die Eingangsleistungen. Hierbei ist eine gute Kontrollierbarkeit trotz des nicht linearen Verhaltens im Bereich des Phasenübergangs zwischen 90 °C und 125 °C zu sehen.^[67]

eingetragen. Die maximale Schwankung in der Länge trat im Bereich des Phasenübergangs auf und betrug $45 \mu\text{m}$, was 8% der Ausgangslänge entspricht und somit gering ausfällt. Mit $3\text{-}7 \mu\text{m}$ wurde außerhalb des Phasenübergangs eine nochmals kleinere Schwankung gemessen. In der Abbildung 3.17 ist außerdem die Kontraktion eines Aktors bei vier verschiedenen Temperaturen dargestellt. Hierbei ist mit steigender Temperatur deutlich das Klären des Flüssigkristalls während des Phasenübergangs zu sehen. Zusätzlich ist die gleichzeitige Expansion senkrecht zur Orientierungsrichtung zu sehen.

Beim zweiten Versuchsaufbau wurde im Vergleich zum Ersten das Gewicht durch einen Kraftsensor ersetzt. Hierdurch kann die maximale Kraft gemessen und daraus resultierend die Arbeitsdichte berechnet werden.

Bei den Messungen gegen einen Kraftsensor wurde eine durch den Aktor generierte Kraft von $133 \pm 2,5 \text{ mN}$ gemessen, was einer Belastung von 76 kPa entspricht. Die Arbeitsdichte wurde anschließend berechnet aus Gleichung 3.8.

$$W = \frac{E_{\text{pot}}}{V} = m * g * \frac{\Delta L}{V} \quad (\text{Gl.: 3.8})$$

Hierbei ist m die Testmasse, g ist die Gravitationskonstante, ΔL entspricht der maximalen Längenänderung und V dem Volumen des aktiven Materials. Hieraus berechnet sich eine Arbeitsdichte von $W = 4,24 \mu\text{J}/\text{mm}^3$, was eine Verringerung der Arbeitsdichte gegenüber dem LCE ohne Heizdraht und Sensor ($W = 6,44 \mu\text{J}/\text{mm}^3$) darstellt. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass diese Werte bei verschiedenen Abmessungen der Aktoren bestimmt wurden. Dies hat einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Kontraktion und damit auch auf die Arbeitsdichte, weshalb die Werte nicht direkt verglichen werden können. Bei den Messungen der maximalen Kraft konnte beobachtet werden, dass die Oberflächenqualität der Formen zur Aktor Herstellung einen Einfluss auf deren Stabilität hat, da Defekte ein reißen des Aktors begünstigen.

Die hergestellten LCE-Aktoren zeigten eine bis zu fünffach schnellere Reaktionszeit im Vergleich zu einer externen Heizung und konnten mit einer maximalen Schwankung von 8% der Ausgangslänge sehr stabil Angesteuert werden. Außerdem fiel die Hysterese klein

aus. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass eine präzise Steuerung der LCE-Aktoren mit integrierten Heiz- und Sensordrähten sehr gut möglich ist.^[67]

3.3. Integration von Kohlenstoffnanoröhren in flüssigkristallines Elastomer

Als eine Variante zum zuvor dargestellten Konzept mit einem integrierten Heizdraht, sollen alternativ Kohlenstoffnanoröhren (CNT) in die flüssigkristallinen Elastomere integriert werden. Diese eignen sich potentiell zum Heizen durch Absorption von Strahlung oder durch ohmsches Heizen mit Strom. Um die Kohlenstoffnanoröhren homogen im Flüssigkristall einzubauen müssen diese zuvor mit Polymer funktionalisiert werden, da sie sonst aggregieren und es zu einer Entmischung kommt. Um dies zu verhindern sollen Polymere mit Pyren-Ankergruppen verwendet werden. Pyren eignet sich auf Grund der

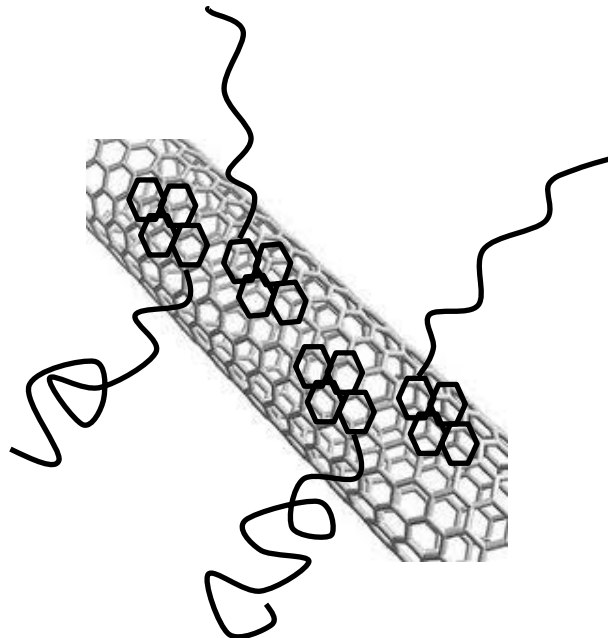


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der Anbindung von Pyrengruppen an eine CNT.

ähnlichen chemischen Struktur dazu, sich über Van-der-Waals Wechselwirkungen an die CNT anzulagern (Abbildung 3.18). Über den löslichkeitsvermittelnden Block des Polymers, sollen die CNT in Lösung gehalten werden. Dadurch können sie homogen im Flüssigkristallinen Elastomer eingebaut werden. In diesem Kapitel werden die Synthese der mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten flüssigkristallinen Elastomere sowie deren Charakterisierung vorgestellt.

3.3.1. Synthese der Polymere für die Funktionalisierung

Für die Herstellung der Polymere wurde die RAFT-Polymerisation ausgewählt. Diese Methode eignet sich, um sowohl engverteilte endgruppenfunktionalisierte Polymere als auch engverteilte Blockcopolymere mit definierten Blocklängen herzustellen. Für die Anbindung der Polymere an die CNT wird Pyren verwendet, welches einerseits als Endgruppe und andererseits als Ankerblock im Blockcopolymer eingesetzt wird. Als löslichkeitsvermittelnden Block soll zum einen, das aus der Literatur bekannte Polymethylmethacrylat verwendet werden und zum anderen, soll der löslichkeitsvermittelnde Block aus dem LC-Monomer synthetisiert werden.

3.3.1.1. Synthese der Kettentransferreagenzien

Für die Herstellung der Blockcopolymere wurde zuerst ein Kettentransferreagenz (CTA) hergestellt. Hierbei fiel die Wahl auf die 4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure (Säure-CTA, Abbildung 3.20), da sich diese hinsichtlich ihrer Anwendung im organischen Medium für Methacrylate und Acrylate bewährt hat und zusätzlich die Option bietet an der Säuregruppe Modifikationen einzuführen.^[58]

Die Synthese des Säure-CTA erfolgte über zwei Stufen. Hierbei wurde zuerst das Phenylmagnesiumchlorid als Grignard-Verbindung in THF unter wasserfreien

Diskussion und Ergebnisse

Bedingungen mit Schwefelkohlenstoff zur Dithiobenzoessäure umgesetzt (Abbildung 3.19), was durch die intensive Violett Färbung zu erkennen war.

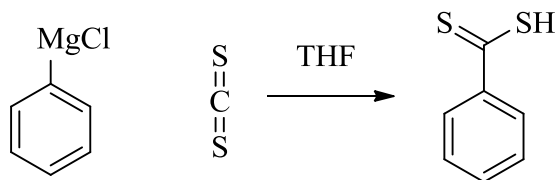


Abbildung 3.19: Synthese der Dithiobenzoessäure

Durch Extraktion aus etherischer Phase konnte die Dithiobenzoessäure gewonnen werden und ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe mit der 4,4'-Azobis(4-cyanvaleriansäure) zum gewünschten Kettentransferreagenz umgesetzt werden (Abbildung 3.20), welches Säulenchromatographisch aufgearbeitet wurde. Die Verbindung wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie charakterisiert (siehe Abschnitt 5.3.1).

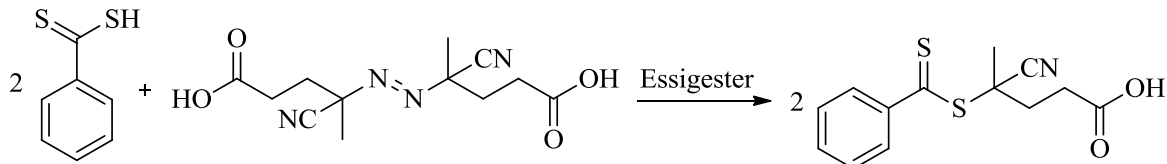


Abbildung 3.20: Umsetzung der Dithiobenzoessäure zu 4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure (Säure-CTA).

Für die Synthese, der mit Pyren an der Engruppe funktionalisierten Polymere, wurde der Säure-CTA mittels einer Steglich-Veresterung mit Pyrenbutanol zum Pyren-CTA umgesetzt (Abbildung 3.21).^[56] Hierdurch ist nach der RAFT-Polymerisation die funktionelle Gruppe direkt angebunden.

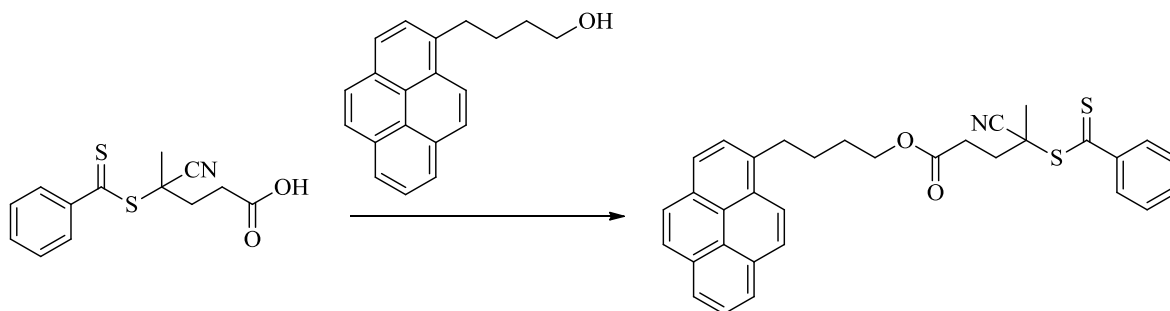


Abbildung 3.21: Umsetzung des Säure-CTA mit Pyrenbutanol zum Pyren-CTA.

Die Reaktion wurde unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt. Mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie konnte die Verbindung charakterisiert werden (siehe Abschnitt 5.3.2).

3.3.1.2. Synthese des Monomers (4-Pyrenbutyl)methacrylat

Für die Herstellung der Blockcopolymeren musste außer dem bereits beschriebenen LC-Monomer (Abschnitt 3.1.1), noch das (4-Pyrenbutyl)methacrylat (Pyren-Monomer) hergestellt werden (Abbildung 3.22). Hierzu wurde Pyrenbutanol mit Triethylamin in THF vorgelegt und Methacryloylchlorid unter Kühlung bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung konnte das Produkt erhalten werden, welches mittel $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert wurde. (siehe Abschnitt 5.2.2)

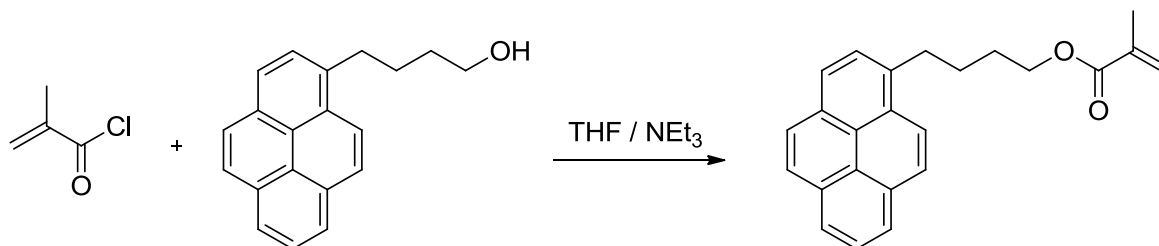


Abbildung 3.22: Umsetzung des Methacryloylchlorids mit Pyrenbutanol zum (4-Pyrenbutyl)methacrylat.

3.3.1.3. RAFT-Polymerisationen

Die Synthese der Polymere mittels RAFT konnte nach der Synthese der Ausgangssubstanzen begonnen werden. Die bereits in Abschnitt 1.4.2 beschriebene RAFT-Polymerisation, ermöglicht die Synthese wohldefinierter Polymere mit zuvor berechnetem Polymerisationsgrad \bar{X}_n . Dieser ist dabei von der eingesetzten Monomerkonzentration $[M]_0$, der Ausgangskonzentration des Kettentransferreagenz $[CTA]_0$ und der Initiatorkonzentration $[I]_0$ abhängig. Durch Gleichung 3.9 lässt sich der Polymerisationsgrad berechnen, wobei p' , p'' , und p''' jeweils die Umsätze angeben und $2 \cdot f$ den Zerfall des Initiators in zwei Radikale beschreibt.^[69]

$$\bar{X}_n = \frac{p' \cdot [M]_0}{p'' \cdot [CTA]_0 + 2 \cdot f \cdot p''' \cdot [I]_0} \quad (\text{Gl.: 3.9})$$

Da das Kettentransferreagenz in einem 10-fachen Überschuss im Vergleich zum Initiator eingesetzt wird, kann dessen Term somit in der Gleichung vernachlässigt werden. Zusätzlich können die Umsätze p' und p'' zum Gesamtumsatz p zusammengefasst werden, wodurch sich Gleichung 3.10 ergibt.

$$\bar{X}_n = p \cdot \frac{[M]_0}{[CTA]_0} \quad (\text{Gl.: 3.10})$$

Sofern der Polymerisationsgrad bekannt ist, lässt sich das theoretische Molekulargewicht M_{theor} folgendermaßen berechnen (Gleichung 3.11).

$$M_{\text{theor}} = \bar{X}_n \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{CTA}} \quad (\text{Gl.: 3.11})$$

Das theoretische Molekulargewicht kann somit unter Berücksichtigung der Gleichungen 3.10 und 3.7 entsprechend berechnet werden (Gleichung 3.12).

$$M_{\text{theor}} = p \cdot \frac{[M]_0}{[CTA]_0} \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{CTA}} \quad (\text{Gl.: 3.12})$$

Synthese der Polymere mit Pyren Endgruppe

Für die endgruppenfunktionalisierten Polymere wurde der Pyren-CTA eingesetzt. Zuerst wurde das bereits aus der Literatur bekannte Pyren funktionalisierte P(MMA) hergestellt (siehe Abschnitt 5.4.1).^[56] Die unter sauerstofffreien Bedingungen durchgeführte Polymerisation, um den Abbruch durch die Bildung unreaktiver Peroxidradikale zu verhindern, wird mittels AIBN bei 70 °C gestartet (Abbildung 3.23).^[3]

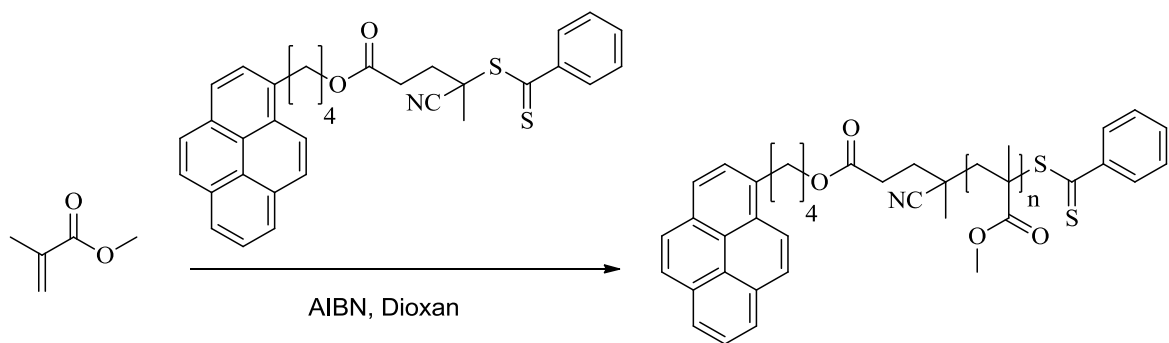


Abbildung 3.23: RAFT-Polymerisation des MMA zum Pyren-P(MMA).

Des Weiteren wurden Homopolymere mit dem Pyren-CTA und dem LC-Monomer hergestellt (Abbildung 3.24). Die Synthese und Charakterisierung wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei P(MMA) durchgeführt. (siehe Abschnitt 5.4.2).

Diskussion und Ergebnisse

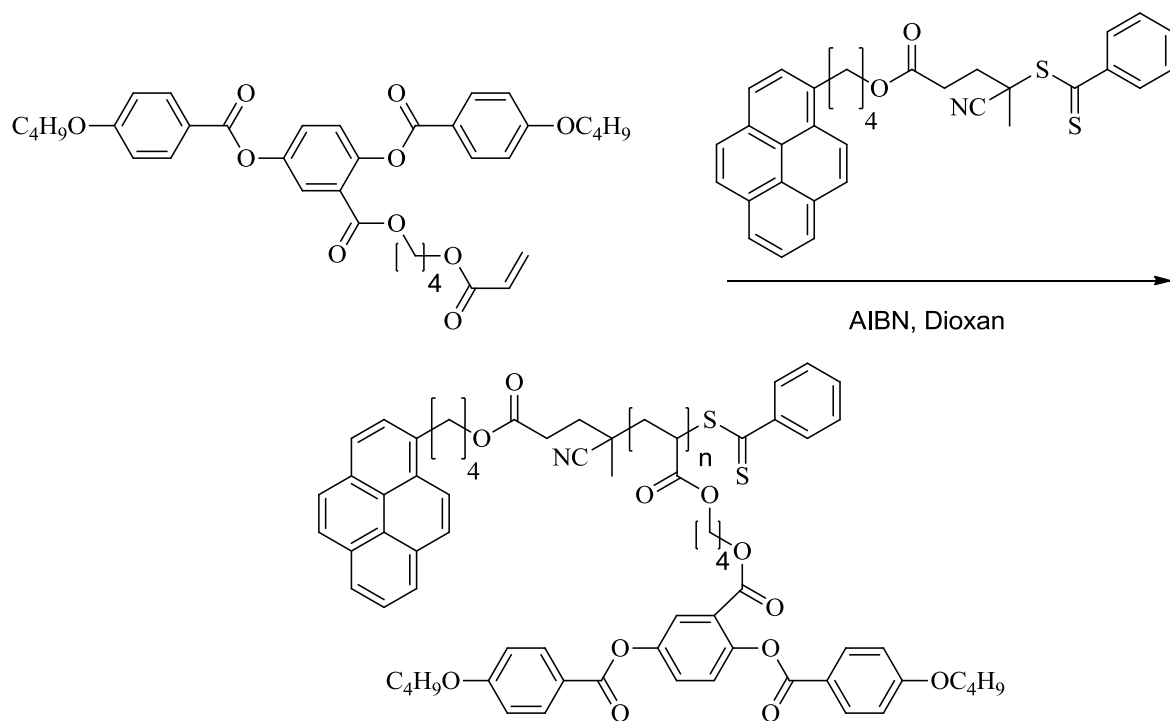


Abbildung 3.24: RAFT-Polymerisation des LC-Monomers zum Pyren-P(LC-Monomer).

Die synthetisierten Polymere weisen durchgehend eine enge Verteilung auf, welche mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurde. In Tabelle 1 sind die dargestellten Polymere mit den dazugehörigen Molekulargewichten aufgelistet, welche außerdem mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie charakterisiert wurden.

Tabelle 1: Dargestellte Homopolymere (HP) mit Pyrenendgruppe mittels RAFT-Polymerisation.

Name	Polymer	M_n (g/mol) ^a	\bar{D}^a
HP 1	Pyren-P(MMA) ₂₇	3.200	1,14
HP 2	Pyren-P(MMA) ₈₇	9.200	1,12
HP 3	Pyren-P(MMA) ₉₇	10.200	1,13
HP 4	Pyren-P(LC-Monomer) ₃	1.700	1,24
HP 5	Pyren-P(LC-Monomer) ₈	4.300	1,39

^a Bestimmung mittels GPC (THF mit LiBr (c = 0,1 mmol/L))

Die Homopolymere mit der Pyren Endgruppe konnten ohne Probleme hergestellt werden. Hierbei konnte bei den RAFT-Polymerisationen mit MMA sehr gute Polymerisationsindices (PDI) im Bereich von 1,10 - 1,15 erhalten werden. Bei dem LC-Monomer wurden etwas höhere PDI erhalten, welche aber immer noch im Bereich einer kontrolliert radikalischen Polymerisation liegen. Außerdem wurden für das LC-Monomer geringere Umsätze gemessen und es konnten keine beliebig langen Polymere damit hergestellt werden, was vermutlich an der sterische anspruchsvollen Seitengruppe liegt.

Synthese der Blockcopolymerere

Wie auch bei den gerade vorgestellten endgruppenfunktionalisierten Polymeren sollten Blockcopolymerere sowohl mit MMA als auch mit dem LC-Monomer als löslichkeitsvermittelndem Block hergestellt werden.

Für die Herstellung der Blockcopolymerere mit einem Pyren und einem Methylmethacrylat Block wurden zuerst Homopolymere aus MMA synthetisiert (siehe Abschnitt 5.4.3). Hierfür wurde als Kettentransferreagenz der zuvor beschriebene Säure-CTA, und als Initiator AIBN verwendet (Abbildung 3.25).

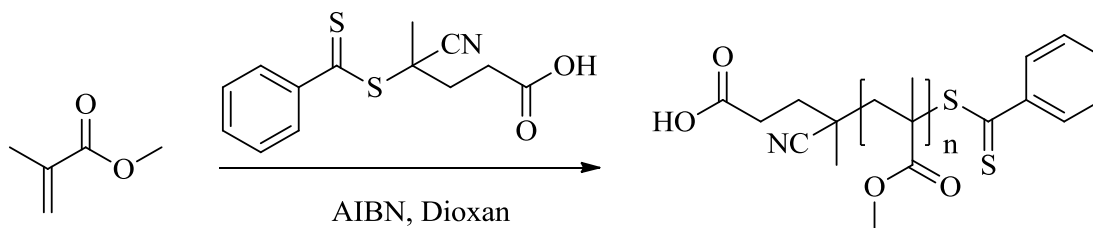


Abbildung 3.25: RAFT-Polymerisation des MMA zum P(MMA) mit dem Säure-CTA.

Nach der Aufreinigung und Analyse des hergestellten P(MMA) als Homopolymer trug dieses noch die für die RAFT-Polymerisation essentielle Dithiobenzoatgruppe. Somit konnten diese Polymere als Makro-CTA verwendet werden um in einer weiteren RAFT-Polymerisation einen zweiten Block aus dem Pyren-Monomer zu erhalten. (Abbildung 3.26).

Diskussion und Ergebnisse

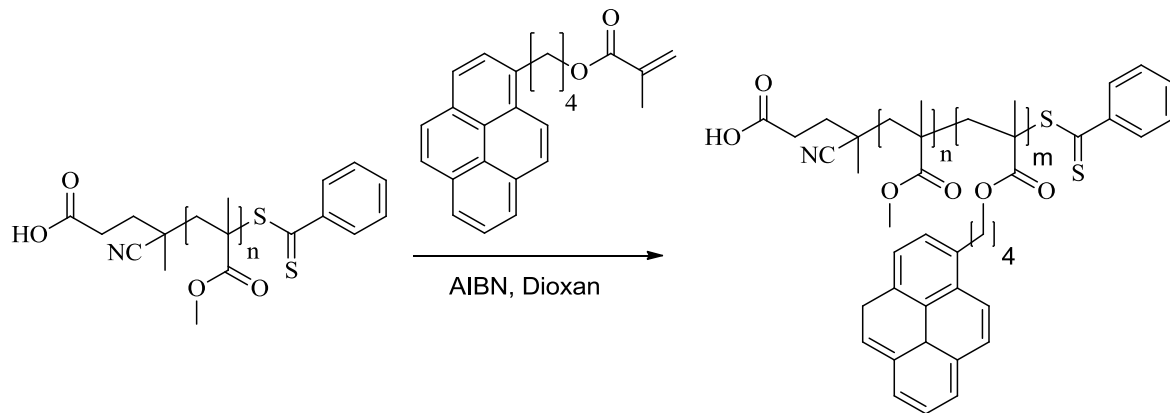


Abbildung 3.26: Synthese des Blockcopolymers P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)

In Tabelle 2 sind das Homopolymer P(MMA) und die daraus resultierenden Blockcopolymere mit dem Pyrenankerblock aufgelistet (siehe Abschnitt 5.4.5).

Tabelle 2: Dargestelltes Homopolymer P(MMA) mit Säure-CTA und daraus hergestellte Blockcopolymere (BP) mit Pyren-Monomer.

Name	Polymer	Monomer-Verhältnis	M_n (g/mol) ^a	\bar{D}^a
HP 6	P(MMA) ₃₁	-	3.400	1,27
BP 1	P(MMA) ₃₁ -b-P(Pyren-Monomer) ₇	80:20	5.400	1,35
BP 2	P(MMA) ₃₁ -b-P(Pyren-Monomer) ₁₅	70:30	8.100	1,25
BP 3	P(MMA) ₃₁ -b-P(Pyren-Monomer) ₂₁	60:40	9.900	1,24

^a Bestimmung mittels GPC (THF mit LiBr (c = 0,1 mmol/L))

Neben MMA als löslichkeitsvermittelndem Block wurden auch Blockcopolymere mit dem LC-Monomer in dieser Funktion synthetisiert. Hierbei wurde zuerst der Block aus dem

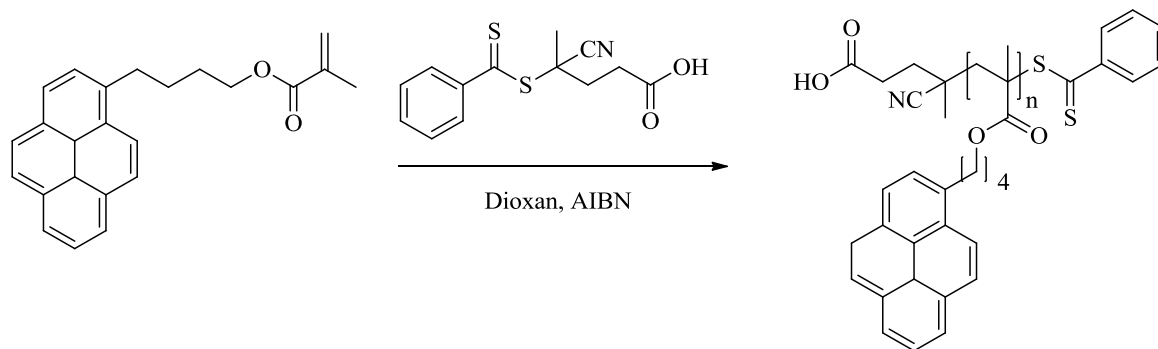


Abbildung 3.27: RAFT-Polymerisation des Pyren-Monomers zum P(Pyren-Monomer).

Pyren-Monomer hergestellt und wie bei den zuvor beschriebenen Blockcopolymeren der Säure-CTA und AIBN für die RAFT-Polymerisation verwendet (Abbildung 3.27).

Nach der Aufreinigung und Analyse des hergestellten P(Pyren-Monomer) als Homopolymer konnte dieses wie bereits beschrieben als Makro-CTA für die RAFT-Polymerisation verwendet werden. Somit konnte ein zweiter Block, aus dem LC-Monomer, als löslichkeitsvermittelnder Block anpolymerisiert werden.

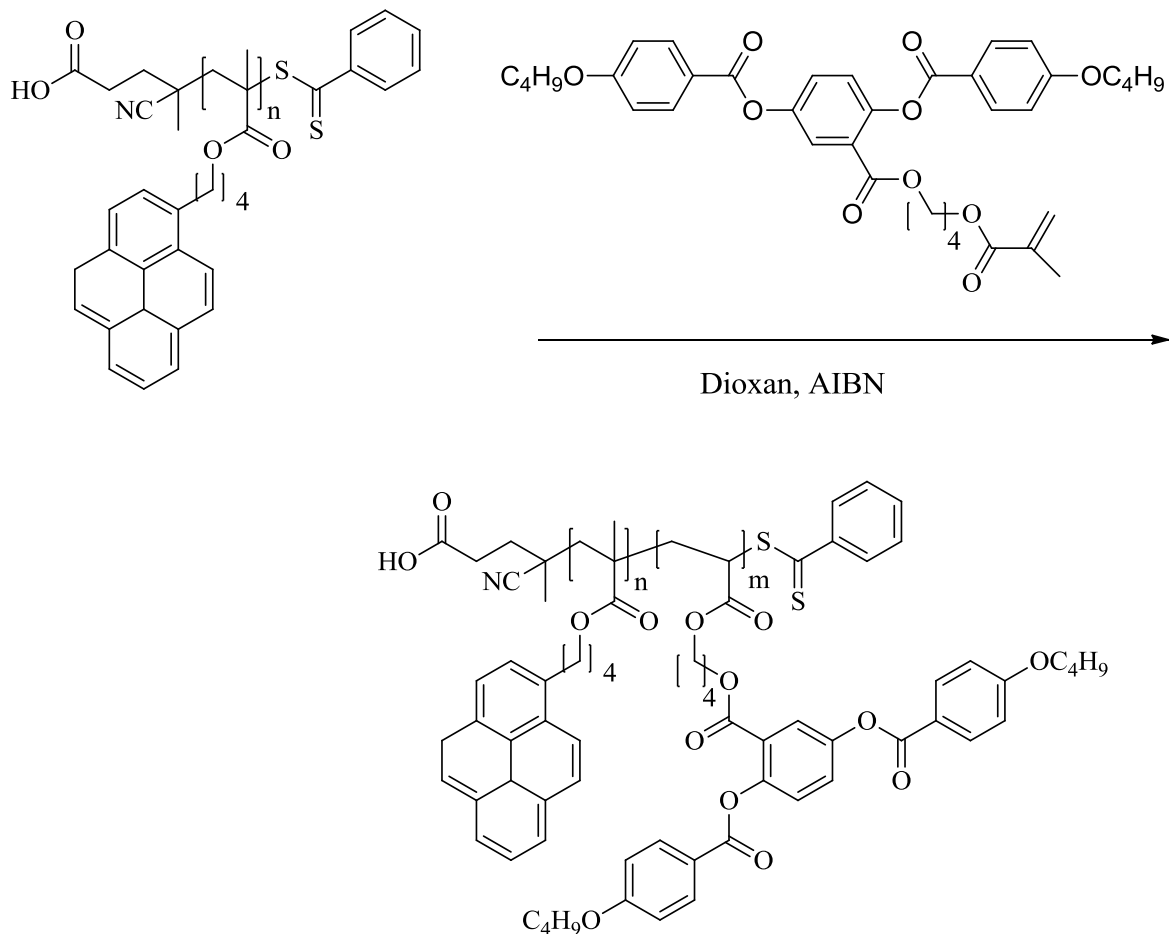


Abbildung 3.28: Synthese des Blockcopolymeres P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer).

In Tabelle 3 sind das Homopolymer P(Pyren-Monomer) und die daraus resultierenden Blockcopolymeren mit dem flüssigkristallinen Block aufgelistet (siehe Abschnitt 5.4.6).

Diskussion und Ergebnisse

Tabelle 3: Dargestelltes Homopolymer P(Pyren-Monomer) mit Säure-CTA und daraus hergestellte Blockcopolymere mit LC-Monomer.

Name	Polymer	Monomer-Verhältnis	M _n (g/mol) ^a	Đ ^a
HP 7	P(Pyren-Monomer) ₄	-	1.600	1,30
BP 4	P(Pyren-Monomer) ₄ -b-P(LC-Monomer) ₆	40:60	5.600	1,36
BP 5	P(Pyren-Monomer) ₄ -b-P(LC-Monomer) ₉	30:70	8.500	1,35
BP 6	P(Pyren-Monomer) ₄ -b-P(LC-Monomer) ₁₂	25:75	9.400	1,33

^a Bestimmung mittels GPC (THF mit LiBr (c = 0,1 mmol/L))

Bei den Blockcopolymeren wurden PDI im Bereich von 1,20 – 1,35 erhalten. Diese zeigen, dass jeweils kontrolliert radikalische Polymerisationen stattgefunden haben. Beim LC-Monomere wurden wiederum geringere Umsätze und begrenzte Blocklängen festgestellt. Mit dem Pyren-Monomer konnten dagegen gute Umsätze erzielt werden.

3.3.2. Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit Polymer

Um die Kohlenstoffnanoröhren in Lösung zu bringen sollen die zuvor synthetisierten Polymere verwendet werden. Hierfür wurden die CNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes CP-0004-SG-0005 der Firma io-li-tec) mit dem jeweiligen Polymer und einem Lösungsmittel zusammengegeben und anschließend mit einem Ultraschallstab behandelt. Dies dient dazu, die agglomerierten CNT voneinander zu trennen, und so die Anbindung der Pyren-Ankergruppen an diese zu ermöglichen.

Für die Ultraschallbehandlung wurden jeweils 20 wt% Polymer im Verhältnis zu den CNT eingesetzt. Es wurden außerdem ein Milliliter Lösungsmittel pro Milligramm CNT verwendet. Die Proben wurden mit einem Stab-Ultraschall (Branson Sonifier W 250-D) mit einer Mikrospritze behandelt. Hierbei wurde 10 min im gepulsten Modus verfahren, wobei jeweils 10 s geschallt und 10 s pausiert wurden.

Zuerst wurde ein geeignetes Lösungsmittel für die Funktionalisierung gesucht. Hierbei sollte das in der Literatur bereits verwendete Tetrahydrofuran (THF) mit Dichlormethan (DCM), als gutem Lösungsmittel des Flüssigkristalls, verglichen werden.^[70] Dabei wurde mit den beiden endgruppenfunktionalisierten Polymeren HP 3 (längster MMA-Block) und HP 5 (längster LC-Monomer-Block) Versuche bezüglich stabiler Dispersionen gemacht.^[71]

Tabelle 4: Auftragung der Dispersionsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln und Polymeren.^[71]

Name	Polymer	Lösungsmittel	Ergebniss
D 1	HP 3	THF	kaum dispergiert
D 2	HP 3	DCM	gut dispergiert
D 3	HP 5	THF	kaum dispergiert
D 4	HP 5	DCM	gut dispergiert

Aus den in Tabelle 4 eingetragenen Beobachtungen ist zu erkennen, dass sich in THF keine stabilen Dispersionen gebildet hatten. Hierbei konnten nur geringe Konzentrationen der CNT in Lösung gebracht werden. Mit DCM als Lösungsmittel wurden hingegen Proben erhalten, bei denen ein Großteil der CNT dispergiert waren, was durch einen sehr geringen Bodensatz verifiziert wurde.^[71] Deshalb wurden alle weiteren Proben in DCM dispergiert.

Für die weitergehenden Analysen und Synthesen wurden die Proben zur Aufreinigung über Nacht stehen gelassen, da sich immer etwas absetzte. Hierbei kann es sich zum einen um Verunreinigungen der CNT handeln. Zum anderen handelt es sich bei den CNT um eine Probe, mit einer heterogenen Verteilung, bei der große CNT nicht gut solubilisiert werden können und sich daher absetzen. Daraufhin wurde der Überstand abgenommen, dreimal zentrifugiert und der Bodensatz jeweils wieder aufgeschlämmt, um freies Polymer zu entfernen. Somit konnte sichergestellt werden, dass weder freies Polymer noch undispergierte CNT in der Lösung vorhanden waren. In Tabelle 5 sind die mit Ultraschall behandelten Proben mit den Daten aus der Thermogravimetrie (TGA) aufgelistet, um die Beladung zu ermitteln. Für die Berechnung der Polymere pro Kohlenstoffnanoröhre wurde eine Oberfläche von $4,7 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$ ermittelt (ausgehend von einer mittleren Länge von $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Durchmesser von 10 nm). Die Anzahl der CNT wurde mit $1,7 \cdot 10^{13} \text{ mg}^{-1}$

Diskussion und Ergebnisse

bestimmt. Hierfür wurde eine Dichte von 1400 kg/m^3 angenommen und ein Volumen von $1,18 \cdot 10^5 \text{ nm}^3$ pro CNT.

Tabelle 5: Auflistung der mit Polymer funktionalisierten CNT sowie die aus der TGA ermittelte Beladung.

Name	Polymer (Name)	Anker- gruppen	CNT wt%	Polymere/ CNT
D 5	Pyren-P(MMA) ₂₇ (HP 1)	1	67	5600
D 6	Pyren-P(MMA) ₈₇ (HP 2)	1	60	2650
D 7	Pyren-P(MMA) ₉₇ (HP 3)	1	85	650
D 8	Pyren-P(LC-Monomer) ₂ (HP 4)	1	96	900
D 9	Pyren-P(LC-Monomer) ₈ (HP 5)	1	92,6	700
D 10	P(MMA) ₃₁ -b-P(Pyren-Monomer) (BP 1)	7	15	38500
D 11	P(MMA) ₃₁ -b-P(Pyren-Monomer) (BP 2)	15	37	7700
D 12	P(MMA) ₃₁ -b-P(Pyren-Monomer) (BP 3)	21	29	9000
D 13	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) ₆ (BP 4)	4	69	2950
D 14	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) ₉ (BP 5)	4	58,4	3050
D 15	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) ₁₂ (BP 6)	4	62,2	2350

Aus der Tabelle geht hervor, dass bei den Dispersionen mit den Polymeren mit nur einer Ankergruppe (D 5 – D 9), deutlich weniger Polymere pro Kohlenstoffnanoröhre binden, als bei den Dispersionen mit den Blockcopolymeren (D 10 – D 15). Außerdem wurden bei den Polymeren mit P(MMA) wurden durchgehend höhere Beladungen erreicht als mit dem LC-Monomer. Bei den Endgruppenfunktionalisierten P(MMA) Polymeren, wird mit größerem MMA-Block die Polymeranbindung pro CNT geringer. Dies ist damit zu erklären, dass ein großer löslichkeitsvermittelnder Block eine Anbindung in der Nähe sterisch behindert, wodurch nicht auf der gesamten Oberfläche Anbinden können. Außerdem zeigen speziell die Homopolymere mit dem LC-Monomer (HP4, HP5) eine sehr geringe Anbindung. Im Vergleich mit den PMMA-Polymeren aus der Literatur kann festgestellt werden, dass größere Mengen Polymer angebinden werden konnten, wobei andere CNT als in der Literatur verwendet wurden.^[70] Dies sollte zu einer besseren Stabilisierung und einer geringeren Agglomeration, auf Grund der sterischen Hinderung, führen. Bei den

P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) Blockcopolymeren ist beim kurzen Ankerblock (D 10) eine deutlich höhere Anzahl Polymere pro CNT gebunden. Dies liegt vermutlich am geringeren Platzbedarf zur Anbindung auf der Oberfläche, weshalb mehr Polymere binden können. Bei den Blockcopolymeren mit dem LC-Monomer als Löslichkeitsvermittelndem Block sind nur geringe Änderungen der Beladungen zu erkennen. Dies kann damit erklärt werden, dass der Pyren-Block bei diesen drei Polymeren dieselbe Länge hat, woraus geschlossen werden kann, dass der LC-Block in dieser Größenordnung kaum Einfluss auf die Anbindung hat. Der Ankerblock benötigt vermutlich eine so große Fläche, dass der LC-Block keine sterische Hinderung für die weitere Anbindung von Polymeren darstellt.

Da für das weitere Arbeiten ein Mittelmaß zwischen hoher Funktionalisierung und ausreichenden Ausbeuten der CNT nötig ist, wurden nur die beiden Dispersionen D 11 und D 14 ausgewählt. Diese basieren auf den Blockcopolymeren BP 2 (P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)) und BP 5 (P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)) und sollen später genauer untersucht werden.

3.3.3. Synthese der flüssigkristallinen Elastomere mit Kohlenstoffnanoröhren

Nach der Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhren sollten diese in den Flüssigkristall eingebaut werden. Hierzu wurde der flüssigkristalline LCE-Vorläufer, welcher in Kapitel 3.1 genauer beschrieben wurde, verwendet. Um die Konzentration der Kohlenstoffnanoröhren zu bestimmen, wurde von den Dispersionen jeweils der Feststoffgehalt bestimmt und in Verbindung mit den Daten aus der TGA berechnet. Mit den verwendeten Dispersionen wurden LCE mit Konzentrationen zwischen 0,1 wt% und 1,5 wt% hergestellt. Zusätzlich wurden als Referenz Proben mit nicht funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren hergestellt, welche ansonsten genauso behandelt wurden. In den CNT-Dispersionen wurden die entsprechenden Mengen LCE-Vorläufer gelöst, und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Die Proben wurden, wie bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, in PDMS-Formen orientiert und nach dem Abkühlen aus den Formen heraus

Diskussion und Ergebnisse

genommen. In Tabelle 6 ist eine Übersicht über die Hergestellten flüssigkristallinen Elastomere gegeben.

Tabelle 6: Übersicht über die Hergestellten flüssigkristallinen Elastomere mit Angabe der integrierten Kohlenstoffnanoröhren sowie deren Funktionalisierung.

Name	CNT [wt%]	Dispersion	Polymer
LCE 1	0,1	D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)
LCE 2	0,25	D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)
LCE 3	0,5	D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)
LCE 4	1,0	D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)
LCE 5	1,5	D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)
LCE 6	0,1	D 14	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)
LCE 7	0,25	D 14	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)
LCE 8	0,5	D 14	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)
LCE 9	1,0	D 14	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)
LCE 10	0,1	-	-
LCE 11	0,25	-	-
LCE 12	0,5	-	-
LCE 13	1,0	-	-
LCE 14	1,5	-	-
LCE 15	0,0	-	-

3.3.4. Charakterisierung der flüssigkristallinen Elastomere mit Kohlenstoffnanoröhren

In diesem Abschnitt werden die flüssigkristallinen Elastomere mit den integrierten Kohlenstoffnanoröhren bezüglich ihrer Ordnung, Kontraktion, Übergangstemperatur und ihrer Leitfähigkeit untersucht.

Zuerst sollen die LCE mit den integrierten CNT aus den Dispersionen D 11 (P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)) und D 14 (P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)) optisch betrachtet werden. Zusätzlich zu den beiden Dispersionen wurde stets eine Referenz Probe mit nicht funktionalisierten CNT hergestellt um den Effekt der Funktionalisierung zu untersuchen. In Abbildung 3.29 sind Bilder aus der Polarisationsmikroskopie von LCE mit Kohlenstoffnanoröhren dargestellt. Hierzu wurden die LCE zwischen einem Objektträger und einem Deckglas flach aufgebracht um dünne Filme zu erhalten. Diese wurden anschließend, wie bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben, im Magnetfeld orientiert und mit UV-Licht zur Polymerisation mit gleichzeitiger Vernetzung bestrahlt. In der Abbildung steigt von oben nach unten die Konzentration der CNT an (0,1 wt%, 0,25 wt%, 0,5 wt% und 1 wt%). Aufnahmen der Proben mit 1,5 wt% sind nicht abgebildet, da hierbei keine Unterschiede zu den Proben mit 1 wt% zu erkennen waren. Untereinander sind jeweils Bilder dargestellt, bei denen die CNT mit dem gleichen Polymer funktionalisiert wurden. Links wurde das P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) (D 11) und in der Mittel das P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) (D 14) verwendet. Rechts sind die Proben mit nicht funktionalisierten CNT abgebildet. Zu sehen ist, dass die flüssigkristalline Ordnung wie zu erwarten, generell mit steigender Konzentration an CNT abnimmt. Hierbei tritt speziell bei den nicht funktionalisierten CNT eine Domänen Bildung auf, bei der die gut orientierten Domänen mit zunehmender CNT Konzentration abnehmen und bei 1 wt% CNT verschwunden sind. Bei den mit P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) funktionalisierten CNT aggregieren diese ebenfalls wobei sich hierbei keine scharfe Grenzen erkennen lassen. Das Dispergieren mit dem flüssigkristallinen Monomer als Löslichkeitsvermittelndem Block sorgt den Mikroskopie Bildern zu urteilen auch für die beste Verteilung der CNT im LCE. Hierbei sind weder große Domänen noch agglomerierte CNT zu erkennen, was auf eine relativ homogene Verteilung schließen lässt.

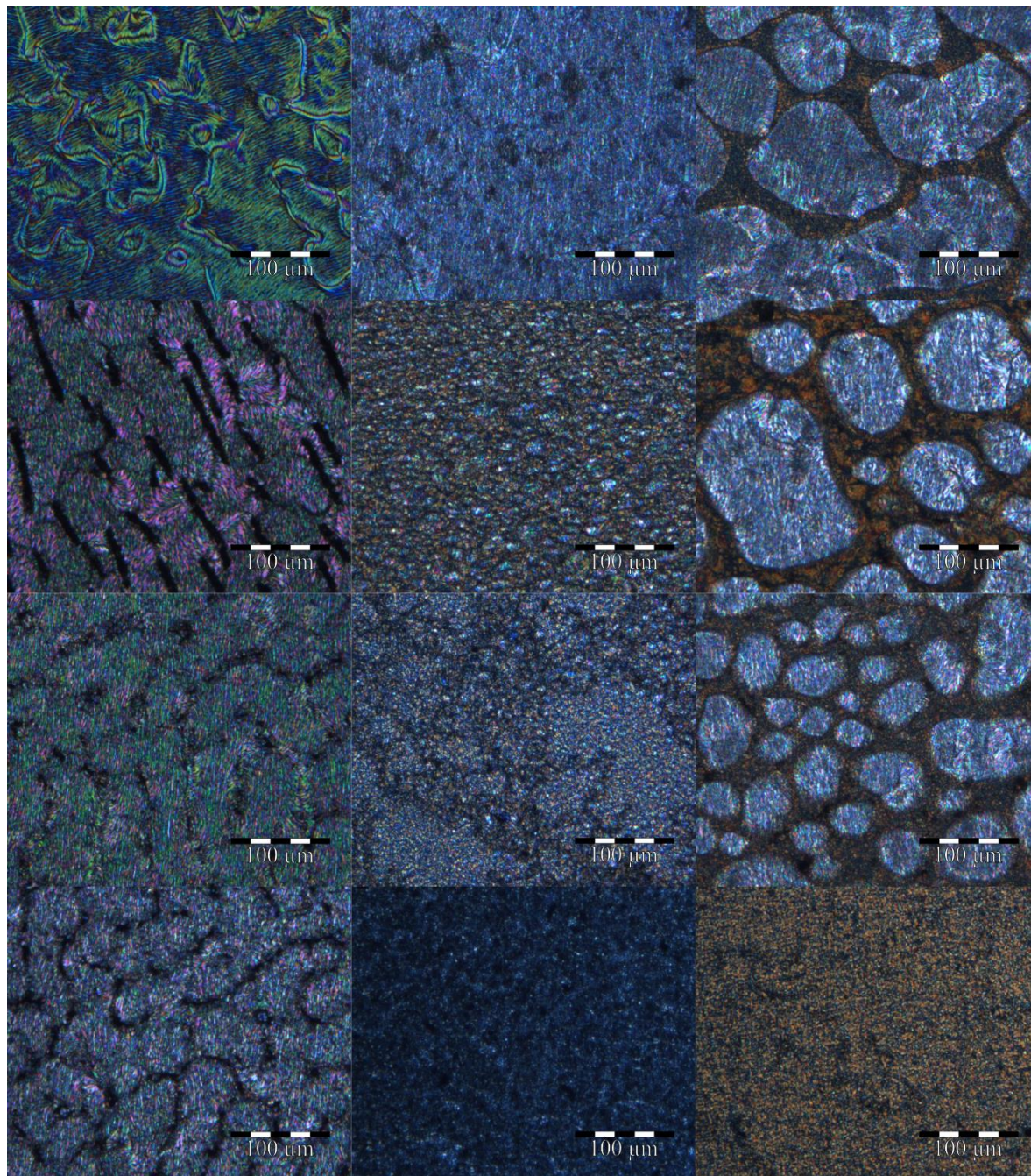


Abbildung 3.29: Aufnahmen von LCE Proben mit Kohlenstoffnanoröhren unter dem Polarisationsmikroskop. Von oben nach unten steigt die Konzentration der CNT von 0,1wt% über 0,25wt% und 0,5wt% auf 1wt% an. Das Magnetfeld für die Orientierung war in den Bildern jeweils horizontal angelegt. Links sind die P(MMA)-b-(Pyren-Monomer) funktionalisierten, in der Mitte sind die P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) funktionalisierten und rechts sind die nicht funktionalisierten CNT abgebildet.

DSC

Um den Einfluss der Kohlenstoffnanoröhren auf den Schmelzpunkt und den Glasübergang zu untersuchen wurden diese mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) gemessen. Hierbei ist in Abbildung 3.30 ein geringer Einfluss der Kohlenstoffnanoröhren zu erkennen. Wie zu erwarten kann eine Schmelzpunktserniedrigung um wenige Grad Celsius beobachtet werden. Der Einfluss auf den Glasübergang fällt kleiner aus. Große Änderungen der Übergangstemperaturen wurden Aufgrund des geringen Gewichtsanteils in der Gesamtprobe nicht erwartet.

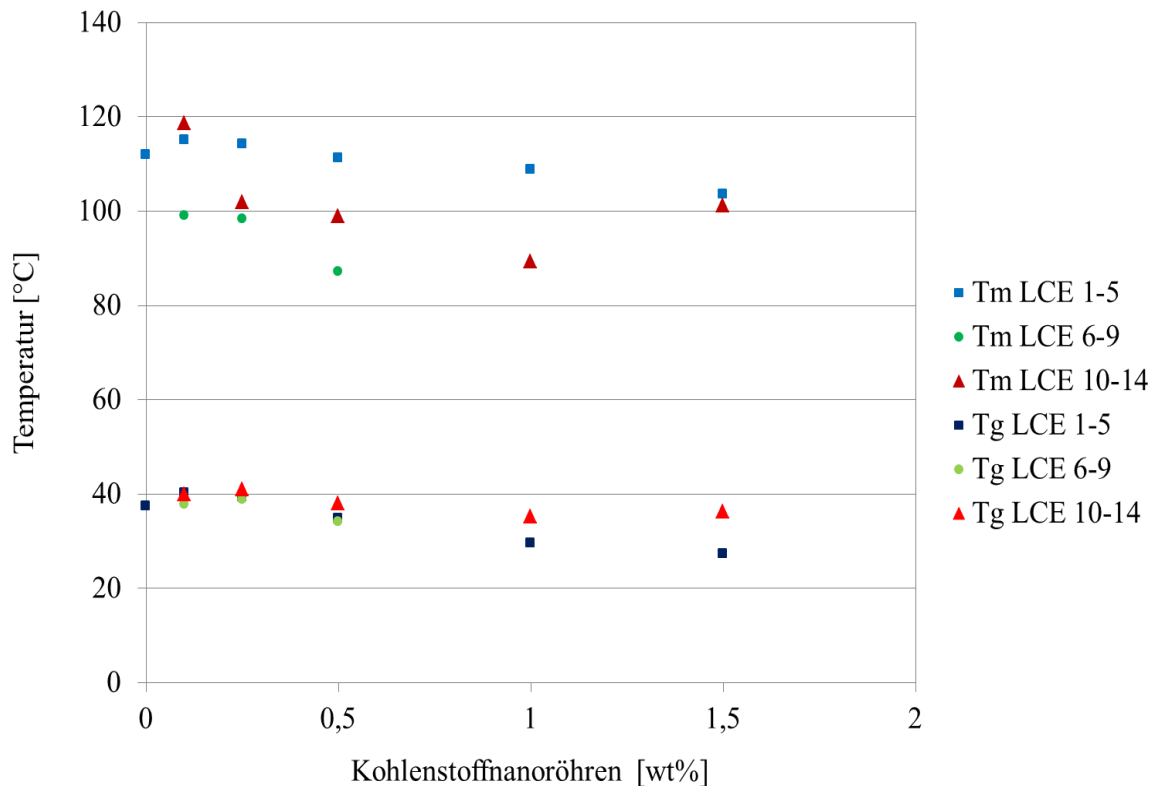


Abbildung 3.30: Auftragung der Übergangstemperaturen (T_m , T_g) der LCE mit integrierten CNT gegen die Konzentration der CNT. In blau sind die P(MMA)-b-(Pyren-Monomer) funktionalisierten, in grün die P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) funktionalisierten und in rot sind die nicht funktionalisierten CNT aufgetragen.

Röntgenstreuung (WAXS)

Neben den Übergangstemperaturen wurden außerdem die Ordnungsparameter der Proben mittels Weitwinkel-Röntgenstreuung ermittelt (siehe Abschnitt 3.1.3). Um die Inhomogenität, die in den Mikroskopie Bildern einiger LCE Proben zu erkennen sind, zu berücksichtigen, wurden 300 μm dicke Probe an drei verschiedenen Stellen gemessen um diesen Fehler zu minimieren. In Abbildung 3.31 sind die berechneten Ordnungsparameter gegen die CNT Konzentration aufgetragen. Hierbei wird nur ein geringer Einfluss auf den Ordnungsparameter durch die Kohlenstoffnanoröhren festgestellt. Außerdem kann kein Einfluss der zur Funktionalisierung verwendeten Polymere festgestellt werden. Die Ordnung des Flüssigkristalls wird durch die Kohlenstoffnanoröhren also nur sehr gering gestört, was zu den Ergebnissen der Übergangstemperaturen passt.

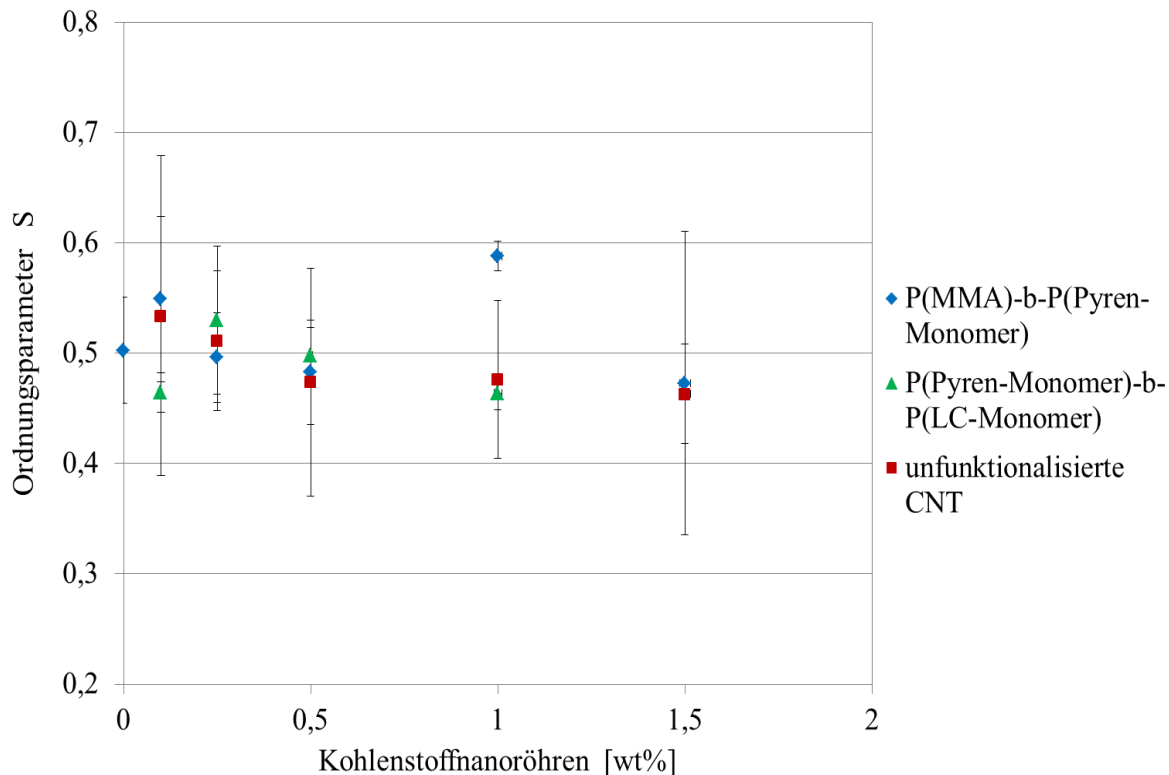


Abbildung 3.31: Auftragung der Ordnungsparameter gegen die Konzentration an Kohlenstoffnanoröhren. In blau sind die P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) funktionalisierten, in grün die P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) funktionalisierten und in rot sind die nicht funktionalisierten CNT aufgetragen.

Kontraktionsmessungen

Um die Kontraktion mit Kohlenstoffnanoröhren zu untersuchen, wurden die LCE aus Tabelle 6 mit den Abmessungen 50 mm * 20 mm * 0,3 mm hergestellt. Diese wurden unter dem Mikroskop bei 25°C und bei 140°C vermessen und daraus die maximale Kontraktion berechnet. Pro CNT Konzentration und Funktionalisierung wurden drei Proben vermessen um die Reproduzierbarkeit zu untersuchen. In Abbildung 3.32 sind die Kontraktionen gegen die CNT Konzentration aufgetragen. Wie erwartet, wurde mit einer steigenden Konzentration an Kohlenstoffnanoröhren eine geringere Kontraktion des LCE erhalten. Die Verringerung der maximalen Kontraktion fällt groß aus, obwohl beim Ordnungsparameter sowie bei den Phasenübergangstemperaturen kleine Änderungen gemessen wurden. Die Verringerung der Kontraktion kann somit nicht durch den Verlust der Ordnung erklärt werden, da diese durch die Bestimmung des Ordnungsparameters nachweislich sehr klein ausfällt. Die Reduktion der Kontraktion kann deshalb nur durch die mechanische Starrheit der Kohlenstoffnanoröhren erklärt werden, welche dadurch die Kontraktion des LCE

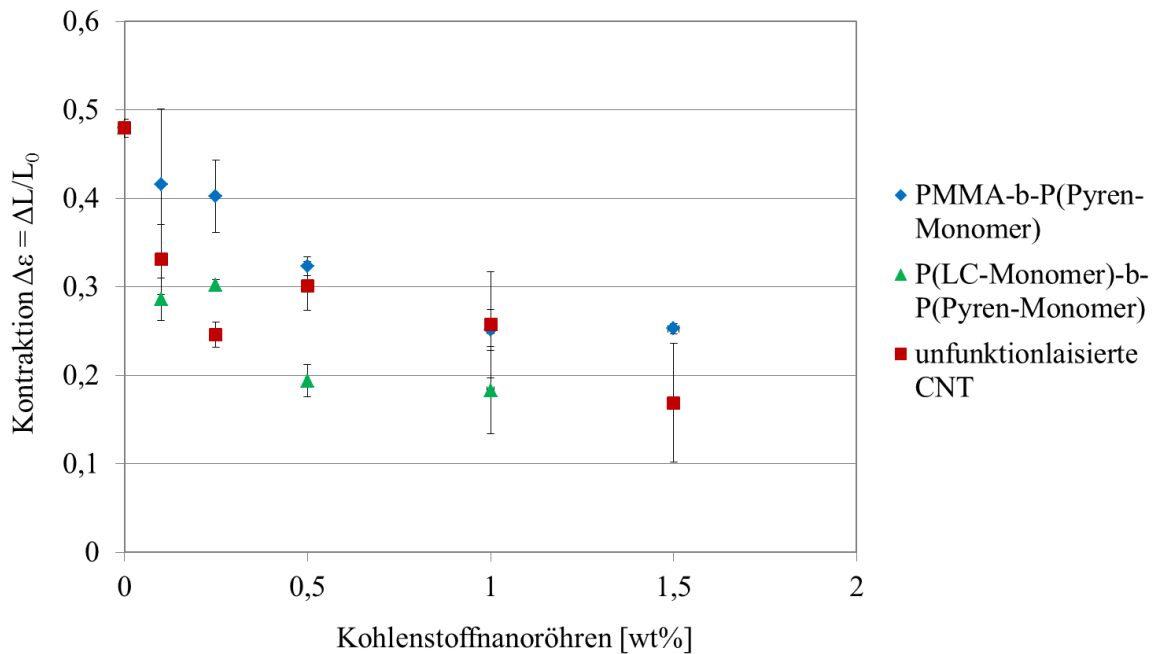


Abbildung 3.32: Auftragung der Kontraktion der LCE mit integrierten CNT gegen die Konzentration der CNT. In blau sind die P(MMA)-b-(Pyren-Monomer) funktionalisierten, in grün die P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) funktionalisierten und in rot sind die nicht funktionalisierten CNT aufgetragen.

verringern. Außerdem hat das zur Funktionalisierung verwendete Polymer einen Einfluss auf die Kontraktion. Die LCE bei denen das Blockcopolymer P(Pyren-Monomer)-b-(LC-Monomer) zur Funktionalisierung verwendet wurde, zeigte bei den Mikroskopie Bildern die homogenste Verteilung der CNT. Dies kann im Umkehrschluss auch eine geringere Kontraktion erklären, da die Kontraktion des LCE überall gestört wird. Bei Proben, bei denen die CNT zumindest teilweise agglomerieren, liegen Bereiche vor, in denen die Kontraktion nicht gestört wird. Außerdem ist der Widerstand von agglomerierten CNT geringer als von separierten.

Das Kontrahieren der LCE über das Bestrahlen mit sichtbarem Licht, beziehungsweise IR-Licht konnte nur durch Vorheizen des LCE auf den Beginn des Phasenübergangs realisiert werden. Selbst danach war die Reaktionszeiten, verglichen mit der Literatur, sehr langsam.^[72] Eine vollständige Kontraktion konnte nicht erreicht werden. Vermutlich lag dies an der verwendeten Lichtquelle (LED, 850 nm, 10 W), welche eine geringere Lichtintensität erreichte als in der Literatur.^[48]

Messungen der spezifischen Widerstände

Um den Einfluss der Kohlenstoffnanoröhren auf den spezifischen Widerstand zu untersuchen, wurde dieser in Abhängigkeit der Frequenz gemessen. Hierzu wurden alle Proben mit einem Abstandhalter (50 μm) zwischen zwei Elektroden vermessen. Die Leitfähigkeit wurde entlang der Orientierungsrichtung des LCE gemessen.

Als erstes ist in Abbildung 3.33 die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes gegen die Frequenz aufgetragen. Oben ist ein LCE ohne CNT dargestellt und unten ein LCE mit P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) funktionalisierten CNT (0,25 wt%). Zu sehen ist, dass der spezifische Widerstand in beiden Fällen mit steigender Temperatur sinkt. Dies bedeutet im Umkehrschluss, durch den reziproken Zusammenhang, eine steigende Leitfähigkeit. Das Absinken des spezifischen Widerstandes bei steigender Temperatur stammt aus der erhöhten Beweglichkeit im Material und fällt bei der Probe mit und ohne Kohlenstoffnanoröhren in etwa gleich groß aus. Die CNT haben auf diesen

temperaturabhängigen Effekt vermutlich keinen Einfluss, da sie in sehr geringer Menge eingesetzt wurden.

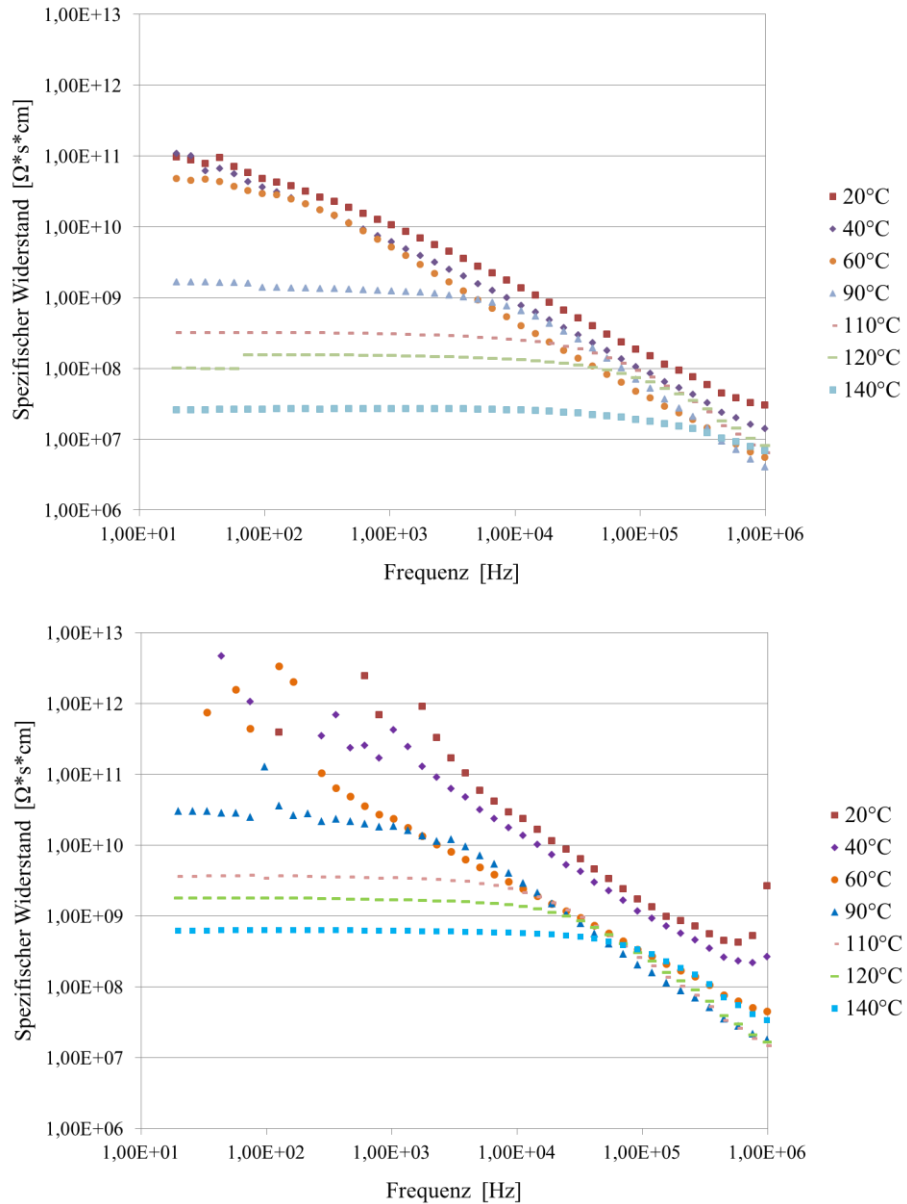


Abbildung 3.33: Oben: Auftragung des spezifischen Widerstandes gegen die Frequenz, des LCE ohne CNT von 20 °C bis 140 °C. Unten: Auftragung des spezifischen Widerstandes gegen die Frequenz, des LCE mit den P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) funktionalisierten CNT (0,25wt%) von 20 °C bis 140 °C.

Diskussion und Ergebnisse

Im Folgenden wurde untersucht, welchen Einfluss die Konzentration der Kohlenstoffnanoröhren im LCE auf den spezifischen Widerstand und damit auch auf die Leitfähigkeit hat. In Abbildung 3.34 sind die Ergebnisse der LCE mit den P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) funktionalisierten CNT bei 20 °C dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Integration von Kohlenstoffnanoröhren den spezifischen Widerstand um etwa eine Größenordnung senkt. Interessanterweise ist allerdings zwischen den unterschiedlichen Konzentrationen an Kohlenstoffnanoröhren kaum ein Unterschied zu erkennen. Dies könnte daran liegen, dass die CNT im LCE dispergiert, beziehungsweise agglomeriert vorliegen, aber keine durchgehende Leitfähigkeit ermöglichen. Wenn die CNT allerdings keine durchgehende Leitfähigkeit ermöglichen, so bleibt die Eigenschaft des LCE als Nichtleiter dominant und es wird lediglich die Strecke, die der Strom durch diesen zurücklegt reduziert. Hierdurch kann die Reduktion des spezifischen Widerstandes erklärt werden.

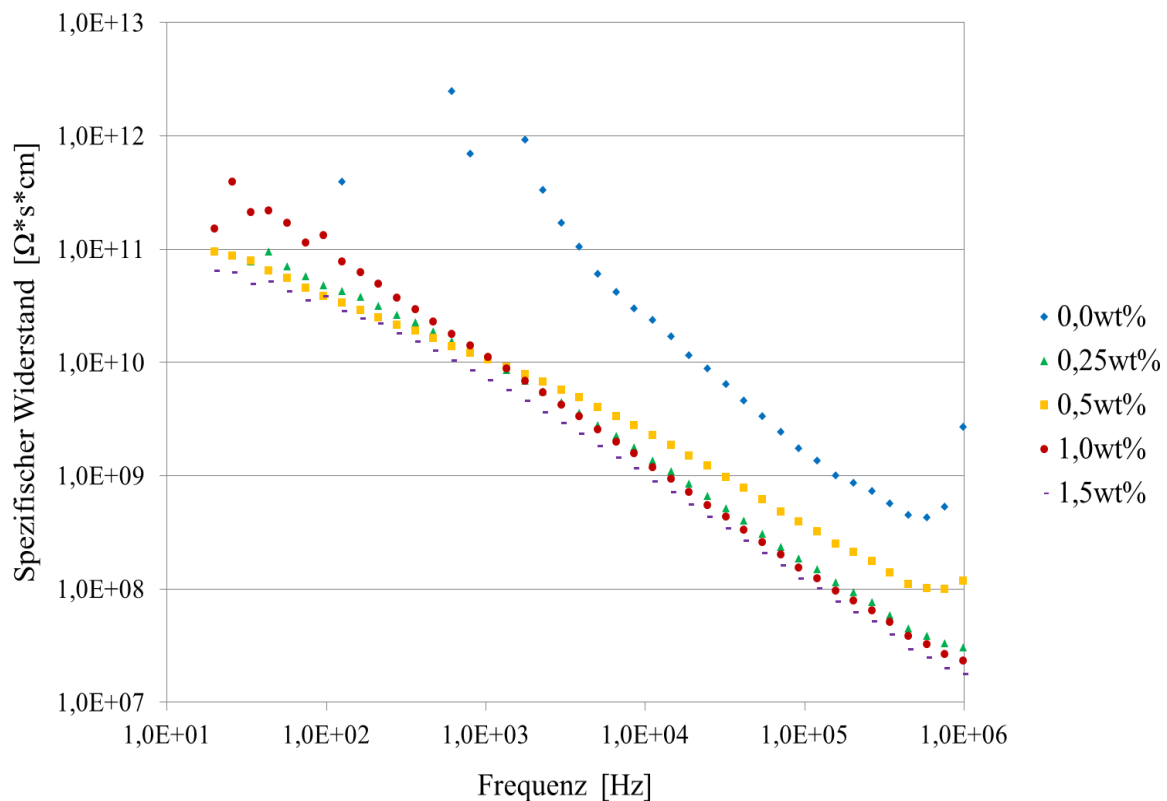


Abbildung 3.34: Auftragung des spezifischen Widerstandes gegen die Frequenz, der LCE mit den P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) funktionalisierten CNT von 0 wt% bis 1,5 wt% bei 20 °C.

Abschließend wurde die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Funktionalisierung der CNT untersucht. In Abbildung 3.35 ist der spezifische Widerstand gegen die Frequenz von vier LCE Proben mit 0,25 wt% CNT dargestellt: ohne CNT (blau), mit nicht funktionalisierten CNT (grün), mit P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) funktionalisierten CNT (rot) und mit P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) funktionalisierten CNT (gelb). Außerdem sind diese bei vier Temperaturen aufgetragen (Oben links: 20 °C, Oben rechts: 60 °C, Unten links: 90 °C und unten rechts: 140 °C). Diese Temperaturen wurden ausgewählt um jeweils Messwerte unterhalb und oberhalb der Phasenübergänge darzustellen. Hierbei ist erneut der reduzierte spezifische Widerstand bei steigender Temperatur zu erkennen. Wie zu erwarten ist, wird für den LCE ohne CNT der höchste spezifische Widerstand gemessen. Mit etwas erniedrigtem spezifischem Widerstand folgen die CNT ohne Funktionalisierung. Anschließend folgt der LCE mit den am homogensten integrierten CNT, welche mit dem P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) funktionalisiert wurden. Den niedrigsten Widerstand weist der LCE mit den P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) funktionalisierten CNT auf. Dieses Verhalten wurde ebenso für andere Konzentration an Kohlenstoffnanoröhren beobachtet. Es wurde festgestellt, dass die homogenste Verteilung der Kohlenstoffnanoröhren im LCE nicht zum niedrigsten spezifischen Widerstand führt. Die Proben mit dem niedrigsten spezifischen Widerstand zeigen in den Mikroskopiebildern (Abbildung 3.29) agglomerierte CNT, die dadurch am ehesten wie ein Leiter im LCE fungieren. Das Verhalten, das sich der spezifische Widerstand bei niedrigeren Frequenzen bei einem Wert stabilisiert ist aus der Literatur bekannt und tritt mit steigender Temperatur schon bei immer höheren Frequenzen auf.^[73] Dieser Effekt ist außerdem erst oberhalb des Glasübergangs zu beobachten, da dies von der Beweglichkeit der Polymerketten stammt und daher mit steigender Temperatur verstärkt beobachtet werden kann.

Diskussion und Ergebnisse

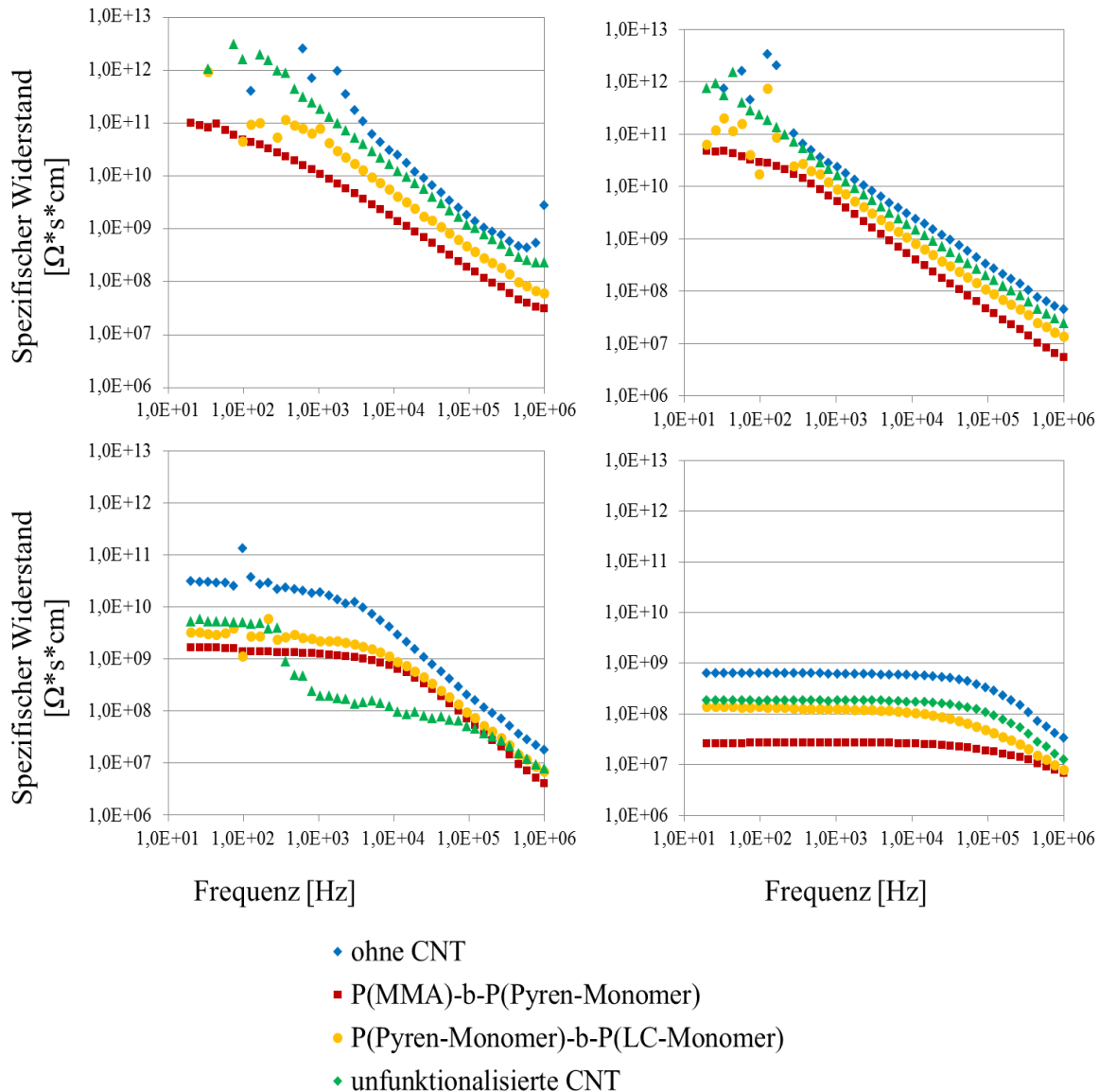


Abbildung 3.35: Darstellung des spezifischen Widerstandes gegen die Frequenz bei verschiedenen Temperaturen (links oben: 20 °C, rechts oben: 60 °C, links unten: 90 °C, rechts unten: 140 °C). In blau ist der LCE ohne CNT dargestellt. In grün ist der LCE mit nicht funktionalisierten CNT dargestellt. In rot ist der LCE mit P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) funktionalisierten und in gelb mit P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) funktionalisierten CNT dargestellt. Die Konzentration an CNT betrug jeweils 0,25wt%.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass homogene Dispersionen von Kohlenstoffnanoröhren mit den synthetisierten Blockcopolymeren hergestellt werden konnten. Die funktionalisierten CNT konnten anschließend in den Flüssigkristall eingebracht werden. Dabei wurde eine homogene Verteilung der CNT nur mit dem

P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) erreicht. Hierbei wurden die LCE mit den CNT zum ersten Mal in einem Magnetfeld orientiert, ohne dass sich Aggregate bildeten. Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie und Weitwinkel-Röntgenstreuung konnte gezeigt werden, dass die Ordnung des Flüssigkristalls nur geringfügig gestört wird. Die Kontraktionen der LCE sind jedoch deutlich verringert, was an der Steifigkeit der Kohlenstoffnanoröhren liegt, welche die Kontraktion behindert. Bei den Messungen der spezifischen Widerstände konnte eine kleine Verbesserung erreicht werden. Diese liegt allerdings immer noch im Bereich eines Nichtleiters, weshalb das Heizen über das Anlegen einer Spannung nicht realisiert werden konnte. Das Heizen über Bestrahlen konnte nur unzureichend im Vergleich mit der Literatur realisiert werden.^[74] Hierbei besteht sowohl durch die Verwendung anderer CNT als auch der Verwendung Strahlungsintensiverer Lichtquellen noch Spielraum das Heizen zu optimieren.

3.4. Flüssigkristall Elastomer-Iris

Für ein optisches System ist die Kontrolle des Lichteinfalls eine wichtige Voraussetzung um eine gute Bildqualität zu erhalten. In der Literatur sind hierfür verschiedene Aktuierungsmechanismen demonstriert worden, welche beispielsweise über Elektrobenetzung,^[75] elektrostatische Aktuation^[76] oder magnetische Aktuation^[77] betrieben werden, allerdings noch keine kommerzielle Anwendung gefunden haben. Die flüssigkristalline Elastomer-Iris soll von der Kontraktion her an die menschlichen Iris angelehnt sein (siehe Abschnitt 1.2.2), da sie sich ebenso stufenlos steuern lässt. Hierfür soll eine radiale Orientierung über ein Magnetfeld in dem LCE hergestellt werden, so dass sich das Loch, beziehungsweise die Apertur, welches der Pupille im menschlichen Auge entspricht, vergrößern lässt. Für das Heizen soll in Anlehnung an den LCE-Aktor aus Kapitel 3.2, ein Heizdraht integriert werden, der auf die radiale Form angepasst ist. In Abbildung 3.36 ist links schematisch die menschliche Iris dargestellt und rechts eine schematische Darstellung wie die LCE-Iris aussehen soll. Diese erhaltene Iris soll bezüglich ihrer Reaktionszeiten und der symmetrischen Aktuation untersucht werden.

Diskussion und Ergebnisse

Abschließend soll die Iris gefärbt werden, um zu gewährleisten, dass diese ihre Funktion, das Licht zu absorbieren, erfüllt. Dieses Projekt wurde in Zusammenarbeit mit [REDACTED] durchgeführt.

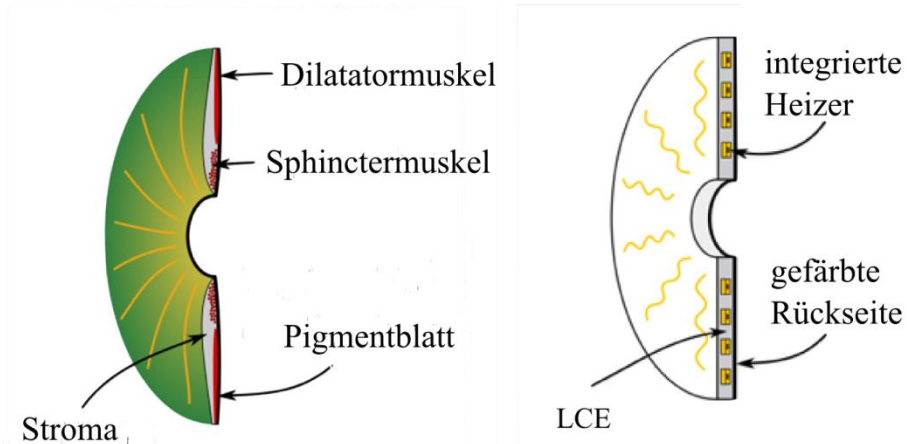


Abbildung 3.36: Links: Schematische Darstellung der menschlichen Iris. Rechts: Schematische Darstellung der LCE-Iris mit integriertem Heizdraht.^[64]

3.4.1. Aufbau eines radialen Magnetfeldes

Da es sich bei einem Punkt, auf den ein Magnetfeld vollständig zuläuft, um einen Monopol handeln würde, was experimentell nicht zu realisieren ist, musste eine andere Lösung gefunden werden. Um ein Magnetfeld für die radiale Orientierung aufzubauen wurde das Ergebnis aus Abschnitt 3.1.3. genutzt, dass ein Magnetfeld etwas oberhalb von 100 mT nötig ist, um eine maximale Kontraktion zu erreichen. Für die radiale Orientierung wurde deshalb ein Magnetfeld entworfen, welches als Zentrum einen ferromagnetischen Metallstift hat, in dem die Magnetfeldlinien nicht zusammentreffen, sondern in einem Bogen in diesem zusammenlaufen. Dadurch entsteht, wenn man den Querschnitt des Aufbaus betrachtet, ein ringförmiges Magnetfeld (Abbildung 3.37 links). Um die Magnetfeldstärke vor dem Aufbauen zu überprüfen, wurde der Aufbau simuliert. Diese Simulation ist in

Abbildung 3.37 rechts zu sehen und es lässt sich anhand der Skala ablesen, dass der für die LCE Orientierung verwendete Aufbau bei minimal 200 mT liegt, und somit ausreichend ist. Messungen konnten die Simulation bestätigen, sodass problemlos LCE in diesem radialen

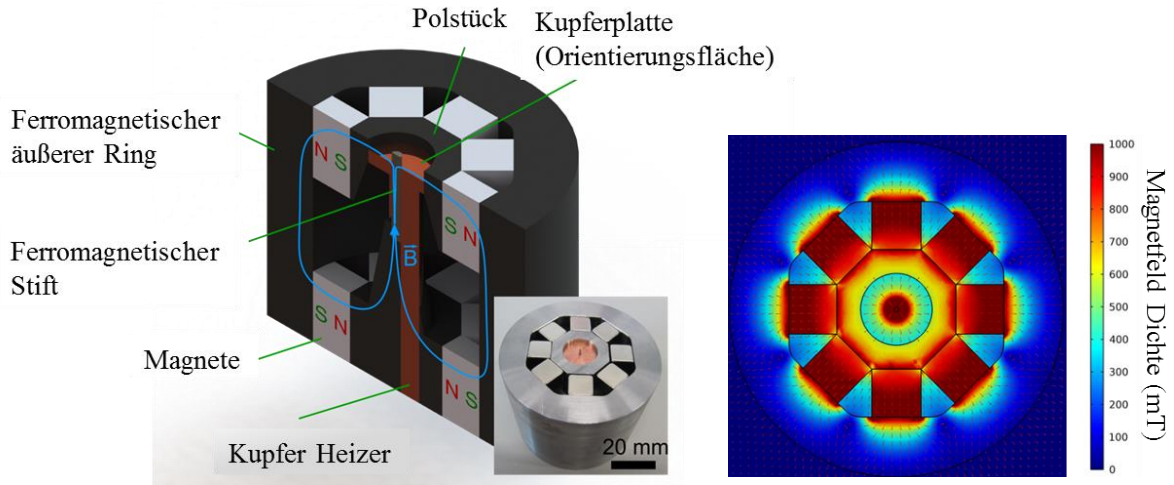


Abbildung 3.37: Links: Schematischer Querschnitt des Aufbaus für ein radiales Magnetfeld mit Fotografie des verwendeten Aufbaus. Rechts: Simulation des Magnetfeldes zu dem Aufbau.^[64]

Magnetfeld orientiert werden können, welches aus 16 temperaturstabilen NdFeB-Magneten generiert wird.^[64]

3.4.2. Erstellen radial orientierter flüssigkristalliner Elastomere

Da es mit diesem Magnetfeld nun möglich war radial orientierte LCE herzustellen musste noch ein dazu passender Platinheizdraht hergestellt werden. Hierfür wurde der in Abbildung 3.39 dargestellte Heizer entwickelt, welcher stark an den Heizer aus Kapitel 3.2 angelehnt ist. Das Prinzip einen möglichst geringen mechanischen Widerstand zu erzeugen wurde hierfür auf die radiale Form übertragen. Hieraus resultierte der flexible Platinheizdraht mit einem Widerstand von 3300 k Ω .

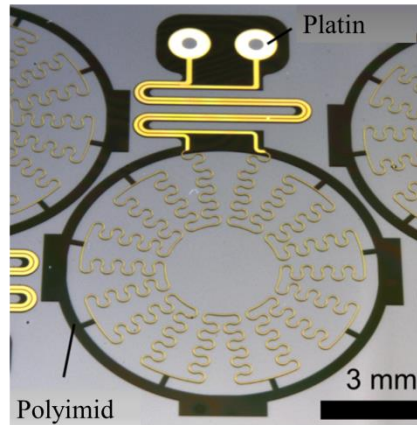


Abbildung 3.39: Foto des Platin Heizers für die Iris.^[64]

Der so erhaltene Platinheizer konnte nun in den LCE integriert werden, welcher im radialen Magnetfeld orientiert wurde. In Abbildung 3.38 ist eine Fotografie der LCE-Iris gezeigt, welche an einem Hartpapierrahmen befestigt ist. Die Iris hat einen Durchmesser von 12 mm und ist 0,3 mm dick. Der Durchmesser der Apertur beträgt 2,7 mm.



Abbildung 3.38: Fotografie der LCE-Iris mit integriertem Heizdraht.

Wie bereits gezeigt wird der LCE oberhalb der Klärtemperatur weitestgehend Licht durchlässig. Um die optische Funktion der Iris zu erhalten, wurden verschiedenen Methoden getestet um den LCE an der Oberfläche mit einer Licht absorbierenden Schicht zu versehen. Das beste Ergebnis wurde erhalten, indem der LCE mit einem schwarzen

Permanentmarker angemalt wurde. Für den so erhaltenen schwarzen LCE wurde keine Transmission gemessen, wohingegen in der Mitte 100 % Transmission sichergestellt werden, da hier keine optischen Grenzflächen vorhanden sind.^[64] Im folgenden Abschnitt soll die LCE-Iris auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht werden.

3.4.3. Charakterisierung

Für die Charakterisierung wurde die LCE-Iris über den Platindraht geheizt. Ähnlich wie bei den linearen LCE-Aktoren wurden sowohl Zyklen gemessen um die Reaktionszeiten und die Reproduzierbarkeit zu messen, aber auch Messungen mit verschiedenen Heizleistungen durchgeführt um definierte Zustände anzusteuern.

In Abbildung 3.40 ist eine LCE-Iris während eines Kontraktionszyklus zu sehen. Hierbei wurde die Rückseite des LCE geschwärzt, damit die Heizdrähte noch zu sehen waren. Die Bilder zeigen bereits, dass bei der Kontraktion die Ringförmige Öffnung ihre Form beibehält. Hierbei kann der Apertur Durchmesser von 2,7 mm auf 3,8 mm erweitert werden.

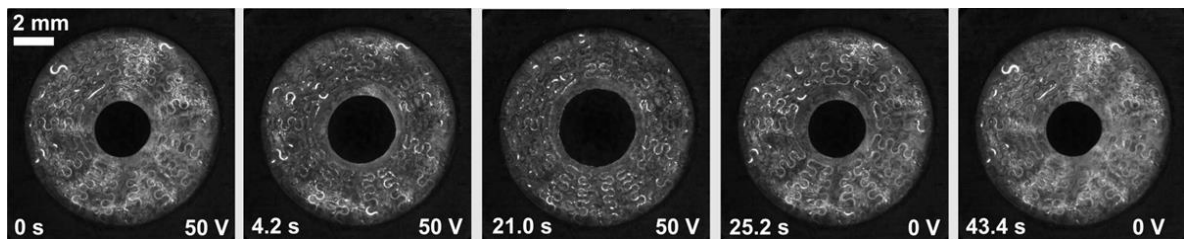


Abbildung 3.40: Bilderserie die verschiedene Öffnungszustände der LCE-Iris bei einer Spannung von 50 V zeigt.^[64]

Um die Reaktionszeiten zu bestimmen wurden Heizzyklen bei 50 V (ca. 600 mW) durchgeführt, von denen drei Wiederholungen in Abbildung 3.41 abgebildet sind. Um die Iris vollständig zu Kontrahieren wurden 7 s benötigt und für das Schließen 3 s. Als Zeiten wurden die Werte für 90 % erreichte Kontraktion bestimmt. Da die Iris keinen idealen

Diskussion und Ergebnisse

Kreis darstellt sind in der Abbildung sowohl der minimale, der maximale und der mittlere Durchmesser dargestellt. Um zu untersuchen wie gleichmäßig die Iris aktuiert, wurde die Rundheit ψ bestimmt, welche in Gleichung 3.13 definiert ist.

$$\psi = \frac{4A}{\pi M} \quad (\text{Gl.: 3.13})$$

Hierbei beschreibt A die offene Fläche und M die Hauptachse einer Ellipse die an die Öffnung angepasst ist, wodurch $\psi = 1$ einen perfekten Kreis angibt. Die drei Reaktionszyklen zeigen, dass der Apertur Durchmesser sehr reproduzierbar zwischen den Maximalzuständen hin und her geschaltet werden kann. Dies wird durch die kontinuierlich hohe Rundheit von Werten um 0,96 bestätigt, welche nur geringe Schwankungen beim Phasenübergang aufweist.^[64]

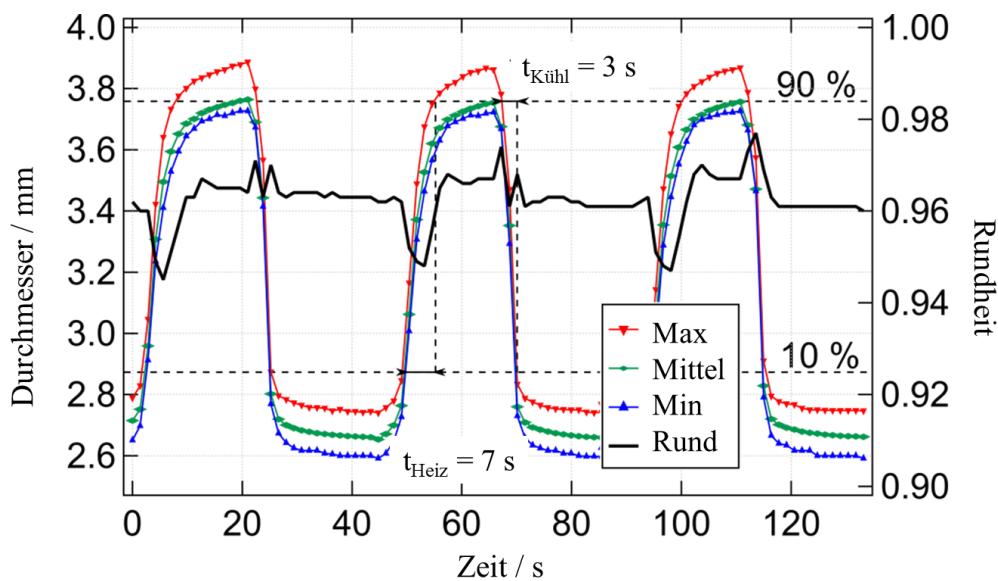


Abbildung 3.41: Die Reaktionszeit der Apertur in drei Heizzyklen bei einer Angelegten Spannung von 50 V (ca. 600 mW). Der Durchschnittliche, sowie der maximale und minimale Durchmesser sind angegeben, genauso wie Rundheit (rechte Achse).^[64]

Um die Kontrollierbarkeit zu untersuchen wurden verschiedene Spannungen angelegt und der erreichte Durchmesser gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.42 dargestellt, wobei jede Spannung 55-mal angelegt wurde um die Reproduzierbarkeit zu testen. Die Standardabweichung ist in der Abbildung als Fehlerbalken eingezeichnet und zeigt, dass

eine hohe Präzision erreicht wird, da die maximale Schwankung lediglich 0,8 % der Ausgangslänge beträgt. Außerdem wird keine Hysterese beobachtet, sodass es keine Rolle spielt ob eine bestimmte Apertur von einer niedrigeren oder höheren Temperatur angesteuert wird.

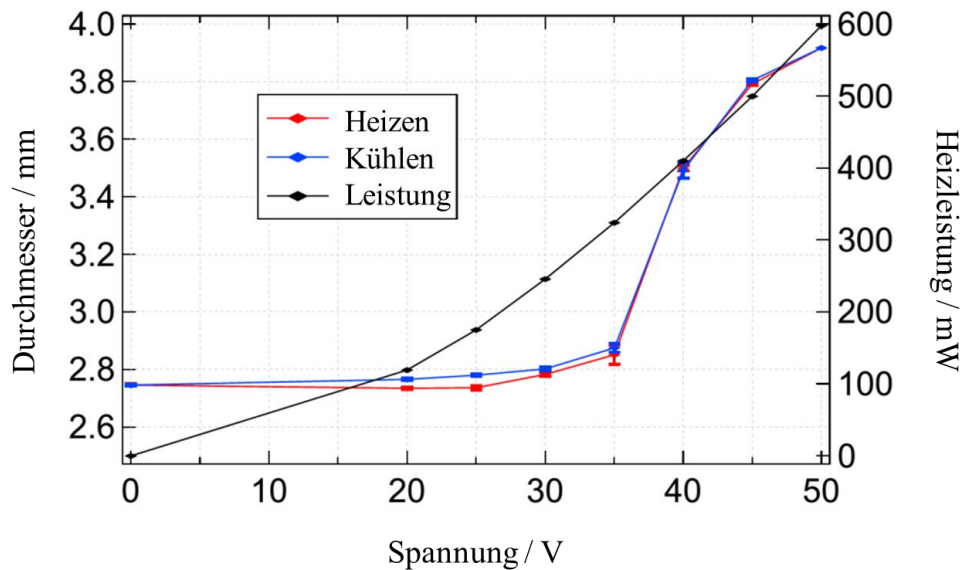


Abbildung 3.42: Aktuation der LCE-Iris bei verschiedenen Spannungen. Die Standardabweichung der Kontraktion ist als Fehlerbalken angegeben ($n = 55$).^[64]

Um die Funktion, den Lichteinfall zu regulieren, zu überprüfen, wurden Aufnahmen mit dem später in Kapitel 3.6 vorgestellten technischen Nachbau des menschlichen Auges gemacht. In Abbildung 3.43 sind zwei Öffnungszustände der LCE-Iris mit den damit aufgenommenen Bildern dargestellt. Bei dem oberen, ist die LCE-Iris weitgehend geschlossen, und es wird somit ein relativ dunkles Bild aufgenommen. Bei dem unteren Bild hingegen ist die LCE-Iris vollständig geöffnet und es wird somit ein deutlich helleres Bild erhalten. Gleichzeitig ändert sich mit der Größe der Apertur die Schärfentiefe (DOF). Bei einer geringen Öffnung der Iris kann ein deutlich größerer Tiefenbereich scharf dargestellt werden, als bei einer großen Öffnung. Dies kann ebenfalls in den Bildern beobachtet werden, da die Schrift im Hintergrund bei der geöffneten Iris etwas unschärfer dargestellt wird als bei der geschlossenen. Da die LCE-Iris bisher nur eine kleine Änderung

Diskussion und Ergebnisse

des Durchmessers ermöglicht, kann der Effekt der Schärfentiefe Änderung auf den Bildern nur geringfügig beobachtet werden.

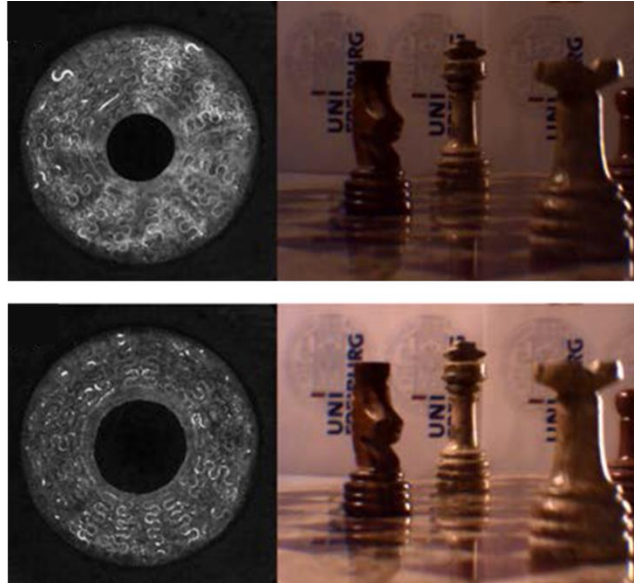


Abbildung 3.43: Photographien mit verschiedenen Öffnungszuständen der LCE-Iris (oben: geschlossen; unten: geöffnet).^[64]

Somit konnte gezeigt werden, dass eine funktionierende LCE-Iris hergestellt werden konnte. Diese kann ohne Abstufungen kontinuierlich angesteuert werden und zeigt dabei geringe Abweichungen. Ein großer Vorteil gegenüber anderen Irismodellen ist, dass im Strahlengang keine optischen Grenzflächen vorhanden sind, die eine Beeinträchtigung der Bildqualität zur Folge haben könnten. Weiterhin ist die Langzeitstabilität, es wurde nach einem Jahr keine Verschlechterung der Ergebnisse beobachtet, ein wichtiger Faktor für eine mögliche Anwendung. Durch den Aufbau des radialen Magnetfeldes konnte außerdem gezeigt werden, dass mögliche LCE-Aktuatoren nur durch die Realisierbarkeit eines dazugehörenden Magnetfeldes begrenzt sind.^[64]

3.5. Kontraktion einer elastomeren Linse mittels LCE

Für klassische optische Systeme werden gegeneinander verschiebbare Linsensysteme verwendet um scharfe Bilder von Objekten in unterschiedlicher Entfernung darzustellen. Dafür wird sehr viel Platz benötigt. Das menschliche Auge hingegen verformt hierfür lediglich eine Linse und erzeugt darüber ein scharfes Bild. Um diese Linsenkontraktion nachzubilden, sollten in Kooperation mit [REDACTED], zwei Konzepte realisiert werden, welche in Abbildung 3.44 dargestellt sind. Hierbei handelt es sich zum einen um einen Ringförmigen LCE, welcher radial Orientiert ist, wodurch sich beim Phasenübergang der Radius vergrößert, sodass die Linse flacher wird. Hierbei kann die Linse nur gleichmäßig verformt werden. Beim anderen Konzept werden an die Linse acht LCE-Aktoren aus Kapitel 3.2 angebunden, wodurch die Linse sowohl symmetrisch aktuiert werden kann, durch das gleichmäßige ziehen an allen Aktoren, als auch nur an Paarweise gegenüberliegenden Aktor um verschiedene Astigmatismen zu simulieren. Für die PDMS Linse wird in beiden Fällen eine Mischung aus zwei Silikonen (75 wt% SE1740 Dow Corning und 25 wt% Elastosil RT 604, Wacker Silicones) verwendet.^[78]

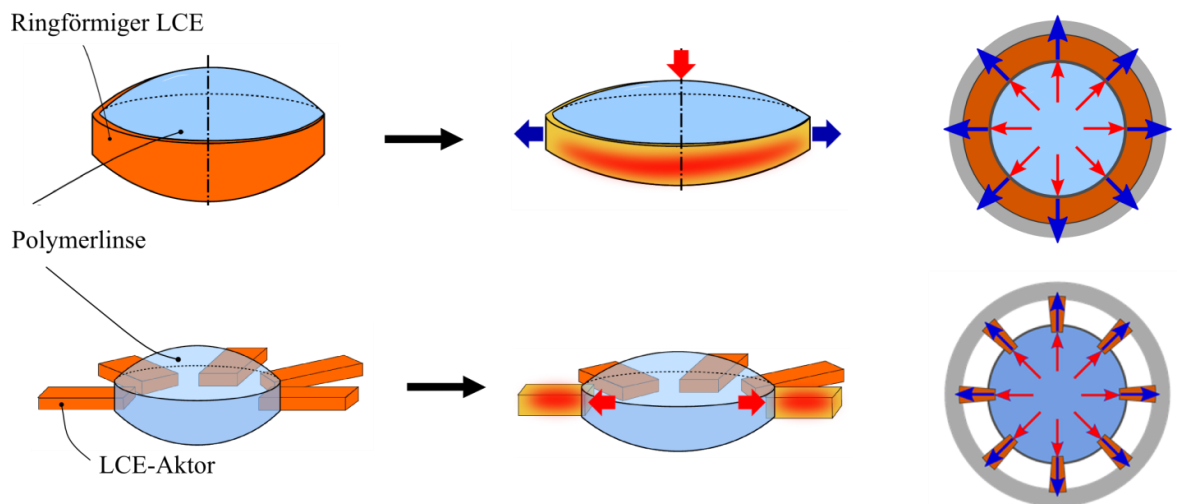


Abbildung 3.44: Schematische Darstellung zwei verschiedener Kontraktionskonzepte für eine elastomere Linse. Oben: Ringförmiger LCE der beim Phasenübergang die Linse abflacht (Pfeile zeigen die Verformung an). Rechts oben: In der Aufsicht sind in blau die Orientierung des Flüssigkristalls und in rot die Verformung der Linse angegeben. Unten: Vektor aktuierte Linse, die ebenfalls abgeflacht wird. Rechts unten: In der Aufsicht ist ebenfalls die LCE Orientierung und die Linsenverformung angegeben.^[78]

3.5.1. Linsendeformation mittels linearen LCE-Aktoren

Um die Linsendeformation mit einzeln ansteuerbaren Achsen zu demonstrieren, wurden die acht verwendeten LCE-Aktoren mit Anker an der Linse angebracht. Diese Anker wurden bei der Linsenherstellung direkt eingegossen. Für die Realisierung wurden die LCE-Aktoren aus Kapitel 3.2 verwendet. Diese erzeugen mit den vorgestellten Abmessungen eine Kontraktion von 1,1 mm. Die daraus resultierende theoretische Linsendeformation von circa 18 % sollte genügend Spielraum lassen um die angestrebte Brennweite Änderung von circa 10 % zu realisieren. Zusammen mit der Linse wurden die Aktoren in einem kompletten System zusammengebaut, welches in Abbildung 3.45 dargestellt ist. Die Temperatur wurde, wie bei den LCE-Aktoren beschrieben, über die integrierten Heiz- und Sensordrähte geregelt.^[78]

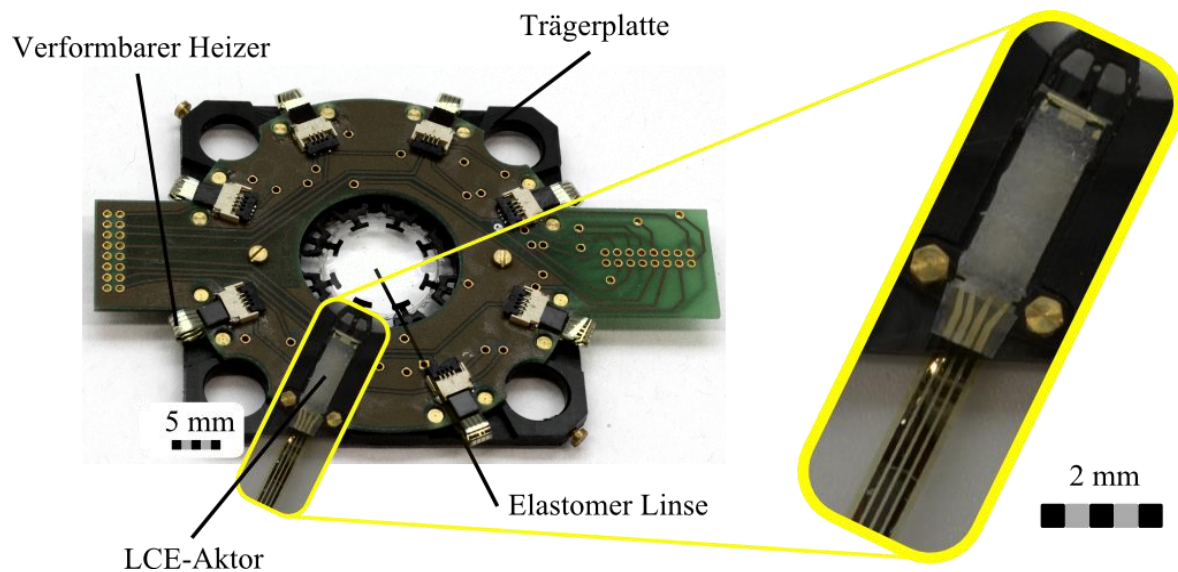


Abbildung 3.45: Photographie der elastomeren Linse mit acht LCE-Aktoren deren Heizer und Sensoren elektrisch gesteuert werden. Vergrößert ist einer der LCE-Aktoren aus Kapitel 3.2 dargestellt.^[78]

Um die Verformung der bikonvexen elastomeren Linse zu charakterisieren wurde die Brennweite in Abhängigkeit der angesteuerten Temperatur der LCE-Aktoren gemessen. Die Brennweite f wurde nach der Gleichung 3.14 berechnet. Hierbei steht s_o für den Objektabstand und s_i für den Bildabstand.

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{s_o} + \frac{1}{s_i} \quad \text{Gl.: (3.14)}$$

Ausgehend von einer Brennweite von 33.3 mm konnte eine Erhöhung nach $\Delta f/f_0$ von 7,6 % bestimmt werden. Es konnte also die angestrebte Größenordnung erreicht werden. Überraschender Weise ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Brennweiteänderung und der Temperatur der LCE-Aktoren, welcher in Abbildung 3.46 dargestellt ist. Dies ist deshalb unerwartet, da der nicht lineare Phasenübergang des flüssigkristallinen Elastomers etwas anderes erwarten lässt (Abschnitt 3.2.3.). Es ist wahrscheinlich, dass die Temperatur auch einen starken Einfluss auf den Brechungsindex der Silikonlinse hat, welcher sich auf das Messergebnis auswirkt.^[78]

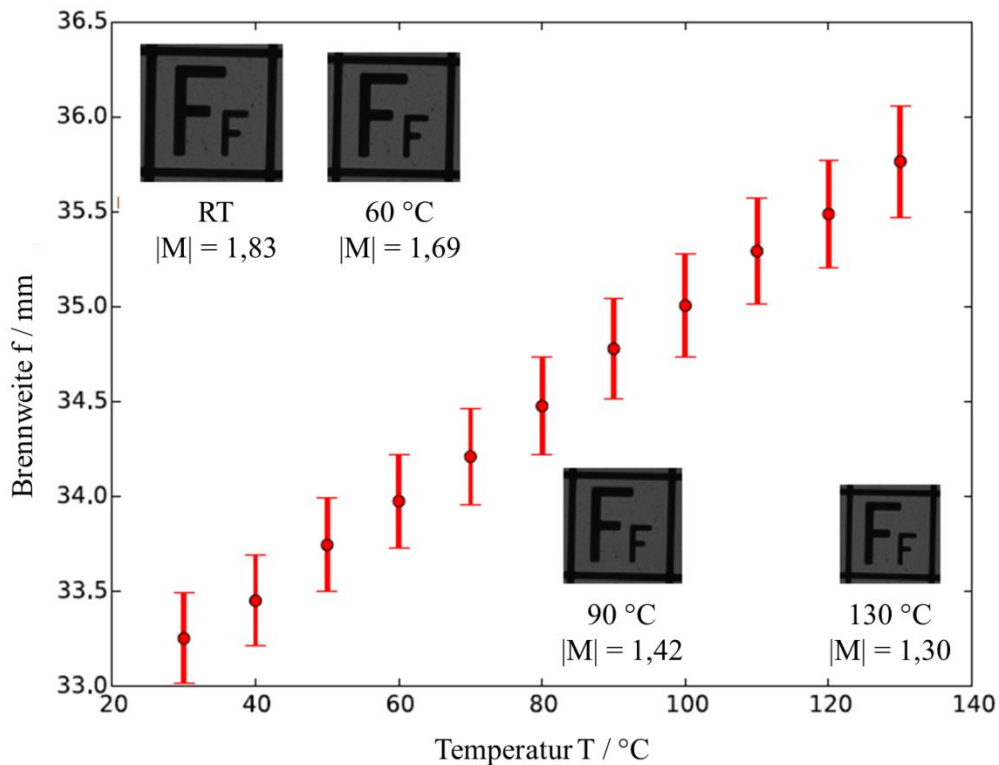


Abbildung 3.46: Auftragung der gemessenen Brennweite Änderung in Abhängigkeit der simultanen Temperatur aller acht LCE-Aktoren. Auf den kleinen Photographien ist ein Bild bei verschiedenen Temperaturen abgebildet, skaliert nach dem Abbildungsmaßstab $M = | - s_i/s_o |$.^[78]

3.5.2. Linsendeformation mittels LCE-Ring

Für die rein symmetrische Linsendeformation musste zuerst ein radial orientierter, ringförmiger LCE-Aktor hergestellt werden. Hierfür wurde das Magnetfelddesign aus dem Kapitel über die LCE-Iris (Abschnitt 3.4.1) verwendet. Um einen Aktor mit ausreichend Kraft zu erhalten, wurde ein ausreichend dicker Ring hergestellt, welcher in Abbildung 3.47 dargestellt ist. Gemessen wurde beim nematisch isotropen Phasenübergang eine Durchmesservergrößerung auf 135 % der ursprünglichen Größe.^[79]

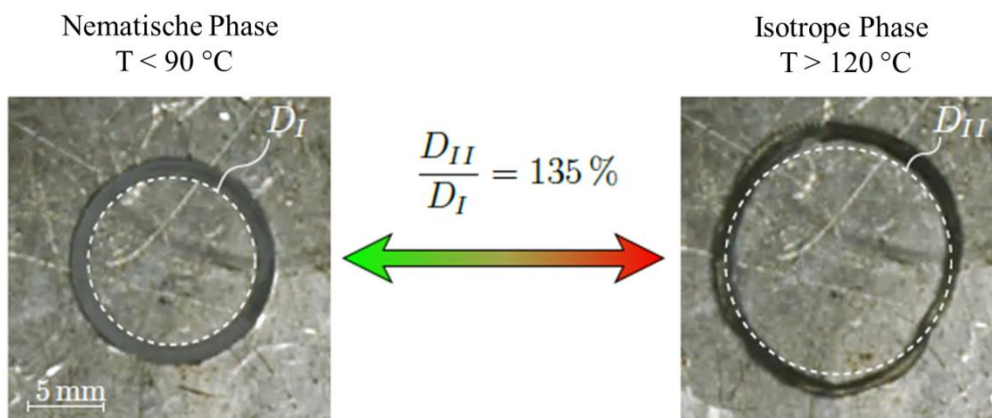


Abbildung 3.47: Photographien des ringförmigen LCE-Aktors in der nematischen und der isotropen Phase.^[79]

Um diese ringförmigen LCE-Aktoren nun vergleichbar mit den linearen Aktoren zu steuern, wurde ein analoges Heizersystem entwickelt, wobei ein Widerstand von 1020Ω gewählt wurde. Zusätzlich wurde eine Aufhängung aus Polyimid in den LCE integriert, um die gesamte Linse daran befestigen zu können. Dies ermöglicht eine radiale Bewegung, ohne dass sich die Linse aus dem Zentrum des Strahlengangs bewegt. Dargestellt ist dieser fertige ringförmige LCE-Aktor mit der Polyimidaufhängung in Abbildung 3.49, in welcher sowohl die Heizer als auch die Aufhängung nochmals vergrößert dargestellt sind.

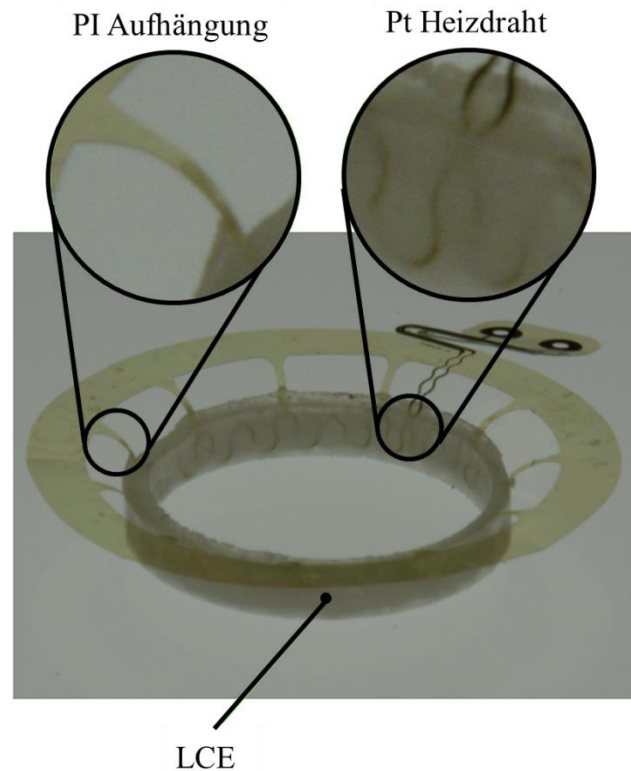


Abbildung 3.49: Ringförmiger radial orientierter LCE-Aktor mit integriertem Platinheizer. Die flexible Polyimidaufhängung erlaubt die Verformung der Linse und hält diese im Zentrum.^[78,79]

Der fertige Aktor wurde anschließend direkt bei der Herstellung direkt in den Rand der Linse eingegossen um eine optimale Kraftübertragung vom LCE auf die Linse zu gewährleisten. In diesem Fall wurde eine bikonkave Silikonlinse verwendet. Das Resultat

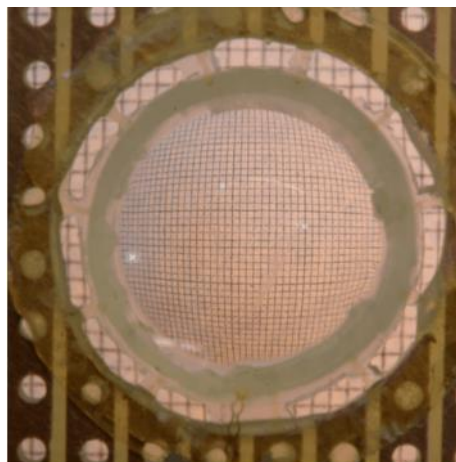


Abbildung 3.48: Fotografie der PDMS Linse mit integriertem ringförmigem LCE-Aktor.

Diskussion und Ergebnisse

ist in Abbildung 3.48 abgebildet, wobei die Brechkraft der elastomeren Linse schon deutlich zu erkennen ist.

In Abbildung 3.50 ist die Änderung der Scheitelbrennweite gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Hierbei ist zu sehen, dass die Änderung ähnlich dem Phasenübergang des LCE verläuft (Abschnitt 3.2.3), allerdings mit einem flacheren Übergang. Insgesamt wird eine Verringerung der Scheitelbrennweite um 15,26 %, ausgehend von einer Brennweite von $f_0 = -16,52$ mm, gemessen. Der flachere Übergang kann vermutlich damit erklärt werden, dass die PDMS-Linse sich beim Heizen des LCE-Rings auf bis zu 70 °C mit erhitzt. Der Brechungsindex des PDMS ($\frac{dn}{dT} \approx 4 \cdot 10^{-4} K^{-1}$) verhält sich temperaturabhängig und hat daher einen starken Einfluss auf die Änderung der Brechkraft der Linse. Mit 6,8 % Änderung der Brechkraft, entfällt nahezu die Hälfte der Änderung auf den thermo-optischen Effekt.

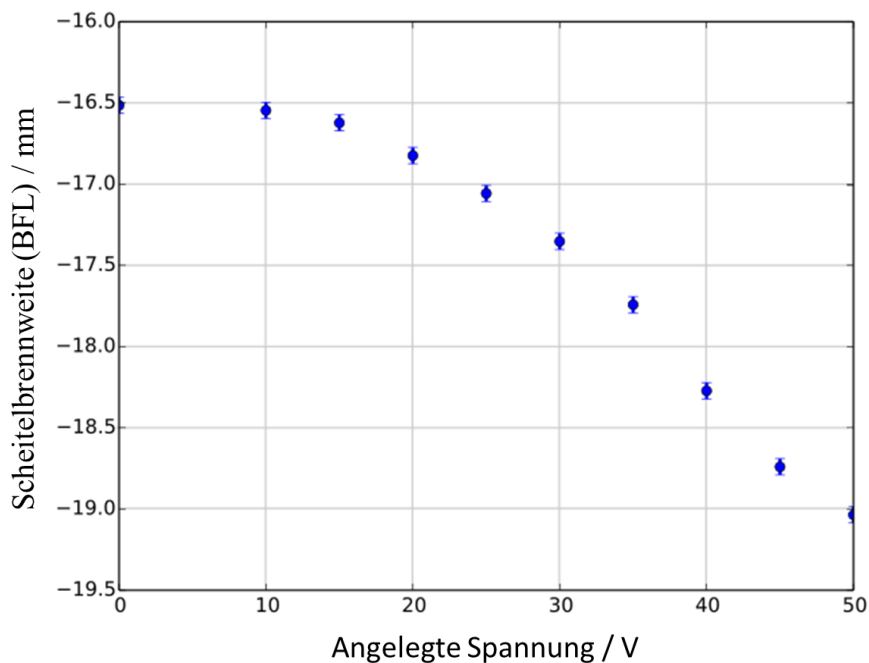


Abbildung 3.50: Auftragung der Scheitelbrennweite gegen die angelegte Spannung.^[78]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sowohl die symmetrische Linsendeformation über einen ringförmigen LCE-Aktor, als auch die Vektor aktuierte Deformation über die

linearen LCE-Aktoren realisiert werden konnten. Beim Vektor aktuierten System konnte nicht ganz die angestrebte Brennweiteänderung erreicht werden. Hierbei ist allerdings noch Spielraum um weitere Optimierungen vorzunehmen. Bei der symmetrisch aktuierten Linse wurde die angestrebte Brennweiteänderung erreicht, allerdings stammt ein Anteil aus dem thermo-optischen Effekt der PDMS-Linse.

3.6. Technischer Nachbau des menschlichen Auges

In einem abschließenden Projekt sollten, in Kooperation mit [REDACTED], [REDACTED] und [REDACTED], die zuvor präsentierte LCE-Iris (Kapitel 3.4) und die mittels LCE verformte PDMS-Linse (Kapitel 3.5) bei einem technischen Nachbau des menschlichen Auges verwendet werden. In Abbildung 3.51 ist das optische Design hierfür dargestellt. In der Reihenfolge von links, entsprechend dem Weg des einfallenden Lichts,

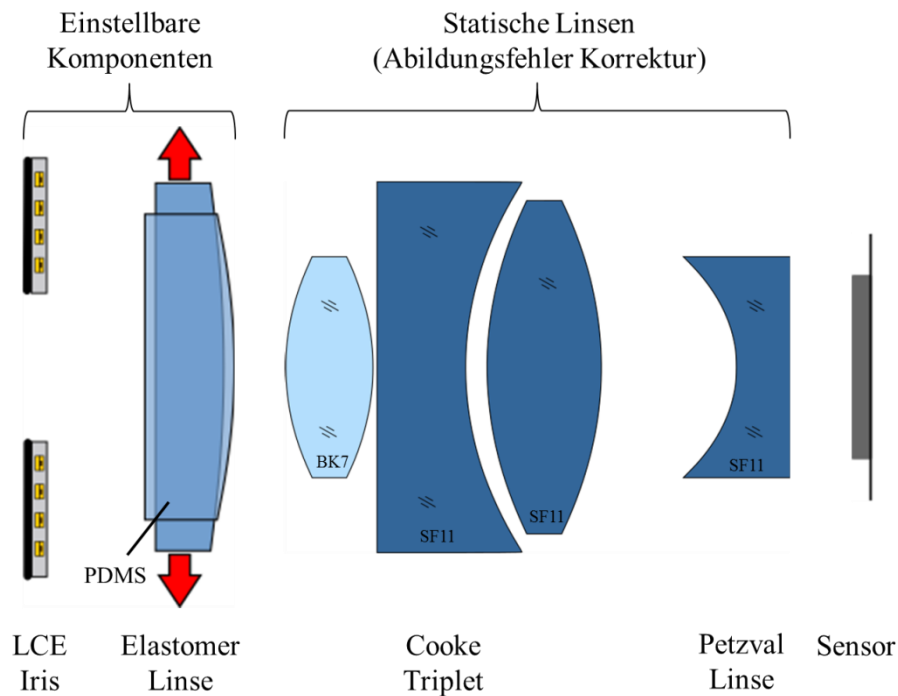


Abbildung 3.51: Das optische Design des technischen Auges. Von links nach rechts: LCE Iris, Elastomer Linse, Cooke Triplet, Petzval Linse, kommerzieller Bildsensor.^[78]

werden zuerst die in den Kapiteln zuvor vorgestellte LCE-Iris und die PDMS-Linse, welche mittels linearen LCE-Aktoren verformt wird, dargestellt. Danach folgen als statische Linsen ein Cooke Tripel und eine Petzval Linse um optische Fehler zu korrigieren. Abschließend wird noch ein kommerziell erhältlicher Bildsensor eingebaut. Der gesamte Aufbau soll für eine geeignete Lichtabschirmung in einem Gehäuse eingebaut werden.^[78]

3.6.1. Zusammensetzen der einzelnen Komponenten

Um die einzelnen Komponenten in einem Gehäuse zusammenzusetzen wurden vier Befestigungsschienen verwendet. Alle Komponenten wurden so montiert, dass sie einfach auf diese Aufgeschoben werden konnten. In Abbildung 3.52 sind die vier erhaltenen Bauteile abgebildet. Die LCE-Iris ist für die Befestigung auf einer Leiterplatte (PCB) aufgebracht. Die elastomere Linse wird an einer gefrästen Aufhängungsplatte, welche mit den elektrischen Kontakten für die acht LCE-Aktoren versehen ist, angebracht und von dieser in der zentralen Position gehalten. Bei einer Brennweiteänderung von 3 %, die durch die LCE-Aktoren erreicht wird, wurde eine Verschiebung des scharfgestellten Bereichs um 21 % gemessen. Simulationen haben ergeben, dass die Linse, mit stärkeren Aktoren, einen Entfernungsbereich von 0,4 m bis zu 100 m scharf darstellen kann. Die statischen Linsen, ein System aus vier sphärischen Standardglaslinsen, wird verwendet um die grundlegende optische Brechkraft des Systems zu erzeugen, und entspricht in seiner Funktion der Cornea

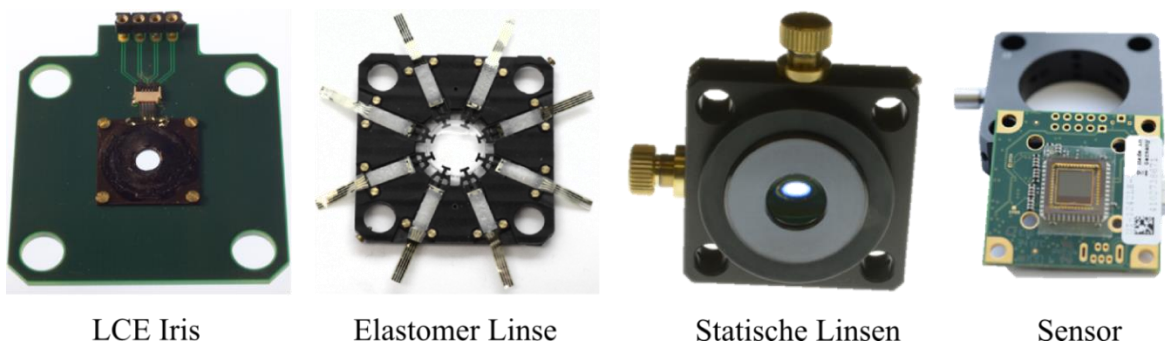


Abbildung 3.52: Fotografien der Komponenten. Von links: LCE-Iris, Elastomer-Linse, Statistische Linsen (Cooke Triple, Petzval Linse) und CMOS Sensor.

(Hornhaut), die im menschlichen Auge den Hauptteil der Brechkraft beisteuert. Außerdem sorgt das Cooke Triplet für die Minimierung sowohl der chromatischen, als auch der sphärischen Aberration. Die stark gewölbte Petzval Linse wird verwendet um Bildfeldwölbungen zu kompensieren.^[78]

Das Design des Aufbaus wurde auf einen maximalen Bildwinkel von 50° ausgelegt, wird aber durch den Bildsensor auf etwa 30° begrenzt. Für das Gehäuse wurde ein Design, ähnlich dem menschlichen Auge ausgewählt. In Abbildung 3.53 ist das Zusammensetzen der einzelnen Komponenten mit dem vollständig geschlossenen Gehäuse als Abschluss dargestellt. Hierbei werden nacheinander die einzelnen Bauteile vom Bildsensor, über die statischen Linsen, die PDMS-Linse und die LCE-Iris auf die vier Befestigungsstangen aufgesetzt und über Aluminiumringe als Abstandshalter wird der definierte Abstand zwischen diesen eingestellt. Abschließend wird der vordere Teil des 7 cm im Durchmesser großen Gehäuses aufgesetzt und es bleibt nur eine kleine Öffnung für den Lichteinfall. Im folgenden Kapitel soll das Gesamtsystem genauer Charakterisiert werden.^[78]

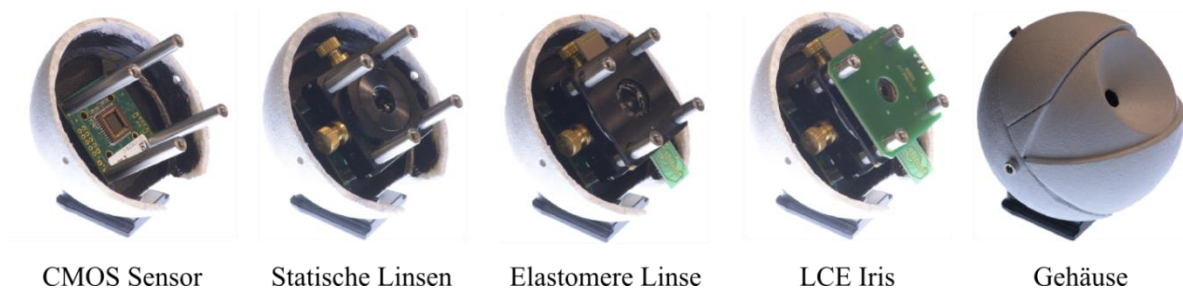


Abbildung 3.53: Photographien vom Zusammenbau der einzelnen Bauteile in einem dem Auge nachempfundenen Gehäuse. Von links: Hinter Gehäusehälfte mit den vier Befestigungsstangen und dem eingesetzten Bildsensor. Bilder mit den nacheinander eingesetzten statischen Linsen, der elastomeren Linse und der LCE-Iris. Abschließend das geschlossene Gehäuse.^[78]

3.6.2. Charakterisierung

Um das zusammengesetzte System zu charakterisieren wurden Aufnahmen gemacht. Die erstellten Bilder sind in Abbildung 3.54 dargestellt. Auf der linken Seite ist unten die

Diskussion und Ergebnisse

Änderung der Linsenkontraktion dargestellt, welche in den daraus resultierenden Aufnahmen eine Änderung des fokussierten Punktes zur Folge hat. Hierbei wurde das obere Bild mit der elastomeren Linse im Ruhezustand und einer Brennweite von 60 mm aufgenommen. Das untere wurde nach einer Kontraktion mit einer Brechkraft von 62 mm aufgenommen. Die Verschiebung der fokussierten Ebene ist durch den roten Pfeil angezeigt. Auf der rechten Seite der Abbildung sind hingegen Bilder gezeigt, die durch die Variation der Apertur entstanden sind, was auf den beiden Fotos unten rechts gezeigt wird. Oben ist auf einem Foto gezeigt, wie die Aufnahme aussieht, wenn die LCE-Iris vollständig geöffnet ist. Hierbei sind die Randbereiche, die nicht die gleiche Entfernung wie die Mitte aufweisen deutlich unschärfer. Bei einer kleineren Öffnung der LCE-Iris wird eine deutlich bessere Tiefenschärfe erreicht, wodurch ein größerer Bereich scharf dargestellt wird. Dies beruht darauf, dass eine kleine Apertur weniger Randstrahlung durchlässt, welche sich Signifikant auf optische Fehler auswirkt. Ein unterschiedliche Helligkeit ist hier nicht zu sehen, da diese durch den Sensor ausgeglichen wurde um die Tiefenschärfe besser darzustellen.

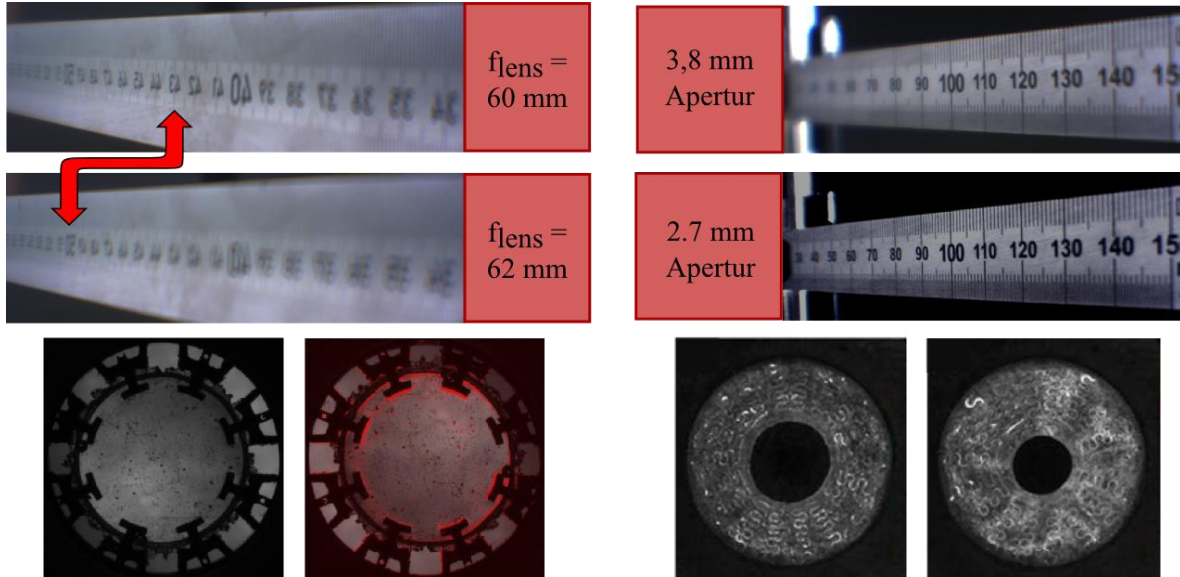


Abbildung 3.54: Links: Oben ist die Änderung des Fokus in der Aufnahme zu sehen, die durch die Verformung der Linse unten hervorgerufen wird (In der Linse ist in rot die Position der Anker vor der Kontraktion dargestellt). Rechts: Durch das Schließen der LCE-Iris wird eine bessere Tiefenschärfe erreicht, wodurch ein größerer Tiefenbereich scharf dargestellt werden kann.

Zum ersten Mal konnten in einem optischen System sowohl eine verformbare Iris, als auch eine verformbare Linse zu einem Objektiv verbaut werden. Alle Komponenten wurden so konzipiert, dass sie zu einem möglichst kompakten Gesamtsystem zusammengebaut werden kann. Der Aufbau ermöglicht einen präzisen Zusammenbau und ermöglicht trotzdem Flexibilität. Die Charakterisierung des Systems konnte zeigen, dass mit der LCE-Iris eine kontinuierliche Änderung der Apertur ermöglicht werden konnte. In einem alternativen Ansatz von [REDACTED] wurde außerdem eine optofluidische-Iris entwickelt, die eine größere Apertur Änderung ermöglicht, dafür aber nur definierte Größen ansteuern kann.^[80] Die Brechkraft der PDMS-Linse konnte mit den linearen LCE-Aktoren um 7,6 % variiert werden, was eine Änderung der Objektentfernung von circa 40 % ermöglicht. Alle verformbaren Komponenten zeigten den erwarteten Effekt auf das Bildgebende System. Eine weitere Verkleinerung ist möglich und bietet so Möglichkeiten das gesamte System oder Einzelteile für Anwendungen weiterzuentwickeln.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe eines thermotropen flüssigkristallinen Elastomers (LCE), welches als Aktor Material eingesetzt wurde, einen technischen Nachbau des menschlichen Auges zu realisieren.

Im ersten Kapitel wurden die Synthese des flüssigkristallinen Monomers und die Verarbeitung zum thermotropen, flüssigkristallinen Elastomers vorgestellt. Anschließend wurde der Ordnungsparameter mittels Weitwinkelröntgenstreuung während des Phasenübergangs bestimmt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Kontraktion des LCE mit dem Verlust der Ordnung des Flüssigkristalls übereinstimmt. Des Weiteren konnte bestimmt werden, dass eine Magnetfeldstärke von über 100 mT notwendig ist, um eine optimale Orientierung des flüssigkristallinen Elastomers zu erreichen, die wiederum die maximale Kontraktion ermöglicht. Mit dieser Kenntnis können durch entsprechenden Aufbau eines Magnetfeldes beliebige Aktor Strukturen realisiert werden.

Um das flüssigkristalline Elastomer über einen internen Heizer zu steuern, wurden Kohlenstoffnanoröhren (CNT) integriert. Um diese zu dispergieren, wurden sowohl Polymere mit einer Pyren-Endgruppe, aber auch Blockcopolymere mit einem Pyren-Ankerblock hergestellt. Als Löslichkeitsvermittelnder Block fanden zum einen Methylmethacrylat und zum anderen das flüssigkristalline Monomer Verwendung. Mit den Blockcopolymeren konnten die CNT besser in Dichlormethan dispergiert werden, im Vergleich zu den Homopolymeren mit der Pyren-Endgruppe. Zusätzlich konnte mit den Blockcopolymeren eine höhere Beladung der CNT gemessen werden, was die bessere Dispersion bestätigt. Die Dispersionen mit den Blockcopolymeren wurden daraufhin verwendet, um die Kohlenstoffnanoröhren in den LCE zu integrieren. Hierbei wurden Konzentrationen zwischen 0,1 wt% und 1,5 wt% eingebracht. Eine homogene Integration konnte mit dem P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) erreicht werden, was auf Mikroskopie Bildern gezeigt ist. Mit dem P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) bildeten sich

Zusammenfassung und Ausblick

Bereiche in denen die CNT agglomerierten. Bei der Referenzprobe mit nicht funktionalisierten CNT wurden große Bereiche erhalten, in denen die Textur beeinträchtigt ist. Bei der Charakterisierung mittels Weitwinkel-Röntgenstreuung konnte gezeigt werden, dass der Ordnungsparameter mit steigender CNT Konzentration nur geringfügig abnimmt. Außerdem wurde nur eine geringe Reduktion der Übergangstemperaturen gemessen. Die maximale Kontraktion, welche bei vollständigem Phasenübergang gemessen wurde, reduziert sich mit steigender CNT Konzentration deutlich. Da dies nachweislich nicht mit der verringerten flüssigkristallinen Ordnung zusammenhängt, muss dies an der mechanischen Starrheit der CNT liegen. Die Leitfähigkeit der LCE konnte mit den CNT nur um eine Größenordnung verbessert werden, was für ein Heizen über Strom leider nicht ausreichend ist. Das Heizen über Strahlung konnte nur mit sehr langsamen Reaktionszeiten realisiert werden.

Als Alternative zu den Kohlenstoffnanoröhren wurde ein mit Polyimid ummantelter Platindraht in den LCE integriert. Zusätzlich wurde ein Platindraht als Temperatursensor integriert, um eine Temperaturkontrolle zu ermöglichen. Es wurde eine leicht verringerte Kontraktion, durch die mechanische Spannung der Platindrähte, und damit einhergehend eine leichte Reduktion der Energiedichte gemessen. Das integrierte Heizen ermöglicht dafür aber eine sehr präzise Ansteuerung mit einem Fehler von unter 0,8 % und eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Des Weiteren tritt fast keine Hysterese auf, wodurch die Steuerung deutlich vereinfacht wird. Durch die Integration der Platinheizer konnten gut handhabbare lineare LCE-Aktoren mit einer Kontraktion und einer Arbeitsdichte, die in der Größenordnung von menschlichen Muskeln liegen, erhalten werden.

Um aus dem LCE eine Iris zu bauen, wurde ein Aufbau für ein, im Bereich der Orientierung, radiales Magnetfeld konstruiert. Es konnte gezeigt werden, dass eine ausreichende Magnetfeldstärke von über 100 mT erreicht wird und somit eine optimale Orientierung möglich ist. Ein entsprechend entworfener Heizdraht wurde in die Iris eingebracht. Es konnte gezeigt werden, dass die Iris während der Kontraktion nur geringe Abweichungen von einem Kreis aufweist und sehr reproduzierbar abläuft. Die Öffnung von 2,7 mm auf 3,7 mm fällt für eine Iris klein aus und ist in diesem Bereich noch nicht konkurrenzfähig. Ein Vorteil ist hingegen, dass sich im Strahlengang keine Grenzflächen

befinden, die die optische Qualität beeinflussen können. Außerdem lässt sich die LCE-Iris stufenlos schalten und bietet für LCE eine schnelle Reaktionszeit.

Für die Verformung einer Elastomer Linse wurden zwei Konzepte vorgestellt. Zum einen wurde mit dem radialen Magnetfeld ein ringförmiger LCE-Aktor hergestellt, welcher in die elastomere Linse integriert wurde. Hiermit konnte eine Änderung der Brennweite um 15 % erreicht werden, wobei knapp die Hälfte davon auf die temperaturabhängige Änderung des Brechungsindex der PDMS-Linse entfällt. Zum anderen wurde eine PDMS-Linse vorgestellt, die mittels acht LCE-Aktoren gedehnt wird. Hierbei konnte eine Änderung der Brennweite um knapp 8 % erreicht werden. Der Vorteil bei der Verwendung von einzelnen Aktoren ist, dass sich Astigmatismen simulieren lassen.

Abschließend wurde mit der LCE-Iris und der mittels acht LCE-Aktoren kontrahierten PDMS-Linse ein technischer Nachbau des menschlichen Auges zusammengesetzt. Zusätzlich wurde noch ein Cooke Triplet und eine Petzval Linse zur Minimierung der optischen Fehler sowie ein CMOS-Bildensor eingebaut. Hierbei konnten sowohl Aufnahmen gemacht werden, welche die Änderung der Fokusebene zeigen, als auch Aufnahmen, bei denen die Änderung der Tiefenschärfe als auch des Lichteinfalls gezeigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Ziel, einen technischen Nachbau des menschlichen Auges mit flüssigkristallinen Elastomeren als Aktoren zu bauen, erreicht wurde. Eine Verbesserung der Variation der Iris Apertur könnte eventuell mit einem flüssigkristallinen Hauptkettenelastomer erreicht werden, da hierfür größere Kontraktionen bekannt sind. Für die Einsetzbarkeit der Linse ist es wichtig, diese von der Wärme der LCE abzuschirmen um eine präzise Steuerung zu ermöglichen. Somit könnte eine Verbesserung des Gesamtsystems erreicht werden. Die LCE-Aktoren, mit integriertem Heizdraht, bieten außerdem vielfältige Anwendungsmöglichkeiten als elektrisch schaltbare Mikro-Aktoren, die eine einzigartige Kombination von verhältnismäßig großer Kontraktion und Arbeitsdichte bieten. Hierbei ist das Design der LCE-Aktoren nur durch die Realisierbarkeit eines passenden Magnetfeldes begrenzt.

5. Experimenteller Teil

5.1. Geräte und Chemikalien

Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben wurden alle Chemikalien bei den Firmen ABCR, Acros, Sigma Aldrich, TCI und Fluka zur Synthese bezogen. Diese wurden soweit nicht anders angegeben ohne weitere Aufreinigung verwendet. Alle Lösungsmittel wurden in p.a. Qualität verwendet. Dioxan und Dichlormethan wurden vor der Verwendung mit Standardmethoden destilliert. Der Initiator AIBN (Azobisisobutyronitrile) wurde in Diethylether umkristallisiert.

Geräte

Kernresonanz-Spektroskopie

300 MHz ^1H -NMR Spektren wurden mit einem Bruker AC300 gemessen. 400 MHz ^1H -NMR Spektren wurden mit einem Bruker DRX400 gemessen. Die Spektren wurden mit MestReNova v9.1.0-14011 ausgewertet. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und in Bezug zum Signal Tetramethylsilan gesetzt.

FT-IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem ATR-FT-IR-Spektrometer Perkin Elmer 100 aufgenommen.

Experimenteller Teil

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis Spektren wurden an einem UV-2102 PC der Firma SHIMADZU aufgenommen.

ESI-Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Navigator Instrument der Firma Thermoelectrics bei einer Probenkonzentration von 0,1 mg/ml, einer Flussrate von 0,75 ml/min, einer Cone-Voltage von 70 V, 45 V oder 35 V und einem Stickstoffstrom von 300 l/h aufgenommen.

Optische Mikroskopie

Als Polarisationsmikroskop wurde das Olympus BX51 verwendet. Zur Aufnahmen wurde eine ColorView II Kamera verwendet. Die Heizexperimente wurden mit einer Linkam LTS 350 durchgeführt. Die Aufnahmen Kontraktionsmessungen wurden mit der Software cell^D 3.4 durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen erfolgten in THF bei einer Konzentration 1,5 – 2 mg/ml. Die Elugramme wurden mit einer GPC-Anlage bestehend aus Jasco PU-980 Pumpe, Jasco RI-930 Brechungsindexdetektor, Jasco UV-970 UV-Detektor und einem TriStar Mini Dawn Lichtstreuendetektor aufgenommen. Das Säulenmaterial wurde von der Firma MZ-Gel mit einer Porengröße von 103-104 Å verwendet. Die Messungen wurden bei einer konstanten Flussrate von 1 ml/min durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte zuvor mit Polystyrol-Standards der Firma Polymer Standard Service.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC Messungen wurden an einer DSC 8500 der Firma Perkin Elmer durchgeführt und mit der Pyris Software (Version 10.1.0.0412) ausgewertet.

Thermogravimetrie (TGA)

Die Thermogravimetrie wurde mit einer Pyris 6 TGA der Firma Perkin Elmer durchgeführt und mit der Pyris Software (Version 10.1.0.0412) ausgewertet.

Leitfähigkeitsmessungen

Die spezifischen Widerstände/Leitfähigkeiten wurden mit einem HewlettPackard 4284A Precision LCR Meter gemessen. Die Temperatur Kontrolle wurde mit einem novocontrol Quatro und einem novocontrol Cryosystem durchgeführt. Die Steuerung und Auswertung wurde mit der Software WinDETA (Version 2.20) durchgeführt.

UV-Lampe:

Als UV-Licht Quelle wurde eine LOT Oriel LSE340 / 850 27B mit 500 W Leistung verwendet. Diese wurde mit einem Filter versehen der zwischen 320 und 380 nm transparent ist.

Ultraschallgerät

Es kam ein Branson Sonifier W 250-D mit einer Mikrospitze zum Einsatz.

Digitale Kamera

Es wurde eine PL-A741, der Firma PixelINK, mit einem Xenon 25/0.95 Objektiv, der Firma Schneider Kreuznach, verwendet.

Amperemeter

Es wurde das Amperemeter Picoam-meter 6485 von Keithley Instruments Inc. Verwendet.

Kraftsensor

Als Kraftsensor wurde der KD-78 von der Firma ME-MesssystemeGmbH verwendet.

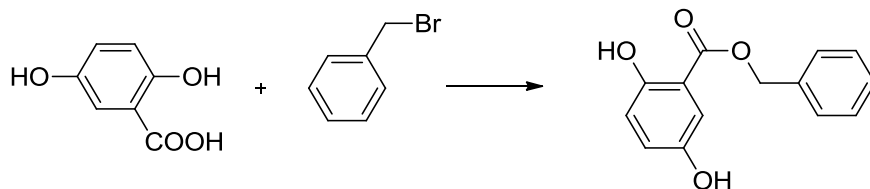
Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)

Die WAXS Experimente wurden mit einem Bruker NanoStar Diffraktometer durchgeführt. Dieser war mit einem HiStar Flächendetektor und einem Göbelspiegel ausgestattet. Es wurde eine Wellenlänge von $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ verwendet.

5.2. Monomer Synthesen

5.2.1. Synthese des flüssigkristallinen Monomers 4''-(Acryloyloxybutyl)-2,5-di(4'-butyloxybenzoyloxy)benzoat (LC-Monomer)

(4''-Acryloyloxybutyl)-2,5-Di(4'-butyloxybenzoyloxy)benzoate (LC 01)



Ansatz:

6,16 g	2,5-Dihydroxybenzoesäure	(40 mmol)
6,84 g	Benzylbromid	(40 mmol)
9,9 g	Natriumhydrogencarbonat	(117 mmol)
60 ml	Dimethylformamid	

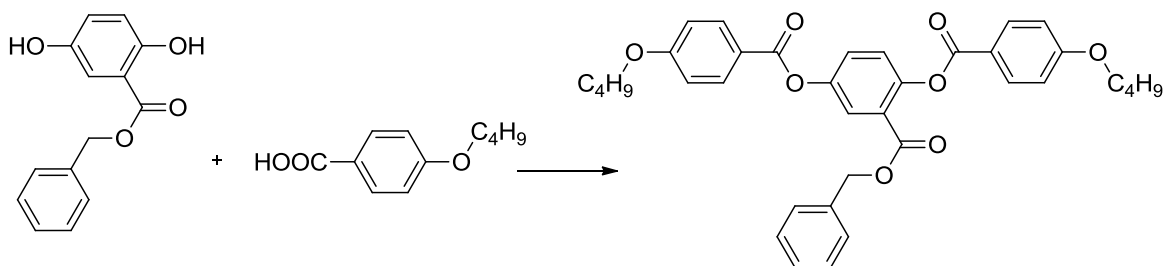
Durchführung:

2,5-Dihydroxybenzoic acid wurde in DMF gelöst. Anschließend wurde NaHCO_3 zugeben und die Mischung 1 h bei 70°C gerührt. Benzylbromid wurde zugegeben und weitere 7 h bei 70°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf RT abkühlt und mit 200 ml H_2O verdünnt. Es wurde zweimal mit 100 ml Hexan/Ethylacetat (1:1) extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit 100 ml H_2O gewaschen und anschließend mit Na_2SO_4 getrocknet. Das LM wurde entfernt.

Ausbeute: 8,2 g (33,6 mmol, 84 %) Literatur: 92 %^[41]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 10.31 (s, 1H, OH); 7.37-7.45 (m, 5H, ArH); 7.31 (d, 1H, $J=3$ Hz, ArH-C-COO); 7.01 (dd, 1H, $J = 9$ Hz, $J = 3$ Hz CH-CH-COH-C-COO); 6.89 (d, 1H, $J = 9$ Hz, CH-COH-C-COO); 5.37 (s, 2H, CH_2).

Benzyl-2,5-Di(4'-butyloxybenzoyloxy)benzoate (LC02)



Ansatz:

8 g	LC 01	(32,8 mmol)
14 g	4-Butyloxybenzoesäure	(72 mmol)
14,85 g	N,N-dicyclohexylcarbodiimid (DCC)	(72 mmol)
1 g	Pyrrolidinopyridine	(7,2 mmol)
500 ml	Dichlormethan	

Experimenteller Teil

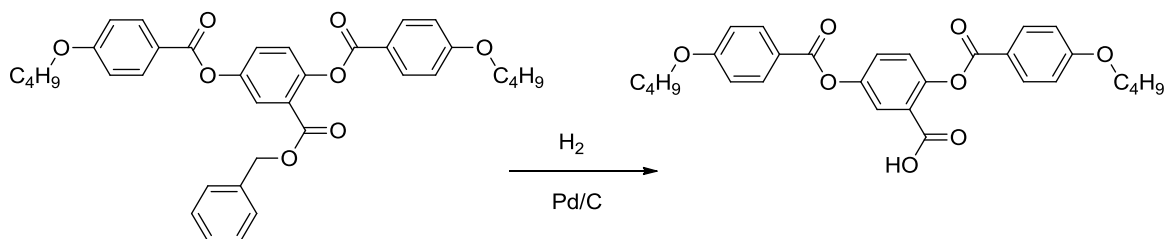
Durchführung:

Es wurden alle Reagenzien eingewogen und 14 h über Nacht bei RT gerührt. N,N-Dicyclohexylurea wurde abfiltriert und das Filtrat nacheinander mit jeweils 150 ml H₂O / 150 ml 5 % Essigsäure / 150 ml H₂O gewaschen. Abschließend wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und das LM entfernt.

Ausbeute: 13,6 g (22,8 mmol, 70 %) Literatur: 84 %^[41]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.05-8.15 (m, 4H, ArH-C-COO); 7.90 (d, 1H, J = 3 Hz, ArH-COO); 7.46 (dd, 1H, J = 9 Hz, J = 3 Hz, ArH-ArH-CO-COO); 7.24-7.28 (m, 6H, ArH, CH-COH-COOH); 6.90-6.99 (m, 4H, ArH-CO); 5.19 (s, 2H, Ar-CH₂); 4.06 (t, 4H, J = 6 Hz, O-CH₂); 1.77-1.87 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₃); 1.48-1.55 (m, 4H, CH₂-CH₃); 1.01 (t, 6H, J = 9 Hz, CH₃).

2,5-Di(4''-butyloxybenzoyloxy)benzoesäure (LC03)



Ansatz:

13,6 g	LC02	(22,8 mmol)
3 g	Palladium (10 %) auf Aktivkohle	
3 l	Wasserstoff	
800 ml	Dichlormethan	

Durchführung:

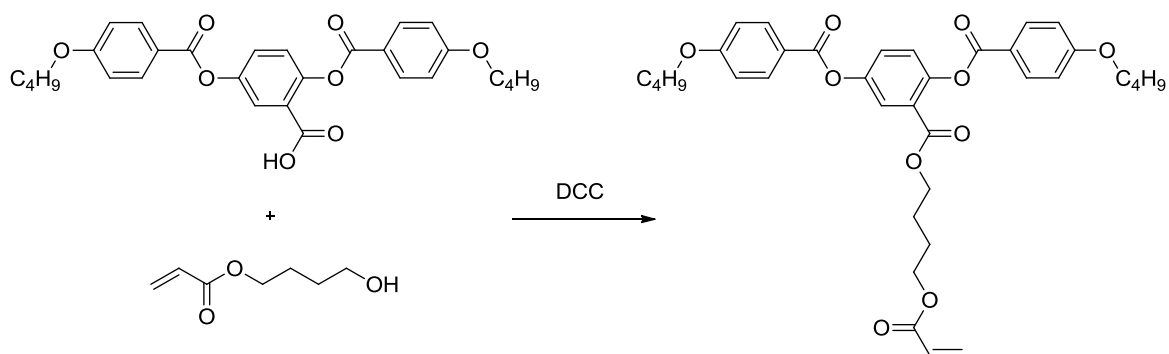
Das Palladium auf Aktivkohle wurde zum Dichlormethan gegeben, welches als Suspension unter Wasserstoff gerührt wurde. Nach circa 10 Minuten wurde RR101 zugegeben und der Kolben anschließend zweimal mit Wasserstoff durchgespült. Die Hydrierblase wurde erneut gefüllt und die Reaktion 23 h bei RT gerührt.

Am nächsten Tag wurde die Reaktionslösung über Celite 535 filtrieren. Da noch Aktivkohle im Produkt zu sehen war, wurde erneut filtriert. Das LM wurde entfernt.

Ausbeute: 10,7 g (21,2 mmol, 93 %) Literatur: 92 %^[41]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.13-8.16 (m, 4H, ArH-C-COO); 7.94 (d, 1H, J = 3 Hz, ArH-COO); 7.51 (dd, 1H, J = 9 Hz, J = 3 Hz, ArH-ArH-CO-COOH); 7.30 (d, 1H, J = 9 Hz, ArH-CO-C-COO); 6.95-7.00 (m, 4H, ArH-CO); 4.06 (t, 4H, O-CH₂); 1.81 (quin, 4H, J = 6,75 Hz, CH₂-CH₂-CH₃); 1.52 (sext, 4H, J = 7,5 Hz, CH₂-CH₃); 1.00 (t, 6H, J = 9 Hz, CH₃).

(4''-Aryloxybutyl) 2,5-Di(4''-butyloxybenzoyloxy)benzoate
(LC-Monomer)



Experimenteller Teil

Ansatz:

10,4 g	LC03	(20,6 mmol)
3,25 g	4-Hydroxybutylacrylat	(22,5 mmol)
4,66 g	N,N-Dicyclohexyldicarbodiimid (DCC)	(22,5 mmol)
0,325 g	4-Pyrrolidinopyridin	(2,2 mmol)
325 ml	Dichlormethan	

Durchführung:

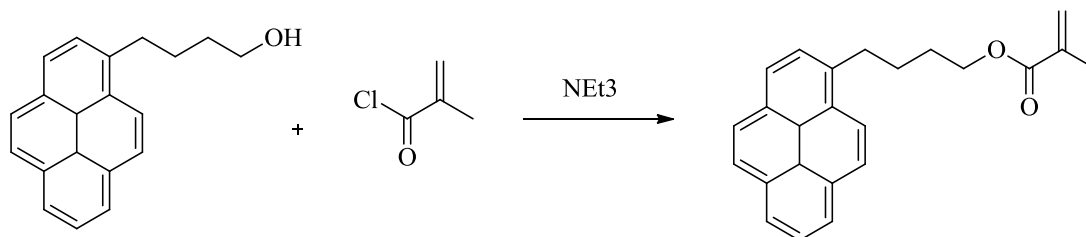
Alle Substanzen wurden eingewogen und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und das Filtrat jeweils mit 100 ml H₂O/ 100 ml 5% Essigsäure/ 100 ml H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet. Das LM wurde entfernt und das unsaubere Produkt in Ethanol umkristallisiert. Beim ersten Umkristallisieren wurde aus 80 ml Ethanol heiß abfiltrieren und auskristallisieren gelassen. Es wurde erneut in 90ml Ethanol umkristallisiert. Nach dem Abkühlen und Absaugen wurde ein farbloses Produkt erhalten.

Ausbeute: 11,63 g (18,4 mmol, 89 %) Literatur: 75 %^[41]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.13-8.17 (m, 4H, ArH-C-COO); 7.89 (d, 1H, J = 3 Hz, ArH-COO); 7.46 (dd, 1H, J = 9 Hz, J = 3 Hz, ArH-ArH-CO-COO); 6.96-7.00 (m, 4H, ArH-CO), 7.27 (d, 1H, J = 9 Hz, ArH-CO-C-COO); 6.37 (dd, 1H, J = 16,5 Hz, J = 1,5 Hz, CH=CH₂ (trans-Kopplung)); 6.08 (dd, 1H, J = 16,5 Hz, J = 10,5 Hz, CH=CH₂); 5.80 (dd, 1H, J = 10,5 Hz, J = 1,5 Hz, CH=CH₂ (cis-Kopplung)); 4.21 (t, 2H, J = 20 Hz, CH₂-OOC-CH=CH₂); 4.01-4.09 (m, 6H, O-CH₂); 1.77-1.86 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₃); 1.46-1.70 (m, 8H, CH₂-CH₃; O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O); 1.00 (t, 6H, J = 7,5 Hz, CH₃).

ESI-MS: [m/z] = 633,31 [M+H]⁺ (ber.: 633,27); 655,30 [M+Na]⁺ (ber.:655,25)

5.2.2. Synthese des Monomers 4-Pyrenbutylmethacrylat (Pyren-Monomer)



Ansatz:

3,76 g	1-Pyrenbutanol	$1,37 \cdot 10^{-2}$ mol
1,72 g	Methacrylsäurechlorid	$1,64 \cdot 10^{-2}$ mol
1,66 g	Triethylamin	$1,64 \cdot 10^{-2}$ mol
110 ml	Diethylether	
30 ml	Tetrahydrofuran	

Durchführung:

Das 1-Pyrenbutanol wurde in 100 ml Diethylether und 30 ml THF vorgelegt. Vor der Zugabe des Triethylamins wird die Lösung mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend wird bei 5 °C eine 10 ml-Lösung aus Methacrylsäurechlorid in Diethylether langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde im Eisbad reagieren lassen und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstandene Hydrochloridniederschlag wird über Cellite abgesaugt und mit Diethylether nachgewaschen. Anschließend wird das Filtrat noch zweimal gegen Wasser und zweimal gegen gesättigte NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die Etherphase wurde mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das unsaubere Produkt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1).

Experimenteller Teil

Ausbeute: 2,30 g (6,7 mmol, 49 %) Literatur: 62 % ^[81]

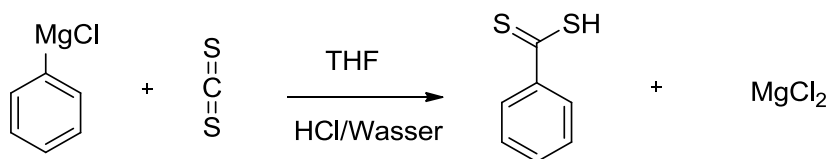
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8,27 (d, 1H, J = 12 Hz, ArH); 8,18 – 8,16 (m, 2H, ArH); 8,13 - 8,09 (m, 2H, ArH); 8,06 – 7,98 (m, 3H, ArH); 7,87 (d, 1H, J = 8 Hz, ArH); 6,11 (m, 1H, C=CH₂); 5,55 (m, 1H, C=CH₂); 4,24 (t, 2H, J = 6 Hz, O-CH₂); 3,39 (t, 2H, J = 8 Hz, Pyren-CH₂); 2,01 – 1,83 (m, 7H, CH₂-CH₂, CH₃).

ESI-MS: [m/z] = 345,15 [M+H]⁺ (ber.: 345,18)

5.3. Synthese der Kettentransferreagenzien für die RAFT-Polymerisation

5.3.1. 4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure (Säure-CTA)

Dithiobenzoessäure (1.Stufe)



Ansatz:

25 ml Phenylmagnesiumchlorid (25 wt% in THF) (0,047 mol)

3,14 ml Schwefelkohlenstoff (0,052 mol)

100 ml Tetrahydrofuran

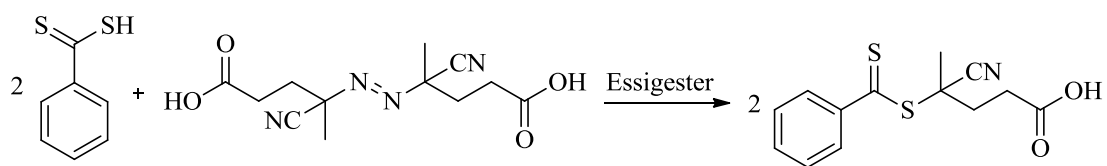
Durchführung:

100 ml absolutiertes THF wurden in einem 500ml Dreihalskolben unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Unter Rühren wird Phenylmagnesiumchlorid über ein Septum zugegeben. Nach dem Erhitzen auf 40°C mittels Wasserbad wurde Schwefelkohlenstoff so zu getropft, dass die Kolbentemperatur 50°C nicht überschritt (ca. 30min). Anschließend wurde 2,5 h bei 40°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf ein Gemisch aus 100 ml Milliporewasser / 12 ml konzentrierte Salzsäure und etwas Eis gegeben. Es entstand die intensiv violette Dithiobenzoessäure. Diese wurde zügig mit zweimal 250 ml Diethylether extrahiert und dreimal mit 150 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 6,1 g (39,5 mmol, 83 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8,05 (d, 2H, o-ArH); 7,59 (t, 1H, p-ArH); 7,41 (t, 2H, m-ArH).

4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure (Säure-CTA)



Ansatz:

6 g	Dithiobenzoessäure	(0,0389 mol)
27,27 g	Azobiscyanovaleriansäure	(0,0974 mol)
70 ml	Ethylacetat	

Experimenteller Teil

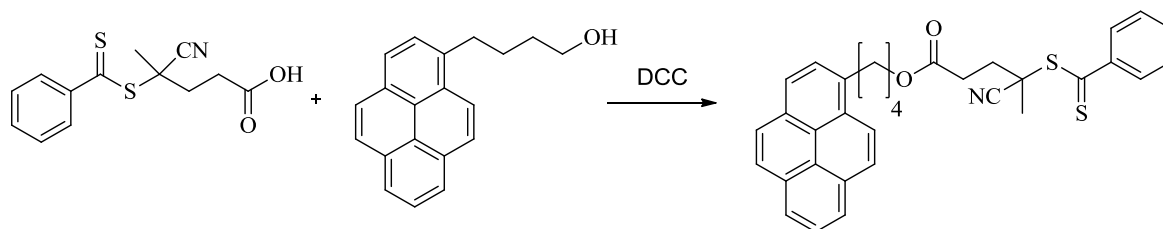
Durchführung:

Die Dithiobenzoessäure wurde in Ethylacetat gelöst und anschließend 30 Minuten mit Stickstoff entgast. Danach wurde zusätzlich noch sekuriert. Die Azobiscyanovaleriansäure wurde portionsweise zugegeben woraufhin eine Rotfärbung einsetzte. Über Nacht wurde bei 100°C unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das unsaubere Produkt säulenchromatographisch aufgereinigt (Chloroform:Ethanol 30:1).

Ausbeute: 4,2 g (15 mmol, 39 %) Literatur: 68 %^[82]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7,91 (d, 2H, o-ArH); 7,57 (t, 1H, p-ArH); 7,39 (t, 2H, m-ArH); 2,77-2,44 (m, 4H, -CH₂CH₂-); 1,94 (s, 3H, -CH₃).

5.3.2. 4-Cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)pentansäure-4-Pyrenbutylester (Pyren-CTA)



Ansatz:

0,3 g	Pyrenbutanol	$8,5 \cdot 10^{-4}$ mol
0,24 g	Säure-CTA	$8,5 \cdot 10^{-4}$ mol
0,206 g	Dicyclohexylcarbodiimid	$1 \cdot 10^{-3}$ mol
0,015 g	Pyrrolidinopyridin	$1,2 \cdot 10^{-4}$ mol
25 ml	Dichlormethan	

Durchführung:

Es wurde alles eingewogen und über Nacht in 25 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur und unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Mittels Dünnschichtchromatographie in Dichlormethan wurde der Umsatz der Reaktion kontrolliert.

Der Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat mit je 20 ml Wasser, 20 ml 5 % Essigsäure und 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Anschließend wurde das verunreinigte Produkt säulenchromatographisch mit Dichlormethan aufgereinigt.

Ausbeute: 316 mg (0,56 mmol, 68 %), Literatur: 95 %^[56]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8,27 (d, 1H, J = 9 Hz, ArH), 8,20 – 8,13 (m, 4H, ArH), 8,06 – 7,98 (m, 3H, ArH), 7,92 – 7,88 (m, 3H, ArH), 7,60 – 7,55 (m, 1H, ArH), 7,42 – 7,37 (m, 2H, ArH), 4,20 (t, 2H, J = 7,5 Hz, CH₂-OOC) 3,41 (t, 2H, J = 7,5 Hz, Pyren-CH₂), 2,73 -2,37 (m, 4H, CH₂-CH₂-COO), 2,02 – 1,80 (m, 7H, -CH₂; -CH₃)

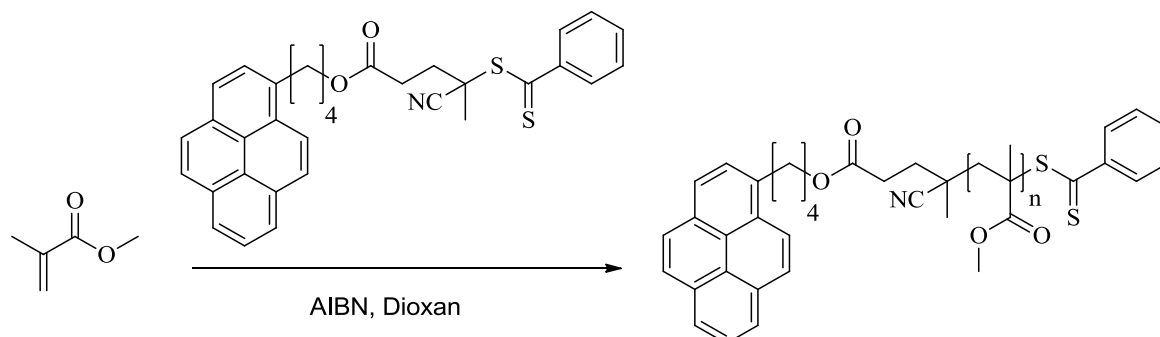
ESI-MS: [m/z] = 558,28 [M+Na]⁺, (ber.: 558,15); 574,26 [M+K]⁺, (ber.: 574,13)

5.4. RAFT-Polymerisationen

Entgasen von Flüssigkeiten (Freeze-pump-thaw cycles).

Der zu entgasende Ansatz wird in flüssigem Stickstoff eingefroren und unter Hochvakuum für 10 Minuten evakuiert. Der Reaktionskolben wird vom Vakuum getrennt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur unter bestehendem Vakuum aufgetaut. Dieser Zyklus wird dreimal wiederholt.

5.4.1. Pyren-P(MMA)



Ansatz:

Tabelle 7: Ansätze für die Synthese der Pyren-P(MMA) Homopolymere.

Polymer	MMA	Pyren-CTA	AIBN	Dioxan
HP 1	250 mg	21,6 mg	0,8 mg	3 ml
HP 2	500 mg	14,4 mg	0,5 mg	3 ml
HP 3	550 mg	26,8 mg	1,0 mg	3 ml

Durchführung:

MMA und Pyren-CTA wurden in Dioxan gelöst. AIBN wurde mittels einer Stammlösung zugeben. Die Lösung wurde dreimal mit dem freeze-pump-thaw Zyklus entgast. Anschließend wurde 24 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Hexan gefällt und in Dichlormethan wieder aufgenommen und erneut zweimal in Hexan gefällt. Reste von Lösungsmitteln wurden unter Vakuum entfernt.

Charakterisierung:

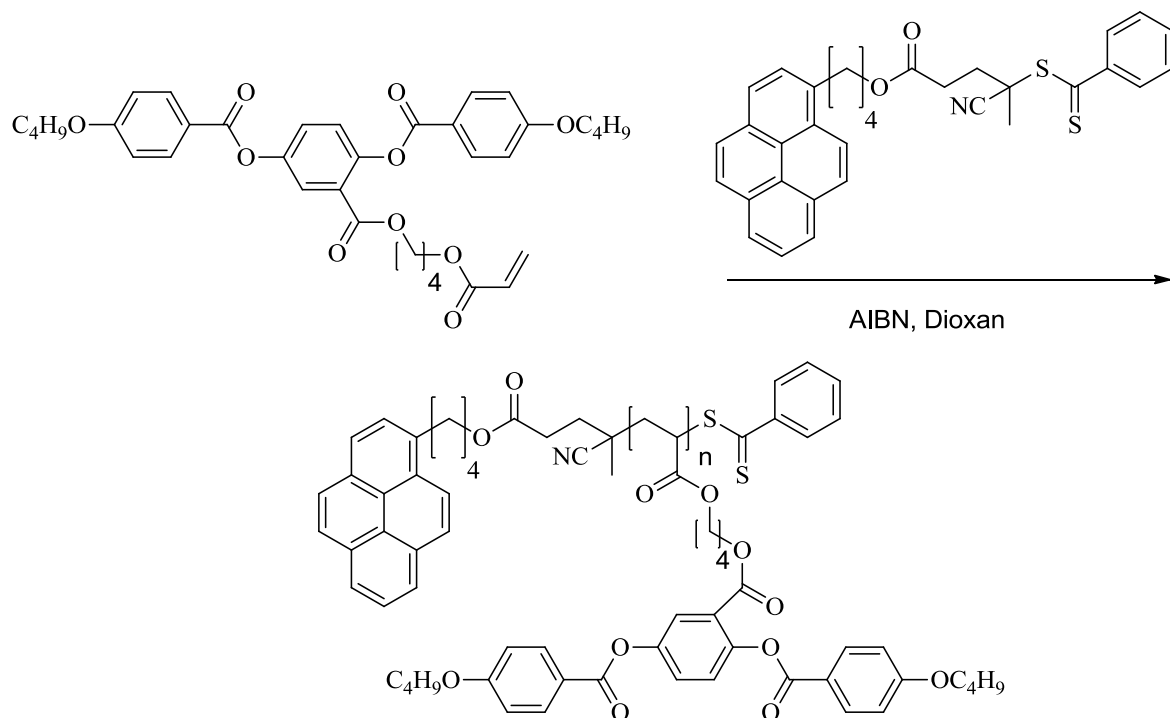
Tabelle 8: Eigenschaften der synthetisierten Pyren-P(MMA) Homopolymere.

Name	Polymer	M_n (g/mol) ^a	\bar{D}^a	Ausbeute
HP 1	Pyren-P(MMA) ₂₇	3.200	1,14	132 mg
HP 2	Pyren-P(MMA) ₈₇	9.200	1,12	287 mg
HP 3	Pyren-P(MMA) ₉₇	10.200	1,13	66 mg

^a Bestimmung mittels GPC (THF mit LiBr (c = 0,1 mmol/L))

¹H-NMR (, CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8,30 – 7,38 (m, 14H, ArH Pyren-CTA); 4,20 - 4,15 (m, 2H, CH₂ Pyren-CTA); 3,71 – 3,62 (m, (3n)H, O-CH₃); 3,41 (m, 2H, CH₂ Pyren-CTA); 2,50 (m, 2H, CH₂ Pyren-CTA); 2,22 – 1,77 (m, (2n)H, CH₂ Polymerrückgrat); 1,44 – 1,17 (m, 9H, CH₂, CH₃ Pyren-CTA); 1,10 – 0,79 (m, (3n)H, CH₃ Polymerrückgrat).

5.4.2. Pyren-P(LC-Monomer)



Ansatz:

Tabelle 9: Ansätze für die Synthese der Pyren-P(LC-Monomer) Homopolymere.

Polymer	LC-Monomer	Pyren-CTA	AIBN	Dioxan
HP 4	300 mg	15,9 mg	0,4 mg	4 ml
HP 5	300 mg	6,3 mg	0,8 mg	3 ml

Durchführung:

LC-Monomer und Pyren-CTA wurden in Dioxan gelöst. AIBN wurde mittels einer Stammlösung zugeben. Die Lösung wurde dreimal mit dem freez-pump-thaw Zyklus entgast. Anschließend wurde 24 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Hexan gefällt und in Dichlormethan wieder aufgenommen und erneut zweimal in Hexan gefällt. Reste von Lösungsmitteln wurden unter Vakuum entfernt.

Charakterisierung:

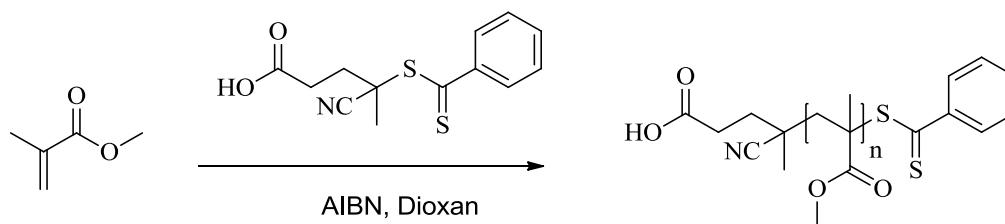
Tabelle 10: Eigenschaften der synthetisierten Pyren-P(LC-Monomer) Homopolymere.

Name	Polymer	M_n (g/mol) ^a	\bar{D}^a	Ausbeute
HP 4	Pyren-P(LC-Monomer) ₃	1.700	1,24	54 mg
HP 5	Pyren-P(LC-Monomer) ₈	4.300	1,39	110 mg

^a Bestimmung mittels GPC (THF mit LiBr (c = 0,1 mmol/L))

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8,26 – 7,84 (m, (6n+6)H, ArH LC-Monomer, Pyren-H); 7,49 – 7,23 (m, (3n+3)H, ArH LC-Monomer, Pyren-H); 6,96 (br, (3n)H, ArH LC-Monomer); 4,25 – 3,80 (m, (8n)H, O-CH₂); 3,35 (s, 2H, CH₂ Pyren-CTA); 2,47 (br, 2H, CH₂ Pyren-CTA); 1,91 - 1,67 (m, (3n+6)H, CH₂); 1,52 (br, (8n)H, CH₂ LC-Monomer); 1,29 – 1,15 (m, 4H, CH₂ Pyren-CTA); 0,99 (br, (6n)H, CH₃).

5.4.3. P(MMA) (HP 6)



Ansatz:

1,66 g	Methylemethacrylat	$1,67 \cdot 10^{-2}$ mol
35 mg	Säure-CTA	$1,25 \cdot 10^{-3}$ mol
2,6 mg	AIBN	$1,57 \cdot 10^{-4}$ mol
3 ml	Dioxan	

Experimenteller Teil

Durchführung:

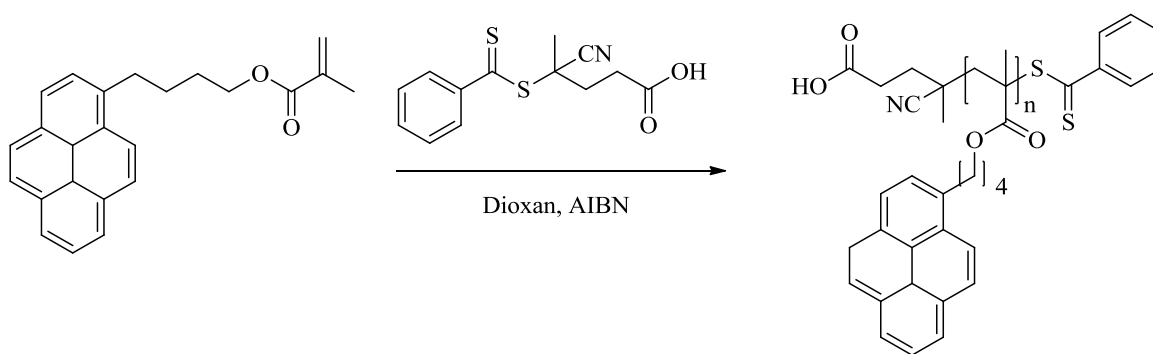
MMA und Säure-CTA wurden in Dioxan gelöst. AIBN wurde mittels einer Stammlösung zugeben. Die Lösung wurde dreimal mit dem freez-pump-thaw Zyklus entgast. Anschließend wurde 20 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Hexan gefällt und in Dichlormethan wieder aufgenommen und erneut zweimal in Hexan gefällt. Reste von Lösungsmitteln wurden unter Vakuum entfernt. Das HP 6 wurde als Makro-CTA weiter verwendet.

Ausbeute: 530 mg (32 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,43 (m, 0,2H, ArH, Säure-CTA); 3,60 (m, 3H, O- CH_3); 1,81 (m, 2H, CH_2 Polymerrückgrat); 1,26 (m, 0,8H, CH_2 , CH_3 , Säure-CTA); 1,02 (s, 1H, CH_3); 0,83 (m, 2H, CH_3).

$M_n = 3.400$ g/mol, $\text{Đ} = 1,27$ (THF GPC)

5.4.4. P(Pyren-Monomer) (HP 7)



Ansatz:

200 mg	Pyren-Monomer	$6,02 \cdot 10^{-4}$ mol
16,8 mg	Säure-CTA	$6,02 \cdot 10^{-5}$ mol
1,0 mg	AIBN	$6,02 \cdot 10^{-6}$ mol
2 ml	Dioxan	

Durchführung:

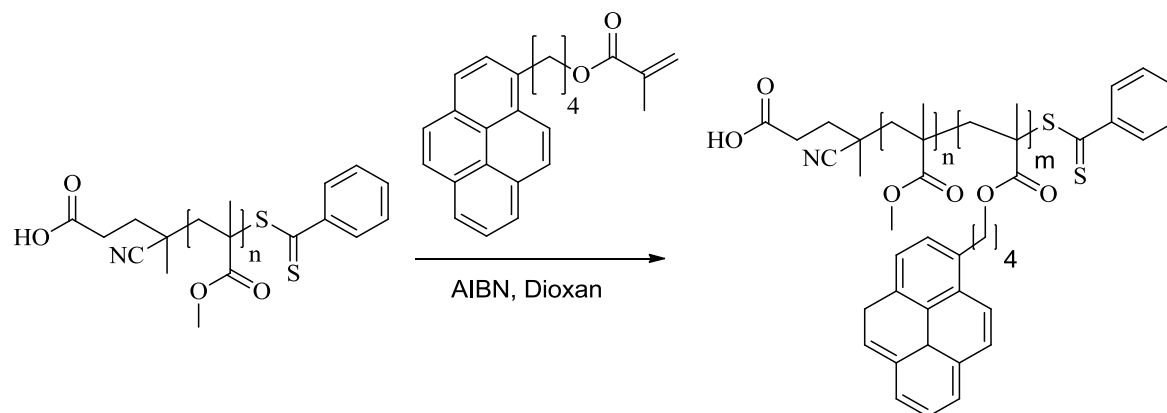
Pyren-Monomer und Säure-CTA wurden in Dioxan gelöst. AIBN wurde mittels einer Stammlösung zugeben. Die Lösung wurde dreimal mit dem freez-pump-thaw Zyklus entgast. Anschließend wurde 20 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Hexan gefällt und in Dichlormethan wieder aufgenommen und erneut zweimal in Hexan gefällt. Reste von Lösungsmitteln wurden unter Vakuum entfernt. Das HP 7 wurde als Makro-CTA weiter verwendet.

Ausbeute: 98 mg (49 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,91 – 7,58 (m, 9H, PyrenH₁); 3,91 (br, 2H, O-CH₂); 3,02 (br, 2H, Pyren-CH₂); 2,14 – 1,46 (m, 6H, CH₂, CH₂ Polymerrückgrat); 1,26 - 0,99 (m, 3H, CH₃ Polymerrückgrat).

$M_n = 1.600$ g/mol, \bar{D} : 1,30 (THF GPC)

5.4.5. P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)



Ansatz:

Tabelle 11: Ansätze für die Synthese der Pyren-P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) Blockcopolymer.

Polymer	Pyren-Monomer	P(MMA)-CTA	AIBN	Dioxan
BP 1	50 mg	100 mg	0,8 mg	1,5 ml
BP 2	200 mg	200 mg	1,6 mg	2,5 ml
BP 3	150 mg	100 mg	0,8 mg	1,5 ml

Durchführung:

Pyren-Monomer und Makro-CTA (P(MMA)-CTA (BP 6)) wurden in Dioxan gelöst. AIBN wurde mittels einer Stammlösung zugeben. Die Lösung wurde dreimal mit dem freez-pump-thaw Zyklus entgast. Anschließend wurde 70 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Hexan gefällt und in Dichlormethan wieder aufgenommen und erneut zweimal in Hexan gefällt. Reste von Lösungsmitteln wurden unter Vakuum entfernt.

Charakterisierung:

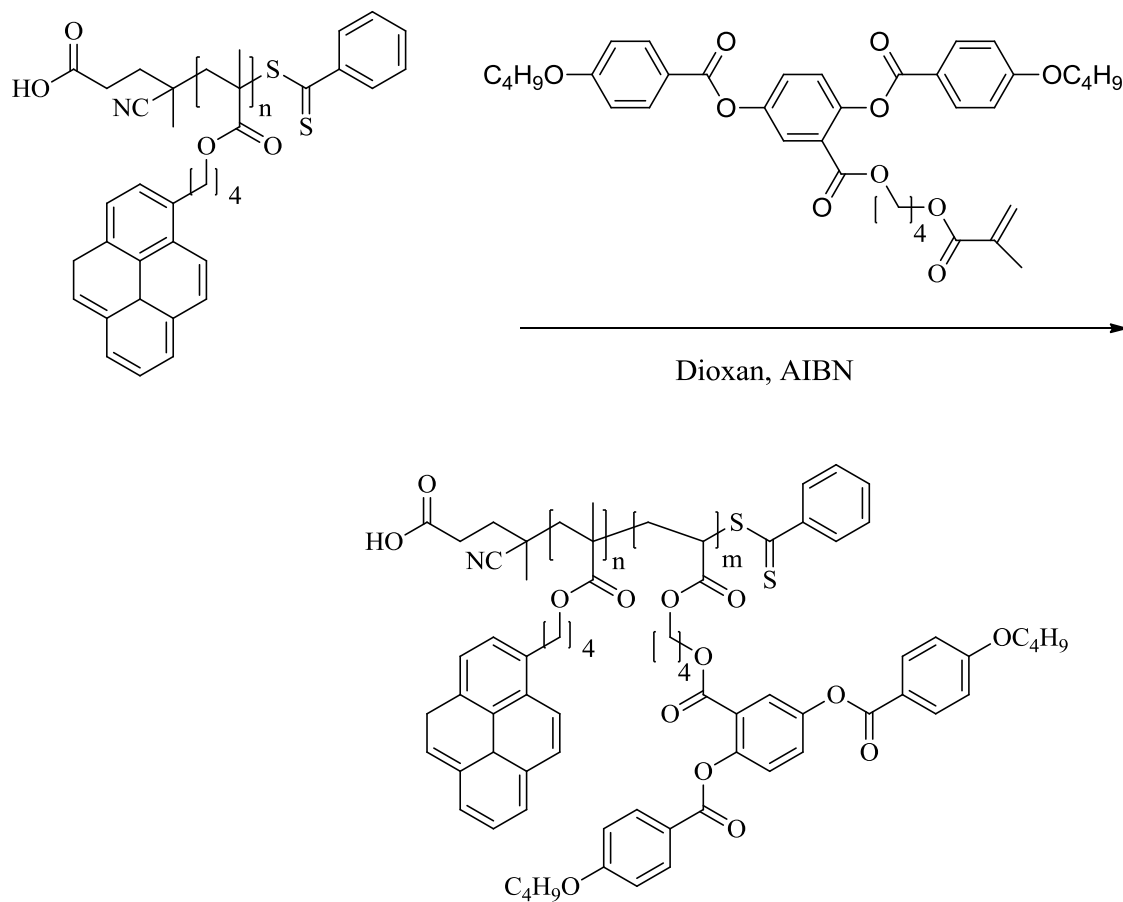
Tabelle 12: Eigenschaften der synthetisierten P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) Blockcopolymere.

Name	Polymer	M_n (g/mol) ^a	\bar{D} ^a	Ausbeute
BP 1	P(MMA) ₃₁ -b-P(Pyren-Monomer) ₇	5.400	1,35	128 mg
BP 2	P(MMA) ₃₁ -b-P(Pyren-Monomer) ₁₅	8.100	1,25	358 mg
BP 3	P(MMA) ₃₁ -b-P(Pyren-Monomer) ₂₁	9.900	1.24	165 mg

^a Bestimmung mittels GPC (THF mit LiBr (c = 0,1 mmol/L))

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8,16 – 7,41 (m, (9m)H, PyrenH); 3,89 (br, (2m)H, O-CH₂); 3,60 (m, (3n)H, O-CH₃); 2,96 (br, (2m)H, Pyren-CH₂); 2,18 – 1,09 (m, (2n+2m)H, CH₂ Polymerrückgrat); 1,26 – 0,74 (m, 3n+3m)H, CH₃ Polymerrückgrat).

5.4.6. P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)



Ansatz:

Tabelle 13: Ansätze für die Synthese der P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) Blockcopolymeren.

Polymer	LC-Monomer	P(Pyren-Monomer)-CTA	AIBN	Dioxan
BP 4	524 mg	10 mg	0,2 mg	3 ml
BP 5	524 mg	20 mg	0,4 mg	3 ml
BP 6	131 mg	5 mg	0,1 mg	2 ml

Durchführung:

LC-Monomer und Makro-CTA (P(Pyren-Monomer)-CTA (BP 7)) wurden in Dioxan gelöst. AIBN wurde mittels einer Stammlösung zugeben. Die Lösung wurde dreimal mit

dem freeze-pump-thaw Zyklus entgast. Anschließend wurde 70 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Hexan gefällt und in Dichlormethan wieder aufgenommen und erneut zweimal in Hexan gefällt. Reste von Lösungsmitteln wurden unter Vakuum entfernt.

Charakterisierung:

Tabelle 14: Eigenschaften der synthetisierten P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) Blockcopolymere.

Name	Polymer	M_n (g/mol) ^a	\bar{D}^a	Ausbeute
BP 4	P(Pyren-Monomer) ₄ -b-P(LC-Monomer) ₆	5.600	1,36	175 mg
BP 5	P(Pyren-Monomer) ₄ -b-P(LC-Monomer) ₉	8.500	1,35	285 mg
BP 6	P(Pyren-Monomer) ₄ -b-P(LC-Monomer) ₁₂	9.400	1,33	64 mg

^a Bestimmung mittels GPC (THF mit LiBr (c = 0,1 mmol/L))

¹H-NMR (BP 5, CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8,15 – 7,77 (m, 8H, ArH); 7,52 – 6,69 (m, 9H, ArH); 4,06 – 3,75 (m, 11H, CH₂); 2,97 (br, 1H, CH₂ (Pyren-Monomer)); 2,07 – 1,25 (m, 28H, CH₂, CH Polymerrückgrat, CH₂); 1,02 - 0,88 (m, 9H, CH₃, CH₃ Polymerrückgrat).

5.5. LCE-Vorläufer

Ansatz:

LC-Monomer

1,6-Hexandioldiacrylat 10 mol%

Luzerin TPO 1 mol%

Alle drei Komponenten wurden abgewogen und zusammengegeben. Um eine homogenen Vermischung zu gewährleisten wurde die Mischung geschmolzen und gerührt.

5.6. Orientierung der LCE

Um die homogen orientierten LCE herzustellen, wurde der LCE-Vorläufer in die isotrope Phase geheizt (95 °C). Anschließend wurde er in die gewünschte Form, welche ebenfalls vorgeheizt war, gefüllt. Diese wurde über 30 Minuten im gewünschten Magnetfeld auf 60 °C abgekühlt. Dann wurde für 1 Minute mit UV-Licht bestrahlt (320 - 380 nm). Dieser Prozess wurde gleichermaßen für die LCE mit Kohlenstoffnanoröhren, integriertem Heizdraht durchgeführt.

5.7. Dispergieren der Kohlenstoffnanoröhren

Ansatz:

1 mg/ml	Kohlenstoffnanoröhren
0,2 mg/ml	Polymer
10-50 ml	Lösungsmittel (Dichlormethan / THF)

Durchführung:

Für die Ultraschallbehandlung wurden jeweils das Polymer und die CNT mit dem Lösungsmittel versetzt. Die Proben wurden mit einem Stabultraschall (Branson Sonifier W 250-D) mit einer Mikrospritze behandelt. Hierbei wurde 10 min im gepulsten Modus verfahren, wobei jeweils 10 s geschallt und 10 s pausiert wurden. Zur Aufreinigung wurde über Nacht stehen gelassen, damit sich nicht funktionalisierte CNT absetzen. Der Überstand wurde dreimal ab zentrifugiert um freies Polymer zu entfernen. Anschließend wurde die Beladung mittels Thermogravimetrie gemessen.

Tabelle 15: Auflistung der mit Polymer funktionalisierten CNT sowie die aus der TGA ermittelte Beladung. Sofern kein Lösungsmittel angegeben ist, wurde Dichlormethan verwendet.

Name	Polymer (Name)	Ankergruppen	CNT wt%	Polymere/CNT
D 1	Pyren-P(MMA) ₉₇ (HP 3) in THF	1	-	-
D 2	Pyren-P(MMA) ₉₇ (HP 3)	1	-	-
D 3	Pyren-P(LC-Monomer) ₈ (HP 5) in THF	1	-	-
D 4	Pyren-P(LC-Monomer) ₈ (HP 5)	1	-	-
D 5	Pyren-P(MMA) ₂₇ (HP 1)	1	67	5600
D 6	Pyren-P(MMA) ₈₇ (HP 2)	1	60	2650
D 7	Pyren-P(MMA) ₉₇ (HP 3)	1	85	650
D 8	Pyren-P(LC-Monomer) ₂ (HP 4)	1	96	900
D 9	Pyren-P(LC-Monomer) ₈ (HP 5)	1	92,6	700
D 10	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) (BP 1)	7	15	38500
D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) (BP 2)	15	37	7700
D 12	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer) (BP 3)	21	29	9000
D 13	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) (BP 4)	4	69	2950
D 14	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) (BP 5)	4	58,4	3050
D 15	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer) (BP 6)	4	62,2	2350

5.8. Integration der Kohlenstoffnanoröhren in die LCE

Um die LCE mit Kohlenstoffnanoröhren herzustellen wurde zum LCE-Vorläufer die entsprechende Menge der Dispergierten Kohlenstoffnanoröhren hinzu pipettiert. Nachdem sich der LCE-Vorläufer im Dichlormethan gelöst hatte wurde das Lösungsmittel entfernt und eine Mischung erhalten. Welche anschließend im Magnetfeld orientiert wurde.

Experimenteller Teil

Tabelle 16: Übersicht über die Hergestellten flüssigkristallinen Elastomere mit Angabe der integrierten Kohlenstoffnanoröhren sowie deren Funktionalisierung.

Name	CNT [wt%]	Dispersion	Polymer
LCE 1	0,1	D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)
LCE 2	0,25	D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)
LCE 3	0,5	D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)
LCE 4	1,0	D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)
LCE 5	1,5	D 11	P(MMA)-b-P(Pyren-Monomer)
LCE 6	0,1	D 14	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)
LCE 7	0,25	D 14	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)
LCE 8	0,5	D 14	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)
LCE 9	1,0	D 14	P(Pyren-Monomer)-b-P(LC-Monomer)
LCE 10	0,1	-	-
LCE 11	0,25	-	-
LCE 12	0,5	-	-
LCE 13	1,0	-	-
LCE 14	1,5	-	-
LCE 15	0,0	-	-

6. Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary unit (unskalierte Einheiten)
AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BPO	Dibenzoylperoxid
Bsp.	Beispiel
°C	Grad Celsius
CNT	Carbonnanotubes (Kohlenstoffnanoröhren)
CRP	Controlled radical polymerization
CTA	Chain Transfer Agent (Kettentransferreagenz)
δ	Chemische Verschiebung
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DOF	Depth of field (Schärfentiefe)
DSC	differential scanning calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
ESI	Elektronenspray Ionisation

Abkürzungsverzeichnis

Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
I	Initiator
IR	Infrarot
L	Länge
LC	liquid crystal (Flüssigkristall)
LCP	liquid crystal polymer (flüssigkristallines Polymer)
LCE	liquid crystal elastomer (flüssigkristallines Elastomer)
LED	Light emitting diode
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
Lucerin TPO	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid
M	Monomer
M_N	Zahlenmittel
M_w	Gewichtsmittel
MHz	Megahertz
mol%	Molprozent
MWCNT	Multi-walled carbonnanotubes (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren)
NMP	Nitroxide-mediated Polymerization
NMR	nuclear magnetic resonance

p. a.	pro analysi
PCB	printed circuit board (Leiterplatte)
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
POM	polarized optical microscope (Polarisationsmikroskop)
ppm	parts per million
R	Rest
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
rpm	rounds per minute (Umdrehungen pro Minute)
RT	Raumtemperatur
S	Ordnungsparameter
SMA	Shape memory alloy (Formgedächtnislegierung)
SWCNT	Single-walled carbonnanotubes (einwandige Kohlenstoffnanoröhren)
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV-Licht	Ultraviolettes Licht
WAXS	Wide-angle x-ray scattering (Weitwinkel-Röntgenstreuung)
wt%	Gewichtsprozent

7. Publikationen und Konferenzbeiträge

7.1. Publikationen

„A Thermotropic Liquid Crystal Elastomer Micro-Actuator with Integrated Deformable Micro-Heater” Sebastian Petsch, **Richard Rix**, Patrick Reith, Bilal Khatri, Stefan Schuhladen, Dominic Ruh, Rudolph Zentel und Hans Zappe, *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, **2014** IEEE 27th International Conference on Micro Elektro Mechanical Systems (MEMS), p. 905-908.

„Iris-Like Tunable Aperture Employing Liquid-Crystal Elastomers” Stefan Schuhladen, Falko Preller, **Richard Rix**, Sebastian Petsch, Rudolph Zentel und Hans Zappe, *Advanced Materials*, **2014**, 42, 7247–7251.

„Smart Artificial Muscle Actuators: Liquid Crystal Elastomers with Integrated temperature Feedback” Sebastian Petsch, **Richard Rix**, Bilal Khatri, Stefan Schuhladen, Phillip Müller, Rudolph Zentel und Hans Zappe, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2014**, 231, 44-51.

“Liquid crystal elastomer micro-optics” Sebastian Petsch, **Richard Rix**, Stefan Schuhladen, Rudolph Zentel und Hans Zappe in: „Tunable Micro-Optics“, Hans Zappe, Claudia Duppé (Eds.), Cambridge University Press 2015, ISBN 978-1-107-03245-3

“Engineering liquid crystal elastomer actuators – Thermomechanical data and applications” Sebastian Petsch, Bilal Khatri, Stefan Schuhladen, Luis Köbele, **Richard Rix**, Rudolf Zentel and Hans Zappe (in Vorbereitung).

7.2. Konferenzbeiträge

Vortrag mit dem Thema: „Thermotropic Liquid Crystal Elastomer Micro-Actuators with Integrated Deformable Heating“, *25th International Liquid Crystal Conference*, Dublin, Irland. (July 2014)

Vortrag mit dem Thema: „Thermotropic Liquid Crystal Elastomer Micro-Actuators with Integrated Deformable Heating“, *41th German Conference on Liquid Crystals*, Magdeburg, Deutschland. (März 2014)

Teilnahme an der Konferenz: *Makromolekulares Kolloquium Freiburg* (Februar 2014)

Teilnahme an der Konferenz: *Makromolekulares Kolloquium Freiburg* (Februar 2013)

Teilnahme an der Konferenz: *24th International Liquid Crystal Conference*, Mainz, Deutschland. (August 2012)

Teilnahme an der Konferenz: *Makromolekulares Kolloquium Freiburg* (Februar 2012)

Posterpräsentation mit dem Thema: “Micro- and Nanometre-sized Structures from Liquid Crystalline Elastomers”, *39th German Conference on Liquid Crystals*, Hamburg. (März 2012)

Teilnahme an der Konferenz: *Makromolekulares Kolloquium Freiburg* (Februar 2011)

8. Danksagung

Danksagung

9. Literaturverzeichnis

- [1] P. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. Paris IIB* **1997**, 343.
- [2] P.G. de Gennes, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B*, **1975**, 101–103.
- [3] G. G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2004**.
- [4] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie (Monatshefte für Chemie)* **1888**, 9, 421–441.
- [5] Marcus Ludescher, Josef W. Wohinz, "Vom Erzherzog zur scientific community", unter http://austria-forum.org/attach/Wissenssammlungen/Bibliothek/TUGraz_200_Jahre/Die_Technik_in_Graz/Vom_Erzherzog_zur_scientific_community/TiG_7_Friedrich_Reinitzer.jpg, **2015**.
- [6] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, **1889**, 462–472.
- [7] O. Lehmann, *Annalen der Physik* **1908**, 852–860.
- [8] L. Gattermann, A. Ritschke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 1738–1750.
- [9] Daniel Vorländer, *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1924**.
- [10] G. Friedel, *Annales de Physique* **1922**, 273–474.
- [11] P. Palffy-Muhoray, *Electronic-Liquid Crystal Communications* **2007**.
- [12] G. H. Heilmeyer, Zanoni L. A., *Appl. Phys. Lett.* **1968**, 13, 91–92.
- [13] A. Jákli, A. Saupe, *One- and two-dimensional fluids. Properties of smectic, lamellar and columnar liquid crystals*, Taylor & Francis, New York, **2006**.

- [14] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana - J Phys* **1977**, 9, 471–480.
- [15] O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, 7, 791–796.
- [16] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1231.
- [17] J.-C. P. Gabriel, P. Davidson, *Advanced Materials* **2000**, 12, 9–20.
- [18] F. Mathias, A. Fokina, K. Landfester, W. Tremel, F. Schmid, K. Char, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 36, 959–983.
- [19] A. G. Petrov, *The lyotropic state of matter. Molecular physics and living matter physics*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, ©**1999**.
- [20] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [21] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2011**, 106, 121–146.
- [22] H. Stegemeyer, *Liquid crystals*, Steinkopff; Springer, Darmstadt, New York, ©**1994**.
- [23] E. Lueder, *Liquid crystal displays. Addressing schemes and electro-optical effects*, Wiley, Chichester, West Sussex, U.K, **2010**.
- [24] A. M. Donald, A. H. Windle, S. Hanna, *Liquid crystalline polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**, ©**2005**.
- [25] DuPont, "DuPont™ Kevlar®", unter http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/products/index.html, **2011**.
- [26] H. Mattoussi, R. Ober, M. Veyssie, H. Finkelmann, *Europhys. Lett.* **1986**, 2, 233–240.

- [27] E. E. Magat, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1992**, *30*, 955.
- [28] H. Finkelmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 816–824.
- [29] a) W. Kaufhold, H. Finkelmann, H. R. Brand, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2555–2579. b) H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 273–276.
- [30] M. Warner, K. P. Gelling, T. A. Vilgis, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4008.
- [31] Demus D., Goodby J., Gray G. W., Spiess H.-W., Vill V. (Eds.) *Handbook of Liquid Crystals. Fundamentals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [32] a) R. Zentel, *Adv. Mater.* **1989**, 321–329. b) H. R. Brand, H. Pleiner, P. Martinoty, *Soft Matter* **2006**, *2*, 182. c) E. M. Terentjev, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, R239.
- [33] C. Ohm, M. Brehmer, R. Zentel, *Adv. Mater* **2010**, *22*, 3366–3387.
- [34] J. Madden, N. Vandesteeg, P. Anquetil, P. Madden, A. Takshi, R. Pytel, S. Lafontaine, P. Wieringa, I. Hunter, *IEEE J. Oceanic Eng.* **2004**, *29*, 706–728.
- [35] W. Wirges, M. Wegener, O. Voronina, L. Zirkel, R. Gerhard-Multhaupt, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 324–329.
- [36] C. J. Camargo, H. Campanella, J. E. Marshall, N. Torras, K. Zinoviev, E. M. Terentjev, J. Esteve, *J. Micromech. Microeng.* **2012**, *22*, 75009.
- [37] T. Mirfakhrai, J. Madden, R. Baughman, *Materials Today* **2007**, *10*, 30–38.
- [38] S. Bualek, H. Kapitza, J. Meyer, G. F. Schmidt, R. Zentel, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1988**, *155*, 47–56.
- [39] E.-K. Fleischmann, R. Zentel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8810–8827.
- [40] S. V. Ahir, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 556–560.

- [41] D. L. Thomsen, P. Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, B. Ratna, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5868–5875.
- [42] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 717–726.
- [43] H. Finkelmann, G. Rehage, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1980**, *1*, 31–34.
- [44] C. L. van Oosten, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Nature materials* **2009**, *8*, 677–682.
- [45] A. Kaiser, M. Winkler, S. Krause, H. Finkelmann, A. M. Schmidt, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 538–543.
- [46] L. Yang, K. Setyowati, A. Li, S. Gong, J. Chen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2271–2275.
- [47] Y. Ji, Y. Y. Huang, R. Rungsawang, E. M. Terentjev, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3436–3440.
- [48] C. J. Camargo, H. Campanella, J. E. Marshall, N. Torras, K. Zinoviev, E. M. Terentjev, J. Esteve, *Macromol. Rapid Commun* **2011**, *32*, 1953–1959.
- [49] S. Tazuke, S. Kurihara, T. Ikeda, *Chem. Lett.* **1987**, 911–914.
- [50] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873–1875.
- [51] E. Mutschler, H.-G. Schaible, P. Vaupel, G. Thews, *Anatomie, Physiologie, Pathophysiologie des Menschen*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **2007**.
- [52] a) "Schematische Darstellung des menschliches Auge", unter <http://www.augenaerzte-bielefeld.de/wb/media/Auge-web.jpg>, **2013**. b) "Foto des menschliches Auge", unter http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/71/Menschliches_auge.jpg, **2013**.
- [53] "Schematische Darstellung der Linse und der Ziliarmuskeln", unter http://www.wissen.de/sites/default/files/styles/lightbox/public/wissensserver/jadis/incoming/506735.jpg?itok=_JexOWrs, **2014**.
- [54] M. Terrones, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 419–501.

- [55] a) X. Lou, R. Daussin, S. Cuenot, A.-S. Duwez, C. Pagnouille, C. Detrembleur, C. Bailly, R. Jérôme, *Chem. Mater* **2004**, *16*, 4005–4011. b) G. J. Bahun, C. Wang, A. Adronov, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem* **2006**, *44*, 1941–1951.
- [56] S. Meuer, L. Braun, T. Schilling, R. Zentel, *Polymer* **2009**, *50*, 154–160.
- [57] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [58] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad et al., *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [59] C. Ohm, C. Serra, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4859–4862.
- [60] "Photoinitiatoren BASF", unter <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/de/literature-document:/Brand+Darocur-Brochure--High+lights+Radiation+curing+with+resins+and+photoinitiators+for+industrial+coatings+and+graphic+arts+Laromer+Irgacure+Lucirin+Darocur-English.pdf>, **2015**.
- [61] P. Davidson, D. Petermann, A. M. Levelut, *J. Phys. II France* **1995**, *5*, 113–131.
- [62] Dorothee Nonnenmacher, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2014**.
- [63] Demus D., Goodby J., Gray G. W., Spiess H.-W., Vill V. (Eds.) *Handbook of Liquid Crystals. Low Molecular Weight Liquid Crystals I*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [64] S. Schuhladen, F. Preller, R. Rix, S. Petsch, R. Zentel, H. Zappe, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7247–7251.
- [65] R. Verplancke, F. Bossuyt, D. Cuypers, J. Vanfleteren, *J. Micromech. Microeng.* **2012**, *22*, 15002.
- [66] B. Rubehn, C. Bosman, R. Oostenveld, P. Fries, T. Stieglitz, *J. Neural Eng.* **2009**, *6*, 36003.

Literaturverzeichnis

- [67] S. Petsch, R. Rix, B. Khatri, S. Schuhladen, P. Müller, R. Zentel, H. Zappe, *Sensors and Actuators A: Physical* **2014**, 44–51.
- [68] E. A. Brandes, G. B. Brook, C. J. Smithells, *Smithells metals reference book*, Butterworth-Heinemann, Oxford, Boston, **1998**.
- [69] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 379.
- [70] S. Meuer, L. Braun, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys* **2009**, 210, 1528–1535.
- [71] Silvia Rizzelli, *Bachelor Arbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, **2014**.
- [72] Y. Ji, J. E. Marshall, E. M. Terentjev, *Polymers* **2012**, 4, 316–340.
- [73] a) Peter Staffeld, *Doktorarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2013**. b) K. Funke, "Impedanzspektroskopie. Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie", unter https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/app_impedanz.pdf, **2002**.
- [74] C. Li, Y. Liu, C.-w. Lo, H. Jiang, *Soft Matter* **2011**, 7, 7511.
- [75] a) J.-h. Chang, K.-D. Jung, E. Lee, M. Choi, S. Lee, W. Kim, *Opt. Lett.* **2013**, 38, 2919. b) P. Muller, R. Feuerstein, H. Zappe, *J. Microelectromech. Syst.* **2012**, 21, 1156–1164.
- [76] C.-H. Kim, K.-D. Jung, W. Kim, *MEMS 2009, IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems* **2009**, 156-159.
- [77] H. W. Seo, J. B. Chae, S. J. Hong, I. U. Shin, K. Rhee, J.-h. Chang, S. K. Chung, *MEMS 2014, IEEE 27th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, **2014**, 1147-1150.
- [78] H. P. Zappe, Duppe C., *Tunable micro-optics*, Cambridge Univ Press, Kapitel 14: Liquid crystal elastomer micro-optics, S. Petsch, R. Rix, S. Schuhladen, R. Zentel, H. Zappe, **2015**.

- [79] Luis Köbele, *Master Thesis*, Universität Freiburg, Freiburg im Breisgau, **2015**.
- [80] S. Schuhladen, S. Petsch, P. Liebetraut, P. Müller, H. Zappe, *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 3991.
- [81] T. Morishita, M. Matsushita, Y. Katagiri, K. Fukumori, *Carbon* **2009**, *47*, 2716–2726.
- [82] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2008**, *49*, 1079–1131.

10. Curriculum Vitae

