

Flüssigkristalline Ionomere zum Aufbau von Multischichtstrukturen

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Matthias Paßmann
geboren in Marl

Mainz 2000

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rudolf Zentel in der Zeit von September 1996 bis Februar 2000 am Institut für Organische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und am Institut für Materialwissenschaften (Fachbereich Chemie) der BUGH Wuppertal angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Mai 2000

*Gelehrt sein, kann man mit dem Wissen an
Weise nur mit der eigenen Weisheit*

MONTAIGNE

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Flüssigkristalline Hauptkettenpolymere	1
1.2 Ionomere	5
1.3 Phosphorhaltige niedermolekulare Verbindungen und Polymere	9
1.4 Ultradünne Filme	11
1.5 Aufgabenstellung	16
2. Allgemeiner Teil	
2.1 Smektische semiflexible Hauptkettenpolymere	17
2.1.1 Synthese der Monomere	18
2.1.1.1 Synthese der Mesogene	18
2.1.1.2 Synthese der Malonate	20
2.1.2 Synthese der Polymere	22
2.1.2.1 Synthese der phosphonsäure-diethylester-haltigen Homo- und Copolymere	22
2.1.2.2 Synthese der phosphonsäure-haltigen Polymere	27
2.1.2.3 Synthese der LC-Ionomere	33
2.1.3 Charakterisierung der synthetisierten Polymere	37
2.1.3.1 Mesophasenverhalten der synthetisierten Polymere	37
2.1.3.2 Untersuchung der smektischen Polymere mittels Röntgenstreuung	49
2.1.3.3 Untersuchung der Molekularen Dynamik mittels Dielektrischer Spektroskopie	55
2.1.3.3.1 Grundlagen der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie	55
2.1.3.3.2 Stand der Forschung	57
2.1.3.3.3 Untersuchung an azoxyhaltigen LC-Hauptkettenpolymeren	61
2.2 Nematische semiflexible Hauptkettenpolymere	72
2.2.1 Nematische Polymere mit Phosphonsäureester-Gruppe	72
2.2.2. Nematische Polymere mit Phosphonsäure-Gruppe	74
2.2.3 Nematische Ionomere	75
2.2.4 Charakterisierung der nematischen semiflexiblen Hauptkettenpolymere	78
2.2.4.1 Mesophasenverhalten der nematischen Polymere	78
2.3 Multischichtaufbau mit flüssigkristallinen Ionomeren	81
2.3.1 Self-Assembly-Methode nach Decher et al.	81
2.3.2 Multischichtaufbau mit LC-Ionomeren	83
2.3.3 Multischichtsysteme aus amorphen Polyelektrolyten und LC-Ionomeren	86

2.3.4 Nähere Charakterisierung der Multischichtsysteme	105
2.3.4.1 Zetapotentialmessungen	105
2.3.4.1.1 Strömungspotential	105
2.3.4.1.2 Aussagen elektrokinetischer Messungen	108
2.3.4.1.3 Zetapotentialmessungen an präparierten Trägern	109
2.3.4.2 Röntgenreflexion	120
2.3.4.2.1 Röntgenreflexionsuntersuchungen an den in dieser Arbeit hergestellten Multischichtsystemen	125
2.3.4.3 Oberflächenplasmonen-Spektroskopie	136
2.3.4.3.1 Theoretische Grundlagen der Oberflächenplasmonen-Spektroskopie	136
2.3.4.3.2 Kinetikmodus	138
2.3.4.3.3 Schichtdickenbestimmung an Systemen mit LC-Ionomeren	138
2.3.4.3.4 Kinetikmessungen	142
2.3.4.4 Kontaktwinkelmessungen	145
2.3.4.5 Photochemische Isomerisierungen in Multischichtsystemen aus azohaltigen Polymeren	150
2.3.4.6 UV/Vis-Dichroismus	154
2.3.4.7 Photoorientierung	159

3. Experimenteller Teil

3.1 Synthese der Mesogene für die smektischen Polymere	162
3.1.1 Synthese des 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzols (2) über 4,4'-Dihydroxyazoxybenzol (1)	162
3.1.1.1 4,4'-Dihydroxyazoxybenzol (1)	162
3.1.1.2 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzols (2)	163
3.1.2 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azobenzol (3)	164
3.1.3 Synthese des 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzols (2) über 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azobenzol (3)	165
3.1.3.1 4,4'-Bis-(6-acetoxyhexyloxy)-azobenzol (4)	165
3.1.3.2 4,4'-Bis-(6-acetoxyhexyloxy)-azoxybenzol (5)	166
3.1.3.3 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzol (2)	167
3.1.4 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl (6)	168
3.2 Synthese der Malonate	168
3.2.1 Synthese der ω -Bromalkyl-malonate	168
3.2.1.1 2-(5-Brompentyl)-malonsäure-diethylester (8)	168
3.2.1.2 2-(10-Bromdecyl)-malonsäure-diethylester (9)	169
3.2.1.3 2-(4-Chlorbutyl)-malonsäure-diethylester (10)	170

3.2.1.4	2-(4-Brombutyl)-malonsäure-diethylester (11)	171
3.2.1.5	2-(3-Brompropyl)-malonsäure-diethylester	172
3.2.2	Synthese der Phosphonsäureester enthaltenden Malonate	173
3.2.2.1	2-[10-(Diethoxy-phosphoryl)-decyl]-malonsäure-diethylester (15)	173
3.2.2.2	2-(Diethoxy-phosphoryl)-malonsäure-diethylester	176
3.2.3	2-(10-Phosphono-decyl)-malonsäure-diethylester (19)	177
3.2.4	(11,11-Bis-ethoxycarbonyl-undecyl)-ethyl dimethylammoniumbromid (16)	178
3.2.5	(11,11-Bis-ethoxycarbonyl-undecyl)-tributyl-phosphoniumbromid (17)	179
3.3	Synthese der smektischen Polymere mit Biphenyleinheit	180
3.3.1	Synthese des bromhaltigen Polymers P1 und des phosphonsäureesterhaltigen Polymers P2a	180
3.3.2	Synthese von P2b durch Hydrolyse von P2a	181
3.3.3	Synthese von P2c durch Neutralisation von P2b mit Dicyclohexylamin	182
3.4	Synthese der smektischen Polymere mit Azobenzoleinheit	183
3.4.1	Synthese der phosphonsäureester-haltigen Polymere	183
3.4.2	Synthese von P4b durch Hydrolyse von P4a	184
3.4.3	Synthese von P4c durch Neutralisation von P4b mit Bariumcarbonat	185
3.4.4	Synthese von P3b durch Umsetzung von P3b mit Tributylphosphin	186
3.5	Synthese der smektischen Polymere mit Azoxybenzoleinheit	187
3.5.1	Synthese der phosphonsäureester-haltigen Polymere	187
3.5.2	Hydrolyse der phosphonsäureester-haltigen Polymere	190
3.5.3	Synthese der azoxyhaltigen Ionomere	193
3.5.3.1	Salzbildung durch Neutralisation mit N-Ethyl dimethylamin	193
3.5.3.2	Salzbildung durch Neutralisation mit Bariumcarbonat	193
3.5.3.3	Azoxyhaltige Polymere mit Tributylphosphonium- und N-Ethyl dimethylammoniumsalz-Gruppen	196
3.6	Synthese der nematischen Homopolymere und Copolymere	198
3.6.1	Synthese von P25 durch Grenzflächenpolykondensation	198
3.6.2	Synthese von P23b durch Hydrolyse des phosphonsäureester-haltigen nematischen Polymers P23a	199
3.6.3	Synthese der nematischen Ionomere	200
3.6.3.1	Salzbildung durch Neutralisation mit Bariumcarbonat	200
3.6.3.2	Salzbildung durch Neutralisation mit Aminen	200
3.6.3.2	Durch Quarternisierung mit Triethylamin	201

3.7 Multischichtaufbau	202
3.8 Zur Charakterisierung verwendete Methoden und Geräte	204
4. Zusammenfassung	207
5. Literaturverzeichnis	211

Danksagung

Publikationen

Lebenslauf

1. Einleitung

1.1 Flüssigkristalline Hauptkettenpolymere

Flüssigkristalline Verbindungen (Liquid Crystals = LC) liegen aufgrund ihrer formanisotropen Struktur in einem Zustand mittlerer Ordnung vor, der zwischen dem dreidimensional vollgeordneten Kristalls und dem der gewöhnlichen, strukturell ungeordneten Flüssigkeit liegt. Flüssigkristalle wurden 1888 von F. Reinitzer¹ und O. Lehmann entdeckt und erstmals näher untersucht.

Die große Anzahl der Flüssigkristalle läßt sich in zwei Gruppen einteilen^{2,3,4}:

- a) In thermotropen Systemen kommt der flüssigkristalline Zustand allein durch Temperaturänderungen zustande⁵. Dazu gehören die Verbindungen, die eine stäbchenförmige Molekülgestalt (genannt Calamiten) oder ein scheibenförmige Gestalt (Discoten) aufweisen (Abb. 1-1).
- b) Die lyotropen Mesophasen werden dagegen aus amphiphilen Molekülen aufgebaut, die mit einem isotropen Lösungsmittel wechselwirken^{6,7,8}.

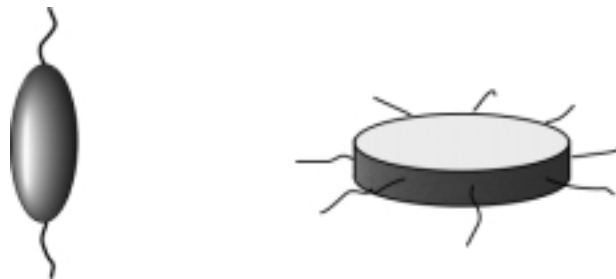


Abb. 1-1: Schematische Struktur calamitischer und discotischer Mesogene

Thermotrope Flüssigkristalle, welche zum Beispiel aus stäbchenförmigen Molekülen bestehen, gehen beim Schmelzen nicht direkt in den isotropen Zustand über, sondern bilden in einem intermediären Temperaturbereich noch die sogenannte flüssigkristalline Phase aus. Diese ist durch das gleichzeitige Vorliegen von Ordnung und Fluidität gekennzeichnet. Flüssigkristalle besitzen also sowohl Eigenschaften des kristallinen Zustandes (z.B.: Anisotropie der optischen Eigenschaften, wie Brechungsindex und Absorption) als auch typische Eigenschaften von Flüssigkeiten (z.B.: teilweise geringe Viskosität, Formunbeständigkeit).

Thermotrope flüssigkristalline Systeme mit stäbchenförmigen Mesogenen werden üblicherweise in zwei Hauptgruppen eingeteilt (siehe Abbildung 1-2):

- a) In der nematischen Phase ordnen sich die Moleküllängsachsen parallel zueinander. Die Molekülschwerpunkte dagegen sind wie in einer Flüssigkeit isotrop verteilt.
- b) Smektische Phasen sind dadurch gekennzeichnet, daß neben der Parallelorientierung der Moleküllängsachsen noch eine Anordnung der Molekülschwerpunkte in Schichten erfolgt. Die verschiedenen smektischen Flüssigkristallphasen unterscheiden sich voneinander nur bezüglich der Lage (senkrecht oder gekippt) und der Packung der Moleküle innerhalb der Schichten.

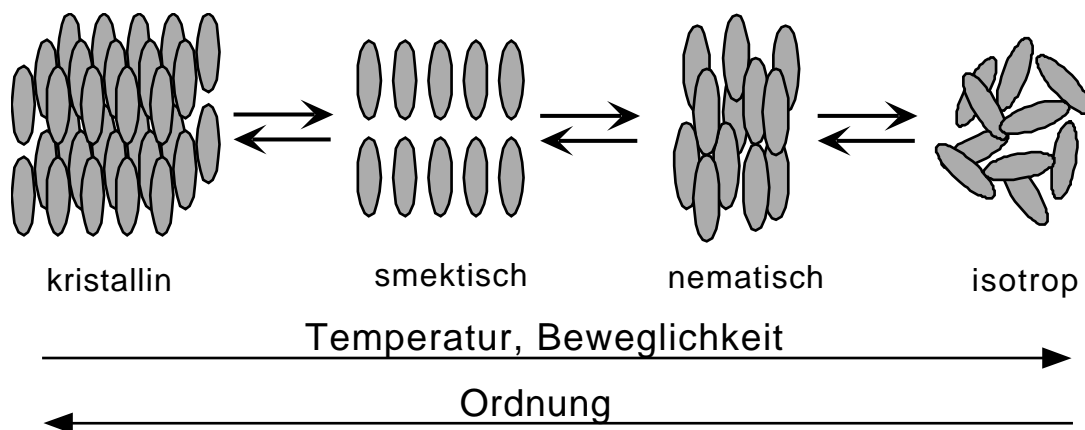


Abb. 1-2: Ordnungszustände in calamitischen Flüssigkristallen

Der flüssigkristalline Zustand kann auch bei Polymeren beobachtet werden und ist von Interesse für die Entwicklung polymerer Werkstoffe mit besonderen Eigenschaften.

Zu flüssigkristallinen Polymeren gelangt man im einfachsten Fall durch die Verknüpfung vieler niedermolekularer stäbchenförmiger Moleküle. Falls man hierbei nur den mesogenen Core verwendet, entstehen starre stäbchenförmige Makromoleküle, auch rigid-rod-Polymere genannt. Diese haben oft einen sehr hohen Schmelzpunkt, der in vielen Fällen oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt. In der flüssigkristallinen Phase kommt es zu einer Parallelanordnung der polymeren Stäbchen bzw. langer Kettensegmente. Diese Polymere sind von technischem Interesse, wegen ihrer Verwendbarkeit als steife hochzugfeste Polymere.

Weitere Möglichkeiten zur Herstellung flüssigkristalliner Polymere ergeben sich durch die Verknüpfung der bei niedermolekularen Flüssigkristallen verwendeten starren Molekülstrukturen (mesogene Gruppen) über flexible Alkylspacer zu semiflexiblen

Hauptkettenpolymeren (Abb. 1-3, links). Alternativ hierzu sind auch Seitenkettenpolymere (Abb. 1-3, rechts) oder eine Kombination von Hauptketten- und Seitenkettenpolymere (Abb. 1-3, unten) möglich. Durch die flexiblen Spacer wird dabei generell die Packung in der kristallinen Phase gestört und somit der Schmelzpunkt erniedrigt.

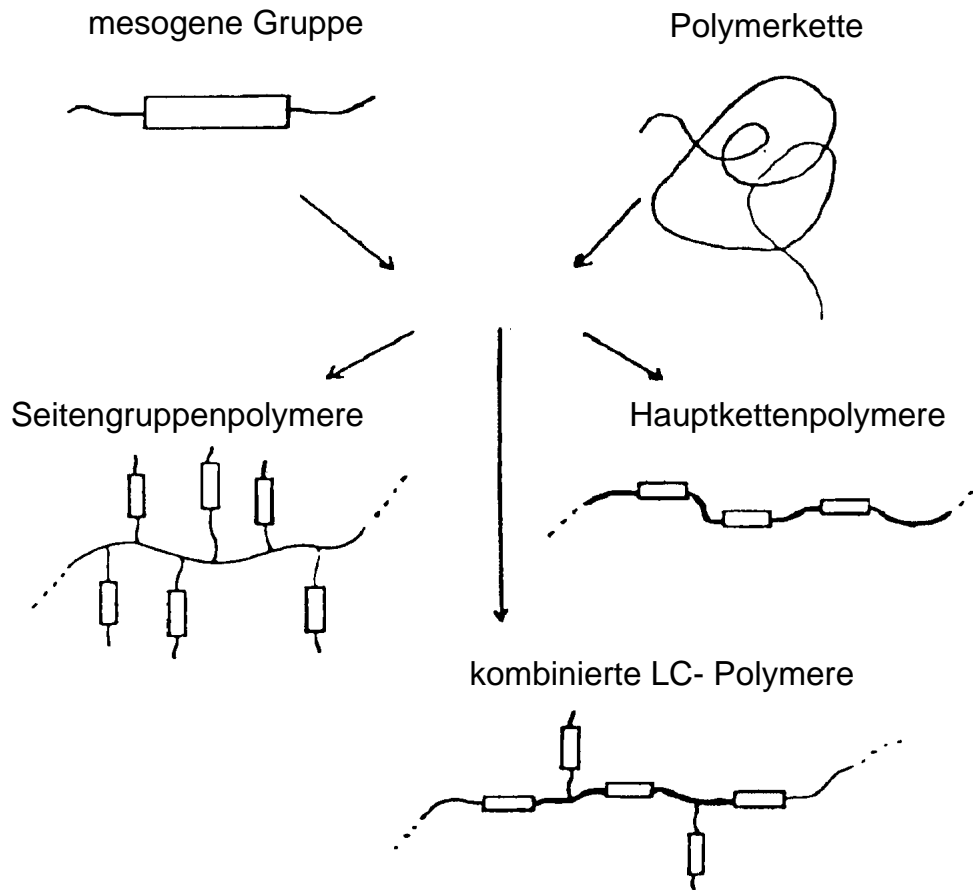


Abb. 1-3: Anordnungsmöglichkeiten mesogener Gruppen in der Polymerkette

Der Vorteil der semiflexiblen Hauptkettenpolymere liegt in ihrer Handhabbarkeit gegenüber den starren rigid-rod-Polymeren, wie etwa den niedrigeren Phasenumwandlungstemperaturen oder der leichteren Löslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln^{9,10}. In Abbildung 1-4 sind einige typische mesogene Bauelemente für semiflexible Hauptkettenpolymere gezeigt. Die Verknüpfung der Mesogene erfolgt über flexible Spacer. Nach diesem allgemeinen Baukastenprinzip lassen sich unterschiedliche Strukturen realisieren.

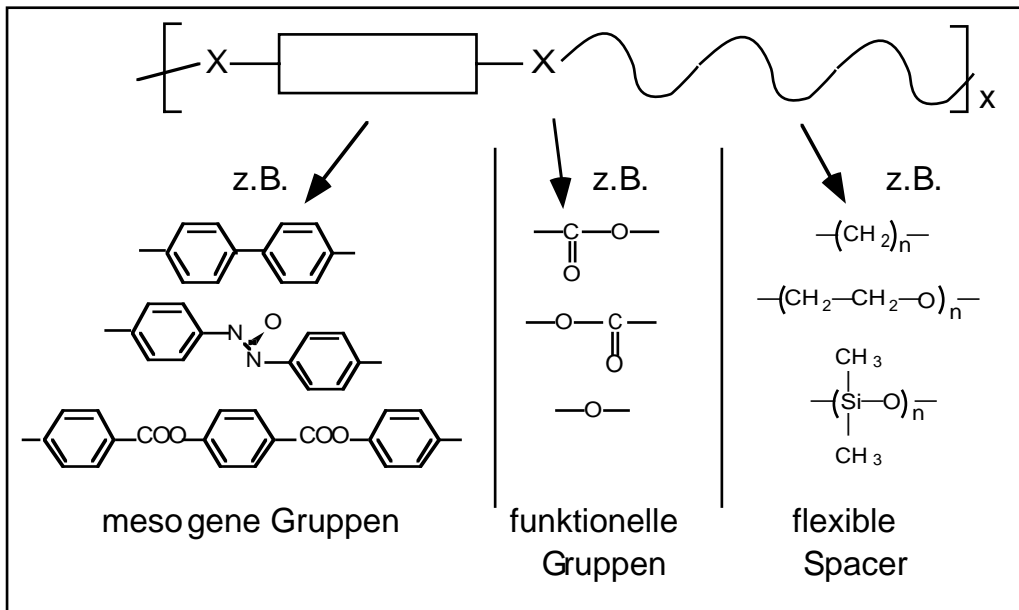


Abb. 1-4: Bauelemente, aus denen semiflexible Hauptkettenpolymere aufgebaut sind

1.2 Ionomere

Ionische Polymere erhält man durch Inkorporierung von ionischen Gruppen in das Polymerrückgrat. Wenn man aber von ionischen Polymeren spricht, so muß man aufgrund des Ionengehaltes zwischen Polyelektrolyten und Ionomeren unterscheiden^{11,12,13}. Hat das Polymer an jeder Wiederholungseinheit eine ionische Gruppe, so handelt es sich um einen Polyelektrolyten. Bei Ionengehalten von bis zu 10 % in einem ansonsten unpolaren Polymer spricht man dagegen von Ionomeren. Der Begriff „Ionomer“ wurde zum ersten Mal von der Firma Du Pont verwendet, die 1964 unter dem Handelsnamen „Surlyn“ ein mit Natrium- oder Zinkkationen neutralisiertes Poly(ethylen-co-methacrylsäure)copolymer entwickelte.

Ionomere werden gewöhnlich durch Copolymerisation eines funktionalisierten Monomeren mit einem olefinischen Monomer und anschließender Salzbildung synthetisiert. Comonomere bei der Synthese von anionischen Ionomeren können unter anderem Acrylsäure, Methacrylsäure und p-Styrolsulfonsäure sein. Bei kationischen Ionomeren dient zum Beispiel 4-Vinylpyridin als Comonomer. Eine weitere Möglichkeit der Ionomersynthese besteht in der direkten Funktionalisierung amorpher Polymere über polymeranaloge Reaktionen, wie zum Beispiel die Sulfonierung von Polystyrol. In Abbildung 1-5 sind Beispiele für anionische und kationische Ionomere dargestellt.

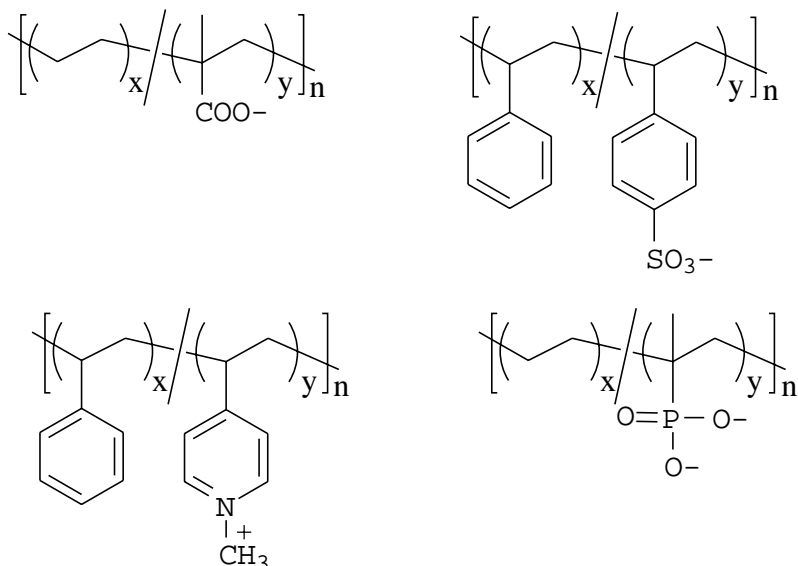


Abb. 1-5: Beispiele verschiedener Ionomere (Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Die Eigenschaften von Ionomeren und Polyelektrolyten sind von der Art des Polymerrückgrates, von dem Ionengehalt (0 - 100 %), von dem Neutralisationsgrad (0 - 100 %) und von der Größe und Ladung des Gegenions abhängig.

Für die Struktur von Ionomeren wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen, die alle auf der Phasenseparierung der ionischen Gruppen von der unpolaren Polymermatrix basieren. Nach der Theorie von Eisenberg¹⁴ entstehen oberhalb einer kritischen Ionenkonzentration zwei Typen von ionischen Aggregaten, nämlich Multipletts und Cluster. Multipletts bestehen aus bis zu acht Ionenpaaren (unter Annahme der Kugelgeometrie), deren Ladungen sich so weit wie möglich nähern. Ein weiteres Anwachsen dieser Aggregate wird durch sterische Effekte und durch eine behinderte Beweglichkeit der an das Polymerrückgrat gebundenen ionischen Gruppen verhindert. Cluster stellen aus mehreren Multipletts zusammengesetzte ionische Aggregate dar, wobei im Gegensatz zu den Multipletts die ionischen Anteile zusätzlich mit Teilen der Polymerkette durchsetzt sind. Im folgenden sind in Abbildung 1-6 die Strukturen von Multiplett und Cluster skizziert:

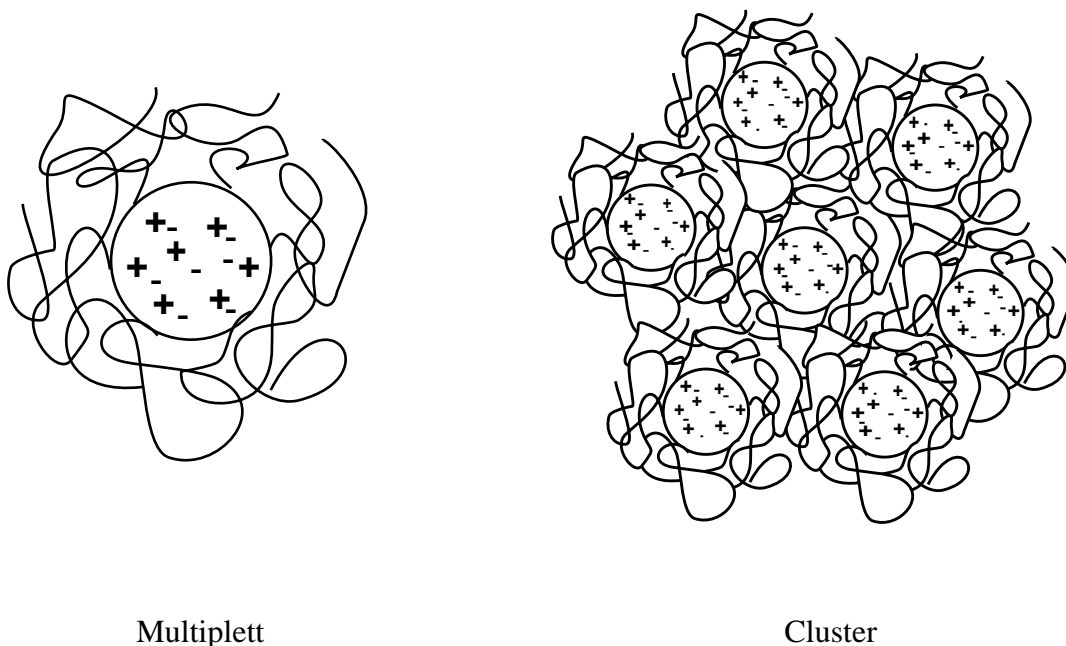


Abb. 1-6: Multiplett- und Cluster-Modell nach Eisenberg¹⁴

Die Größe dieser Cluster wird durch die elektrostatische Wechselwirkung der Multipletts und durch die elastischen Kräfte der Polymermatrix bestimmt. Eisenbergs Modell wurde für Ionomere statistischer Copolymere unter der Annahme entwickelt, daß Multipletts und Cluster eine kugelförmige Struktur annehmen.

Eine andere Theorie zur Ionomerstruktur wurde von MacKnight, Taggart et al. entwickelt¹⁵. Demnach existieren Multipletts mit einer maximalen Größe, die durch sterische Hinderung der umgebenden nichtionischen Polymermatrix bestimmt ist. Die

Cluster werden durch eine Hülle aus unpolarer Polymermatrix von dispergierten Ionenpaaren getrennt. Dieses „shell-core“-Modell ist in Abbildung 1-7 skizziert:

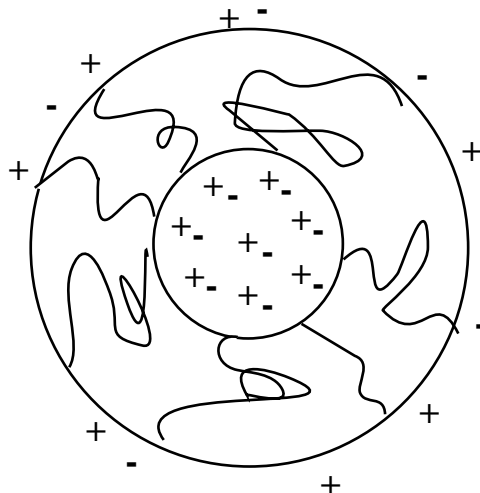


Abb. 1-7: "Shell-core-Modell"¹⁵

Eine wichtige analytische Methode, die auf das Vorhandensein ionischer Cluster schließen läßt, ist die Differential Scanning Calorimetry (DSC), die ohnehin zur standardmäßigen Charakterisierung der Phasenübergänge von Polymeren verwendet wird. Die ionischen Cluster verhalten sich wie physikalische Netzpunkte aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den ionischen Gruppen. Als Folge davon wird die Segmentbeweglichkeit der Polymerkette eingeschränkt, was sich in einem Anstieg der Glasübergangstemperaturen äußert^{14,16}. Als weiteres experimentelles Hilfsmittel zum Nachweis der Clusterbildung dient das Röntgenkleinwinkelstreuungs-Experiment (SAXS = Small Angle X-Ray Scattering). Hier findet man oft bei kleinen Winkeln einen Reflex, den sogenannten "Ionomerpeak"¹⁶.

Die Einführung von ionischen Gruppen in LC-Polymere führt wie bei den klassischen Ionomeren zu einer Microphasenseparation der ionischen Gruppen und der LC-Matrix^{17,18}. Aufgrund dieser phasenseparierten Situation werden die LC-Eigenschaften des Polymers durch die Anwesenheit der ionischen Gruppen nicht beeinflusst, aber es zeigen sich aufgrund der ionischen Gruppen zusätzliche Eigenschaften. Die Bildung von ionischen Clustern in der LC-Matrix führt zu einer physikalischen Vernetzung sowohl in der LC-Phase als auch in der isotropen Phase, wie es bei klassischen Ionomeren vorkommt¹⁵.

Zu den bisher gut untersuchten LC-Ionomeren gehört das in Abbildung 1-8 gezeigte ferrocenium-haltige System¹⁹.

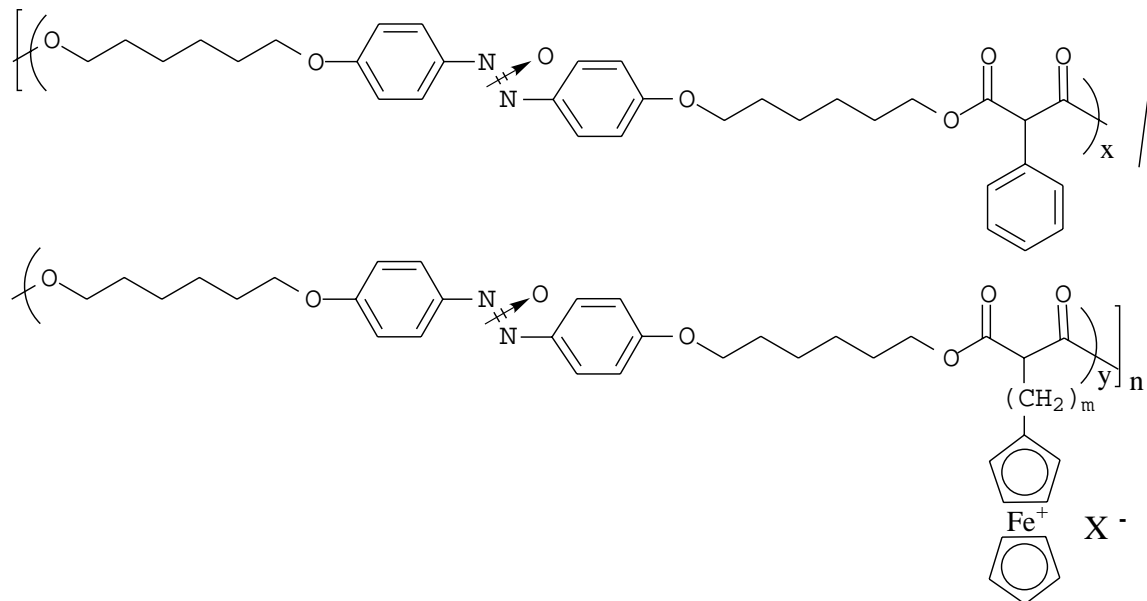


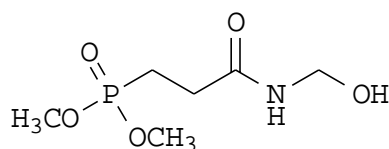
Abb. 1-8: LC-Ionomer, bestehend aus azoxyhaltigem semiflexiblem Hauptkettenpolymer mit Ferroceniumion in der Seitenkette; X^- = Gegenion (z.B. ClO_4^- , HSO_4^-)¹⁹

Bei Spacerlängen von $m = 2, 3, 6, 10$ kommt es gegenüber dem neutralen (ferrocenhaltigen) Polymer zu einem Anstieg sowohl der Glasübergangs- als auch der Klärtemperaturen. Die Verschiebung der Glasübergangstemperaturen kommt, wie bei den klassischen Ionomeren, durch die eingeschränkte Segmentbeweglichkeit des Polymerrückgrates, hervorgerufen durch die Clusterbildung, zustande. Darüber hinaus ist noch ein Einfluß der ionischen Cluster auf die Stabilität der flüssigkristallinen Phase festzustellen. Die Clusterbildung entfernt die nicht-mesogenen oxidierten Ferroceniumeinheiten aus der flüssigkristallinen Phase, wodurch letztere stabilisiert wird. Dies führt zu einer Erhöhung der Klärtemperatur. Bei Röntgenkleinwinkelstreuungs-Experimenten erhält man nicht wie bei klassischen Ionomeren den sogenannten "Ionomerpeak"^{15,20}, sondern aufgrund der Größe der Aggregate lediglich eine erhöhte Streuintensität bei kleinen Winkeln. In einem Falle wurde daraus ein Trägheitsradius von 81 \AA ermittelt ($m = 2$; $\text{X}^- = \text{CH}_3\text{SO}_3^-$; vergl. Abb. 1-8)¹⁹.

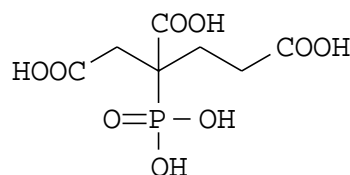
1.3 Phosphorhaltige niedermolekulare Verbindungen und Polymere

Phosphororganische Verbindungen haben durch vielseitige Anwendungen außerordentliche wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Von allen verschiedenen Typen von Organophosphor-Verbindungen sind Phosphonsäuren und die Derivate aufgrund der strukturellen Vielfalt und der großen technischen Bedeutung besonders interessant.

Die zweibasigen Phosphonsäuren $[R-P(O)(OH)_2]$ sind schwächere Säuren als die Phosphorsäure, aber sie sind durch die P-C-Bindung stabiler gegen Oxidation und Hydrolyse. Phosphonsäuren und deren Derivate werden unter anderem als Flammschutzmittel für Textilien (s. Verbindung **A**) und PUR-Schäume, Schmierstoffadditive, Arzneimittel, Insektizide, Pestizide und aufgrund der komplexierenden Eigenschaften für die Behandlung von Industrieabwässern (s. Verbindung **B**) verwendet^{21,22}.



A



B

Um bei herkömmlichen Polymeren gewünschte neue Eigenschaften zu erzielen, werden gewöhnlich nur geringe Mengen an Phosphor in das Polymer inkorporiert. Dabei wird der Phosphor entweder durch Copolymerisation direkt in die Polymerkette oder als phosphorhaltige Gruppe (z.B. Phosphat-, Phosphonat- oder Phosphonium-Gruppe) in die Seitenkette eingebaut. Letzteres kann entweder durch Copolymerisation mit einem phosphor-funktionalisierten Monomer oder durch polymeranaloge Reaktionen geschehen.

Bei den Polymeren mit Phosphor in der Seitenkette wäre die Polyvinylphosphonsäure zu erwähnen, die durch radikalische Polymerisation des Vinylphosphonsäureesters mit anschließender Hydrolyse synthetisiert werden kann²³.

Mit Phosphonsäuren modifiziertes Polyethylen wurde von MacKnight et al. synthetisiert und untersucht²⁴. Die Synthese erfolgte durch Reaktion von Polyethylen mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff (Chlorphosphylierung) zum Polyethylen mit Phosphonyldichlorid-Gruppen ($-POCl_2$). Behandlung des entstandenen Zwischenproduktes

mit Wasser lieferte polymere Alkylphosphonsäure mit bis zu 8 Phosphonsäure-Gruppen pro 100 Kohlenstoffatome.

Durch mechanisch-dynamische, dielektrische und DSC-Messungen²⁴ konnte gezeigt werden, daß die Kristallinität des Polyethylens mit steigender Phosphonsäure-Konzentration abnimmt und daß es bei hohen Phosphonsäure-Konzentrationen zu einer Microphasenseparation und zur Bildung von Phosphonsäure-domänen kommt. In dieser Zwei-Phasen-Struktur liegen große wasserstoffgebundene Aggregate vor, die von der Polymermatrix umgeben sind.

Durch Chlorphosphonylierung von Ethylen-Propylen-Copolymeren, Hydrolyse der Zwischenprodukte und Neutralisation der Phosphonsäuren mit Natronlauge konnten auch Ionomere synthetisiert werden²⁵. Untersuchungen ergaben, daß hier analog anderen Ionomeren thermisch reversible Vernetzungen durch intermolekulare Wechselwirkungen der Ionen vorlagen.

1.4 Ultradünne Filme

Ultradünne Filme besitzen Dicken von einigen Nanometern bis wenigen Mikrometern. Sie bestehen entweder aus einer einzelnen Schicht (Monoschicht) oder aus mehreren Schichten (Multischicht), die wiederum aus verschiedenen Molekülen aufgebaut sein können²⁶. Ultradünne Filme können z.B. in der nicht-linearen Optik, als chemische und biochemische Sensoren, als leitfähige Filme und als optische Datenspeicher Verwendung finden.

Selten aggregieren Systeme spontan unter Ausbildung von Multischichten. Multischichten müssen daher schichtweise aufgebaut (directed assembly) werden, wobei man die molekulare Selbstorganisation gezielt zur Abscheidung jeder Einzelschicht nutzt. Die bekannteste Methode ist die Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik)^{27,28}. Außerdem ist die Self-Assembly-Technik (Chemisorption und Physisorption) bekannt.

Die LB-Technik wird für die Abscheidung von Amphiphilen (Moleküle mit hydrophoben und hydrophilen Segmenten) und von amphiphilen Makromolekülen verwendet^{29,30,31}. Bei dieser Technik nutzt man die Selbstorganisation von Amphiphilen an der Wasser/Gas-Grenzfläche zunächst zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht aus und trägt diese dann in einem zweiten Schritt auf ein Substrat auf (Abb. 1-9).

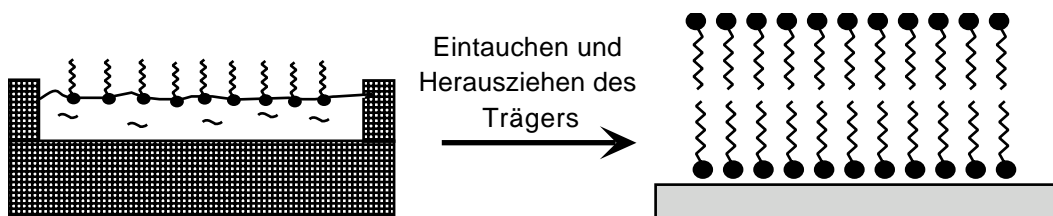


Abb. 1-9: Herstellung eines LB-Filmes

Wiederholte Abscheidung von Monolagen führt zu einem Multischicht-LB-Film mit bis zu mehreren Hundert Schichten. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, daß alle Schichten aufgrund der Orientierung der Amphiphile hoch geordnet sind. Die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schichten führen jedoch zu einer geringen thermischen und mechanischen Stabilität der Filme. Dieses ist zusammen mit dem großem apparativen Aufwand ein großer Nachteil dieser Technik.

Bei den sogenannten Self-Assembly-Techniken bilden sich die Schichten durch Adsorption von Molekülen aus ihren Lösungen auf einem festen Substrat aus³². Hierin liegt ein entscheidender Vorteil, denn selbst auf Oberflächen, die mit anderen Techniken nicht

beschichtbar sind, können ultradünne Filme aufgebaut werden. Man kann in Verfahren, die auf Chemisorption bzw. Physisorption beruhen, unterteilen.

Bei der Chemisorption sind die Bindungen zwischen der ersten Schicht und dem Substrat bzw. zwischen den einzelnen Schichten eines Multischichtsystems kovalenter Natur. Multischichtsysteme wurden beispielsweise durch Verwendung endständig funktionalisierter Alkyltrichlorsilane erhalten (Abb. 1-10), wobei zwischen den einzelnen Adsorptionsschritten eine Aktivierung erfolgen muß³³.

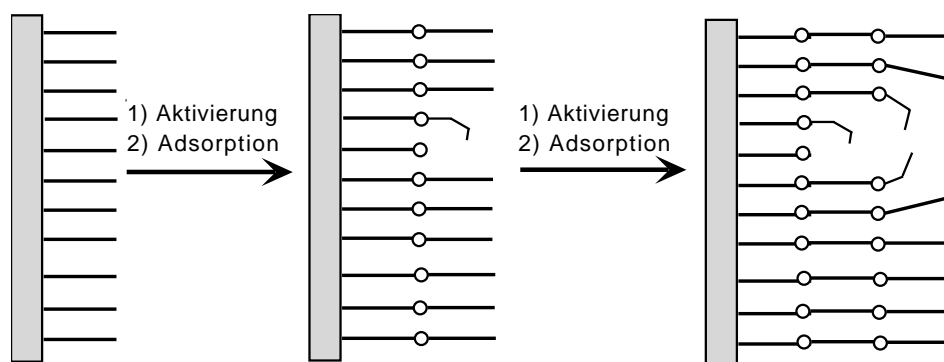


Abb. 1-10: Herstellung eines Multischichtfilmes über Chemisorption; angedeutet ist das Auftreten einer Fehlstelle, die ein gleichbleibendes Schichtwachstum verhindert

Eine 100%-ige Ausbeute der chemischen Reaktion wäre für ein gleichbleibendes Schichtwachstum notwendig, was aber prinzipiell nicht erreichbar ist. Dadurch treten Fehlstellen auf, die im gesamten Film fortschreiten. Man verzeichnet somit eine Abnahme der Oberflächenfunktionalität mit wachsender Schichtanzahl durch eine Zunahme von Fehlstellen. Deshalb sind Multischichtfilme mit einer höheren Anzahl an Schichten schwer zu realisieren.

Verwendet man difunktionalisierte niedermolekulare Verbindungen, so können jedoch mittels Chemisorption hoch geordnete Multischichtfilme aufgebaut werden. Zum Beispiel machten sich Katz et al. die Wechselwirkung von Phosphonaten mit Metallionen zunutze, indem sie aus phosphonat-terminierten Farbstoffen Multischichten, in denen ein hoher Orientierungsgrad der Chromophore vorliegt, aufbauten (s. Abb. 1-11)³⁴. Die polaren phosphonat-terminierten Azo-Farbstoffe wurden nach Modifizierung der Oberfläche (z.B. Glassubstrate) mit Phosphonsäuren und Bildung der Zirkoniumsalze adsorbiert. Durch Wiederholung der Schritte konnten Zirkoniumphosphonat-Multischichten aufgebaut werden. Diese Multischichten weisen eine einheitliche polare Orientierung der Farbstoffe auf, die beim Multischichtaufbau unverändert bleibt.

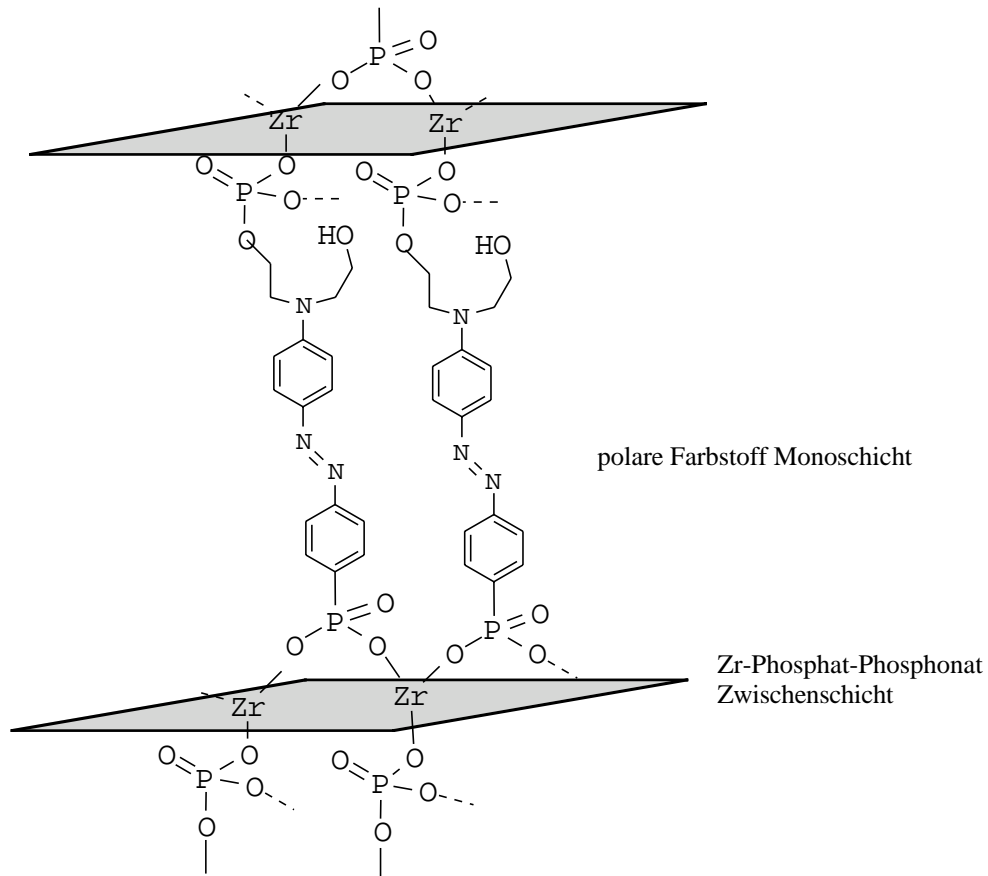


Abb. 1-11: Idealierte Darstellung der Farbstoff Multischichten basierend auf Zr-Phosphat-Phosphonat Zwischenschichten³⁴

Die Physisorption bietet eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Multischichten. Zur Bindungsknüpfung werden elektrostatische Anziehungen zwischen entgegengesetzten Ladungen genutzt. Bei der von Decher et al.^{35,36,37} entwickelte Self-Assembly-Methode über ionische Gruppen, werden alternierend Polykationen und Polyanionen auf einer geladenen Oberfläche adsorbiert (Abb. 1-12). Die genaue Vorgehensweise (Reinigung der Träger; Funktionalisierung der Träger; alternierende Adsorption der Polyelektrolyte; usw.) beim Multischichtaufbau nach dieser Methode ist in Kapitel 2.3 beschrieben.

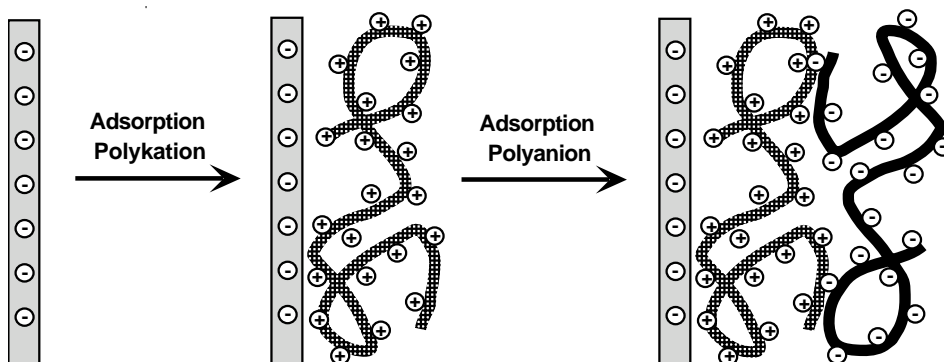


Abb. 1-12: Multischichtaufbau durch sequentielle Adsorption von Polyelektrolyten

Die Methode von Decher et al. erwies sich als wirkungsvoll für Polyelektrolyte mit einer Anzahl verschiedener Funktionalitäten^{38,39,40}, aber auch für andere geladene Materialien, wie z.B. Bolaamphiphile³⁵, delaminierte anorganische Tone^{41,42} und kolloiddisperse Teilchen⁴³.

Die elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzten Ladungen wird zwar zur Adsorption genutzt, aber die eigentliche Triebkraft dieser Methode ist der Gewinn an Entropie ($\Delta S > 0$; Abb. 1-13).

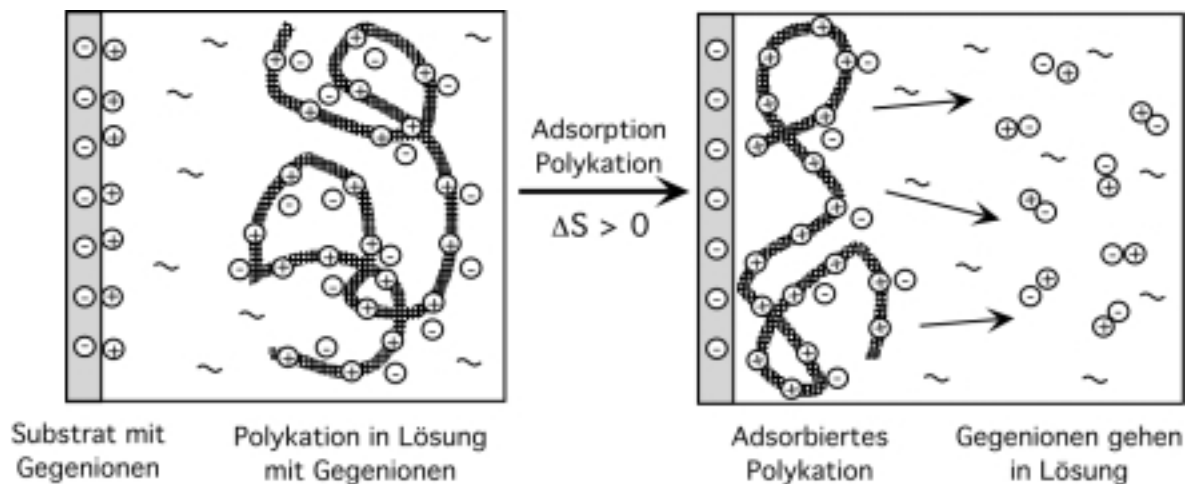


Abb. 1-13: Bei der Adsorption eines Polyelektrolyten auf eine geladene Oberfläche gehen die Gegenionen in Lösung, was zu einem Entropiegewinn führt

Bei der Adsorption des Polyelektrolyten gehen die Gegenionen des Substrates und ein Großteil der Gegenionen des Polyelektrolyten in Lösung, was zu einem Entropiegewinn führt. Verglichen damit ist der Entropieverlust, der durch die Adsorption der Polymerkette zustande kommt, vernachlässigbar.

Im Gegensatz zur Chemisorption, bei der die Bindungen zwischen der ersten Schicht und dem Substrat bzw. zwischen den einzelnen Schichten kovalenter Natur sind und bei der eine 100%-ige Ausbeute der chemischen Reaktion für eine flächendeckende Belegung der Oberfläche ohne Fehlstellen notwendig ist, müssen bei der Methode von Decher et al. keine kovalente Bindungen ausgebildet werden. Bei der letzteren Methode müssen nicht alle geladenen Seitengruppen der Polymerkette einen Komplexpartner in der benachbarten Schicht besitzen. Durch die Größe des Polymers können Bereiche geringerer Dichte und Fehlstellen überbrückt werden. Ein Vorteil gegenüber der LB-Technik besteht in der Unabhängigkeit der Methode von der Substratgröße und -topologie, der Einfachheit und dem geringen experimentellen Aufwand (vergl. Kap. 2.3).

Wichtigen Methoden zur Detektion des erfolgreichen Multischichtaufbaues sind die UV/Vis- und die IR-Spektroskopie. Bei der ersten Methode sollte also mindestens ein

Polyelektrolyt pro Tauchzyklus eine UV/Vis-aktive Gruppierung tragen. Durch winkelabhängige UV-Messungen (UV-Dichroismus) kann eine bevorzugte Orientierung von Chromophoren bzgl. der Substratoroberfläche nachgewiesen werden. Durch Röntgenreflexionsmessungen kann die Gesamtdicke eines Filmes und bei Anwesenheit einer definierten Schichtstruktur (aus den Bragg-Peaks) die Dicke der einzelnen Subschichten bestimmt werden. Mit Hilfe von Oberflächenplasmonen-Resonanz-Messungen kann der Adsorptionsprozeß für jede einzelne Schicht in situ verfolgt werden. Bei dieser Methode sind jedoch Aussagen zur Absolutdicke der Polymerschichten unsicher, da die Brechungsindizes unbekannt sind. Durch Kontaktwinkelmessungen kann die Änderung der Hydrophilie der Oberfläche nach jedem Adsorptionsschritt verfolgt werden. Die Charakterisierung des Ladungszustandes der Oberflächen ist mittels Strömungspotentialmessungen möglich.

1.5 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit war es die Aufgabe, die ionische Clusterbildung von klassischen Ionomeren (welche z.B. zur physikalischen Vernetzung führt), die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen und die speziellen Eigenschaften der phosphonsäurehaltigen Verbindungen in einem Polymer zu kombinieren. Ziel war es also, semiflexible flüssigkristalline Hauptkettenpolymere mit Phosphonsäureanionen in der Seitenkette zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Hierzu sollten zunächst polykondensierbare Phosphonsäureester-enthaltende Malonsäurediethylester-Derivate mit variabler Alkylspacerlänge zwischen der Phosphonsäureester-Gruppe und dem Malonsäurediethylester-Gerüst synthetisiert werden. Diese Carbonsäureester-Komponenten können dann über eine katalysierte Schmelzpolykondensation mit Azoxy- und Azobenzoleinheiten in smektische Hauptkettenpolymere überführt werden. Nach selektiver Hydrolyse der Phosphonsäureester sollten die Phosphonsäuresalze gebildet werden und die Eigenschaften der dadurch erhaltenen LC-Ionome untersucht werden. Es sollte der Einfluß der Seitenkettenspacerlänge und der funktionellen Gruppe (Phosphonsäureester \leftrightarrow -säure \leftrightarrow -salz) auf die thermischen Eigenschaften der Mesophasen und auf die Schichtabstände in den smektischen Phasen studiert werden.

Anhand von Experimenten zur Dielektrischen Relaxation sollte der Einfluß der lateralen Spacerlänge und der funktionellen Gruppe auf die Dynamik der azoxyhaltigen Polymere untersucht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte untersucht werden, ob und inwieweit es möglich ist, diese LC-Polymere mit geringer Ladungsdichte zum gezielten Aufbau von Multischichten über ionische Wechselwirkungen zu verwenden. Dabei interessieren Multischichtsysteme aus amorphen Polyelektrolyten und LC-Ionomeren, aus anorganischen Schichtmineralien und LC-Ionomeren oder aus zwei LC-Ionomeren mit entgegengesetzten Ladungen. Gesteigertes Interesse sollte auf den Nachweis der Ausbildung flüssigkristalliner Phasen in den Subschichten mittels Schichtdickenmessungen und Dichroismusmessungen gelegt werden. Zetapotentialmessungen bieten sich hierbei an um nähere Erkenntnisse über die Wechselwirkungen beim Aufbau der Schichten zu erhalten. Zudem sollte versucht werden, bei azohaltigen Multischichtsystemen eine Vorzugsorientierung durch Bestrahlen mit unpolarisiertem Licht ($\lambda > 420$ nm) zu induzieren.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Smektische semiflexible Hauptkettenpolymere

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Phosphonsäuresalz-Gruppen in geeignete Systeme, die ausschließlich die Übergänge

glasig \leftrightarrow smektisch \leftrightarrow isotrop

durchlaufen, als laterale Gruppen eingebaut werden.

Als smektische Modellsysteme, die möglichst einfach funktionalisiert werden können, wurden Polymalonate ausgewählt, da dieser Polymertyp stark zur Ausbildung smektischer Phasen neigt^{44,45,46,47,48}.

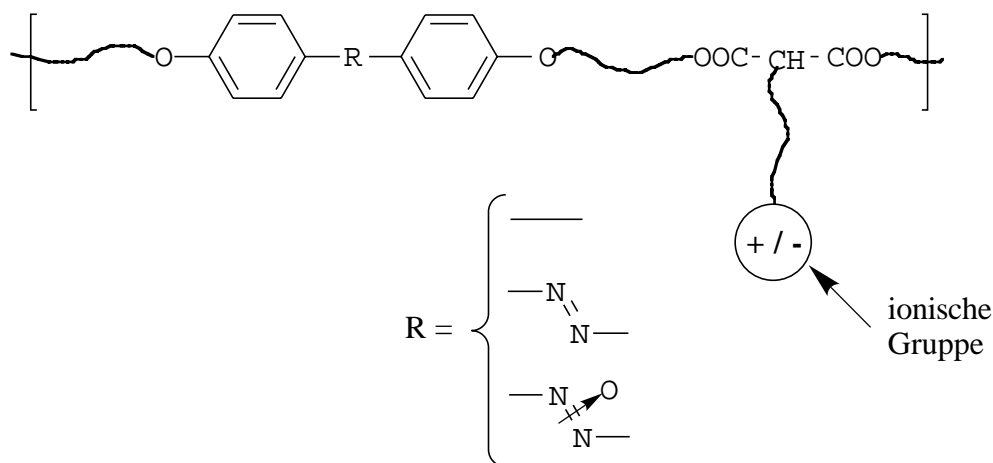


Abb. 2-1: Allgemeine Struktur der smektischen Modellsysteme

Das Modellsystem basiert auf Mesogenen wie Biphenyl-, Azo- und Azoxybenzol-Einheiten, die über flexible Alkylspacer und einem entsprechend substituierten Malonsäurediethylester miteinander verbunden sind (Abb. 2-1). Die Malonsäurediethylester-Einheit bietet sich hier besonders an, weil die CH-aciden Wasserstoffatome bequem substituiert werden können, so daß die ionische Gruppe letztendlich über flexible Seitenkettenspacer an den Hauptkettenspacer gebunden ist. Der Abstand der ionischen Gruppe zum Polymerrückgrat kann über die Länge des Seitenkettenspacers variiert werden. Durch Copolymerisation mit Phenylmalonsäurediethylester als Cokomponente gelingt es Copolymere zu synthetisieren.

Da die Phosphonsäuresalz-Gruppen polymeranalog zunächst durch selektive Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen und anschließende Neutralisation der Phosphonsäure-Gruppen hergestellt werden, kann der Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen der

Phosphonsäure-Gruppen und der Einfluß der ionischen Gruppen auf das Mesophasenverhalten des ursprünglichen Polymers untersucht werden.

2.1.1 Synthese der Monomere

2.1.1.1 Synthese der Mesogene

Als mesogene Einheiten bei der Synthese der smektischen Polymere wurden 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-verspacerte Biphenyl-, Azo- und Azoxybenzol-Einheiten verwendet. Die Synthese des 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzols (**2**) erfolgte gemäß Abbildung 2-2:

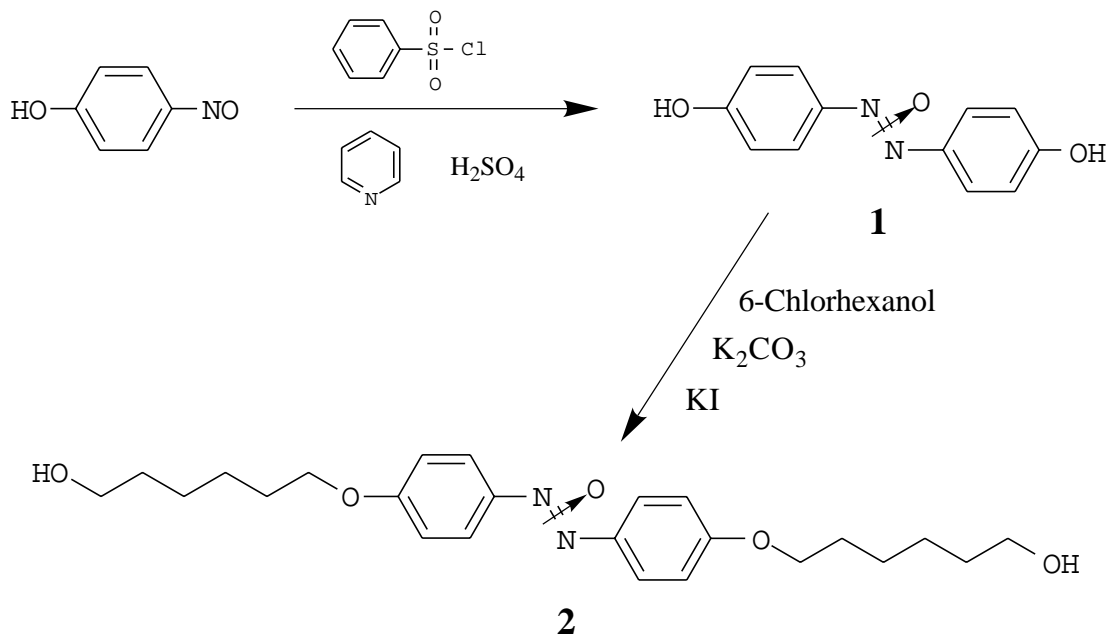


Abb. 2-2: Synthese des 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzols (**2**)

Das 4,4'-Dihydroxyazoxybenzol (**1**) entsteht durch Kupplung von p-Nitrosophenol in Gegenwart von Pyridin und Benzoylsulfonylchlorid bei 30°C. Das Pyridin dient dabei als Base zur Deprotonierung der OH-Gruppe des Nitrosophenols; während sich das Benzoylsulfonylchlorid unter Abspaltung von Cl⁻ an das Nitroso-Sauerstoffatom anlagert und somit die chinoide Struktur stabilisiert. Das 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzol (**2**) wurde über Claisen-Veretherung von **1** mit 6-Chlorhexanol hergestellt. Da die Ausbeute bei der Synthese des 4,4'-Dihydroxyazoxybenzols (**1**) sehr gering ist, nämlich 7.8% der Theorie, wurde versucht, **1** durch Reduktion von p-Nitrophenol mit einem Ni-Zn-Katalysator zu synthetisieren⁴⁹. Auch bei genauer Einhaltung der in der

Literatur angegebenen Reaktionszeiten und Eduktmengen, gelang es nicht, **1** aus dem Produktgemisch zu isolieren.

Als geeignetere Methode zur Synthese von **2** erwies sich die Oxidation von acetylgeschütztem 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azobenzol (**4**) mit H_2O_2 und Eisessig. Bei dieser Syntheseroute werden zunächst die OH-Gruppen des 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azobenzols (**3**) mit Hilfe von Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin acetylgeschützt⁵⁰ (Abb. 2-3).

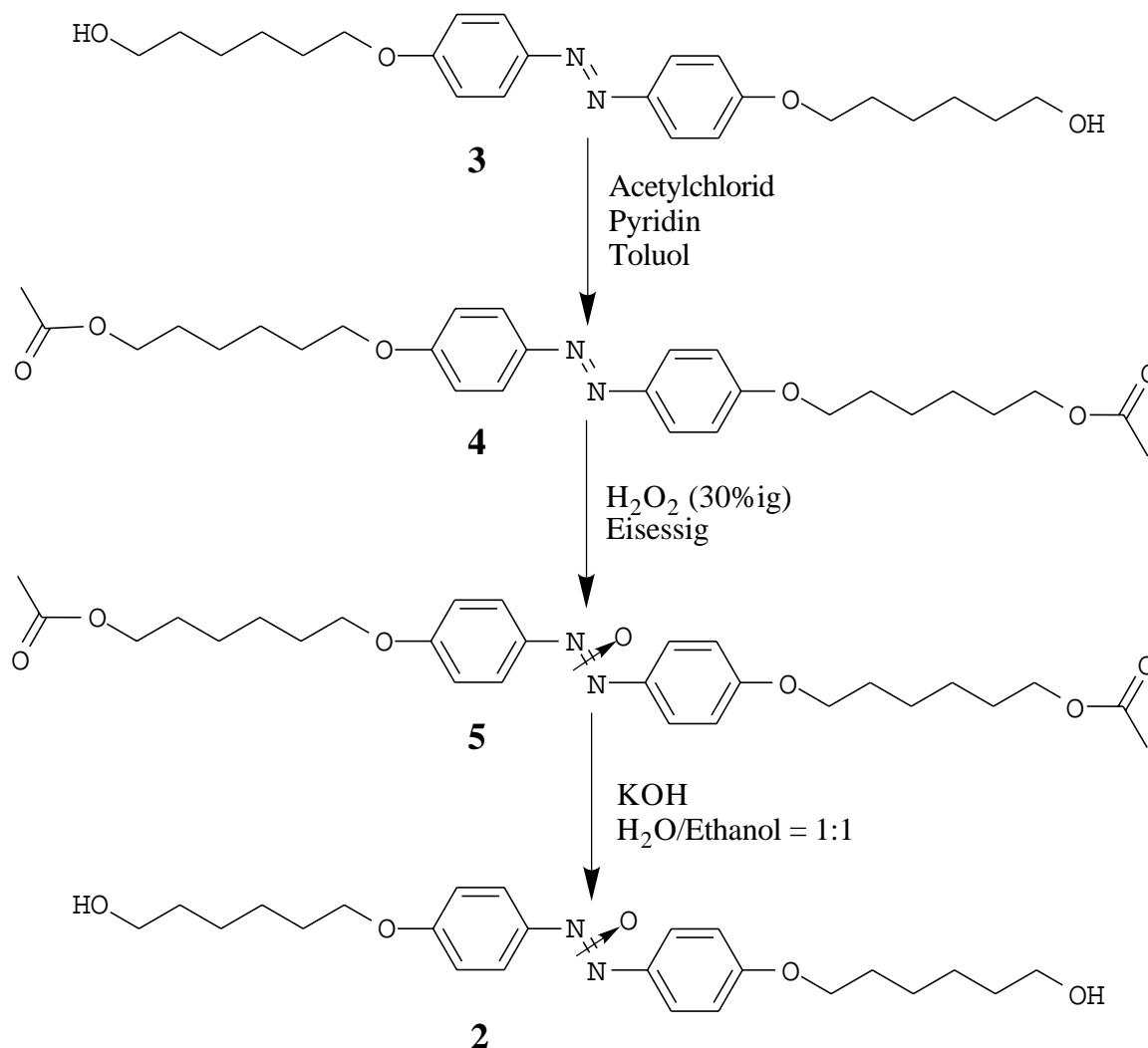


Abb. 2-3: Synthese des 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzols (**2**) über Oxidation des acetylgeschützten 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azobenzols (**3**)

Das 4,4'-Bis-(6-acetoxyhexyloxy)-azobenzol (**4**) wird mittels Peressigsäure (H_2O_2 + Eisessig) in das 4,4'-Bis-(6-acetoxyhexyloxy)-azoxybenzol (**5**) überführt. Durch Abspaltung der Acetatgruppen mit Kaliumhydroxid im Ethanol-Wasser-Gemisch erhält man 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzol (**2**).

Die Synthese von 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azobenzol (**3**) gelingt in analoger Weise durch Veretherung von 4,4'-Dihydroxyazobenzol. Das 4,4'-Dihydroxyazobenzol und das für die Synthese der Polymere ebenfalls verwendete 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl (**6**) wurden freundlicherweise von Dr. H. Poths und G. Wilbert zur Verfügung gestellt⁵¹.

2.1.1.2 Synthese der Malonate

Als polykondensierbare Monomere, die im Polymer die ionische Gruppe als Seitengruppe tragen, wurden substituierte Diethylmalonate ausgewählt. Der Abstand der funktionellen Gruppe, die entweder direkt eine ionische Gruppe ist oder polymeranalog in eine solche überführt werden kann, zum Polymerrückgrat wird über Variation der Seitenkettenspacerlänge m von $m = 4 - 6$ und 10 eingestellt.

Zunächst wurden als Ausgangsverbindungen die ω -Bromalkylmalonate synthetisiert. Das 2-(6-Bromhexyl)-malonsäure-diethylester (**7**) wurde freundlicherweise von G. Wilbert zur Verfügung gestellt und die Synthese ist an anderer Stelle beschrieben⁵². Das 2-(5-Brompentyl)-malonsäure-diethylester (**8**) und das 2-(10-Bromdecyloxy)-malonsäure-diethylester (**9**) wurden durch Deprotonierung des Malonsäurediethylesters mittels Natrium-Ethanolatlösung und Umsetzung des Anions mit 1,5-Dibrompentan bzw. 1,10-Dibromdecan (nucleophile Substitution) erhalten (Abb. 2-4).

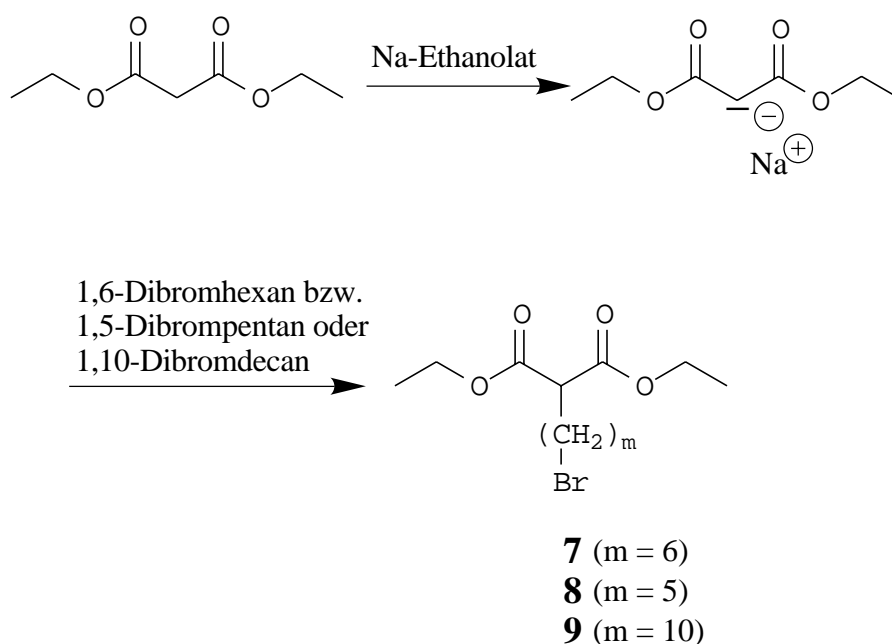


Abb. 2-4: Synthese der ω -Bromalkylmalonate **8** und **9**

Da die nucleophile Substitution des deprotonierten Malonsäurediethylesters mit 1,4-Dibrombutan immer das zyklische Produkt ergab, mußte in diesem Falle ein anderer Weg eingeschlagen werden (Abb. 2-5). Zunächst wurde analog des vorherigen Syntheseweges mittels 1-Chlor-4-Brombutan der 2-(4-Chlorbutyl)-malonsäure-diethylester (**10**) hergestellt, der in einer Finkelsteinreaktion mittels Lithiumbromid in den 2-(4-Brombutyl)-malonsäure-diethylester (**11**) überführt wurde.

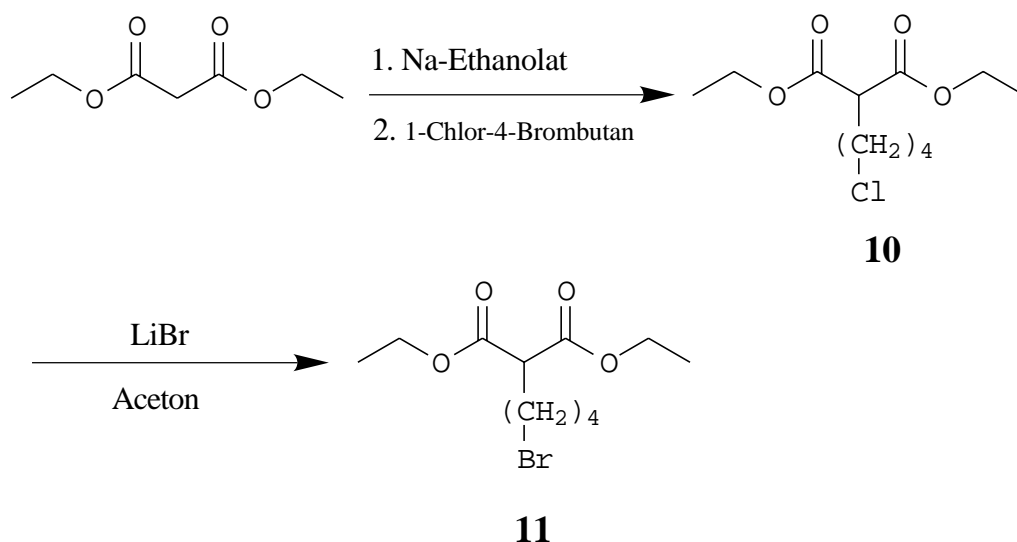


Abb. 2-5: Synthese des 2-(4-Brombutyl)-malonsäure-diethylesters (**11**)

Die so hergestellten ω -Bromalkylmalonate konnten mit Triethylphosphit in einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion^{53,54} in die entsprechenden phosphonsäure-diethylesterhaltigen Malonate überführt werden (Abb. 2-6).

Phosphonsäure-diethylester wurden als Precursor für die ionischen Gruppen ausgewählt, da diese polymeranalog zunächst in die Phosphonsäuren und daraufhin in die Phosphonsäuresalze überführt werden können.

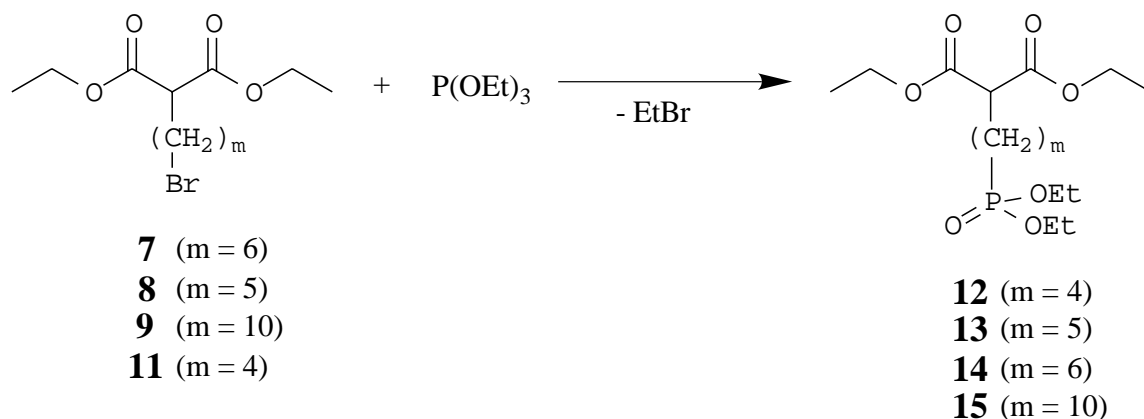


Abb. 2-6: Synthese der phosphonsäure-diethylesterhaltigen Malonate (**12 - 15**)

Das bei der Umsetzung der ω -Bromalkylmalonate und Triethylphosphit entstehende leichtflüchtige Ethylbromid wird bei der Reaktion laufend abdestilliert und somit aus dem Gleichgewicht entzogen.

Um in Direktsynthesen LC-Ionomere herstellen zu können, wurden ionische Malonsäurediethylester-Derivate hergestellt. Durch Quarternisierung von 2-(10-Bromdecyl)-malonsäure-diethylester (**9**) mit N-Ethyldimethylamin bzw. Tributylphosphin konnte (11,11-Bis-ethoxycarbonyl-undecyl)-ethyldimethylammoniumbromid (**16**) bzw. (11,11-Bis-ethoxycarbonyl-undecyl)-tributyl-phosphoniumbromid (**17**) synthetisiert werden (Abb. 2-7).

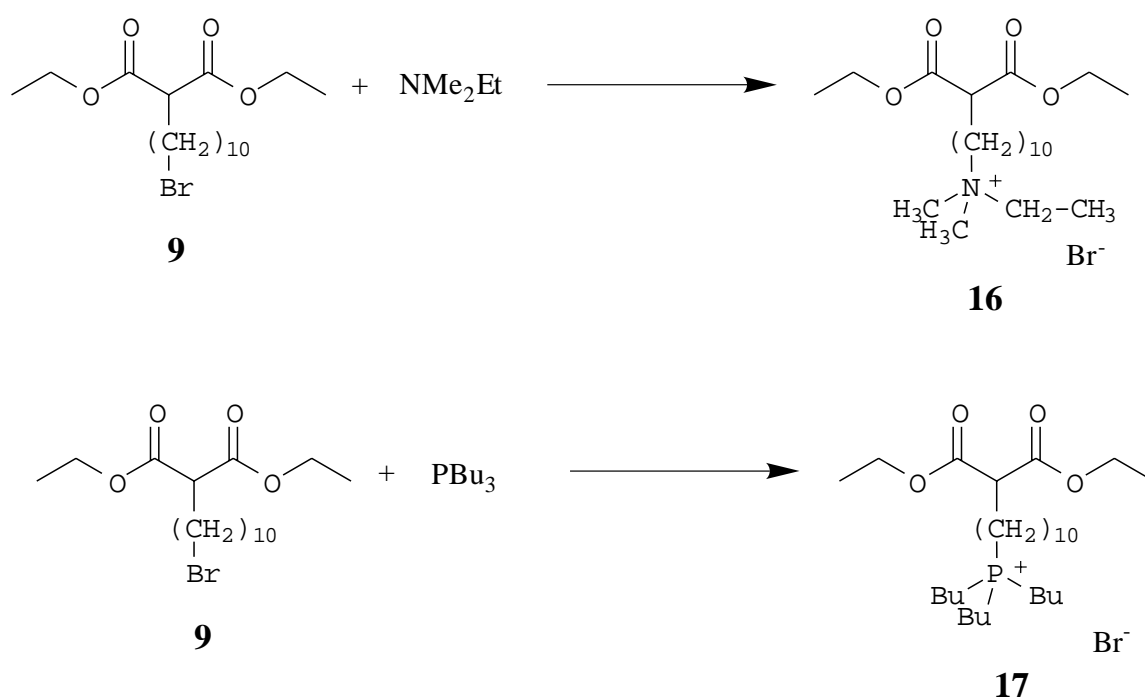


Abb. 2-7: Synthese der ionischen Monomere

2.1.2 Synthese der Polymere

2.1.2.1 Synthese der phosphonsäure-diethylester-haltigen Homo- und Copolymere

Der Pool an Mesogenen und Malonaten erlaubt nach Einbau in die jeweiligen Polymeren die Untersuchung des Einflusses verschiedener mesogener Einheiten, verschiedener Seitenkettenspacerlängen und verschiedener ionischer Gruppen auf die Polymereigenschaften. Bei der Ti(O-*i*Pr)₄-katalysierten Schmelzpolykondensation^{19,45,46,47,48,51,52,55}, bei der die 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-verspacerte Biphenyl-, Azo-

und Azoxybenzol-Einheiten als Diolkomponenten und die substituierten Malonate als Diesterkomponenten dienen, handelt es sich um eine Polyumesterung. Bei den Copolymeren wurde Phenylmalonsäure-diethylester als Cokomponente verwendet. Ein allgemeines Reaktionsschema zur Polymersynthese zeigt Abbildung 2-8.

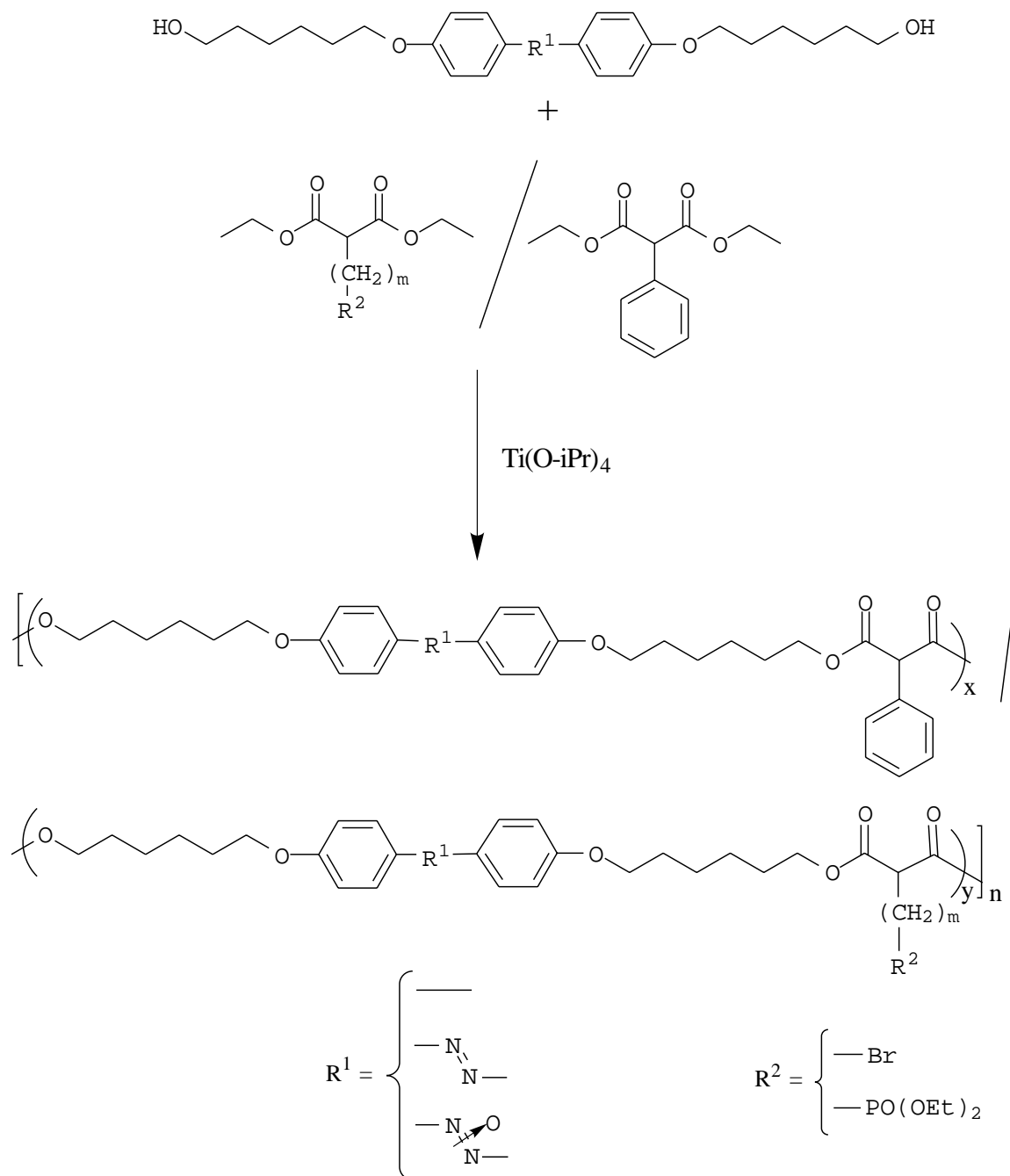


Abb. 2-8: Synthese der smektischen semiflexiblen Homo- und Copolymere

Für das Gelingen der katalysierten Schmelzpolykondensation ist der Einsatz des äquimolaren Verhältnisses an funktionellen Gruppen und die Entfernung des entstehenden Ethanols aus dem Gleichgewicht von großer Bedeutung. Letzteres geschieht in den ersten

30 min durch einen schwachen Stickstoffstrom und danach durch Anlegen von Membranpumpenvakuum.

Auf diese Art und Weise wurden zwei biphenylhaltige Polymere hergestellt (Abb. 2-9):

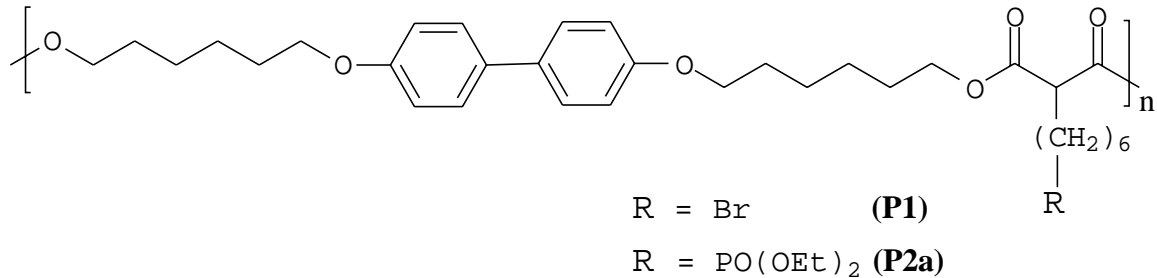


Abb. 2-9: Strukturen der Polymere **P1** und **P2a**

Durch Vergleich der Polymere **P1** und **P2a** kann der Einfluß der Phosphonsäureester-Gruppe auf das Mesophasenverhalten des Polymers untersucht werden. Die Phosphonsäureester-Gruppe kann polymeranalog selektiv hydrolysiert und daraufhin in die Phosphonsäuresalz-Gruppe überführt werden.

Mit dem 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azobenzol (**3**) als Mesogen wurden zwei Polymere synthetisiert (Abb. 2-10). Ein Homopolymer mit Brom als funktionelle Gruppe in der Seitenkette und ein Copolymer mit Phosphonsäure-diethylester-Gruppe.

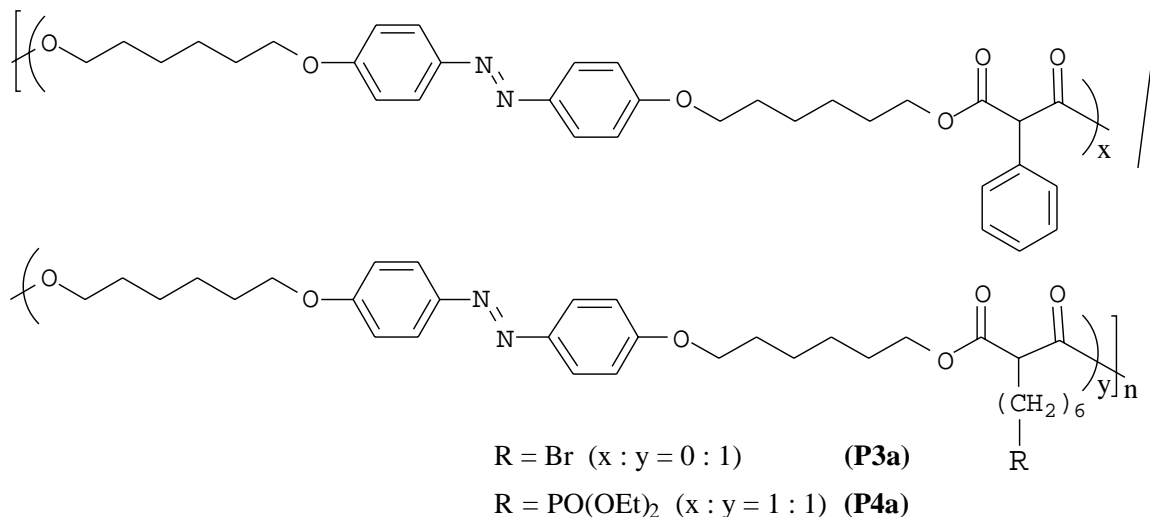


Abb. 2-10: Strukturen der Polymere **P3a** und **P4a**

Um den Einfluß der Seitenkettenspacerlänge auf die Phasenlage der azoxyhaltigen Polymere zu studieren, wurden Homo- und Copolymere, bei denen der Abstand der lateralen funktionellen Gruppe zum Polymerrückgrat über Variation der Seitenkettenspacerlänge von $m = 4-6$ und 10 Methyleneinheiten eingestellt wurde, synthetisiert. Die Struktur der azoxyhaltigen Polymere ist in Abbildung 2-11 wiedergegeben.

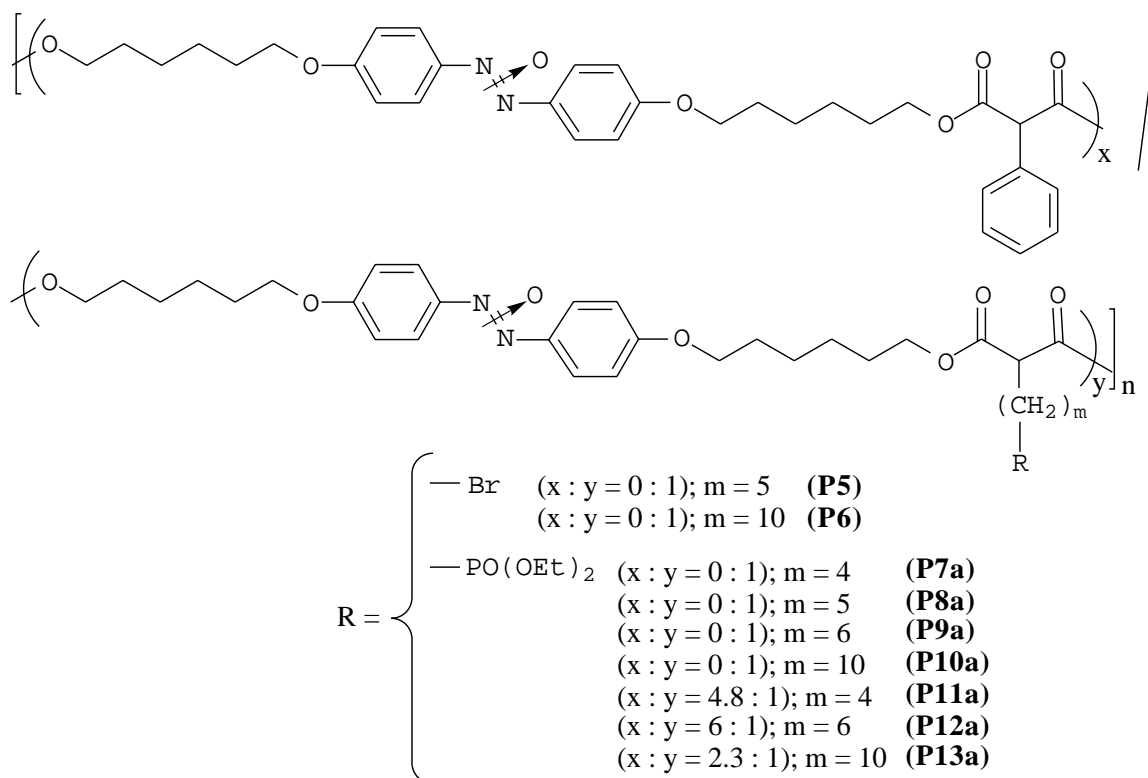


Abb. 2-11: Struktur der azoxyhaltigen Polymere

Bei der Schmelzpolykondensation der azoxyhaltigen Polymere wurden die Monomere **2**/Phenylmalonat/**12** oder **13** oder **14** oder **15** (vergl. Abb. 2-6) im Verhältnis 5 : 4 : 1 eingesetzt. Im Falle von **P4a** wurden die Monomere **3**/Phenylmalonat/**14** jedoch im Verhältnis 2 : 1 : 1 eingesetzt.

Die Molekulargewichte der synthetisierten Polymere sind in Tabelle 2-1 aufgeführt.

Tab. 2-1: Molekulargewichte der smektischen Homo- und Copolymere

Polymer	Mesogen	funktionelle Gruppe R ²	X : Y (eingesetzt)	X : Y ^{a)}	m	Molekulargewicht [g / mol] ^{b)}	Anzahl der Wiederholungseinheiten n
P1	Biphenyl	-Br	0 : 1	0 : 1	6	17400	28
P2a	Biphenyl	-PO(OEt) ₂	0 : 1	0 : 1	6	4600	7
P3a	Azobenzol	-Br	0 : 1	0 : 1	6	14200	22
P4a	Azobenzol	-PO(OEt) ₂	1 : 1	1 : 1	6	nicht gemessen	—
P7a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	0 : 1	0 : 1	4	Probe unlöslich	—
P8a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	0 : 1	0 : 1	5	27100	38
P5	Azoxybenzol	-Br	0 : 1	0 : 1	5	17100	26
P9a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	0 : 1	0 : 1	6	Probe unlöslich	—
P6	Azoxybenzol	-Br	0 : 1	0 : 1	10	23000	32
P10a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	0 : 1	0 : 1	10	12900	17
P11a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	4 : 1	4.8 : 1	4	11300	—
P12a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	4 : 1	6 : 1	6	9800	—
P13a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	4 : 1	2.3 : 1	10	11000	—

a) bestimmt anhand der ¹H-NMR-Signale

b) GPC-Daten (Peak-Maximum) in CHCl₃ gegen Polystyrol-Standards

Die Molekulargewichte der neutralen Polymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) im Lösungsmittel Chloroform gegen Polystyrol-Standards bestimmt und sind in Tabelle 2-1 aufgelistet. Die Struktur der Polymere wurde mittels ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Als Molekulargewicht M der smektischen Polymere wurden die Maxima der Graphen, bezogen auf Polystyrolstandards, angegeben. Bei der Molekulargewichtsbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) handelt es sich um eine Relativmethode, bei der die Meßapparatur mit Standards (hier Polystyrol) geeicht wird. Bei der Messung

von Proben erhält man nur dann relativ genaue Werte, wenn sich der hydrodynamische Radius des untersuchten Polymers in Lösung nicht zu stark von dem des Standards unterscheidet. Die GPC-Werte für die phosphonsäureester-haltigen Polymeren sind aus diesem Grund mit Vorsicht zu betrachten. Die in dem System Chloroform/Methanol gelösten Polymere können aufgrund sich bildender intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen auf der GPC-Säule aggregieren, so daß man höhere Molekulargewichte als die tatsächlich vorhandenen detektiert. Alternativ dazu ist es auch möglich, daß durch Wechselwirkung der phosphonsäurehaltigen Polymere mit dem Säulenmaterial das Elutionsvolumen erhöht wird, was zu niedrige Molekulargewichte vortäuscht. Dennoch bewegen sich die Molekulargewichte im typischen Rahmen $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ -katalysierter Polyester von 10000 g / mol bis 27000 g / mol.

Die Einbauverhältnisse der Monomere in den Copolymeren wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Als geeignete Signale für die Gehaltsbestimmung wurden ausgewählt:

- für das Azoxymesogen **2** das Signal der zur Azoxy-Gruppierung ortho-ständigen aromatischen Protonen (8.22 ppm)
- für den Phenylmalonsäure-diethylester das Signal des benzylichen Malonat-Protons (4.6 ppm).

2.1.2.2 Synthese der phosphonsäure-haltigen Polymere

Die Homo- und Copolymere mit Phosphonsäure-Gruppen wurden ausschließlich polymeranalog synthetisiert, d.h. durch Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen. Es galt eine Methode zu wählen, bei der nur die Phosphonsäureester, nicht aber die Carbonsäureester der Hauptkette hydrolysiert werden. Aus diesem Grunde kam die in der Literatur⁵⁶ beschriebene Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure nicht in Frage. Schonende Methoden zur selektiven Hydrolyse von Phosphonsäureestern in Molekülen mit anderen hydrolyseempfindlichen Gruppen werden in den Artikel von P. Mastalerz et al.⁵⁷ und J. Gloede et al.⁵⁸ beschrieben. Sie setzen die Phosphonate mit Trimethylsilylhalogeniden zu den Bis-(trimethylsilyl)phosphonaten um und hydrolysieren diese mit Wasser oder Methanol zu den entsprechenden Phosphonsäuren.

Als Nachweis, daß die selektive Hydrolyse der Phosphonsäure-diethylester tatsächlich stattfindet, wurde der in Abbildung 2-12 gezeigte Modellversuch durchgeführt:

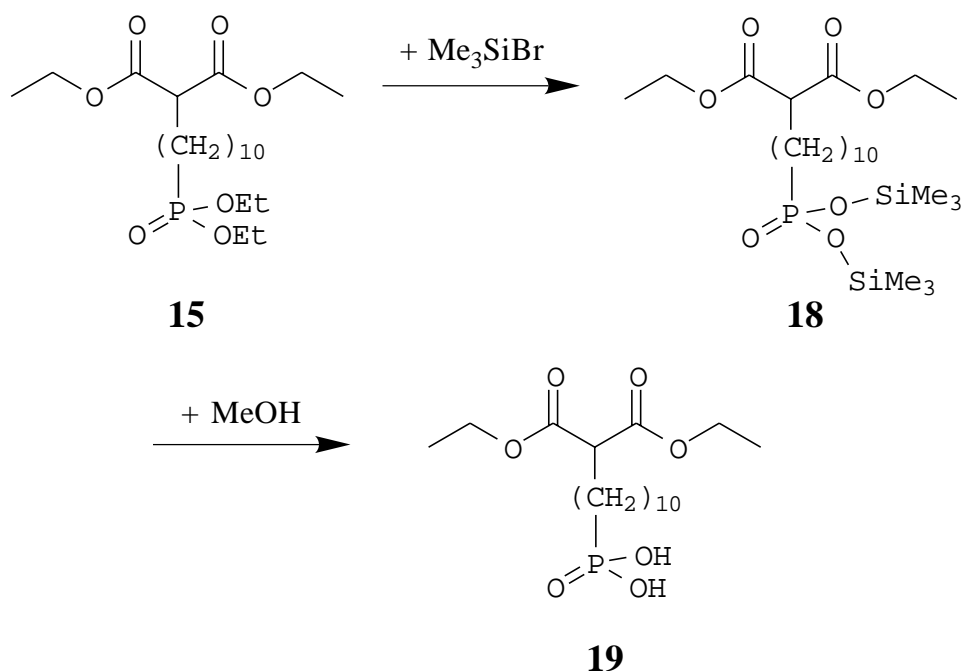


Abb. 2-12: Modellversuch zur selektiven Hydrolyse der Phosphonsäure-diethylester-Gruppen

Bei diesem Versuch wurde der 2-[10-(Diethoxy-phosphoryl)-decyl]-malonsäure-diethylester (**15**), in dem sowohl Phosphonsäure- als auch Carbonsäureester vorliegen, mit der 2.2 fachen äquimolaren Menge (leichter Überschuß) an Trimethylsilylbromid umgesetzt. Das Zwischenprodukt **18** wird durch Zugabe von Methanol in den 2-(10-Phosphono-decyl)-malonsäure-diethylester (**19**) überführt. Die Reaktionslösung wurden daraufhin vom Lösungsmittel und vom Methanol befreit und ohne weitere Reinigung charakterisiert. Die erfolgreich durchgeführte Hydrolyse der Phosphonsäureester konnte mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die spektroskopischen Daten beider Verbindungen sind in Tabelle 2-2 wiedergegeben.

Das Quadruplett für die Methylenprotonen der Phosphonsäure-diethylester-Gruppen bei 4.07 ppm, welches im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** zu finden ist, ist im Spektrum von **19** vollständig verschwunden.

In Abbildung 2-13 sind Ausschnitte der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **15** und **19** wiedergegeben:

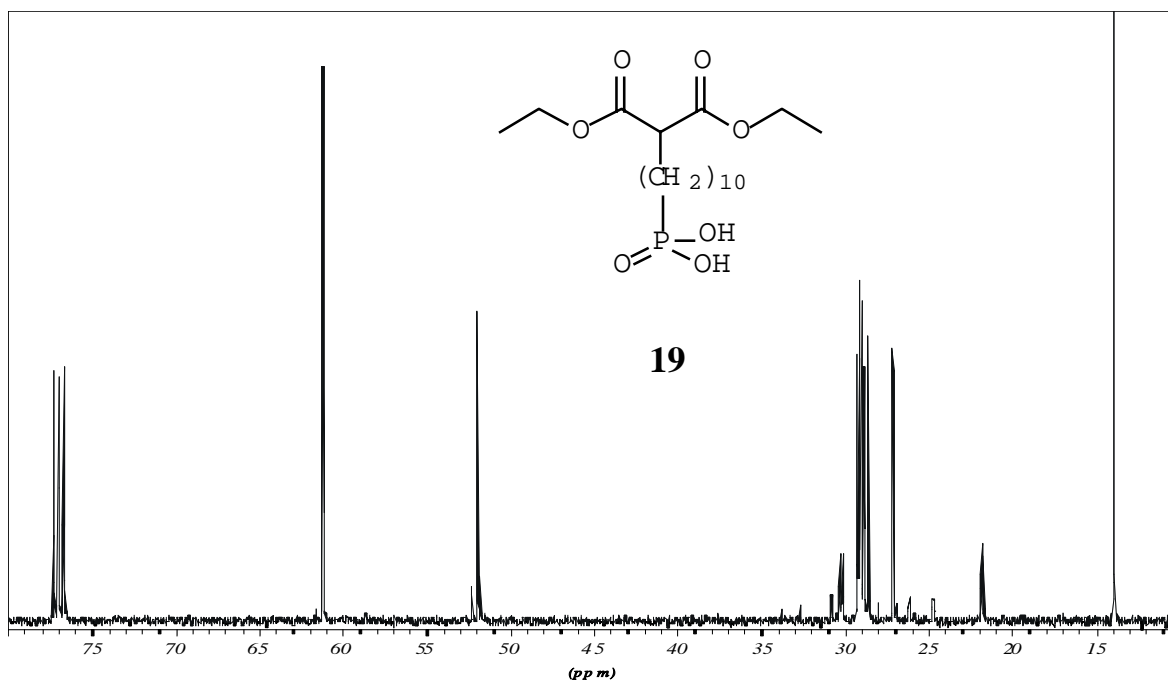
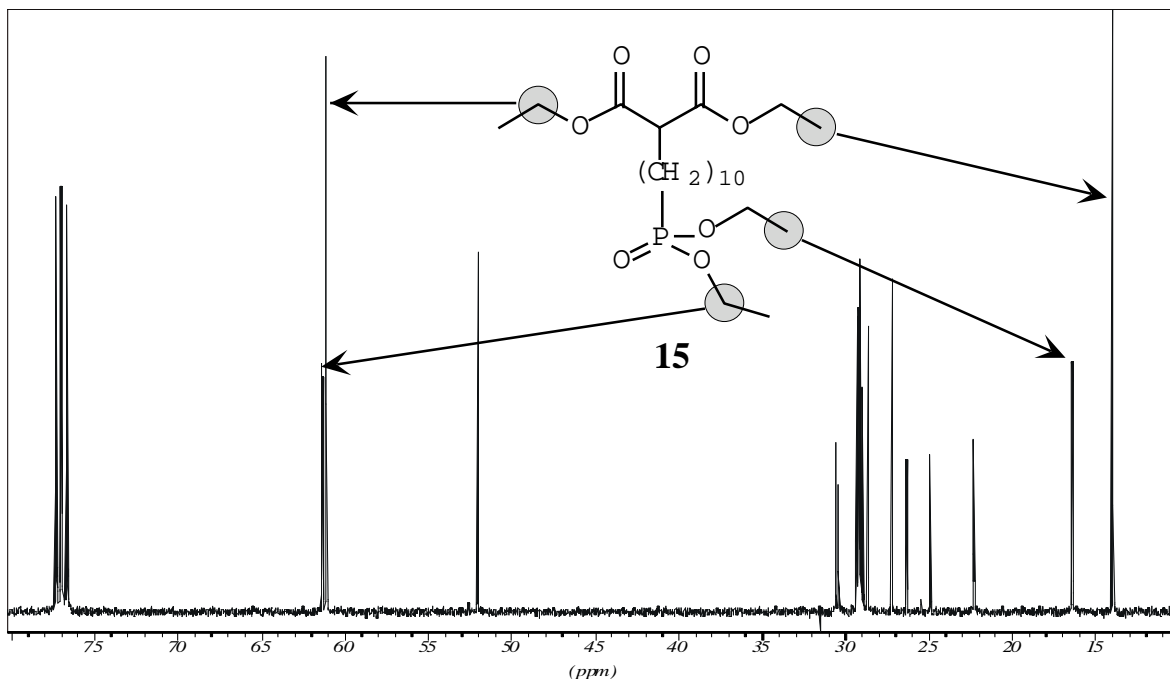


Abb. 2-13: Vergleich der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **15** und **19**

Vergleicht man beide Spektren, so erkennt man deutlich, daß beim Spektrum von Verbindung **19** die Peaks für die Methylen- und Methylprotonen der Phosphonsäure-diethylester-Gruppe bei 61.4 ppm ($\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$) und bei 16.4 ppm ($\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$) verschwunden sind. Die Tatsache, daß man im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **19** nur einen Peak im Bereich von 170 ppm findet, beweist, daß die Carbonsäureester nicht zur Carbonsäure

hydrolysiert wurden. Die richtigen Integrationsverhältnisse im ^1H -NMR-Spektrum für die Methylenprotonen bei 4.16 ppm ($-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_3$) und für die restlichen aliphatischen Protonen bei 2.0 - 1.0 ppm weisen ebenfalls darauf hin.

Die Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale von 33.89 ppm ($-\text{PO}(\text{OEt})_2$) für **15** auf 38.52 ppm ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) für **19** beweisen ebenfalls die selektive Hydrolyse der Phosphonsäure-diethylester.

Tab. 2-2: Spektroskopische Daten der Verbindungen **15** und **19**

Verbindung	IR-Daten [cm ⁻¹] ^{a)}	¹ H-NMR-Daten [ppm] ^{b)}	¹³ C-NMR-Daten [ppm] ^{c)}	³¹ P-NMR-Daten [ppm] ^{d)}
15	3463; 2982, 2928, 2855 (C-H-Valenz); 1733 (C=O-Valenz); 1465; 1243 (P=O-Valenz); 1160; 1028 (P-O-C-Streck); 960; 861	4.18 (q, 4H, $-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 4.07 (q, 4H, $-\text{P}-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ CH_3), 3.28 (t, 1H, $-\text{C}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 2.0-1.0 (m, 32H, $-\text{COO}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}-\text{C}\text{H}(\text{COOEt})_2$, $-\text{P}-\text{O}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	169.50 ($-\underline{\text{C}}\text{OO}-\text{C}\text{H}_2-$), 61.38 ($-\text{P}-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_3$), 61.13 ($\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_3$), 52.02 ($-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 30.6-22.3 ($-\text{P}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 16.37 ($-\text{P}-\text{O}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14.0 ($-\text{COO}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	33.89 ($-\underline{\text{P}}\text{O}(\text{OEt})_2$)
19	2927, 2855 (C-H-Valenz); 2800-2500 (breite P-O-H-Bande); 1733 (C=O-Valenz); 1700-1600 (P-O-H); 1465; 1155 (P=O-Valenz); 960; 861	9.78 (br. s, 2H, $\text{P}-\underline{\text{O}}\text{H}$), 4.16 (q, 4H, $-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 3.29 (t, 1H, $-\text{C}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 2.0-1.0 (m, 26H, $-\text{COO}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}-\text{C}\text{H}(\text{COOEt})_2$)	169.50 ($-\underline{\text{C}}\text{OO}-\text{C}\text{H}_2-$), 61.22 ($\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_3$), 51.98 ($-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 30.8-21.8 ($-\text{P}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 13.96 ($-\text{COO}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	38.52 ($-\underline{\text{P}}\text{O}(\text{OH})_2$)

a) Film auf NaCl-Platten

b) 250 MHz, CDCl_3

c) 100 MHz, CDCl_3

d) 160 MHz, CDCl_3

Mit Hilfe dieses Modellversuches konnte nachgewiesen werden, daß das Trimethylsilylbromid nur die Phosphonsäureester-Gruppen hydrolysiert. Das bedeutet wiederum, daß bei der polymeranalogen Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen das Polymerrückgrat, welches ein Polyester ist, nicht angegriffen wird, so daß die Molekulargewichte der Polymere vor und nach der Hydrolyse identisch sind.

Die Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen der Homo- und Copolymere erfolgte analog der oben beschriebenen Vorschrift. Das zu hydrolysierende Polymer wurde unter Stickstoffatmosphäre in wenig Dichlormethan gelöst bzw. suspendiert und unter Rühren mit einem leichten Überschuß an Trimethylsilylbromid versetzt. Dabei ging das Polymer, soweit es nicht schon vorher gelöst war, langsam teilweise in Lösung. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 3 h wurde die Lösung langsam in Methanol eingetropt, so daß gleichzeitig der Silylester hydrolysiert wurde und die Polymere ausfielen.

Die auf diese Art und Weise polymeranalog synthetisierten phosphonsäure-haltigen Polymere sind in Abbildung 2-14 dargestellt.

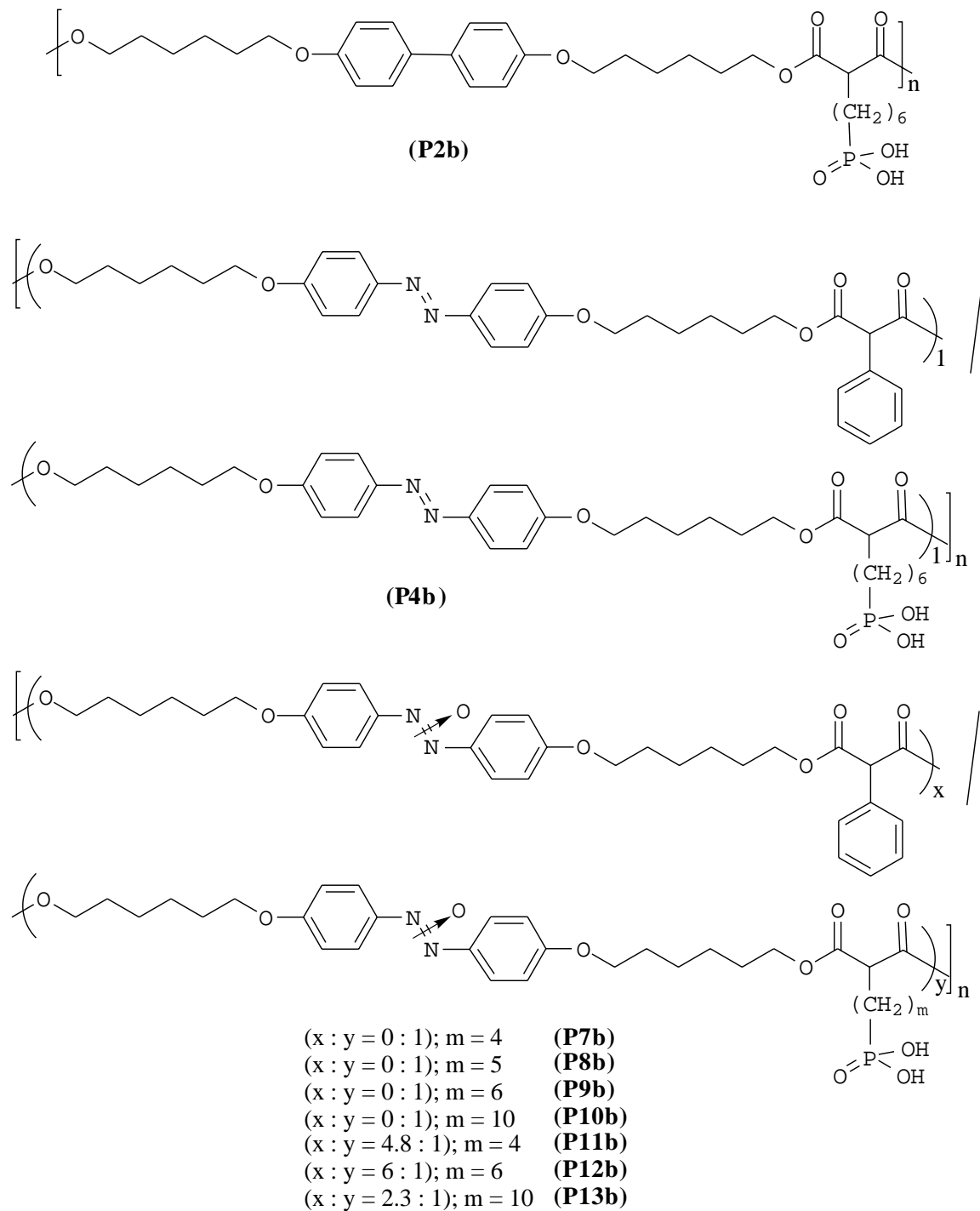


Abb. 2-14: Struktur der phosphonsäure-haltigen Polymere

In Tabelle 2-3 sind die phosphonsäure-haltigen Polymere mit den entsprechenden Ausgangspolymeren aufgelistet.

Tab. 2-3: Phosphonsäure-haltige Polymere und Ausgangspolymere

Polymer	Mesogen	funktionelle Gruppe R ²	m	Ausgangspolymer ^{a)}	X : Y
P2b	Biphenyl	-PO(OH) ₂	6	P2a	0 : 1
P4b	Azobenzol	-PO(OH) ₂	6	P4a	1 : 1
P7b	Azoxybenzol	-PO(OH) ₂	4	P7a	0 : 1
P8b	Azoxybenzol	-PO(OH) ₂	5	P8a	0 : 1
P9b	Azoxybenzol	-PO(OH) ₂	6	P9a	0 : 1
P10b	Azoxybenzol	-PO(OH) ₂	10	P10a	0 : 1
P11b	Azoxybenzol	-PO(OH) ₂	4	P11a	4.8 : 1
P12b	Azoxybenzol	-PO(OH) ₂	6	P12a	6 : 1
P13b	Azoxybenzol	-PO(OH) ₂	10	P13a	2.3 : 1

^{a)} s. Abb. 2-9 bis 2-11

2.1.2.3 Synthese der LC-Ionomere

Die Synthese der LC-Ionomere erfolgte entweder polymeranalog durch Neutralisation der phosphonsäure-haltigen Polymere oder in vier Fällen über Direktsynthese aus dem entsprechenden verspaceren Mesogen und einem ionischen Malonat.

Bei der polymeranalogen Umsetzung der phosphonsäure-haltigen Polymere mittels Bariumcarbonat wurde dieses in leichtem Überschuß in die Polymerlösung gegeben. Es handelt sich um eine heterogene Reaktion, da sich das Bariumcarbonat in dem Lösungsmittel nicht löst. Um das Gegenion der LC-Ionomere zu variieren wurde bei ihrer Synthese neben Bariumcarbonat auch N-Ethyl-dimethylamin zur Neutralisation verwendet. Die Durchführung dieser Reaktion, bei der das Neutralisationsagens in dem Lösungsmittel löslich ist, führt bei den weniger gut löslichen Homopolymeren sicherlich zu höheren Neutralisationsgraden. Die Strukturen der polymeranalog synthetisierten ionischen Polymere entnehme man Abbildung 2-15.

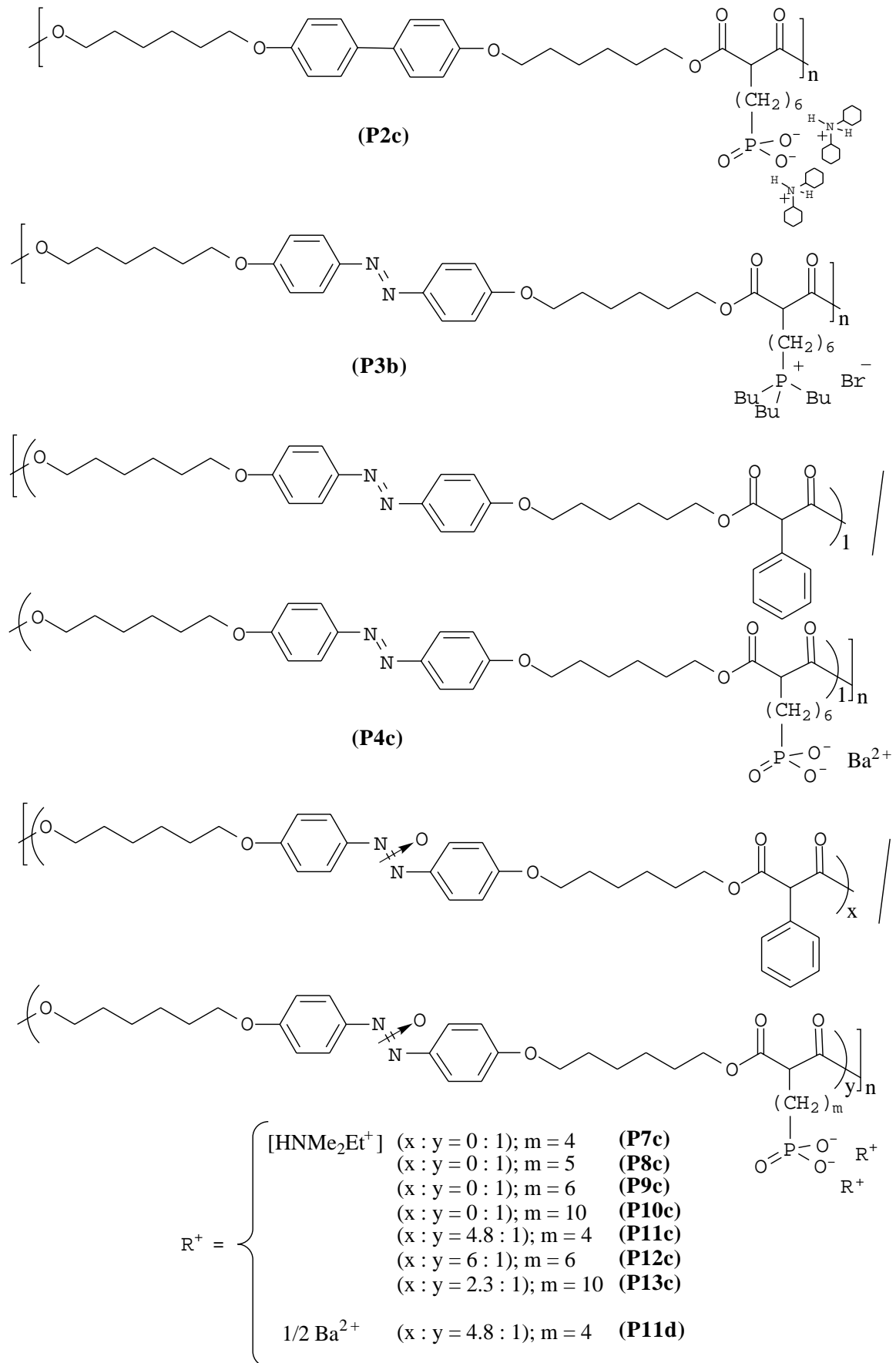


Abb. 2-15: Struktur der LC-Ionomere

Im Falle von **P2c** wurde anstelle von N-Ethyl-dimethylamin Dicyclohexylamin verwendet. Bei den weiteren Synthesen wurde aber das weniger sterisch gehinderte N-Ethyl-dimethylamin eingesetzt.

LC-Ionomer **P3b** wurde polymeranalog durch Quarternisierung der Alkylbromid-Gruppe von **P3a** mit Tributylphosphin hergestellt.

In Direktsynthesen wurden LC-Ionome synthetisiert, die als ionische Gruppen Tributylhexylphosphonium- und Ethyl-hexyl-dimethylammoniumbromid tragen (Abb. 2-16). Der Einbau gelang mittels $\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$ -katalysierter Schmelzpolykondensation von 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzol (**2**) und den Ammonium- bzw. Phosphoniumbromid-Gruppen tragenden Monomeren **17** und **16**. Bei den Copolymeren diente Phenylmalonsäure-diethylester als Comonomer, wobei die beiden Malonatmonomere jeweils im Verhältnis Phenylmalonsäure-diethylester / ionisches Malonat = 4 : 1 eingesetzt worden sind.

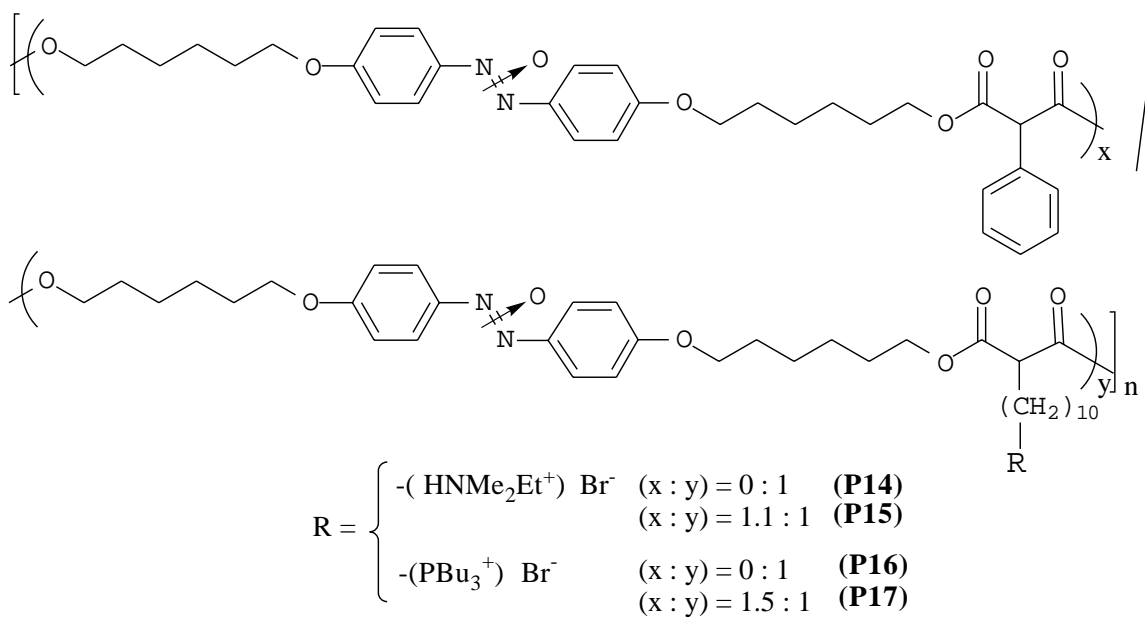


Abb. 2-16: Struktur der über Direktsynthese synthetisierten LC-Ionome

Alle hergestellten LC-Ionome sind nochmals in Tabelle 2-4 aufgelistet.

Tab. 2-4: Synthetisierte LC-Ionomere und ihre Ausgangspolymere

Polymer	Mesogen	funktionelle Gruppe R ²	m	Ausgangs-polymer	X : Y
P2c	Biphenyl	-PO(O ⁻) ₂ Dicyclohexyl- ammonium	6	P2b	0 : 1
P3b	Azobenzol	-PBU ₃ ⁺ Br ⁻	6	P3a	0 : 1
P4c	Azobenzol	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	6	P4b	1 : 1
P7c	Azoxy- benzol	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	4	P7b	0 : 1
P8c	Azoxy- benzol	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	5	P8b	0 : 1
P9c	Azoxy- benzol	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	6	P9b	0 : 1
P10c	Azoxy- benzol	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	10	P10b	0 : 1
P11c	Azoxy- benzol	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	4	P11b	4.8 : 1
P11d	Azoxy- benzol	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	4	P11b	4.8 : 1
P12c	Azoxy- benzol	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	6	P12b	6 : 1
P13c	Azoxy- benzol	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	10	P13b	2.3 : 1
P14	Azoxy- benzol	-(NMe ₂ Et ⁺) Br ⁻	10	— ^{a)}	0 : 1
P15	Azoxy- benzol	-(NMe ₂ Et ⁺) Br ⁻	10	— ^{a)}	2.1 : 1
P16	Azoxy- benzol	-PBU ₃ ⁺ Br ⁻	10	— ^{a)}	0 : 1
P17	Azoxy- benzol	-PBU ₃ ⁺ Br ⁻	10	— ^{a)}	2 : 1

^{a)} Direktsynthese

Es wurden somit LC-Ionomere mit verschiedenen mesogenen Einheiten und verschiedenen ionischen Gruppen synthetisiert. Die 12 azoxyhaltigen Polymere erlauben es, den Einfluß

der Seitenkettenspacerlänge, der ionischen Gruppe und der Art und Größe des Gegenions auf die Phasenlage der Polymere zu studieren.

2.1.3 Charakterisierung der synthetisierten Polymere

Die Molekulargewichte und die Copolymerzusammensetzungen der neutralen Polymere sind in Tabelle 2-1 aufgelistet und wurden in Kapitel 2.1.2.1 diskutiert. Die Phasenübergänge wurden mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Es wurden jeweils die Daten der zweiten Heizkurve bei Heizraten von 10°C/min verwendet. Die Identifizierung der flüssigkristallinen Phasen erfolgte mittels Röntgenstreuungsexperimenten in Kombination mit Polarisationsmikroskopie.

2.1.3.1 Mesophasenverhalten der synthetisierten Polymere

In der allgemeinen Handhabbarkeit zeigt sich, daß diejenigen Polymere, in denen das 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzols (**2**) als Mesogen inkorporiert ist, leichter löslich in organischen Lösungsmitteln, wie etwa Dichlormethan oder Chloroform, sind. Die biphenylhaltigen Polymere sind aufgrund ihrer Kristallisationstendenz, die durch die Struktur gegeben ist und die mittels DSC nachgewiesen werden kann (s. Tab. 2-5), in diesen Lösungsmitteln am schlechtesten löslich. Allgemein kann man beobachten, daß durch Inkorporierung der Phosphonsäureester-Gruppen (Vergleich der phosphonsäureesterhaltigen Polymere mit **P1**, **P3a**, **P5** und **P6**) die Löslichkeit abnimmt. Bei diesen Polymeren benötigt man eine kleine Menge Methanol als Lösungsvermittler. In der Reihe der azoxyhaltigen Polymere nimmt die Löslichkeit von den Copolymeren zu den Homopolymeren mit kürzer werdendem Seitenkettenspacer drastisch ab.

Tab. 2-5: Physikalische Eigenschaften der phosphonsäureester-haltigen Homo- und Copolymeren

Polymer	Mesogen	funktionelle Gruppe R ²	X : Y ^{a)}	m	Molekulargewicht [g / mol] ^{b)}	thermische Übergänge [°C] ^{c)}
P1	Biphenyl	-Br	0 : 1	6	17400	k 97 i
P2a	Biphenyl	-PO(OEt) ₂	0 : 1	6	4600	k 89 i
P3a	Azobenzol	-Br	0 : 1	6	14200	k 39 s _A 104 i
P4a	Azobenzol	-PO(OEt) ₂	1 : 1	6	nicht gemessen	nicht gemessen
P7a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	0 : 1	4	Probe unlöslich in CHCl ₃	g 4 s _A 101 i
P5	Azoxybenzol	-Br	0 : 1	5	17100	g 7 LC 112 i
P8a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	0 : 1	5	27100	g 7 s _A 88 i
P9a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	0 : 1	6	Probe unlöslich in CHCl ₃	g 9 LC 87 i
P6	Azoxybenzol	-Br	0 : 1	10	23000	g 16 s _A 103 i
P10a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	0 : 1	10	12900	g 9 s _A 78 i
P11a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	4.8 : 1	4	11300	g 19 s _A 119 i
P12a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	6 : 1	6	9800	g 14 LC 110 i
P13a	Azoxybenzol	-PO(OEt) ₂	2.3 : 1	10	11000	g 15 s _A 113 i

^{a)} bestimmt anhand der ¹H-NMR-Signale

^{b)} GPC-Daten (Peak-Maximum) in CHCl₃ gegen Polystyrol-Standards

^{c)} DSC-Daten der 2. Heizkurve, Heizrate 10°C/min

Die synthetisierten Polymere besitzen im allgemeinen über weite Temperaturbereiche smektische Phasen. Auf die genaue Phasenzuordnung mit Hilfe von Röntgenstreuung wird im Kapitel 2.1.3.2 eingegangen. Aufgrund der sich bei Hauptkettenpolymeren im allgemeinen nur schwer ausbildenden typischen smektischen Texturen konnte die Phasenzuordnung nicht durch Polarisationsmikroskopie erfolgen.

Im Prinzip erwartet man bei LC-Hauptkettenpolymeren durch Einführung einer Flügelgruppe (Seitenkettenspacer) und durch Einführung eines großen Substituenten (z.B.:

Phosphonsäureester) eine Absenkung der Phasenübergangstemperaturen. Am stabilsten ist die LC-Phase bei Abwesenheit einer Flügelgruppe, da sich hier die Mesogene ungestört aneinander ausrichten können. Im Falle der phosphonsäure- und phosphonsäuresalz-haltigen Polymeren erwartet man im Vergleich zu den neutralen (phosphonsäureester-haltigen) Polymeren einen Anstieg der Glas- (T_g) und der Klärtemperaturen (T_{KI}). Dieser kommt bei den ionischen Polymeren durch Clusterbildung und bei den säurehaltigen Polymeren durch Segregation der H-brückenreiche Bereiche zustande, wobei im Falle letzterer ebenfalls die Bildung ionischer Cluster durch Dissoziation der Phosphonsäure-Gruppen möglich ist. Die ionischen Cluster führen also einerseits zur eingeschränkten Beweglichkeit des Polymerrückgrates - Erhöhung von T_g - und andererseits zur Entfernung der voluminösen Reste aus der LC-Phase und somit zu einer separaten Ordnungsstruktur - Erhöhung von T_{KI} -.

Betrachtet man die DSC-Daten der synthetisierten Polymere (Tabelle 2-5), so erkennt man eine Abnahme der Kristallisationstendenz von den biphenylhaltigen Polymeren, welche eine starre, nicht gewinkelte Struktur besitzen, über den azohaltigen zu den azoxyhaltigen Polymeren. Dieses Verhalten wurde bereits in der Literatur beschrieben^{19,59}.

Bei dem biphenylhaltigem Homopolymer **P1** mit Bromgruppe am Seitenkettenspacer wird gar keine flüssigkristalline Phase ausgebildet. Hier fördert die regelmäßige Struktur der Hauptkette die Kristallisation, während die Seitenkette eine flüssigkristalline Packung stört und den Schmelzpunkt absenkt. Diese Tendenz ist auch bei **P2a** zu beobachten, wobei hier der Schmelzpunkt aufgrund der größeren funktionellen Gruppe (hier ω -Alkylphosphonsäure-diethylester-Gruppe) um 8°C auf 89°C herabgesetzt ist. Durch die weniger regelmäßige Struktur von **P3a** kommt es bei längerem Mesogen zwar immer noch zur Kristallisation, aber dieses Polymer weist schon über weite Temperaturbereiche eine smektische Phase auf.

Vergleicht man Polymer **P5** mit **P8a**, so ist auch hier zu erkennen, daß der Klärpunkt (T_{KI}) durch die Inkorporierung von Phosphonsäureester-Gruppen erniedrigt wird. Es kommt zur Störung der flüssigkristallinen Ordnung durch den großen lateralen Substituenten am flexiblen Spacer. Dieser Effekt ist auch bei dem Polymerpaar **P6/P10a** zu beobachten. Die niedrigere Glastemperatur (T_g) von **P10a** kann durch das niedrigere Molekulargewicht erklärt werden.

Alle azoxyhaltigen Polymere besitzen einen Glasübergang unterhalb von 19°C, sie sind also bei Raumtemperatur flüssigkristallin.

Betrachtet man in Tabelle 2-5 die DSC-Daten der azoxyhaltigen Polymere **P7a**, **P8a**, **P9a** und **P10a** (Phosphonsäureester) mit den unterschiedlichen Seitengruppenspacerlängen m von $m = 4 - 6$ und 10 Methylengruppen, so erkennt man einen Anstieg der Glastemperatur

und gleichzeitig ein Absinken der Klärtemperatur von der Spacerlänge $m = 4$ auf $m = 10$ (Abb. 2-17).

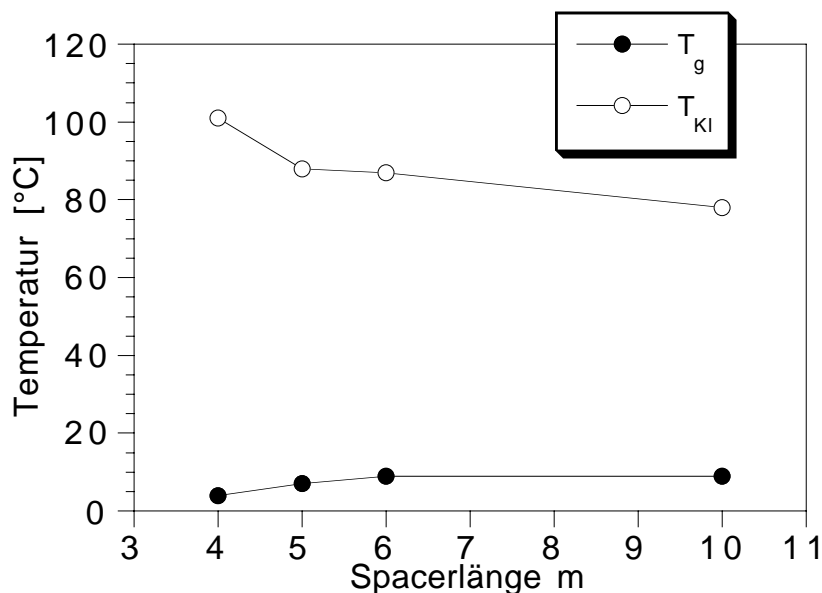


Abb. 2-17: Darstellung der DSC-Daten der Polymere **P7a**, **P8a**, **P9a** und **P10a** in Abhängigkeit der Spacerlänge ; T_g = Glaspunkt; T_{KI} = Klärpunkt

Das Absinken der Klärtemperatur entspricht den Erwartungen, da durch den länger werdenden Seitenkettenspacer die flüssigkristalline Ordnung gestört wird. Der leichte Anstieg der Glasstemperatur (ca. 5°C) mit steigender Anzahl an Methylengruppen kann durch die Erniedrigung der Segmentbeweglichkeit des Polymers durch die vereinfachte Wechselwirkung der polaren Phosphonsäureester-Gruppen mit der mesogenen Einheit erklärt werden. Er könnte auch eine Konsequenz der leicht unterschiedlichen Molekulargewichte sein.

Ein Vergleich der DSC-Daten der Copolymere mit Phosphonsäure-diethylester-Gruppe (**P11a**, **P12a** und **P13a**) ist aufgrund der unterschiedlichen Copolymerzusammensetzungen nicht möglich.

Im Folgenden soll der Einfluß der Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen und der Salzbildung auf die Phasenlage der Polymere besprochen werden.

In Tabelle 2-6 sind die Eigenschaften der biphenyl- und azohaltigen und in den Tabelle 2-7 und 2-8 die der azoxyhaltigen Polymere aufgelistet.

Tab. 2-6: Physikalische Eigenschaften der biphenyl- und azohaltigen Polymere

Polymer	Mesogen	funktionelle Gruppe R ²	X : Y	m	Molekulargewicht [g / mol] ^{a)}	thermische Übergänge [°C] ^{b)}
P1	Biphenyl	-Br	0 : 1	6	17400	k 97 i
P2a	Biphenyl	-PO(OEt) ₂	0 : 1	6	4600	k 89 i
P2b	Biphenyl	-PO(OH) ₂	0 : 1	6	—	k 87 LC 123 i
P2c	Biphenyl	-PO(O ⁻) ₂ Dicyclohexyl- ammonium	0 : 1	6	—	g 37 s _A 103 i
P3a	Azo	-Br	0 : 1	6	14.200	k 39 s _A 104 i
P3b	Azo	-PBU ₃ ⁺ Br ⁻	0 : 1	6	14.200	g 12 s _A 64 n 82 i
P4a	Azo	-PO(OEt) ₂	1 : 1	6	—	—
P4b	Azo	-PO(OH) ₂	1 : 1	6	—	g 26 LC 132 i
P4c	Azo	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	1 : 1	6	15.200	g 28 s _A 136 i

^{a)} GPC-Daten (Peak-Maximum) in CHCl₃ gegen Polystyrol-Standards

^{b)} DSC-Daten der 2. Heizkurve, Heizrate 10°C/min

Nach der Hydrolyse des kristallinen Polymers **P2a** zum phosphonsäurehaltigem Polymer **P2b** tauchen bei der DSC-Kurve zwei Peaks auf. Der erste Peak bei 87°C entspricht dem Übergang von der kristallinen zu der flüssigkristallinen Phase, während der zweite Peak bei 123°C den Übergang von der flüssigkristallinen zur isotropen Phase darstellt. Durch die bei **P2b** auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen bleibt nach dem Schmelzen des Polymers eine gewisse Ordnung bestehen, die zur Ausbildung der flüssigkristallinen Phase führt. Der drastische Abfall sowohl der Glas- als auch der Klärtemperatur nach der Salzbildung mittels Dicyclohexylamin (s. **P2c**) kann als Weichmachereffekt des voluminösen Gegenions diskutiert werden. Der erwartete Anstieg der Phasenübergangstemperaturen durch die Clusterbildung der ionischen Gruppen wird in diesem Fall unterdrückt. Angesichts dieser Tatsache wurde bei den weiteren Synthesen der LC-Ionomeere auf die Verwendung von Dicyclohexylamin verzichtet und statt dessen entweder Bariumcarbonat oder N-Ethyldimethylamin zur Neutralisation verwendet. Daß durch Auswahl des richtigen Gegenions eine Clusterbildung und somit eine Verschiebung der Phasenübergangstemperaturen zu höheren Temperaturen möglich ist, zeigt Polymer **P4c**. Hier kommt es nach Salzbildung mittels Bariumcarbonat zu einer Verschiebung der Glasktemperatur um 2°C und der Klärtemperatur um 4°C zu höheren Temperaturen.

Tab. 2-7: Physikalische Eigenschaften der azoxyhaltigen Homopolymere

Polymer	Mesogen	funktionelle Gruppe R ²	X : Y	m	thermische Übergänge [°C] ^{a)}
P7a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	0 : 1	4	g 4 s _A 101 i
P7b	Azoxy	-PO(OH) ₂	0 : 1	4	g 19 s _A (155) ^{b)} i
P7c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	0 : 1	4	g 19 s _A 165 < Zersetzung
P8a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	0 : 1	5	g 7 s _A 88 i
P8b	Azoxy	-PO(OH) ₂	0 : 1	5	g 17 s _A 130 i
P8c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	0 : 1	5	g 16 s _A 150 < Zersetzung
P9a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	0 : 1	6	g 9 LC 87 i
P9b	Azoxy	-PO(OH) ₂	0 : 1	6	g 21 LC 148 i
P9c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	0 : 1	6	g 18 s _A 140 i
P10a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	0 : 1	10	g 9 s _A 78 i
P10b	Azoxy	-PO(OH) ₂	0 : 1	10	g 16 s _A 122 i
P10c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	0 : 1	10	g 13 s _A 160 i
P14	Azoxy	-NMe ₂ Et ⁺ Br ⁻	0 : 1	10	g 22 s _A 150 i
P16	Azoxy	-PBU ₃ ⁺ Br ⁻	0 : 1	10	g 9 s _A 78 i

a) DSC-Daten der 2. Heizkurve, Heizrate 10°C/min

b) Klärpeak schwer bestimmbar, da breit und flach

Im Falle von **P3b**, welches polymeranalog aus **P3a** hergestellt wurde, erkennt man wiederum den Einfluß der Einführung einer voluminösen Gruppe an den Seitenkettenspacer. Es kommt gegenüber **P3a** zu einer Erniedrigung sowohl der Glas- als auch der Klärtemperatur. Dies ist ein Resultat der drei zusätzlichen Butylgruppen am Phosphoniumsalz, die als raumerfüllende Flügelgruppen und intramolekulare Weichmacher wirken und so die flüssigkristalline Ordnung stören.

Aus Tabelle 2-7 geht hervor, daß alle azoxyhaltigen Homopolymere über weite Temperaturbereiche smektisch sind. Dieser Befund konnte mittels Polarisationsmikroskopie und Röntgenstreuung (s. Kap. 2.1.3.2) bestätigt werden. Bei DSC-Messungen der Homopolymere fällt jedoch auf, daß der Klärpeak (T_{KI}) nach Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen breit und flach wird. Mit kürzer werdendem Spacer wird dieser Übergang immer schwerer zu bestimmen, so daß bei **P7b** lediglich ein Klärpunkt von 155°C vermutet werden kann. Diese Tendenz setzt sich bei den ionischen Polymeren verstärkt fort, so daß bei den Polymeren **P7c** und **P8c** keine Klärpeaks beobachtet werden können. Bei **P7c** steigt die DSC-Kurve ab ca. 165°C und bei **P8c** ab ca. 150°C stetig an, was auf eine Zersetzung des Polymers hindeutet.

Betrachtet man die DSC-Daten der azoxyhaltigen Homopolymere in Abhängigkeit der Seitenkettenspacerlänge m (Abbildung 2-18), so erkennt man in allen Fällen nach Hydrolyse der Phosphonsäure-diethylester-Gruppen eine Verschiebung der Phasenübergangstemperaturen zu höheren Temperaturen. Diese Verschiebungen, die in Abbildung 2-18 deutlich zu erkennen sind, betragen zwischen 7°C ($m = 10$) und 15°C ($m = 4$) im Falle der Glastemperatur und 42°C ($m = 5$) und 61°C ($m = 6$) für die Klärtemperatur. Sie sind bedingt durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die die Segmentbeweglichkeit des Polymers herabsetzen.

Bei den Polymeren mit positiven Festionen (**P14** und **P16**) zeigt sich deutlich die Bedeutung der Größe der ionischen Gruppe. Bei **P14**, dem Polymer mit einer Ammoniumgruppe, liegt die Glas- und Klärtemperatur im gleichen Bereich wie bei den phosphonsäure-haltigen Polymeren **P9b** und **P10c**. Somit sollten sich auch in diesem Fall ionische Cluster bilden, die, über eine Einschränkung der Beweglichkeit der Hauptkette, die Glastemperatur anheben und gleichzeitig die flüssigkristalline Phase stabilisieren. In **P16**, mit einer viel größeren Phosphoniumgruppe und drei *n*-Butylresten, liegen dagegen beide Temperaturen weit niedriger. Sterisch wird hier die flüssigkristalline Phase destabilisiert. Die Absenkung der Glastemperatur ist wahrscheinlich die Kombination eines rein sterischen Effektes (Weichmachung) mit einer weniger effektiveren Clusterbildung der größeren, hydrophileren Ionen.

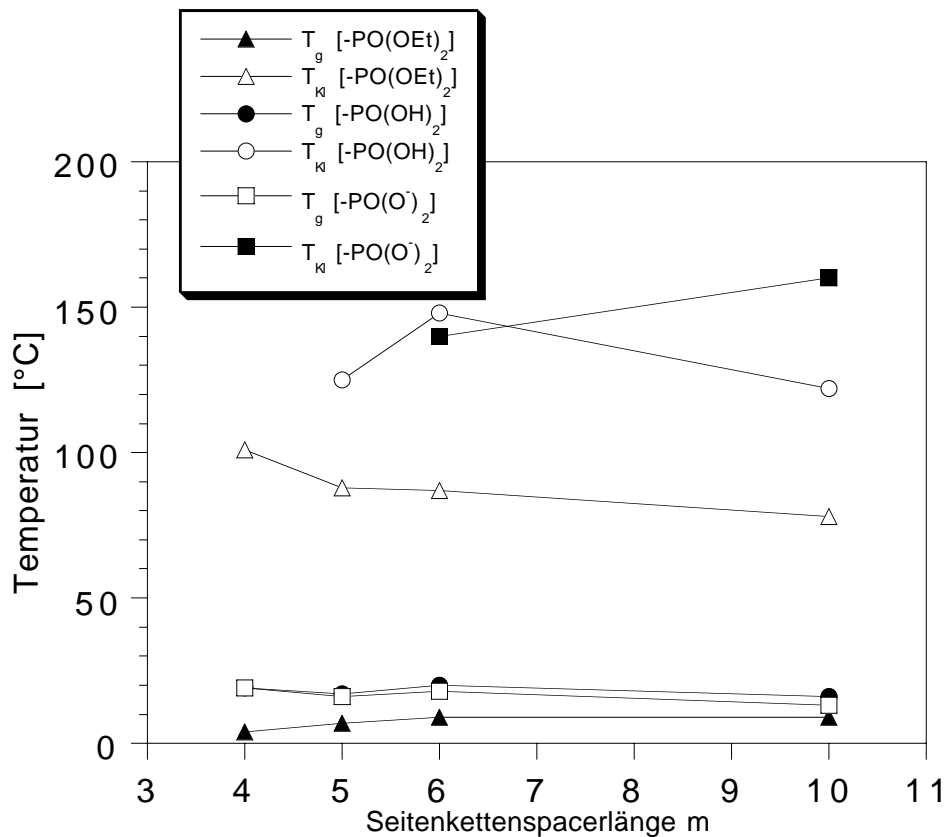


Abb. 2-18: Darstellung der DSC-Daten der azoxyhaltigen Homopolymere **P7a-c**, **P8a-c**, **P9a-c** und **P10a-c** in Abhängigkeit der Spacerlänge m ; T_g = Glaspunkt; T_{Kl} = Klärpunkt

Da bei den phosphonsäure-haltigen Polymeren schon ein Anstieg der Glas- und Klärtemperaturen durch Segregation der H-brückenreiche Bereiche und durch Bildung ionischer Cluster (Dissoziation der Phosphonsäure-Gruppen) beobachtet wird, ist die Auswirkung der Salzbildung auf die Übergangstemperaturen gering. Lediglich im Falle von **P10c**, bei dem es aufgrund des langen Seitenkettenspacers ($m = 10$) zur Entfernung der voluminösen Reste (Ammoniumsalz) vom Polymerrückgrat kommt, beobachtet man einen starken Anstieg der Klärtemperatur um 38°C . Dieser drastische Anstieg kommt durch die Clusterbildung (physikalische Vernetzung) zustande. Bei kürzeren Spacern (**P9c**) dominiert der Weichmachereffekt des voluminösen Ammoniumsalzes, so daß es zu einer Erniedrigung der Glasübergangs- und Klärtemperatur kommt.

Einen Hinweis auf die Bildung von ionischen Clustern geben die DSC-Kurven von **P10a** (Phosphonsäure-diethylester) und **P10c** (Phosphonsäuresalz) und temperaturabhängige Polarisationsmikroskopieaufnahmen. Die DSC-Kurven dieser beiden Polymere zeigt Abbildung 2-19.

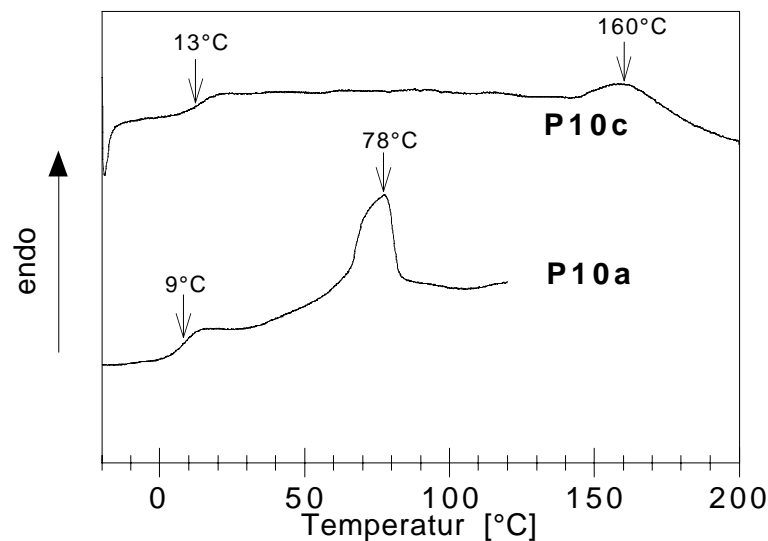


Abb. 2-19: DSC-Kurven der Polymer **P10a** und **P10c**

Im Falle von Polymer **P10a** erhält man beim Übergang von der smektischen zur isotropen Phase einen scharfen Klärpeak, während dieser bei **P10c** breit und flach ist.

Temperaturabhängige Polarisationsmikroskopieaufnahmen bei gekreuzten Polarisatoren von **P10a** (Phosphonsäure-diethylester) neben **P10c** (Phosphonsäuresalz) zeigt Abbildung 2-20. Während sich **P10a** wie ein hochviskoser Honig als Film auf den Objektträger (Abbildung 2-20 (a) links) aufbringen ließ, verhielt sich **P10c** gummiartig, so daß in diesem Falle nur ein Krümel zwischen Objektträger und Deckglässchen fixiert werden konnte. Bei 60°C, einer Temperatur, bei der beide Polymere smektisch sind (vergl. Abbildung 2-19), orientiert sich die flüssigkristalline Phase von **P10a** und die Probe zeigt starke Doppelbrechung. **P10c** (Abbildung 2-20 (a) rechts) verhält sich dagegen bei dieser Temperatur wie ein stark lichtstreuendes Elastomer und ist somit bei gekreuzten Polarisatoren nur als dunkler Fleck erkennbar. Im Bereich der Klärtemperatur von **P10a**, nämlich bei 80°C, ist dieses Polymer nun weitestgehend isotrop. **P10c** hat sich besser orientiert. Damit geht die Streuung zurück und es ist aufgrund der Doppelbrechung nun gut sichtbar. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur liegt **P10a** als isotrope Schmelze vor, während sich **P10c** weiterhin wie ein Elastomer verhält. Selbst 30°C über der Klärtemperatur von **P10c** bleibt die Doppelbrechung, abgesehen von kleinen isotropen Bereichen, erhalten. Diese Doppelbrechung wird Spannungsdoppelbrechung genannt. Sie wird durch die physikalische Vernetzung über ionische Cluster hervorgerufen. Auffällig ist auch, daß die Form des **P10c**-Krümels über den gesamten Temperaturbereich weitestgehend erhalten bleibt, was wiederum für die erfolgreiche Vernetzung über die ionischen Gruppen spricht.

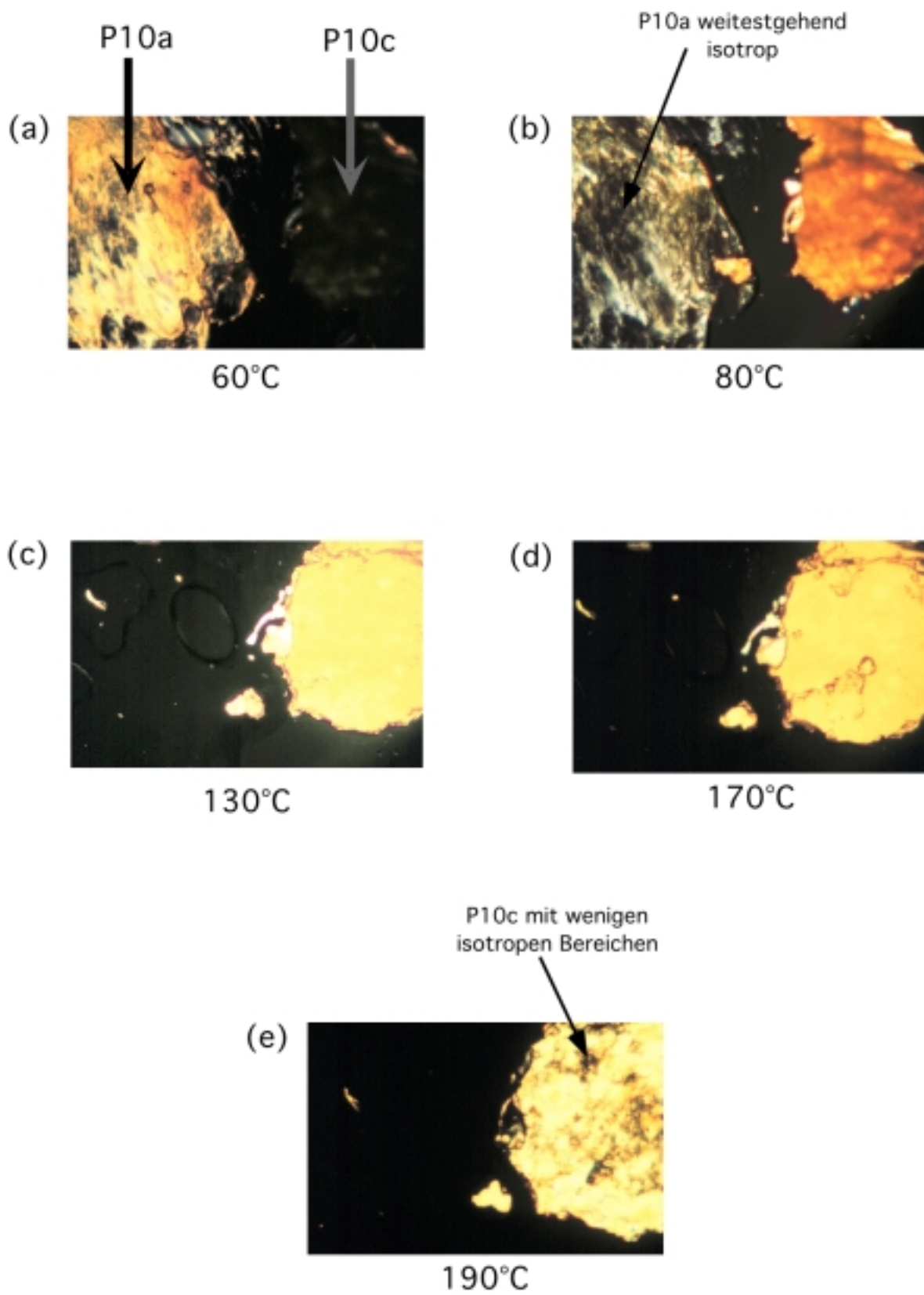


Abb.: 2-20: Temperaturabhängige Polarisationsmikroskopieaufnahmen von **P10a** (links) und **P10c** (rechts) bei (a) 60°C, (b) 80°C, (c) 130°C, (d) 170°C und (e) 190°C

In Tabelle 2-8 sind die Phasenübergangstemperaturen der azoxyhaltigen Copolymere angegeben. Man erkennt, daß diese Copolymere unabhängig von der funktionellen Gruppe über weite Temperaturbereiche smektisch sind. Bei der Polymerserie **P12** wurde zwar nur das salzhaltige Polymer **P12c** geröntgt (vergl. Kap. 2.1.3.2), aber man kann davon ausgehen, daß die Polymere **P12a** und **P12c** ebenfalls smektisch sind, insbesondere weil die Polymere der Serie **P11** und **P13** ebenfalls diese Phase aufweisen.

Tab. 2-8: Physikalische Eigenschaften der azoxyhaltigen Copolymere

Polymer	Mesogen	funktionelle Gruppe R ²	X : Y	m	thermische Übergänge [°C] ^{a)}
P11a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	4.8 : 1	4	g 19 s _A 119 i
P11b	Azoxy	-PO(OH) ₂	4.8 : 1	4	g 20 s _A 129 i
P11c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	4.8 : 1	4	g 18 s _A 124 i
P11d	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	4.8 : 1	4	g 21 s _A 127 i
P12a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	6 : 1	6	g 14 LC 110 i
P12b	Azoxy	-PO(OH) ₂	6 : 1	6	g 20 LC 117 i
P12c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	6 : 1	6	g 16 s _A 116 i
P13a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	2.3 : 1	10	g 15 s _A 113 i
P13b	Azoxy	-PO(OH) ₂	2.3 : 1	10	g 15 s _A 116 i
P13c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	2.3 : 1	10	g 13 s _A 118 i
P15	Azoxy-benzol	-(NMe ₂ Et ⁺) Br ⁻	2.1 : 1	10	g 19 s _A 118 i
P17	Azoxy-benzol	-PBu ₃ ⁺ Br ⁻	2 : 1	10	g 12 s _A 109 i

a) DSC-Daten der 2. Heizkurve, Heizrate 10°C/min

Die DSC-Daten der azoxyhaltigen Copolymere sind in Abbildung 2-21 in Abhängigkeit der Spacerlänge aufgetragen. Der Befund ist prinzipiell ähnlich wie bei den Homopolymeren.

Beim Übergang der Phosphonsäureester zu den Phosphonsäuren bzw. Phosphonsäuresalzen kommt es sowohl zum Anstieg der Glas- als auch der Klärtemperatur. Der Unterschied der Phasenübergangstemperaturen zwischen Säure und Salz ist hier gering, da die Effekte der Ladung (Clusterbildung) durch die Größe des Gegenions kompensiert wird. Hinzu kommt noch, daß im Falle der Copolymeren der Einfluß der Ionen geringer ist, da nur ca. jede vierte Wiederholungseinheit eine ionische Gruppe trägt.

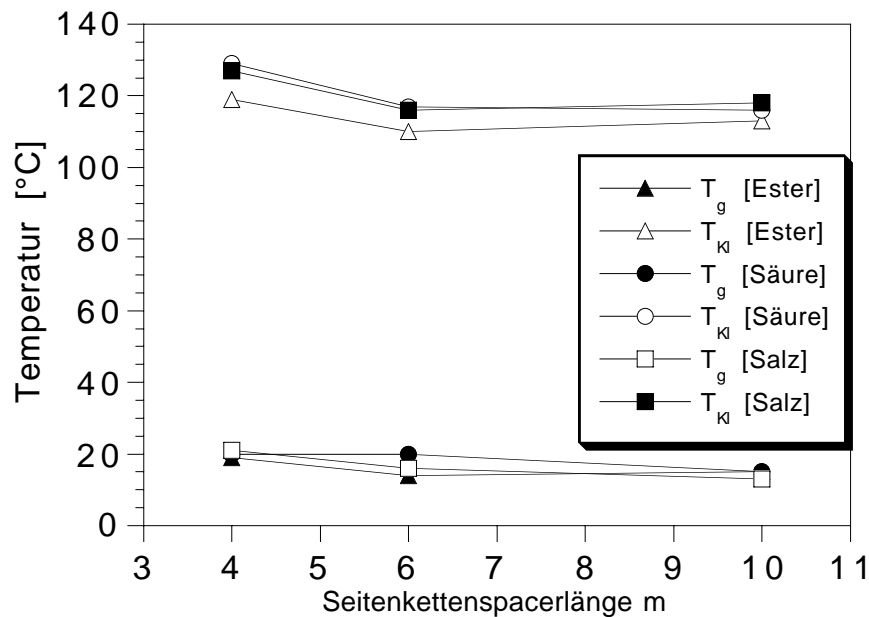


Abb. 2-21: Darstellung der DSC-Daten der azoxyhaltigen Copolymeren in Abhängigkeit der Spacerlänge m ; T_g = Glaspunkt; T_{Kl} = Klärpunkt

Als Ergebnis dieser Untersuchungen bleibt festzuhalten, daß es schon nach Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen zu einem Anstieg der Glas- und Klärtemperaturen kommt. Aufgrund Bildung H-brückenreicher Bereiche und Bildung ionischer Cluster durch Dissoziation der Phosphonsäure-Gruppen kommt es zur physikalischen Vernetzung. Beim Übergang vom phosphonsäure- zum phosphonsäuresalz-haltigen Polymer konkurrieren die Effekte der Ladung (Clusterbildung) mit dem Weichmachereffekt des Gegenions, so daß es hier trotz Clusterbildung zu einer Erniedrigung der Übergangstemperaturen im Vergleich zum phosphonsäure-haltigen Polymer kommen kann. Vergleicht man aber den Ausgangszustand – phosphonsäureester-haltiges Polymer (neutrales Polymer) – mit dem Endzustand – phosphonsäuresalz-haltiges Polymer (ionische Polymer) – so beobachtet man in den meisten Fällen einen Anstieg der Glas- und Klärtemperatur.

2.1.3.2 Untersuchung der smektischen Polymere mittels Röntgenstreuung

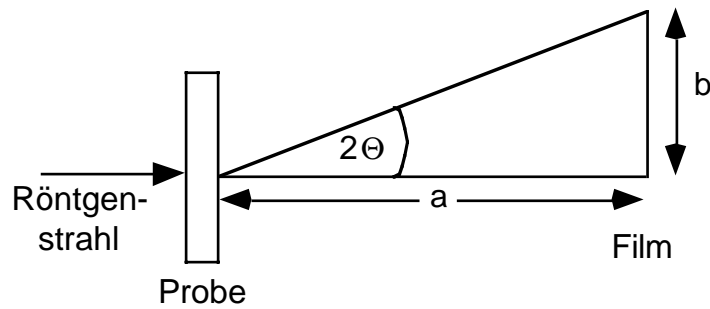
Bei der Untersuchung von flüssigkristallinen Polymeren ist die Röntgenstreuung, wie bei der Untersuchung von kristallinen Verbindungen, eine hilfreiche und oft auch notwendige Methode, um Informationen über die molekulare Anordnung (hier: Anordnung der Mesogene) und über die Existenz einer Ordnung und ihrer Reichweite zu erhalten. Aufgrund der sich bei Hauptkettenpolymeren im allgemeinen nur schwer ausbildenden typischen smektischen Texturen kann die genaue Phasenzuordnung nicht alleine durch Polarisationsmikroskopie erfolgen, sondern muß mittels Röntgenstreuungsexperimenten erfolgen.

Aus den bei Flachkammeraufnahmen erhaltenen Reflexen können z. B. bei smektischen Polymeren der smektische Schichtabstand und der mittlere Abstand der Mesogene untereinander berechnet werden. Bei den calamitischen Phasen werden im allgemeinen zwei verschiedene Arten von Reflexen gefunden:

- im Weitwinkelbereich: Die in nematischen und ungeordneten smektischen Phasen (s_A und s_C) vorliegende Positionsnahordnung der Mesogene verursacht ein diffuses Maximum im Weitwinkelbereich, aus dem der mittlere Abstand der Mesogene bestimmt werden kann. Bei den smektischen Phasen mit Positionsfernordnung innerhalb der Schichten findet man anstelle des diffusen Intensitätsmaximums einen oder mehrere scharfe Reflexe.
- im Kleinwinkelbereich: Bei allen smektischen Phasen verursachen die periodischen Molekülschichten außerdem einen scharfen Reflex im Kleinwinkelbereich, aus dessen Beugungswinkel der Schichtabstand berechnet werden kann. Bei unorientierten Proben liegen alle Reflexe wegen der isotropen Direktorverteilung auf Kreisen.

Die Röntgenuntersuchungen wurden mit nickelgefilterter Kupfer- K_α -Strahlung durchgeführt. Für die Aufnahme von Kleinwinkelreflexen wurde der maximale Abstand (16 cm) zwischen Probe und Röntgenfilm eingestellt, während dieser bei Aufnahme der Weitwinkelreflexe 6 cm betrug.

Die Auswertung der entwickelten Röntgenfilme erfolgte über den Abstand b der Reflexe vom Primärstrahl und des Abstandes a zwischen Film und Probe nach den in Abbildung 2-22 gezeigten Gleichungen.



$$\tan^{-1} (b/a) = 2 \theta$$

$$d = \frac{1,54\text{\AA}}{2 \sin (2 \theta/2)}$$

Abb. 2-22: Darstellung der Schichtabstandsberechnungen; d = smektischer Schichtabstand

Üblicherweise erfolgt die Orientierung der Mesogene im Polymer durch Ziehen einer Faser bei Temperaturen kurz unterhalb des Klärpunktes und durch darauffolgendes rasches Abkühlen. Da viele Polymere aufgrund ihrer intermolekularen Wechselwirkungen brüchig und schlecht aufschmelzbar waren, konnte aus ihnen keine Faser gewonnen werden. Die Orientierung der Mesogene erfolgte in diesem Falle durch scheren eines Filmes kurz unterhalb des Schmelzpunktes und darauffolgendes rasches Abkühlen.

Die auf diese Art und Weise ermittelten smektischen Schichtabstände sind in Tabelle 2-9 aufgelistet.

Tab. 2-9: Berechnete smektische Schichtdicke für die biphenyl-, azo- und azoxyhaltigen Polymeren

Polymer	Mesogen	funktionelle Gruppe	X : Y	m	Schichtabstand [\AA] ^{a)}
P2c	Biphenyl	-PO(O ⁻) ₂ Dicyclohexylammonium	0 : 1	6	44.8
P3a	Azo	-Br	0 : 1	6	44.8
P3b	Azo	-PBU ₃ ⁺ Br ⁻	0 : 1	6	47
P4c	Azo	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	1 : 1	6	44.8
P7a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	0 : 1	4	44.8
P7b	Azoxy	-PO(OH) ₂	0 : 1	4	44.8
P7c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	0 : 1	4	44.8
P8a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	0 : 1	5	47
P8b	Azoxy	-PO(OH) ₂	0 : 1	5	47
P8c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	0 : 1	5	47
P9c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	0 : 1	6	47
P10a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	0 : 1	10	49.3
P10b	Azoxy	-PO(OH) ₂	0 : 1	10	49.3
P10c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	0 : 1	10	49.3
P14	Azoxy	-NMe ₂ Et ⁺ Br ⁻	0 : 1	10	49.3
P16	Azoxy	-PBU ₃ ⁺ Br ⁻	0 : 1	10	49.3
P11a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	4.8 : 1	4	37.9
P11b	Azoxy	-PO(OH) ₂	4.8 : 1	4	37.9
P11c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	4.8 : 1	4	37.9
P11d	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	4.8 : 1	4	37.9
P12c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	6 : 1	6	39.4
P13a	Azoxy	-PO(OEt) ₂	2.3 : 1	10	41.1
P13b	Azoxy	-PO(OH) ₂	2.3 : 1	10	41.1
P13c	Azoxy	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	2.3 : 1	10	41.1
P15	Azoxy	-NMe ₂ Et ⁺ Br ⁻	2.1 : 1	10	37.9
P17	Azoxy	-PBU ₃ ⁺ Br ⁻	2 : 1	10	42.9

^{a)} Fehler: $\pm 1 \text{\AA}$

Wie oben schon erwähnt entspricht der Weitwinkelreflex dem lateralem Abstand zwischen dicht gepackten Aromaten oder Alkylketten. Hier betrug der Abstand für alle Polymere ca. 4.4 \AA . Dies ist ein Wert, der für diese Mesogene typisch ist.

Alle hier untersuchten Polymere sind unabhängig von dem Mesogentyp, von der funktionellen Gruppe und unabhängig von der Spacerlänge smektisch. Betrachtet man die ermittelten smektischen Schichtabstände für die azoxyhaltigen Polymeren, so erkennt man

zwar sowohl bei den Homo- als auch bei den Copolymeren eine Abhängigkeit dieser von der Seitenkettenspacerlänge m , nicht aber von der Art der funktionellen Gruppe oder von der Art des Gegenions der phosphonsäuresalz-haltigen Polymere. Das heißt, daß innerhalb der Polymererien **P7 (a-c)**, **P8 (a-c)**, **P10 (a-c)**, **P11 (a-d)** und **P13 (a-c)** nach Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen und nach Salzbildung mittels Bariumcarbonat oder N-Ethyl-dimethylamin keine Änderung des Schichtabstandes gegenüber dem phosphonsäure-diethylester-haltigem Polymer zu beobachten ist.

Die Abhängigkeit des smektischen Schichtabstandes von der Seitenkettenspacerlänge m der azoxyhaltigen ionischen Polymere ist in Abbildung 2-23 dargestellt.

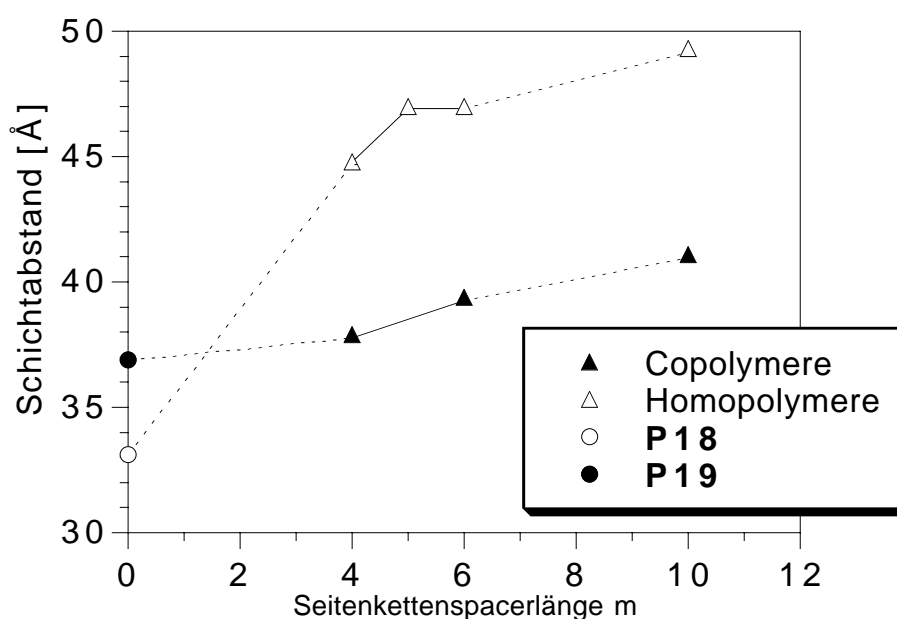
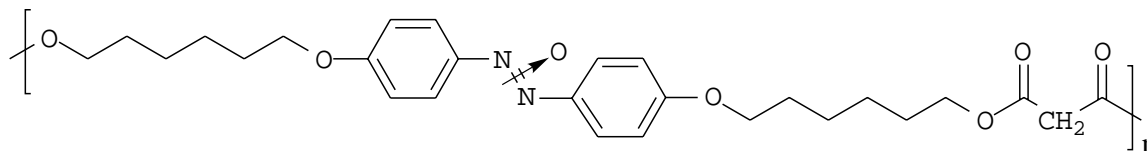


Abb. 2-23: Auftragung der smektischen Schichtabstände für die azoxyhaltigen ionischen Homo- (**P7c**, **P8c**, **P9c** und **P10c**) und Copolymeren (**P11c**, **P12c** und **P13c**) gegen die Seitenkettenspacerlänge m ; **P18** und **P19** vergl. Abb. 2-24.

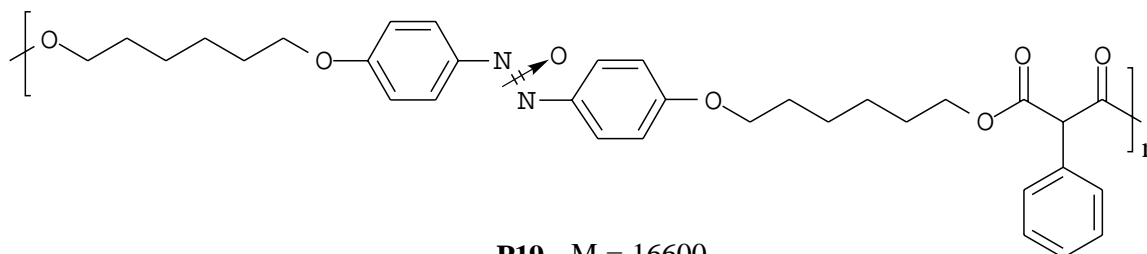
Es fällt zunächst einmal auf, daß bei den Homopolymeren (**P7c**, **P8c**, **P9c** und **P10c**) größere smektische Schichtdicken als bei den Copolymeren (**P11c**, **P12c**, und **P13c**) vorliegen. Die Schichtdicken der Homopolymere sind ungefähr 7 - 8 Å größer als bei den entsprechenden Copolymeren. Im Fall der Homopolymere steigt die Schichtdicke von 45 Å für $m = 4$ über 47 Å für $m = 5$ und 6 auf 49 Å für $m = 10$. Auch bei den Copolymeren ist ein Anstieg der Schichtdicke mit der Seitenkettenspacerlänge m von 38 Å ($m = 4$) auf 41 Å ($m = 10$) zu beobachten.

In Abbildung 2-24 sind die Strukturen und die Eigenschaften der literaturbekanntesten Polymere **P18** und **P19** wiedergegeben¹⁹. **P18** wurde durch $\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$ -katalysierter Schmelzpolykondensation von Monomer **2** und Malonsäurediethylester synthetisiert und

gilt als Homopolymer ohne Seitenkettenspacer ($m = 0$) und ohne funktionelle Gruppe. Verwendet man anstelle von Malonsäurediethylester Phenylmalonsäure-diethylester, gelangt man zu **P19**, welches das zu den Copolymeren korrespondierende phosphonsäureester-freies Polymer ist. Ein Vergleich der Schichtdicken der Homopolymere mit der des Analogons **P18** und der Copolymeren mit der des Analogons **P19** sei hier in diesem Kontext erlaubt.



P18 $M = 27600$
 Phasenverhalten: g 16 s_X 109 s_A 159 i
 Schichtabstand: 33.1 Å



P19 $M = 16600$
 Phasenverhalten: g 23 s_A 123 i
 Schichtabstand: 36.9 Å

Abb. 2-24: Anologa zu den Homopolymeren und zu den Copolymeren¹⁹

Betrachtet man nun den Kurvenverlauf für die Homopolymeren, so fällt auf, daß die Einführung eines lateralen Spacers mit funktioneller Gruppe (Vergleich **P18** und **P7c**) zu einer starken Aufweitung des smektischen Schichtabstandes führt. Es liegt ein asymptotischer Kurvenverlauf vor, der eine maximale Schichtdicke von 50 Å vermuten läßt.

Als Referenz für die Copolymeren dient Polymer **P19**, bei dem, verglichen mit **P18** das Proton der Malonateinheit durch einen Phenylring ersetzt wurde (vergl. Abb. 2-24). Dabei kommt es zu einer Erhöhung der Schichtdicke von 33Å auf 37Å. Bei den Copolymeren dominiert nun bei kurzen Seitenkettenspaceren der Phenylring der Malonateinheit gegenüber dem lateralen Spacer, so daß **P11c** ($m = 4$) nur einen um 1Å größeren Schichtabstand als **P19** aufweist. Erst bei längerem lateralen Spacer hat dieser einen größeren Einfluß auf die smektische Schichtdicke des Copolymeren.

Dieser experimentelle Befund der Schichtaufweitung mit Erhöhung der Seitenkettenspacerlänge befindet sich zwar im Widerspruch zum klassischen Bild smektischer semiflexibler Hauptkettenpolymere^{60,61}, wie es in Abbildung 2-25 (a) gezeigt

ist, bestätigt aber den von G. Wilbert¹⁹ gemachten Befund und die von ihm vorgeschlagene gefaltete Kettenstruktur (Abb. 2-25 (b)).

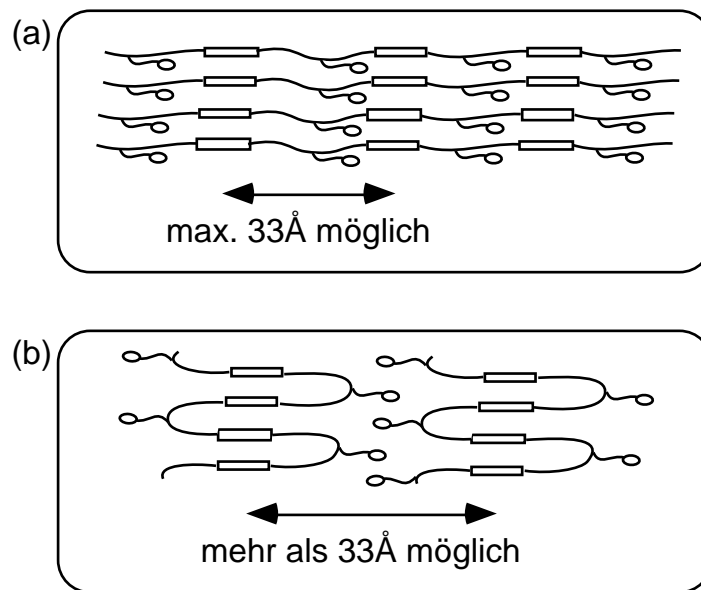


Abb. 2-25: Darstellung der Anordnungsmöglichkeiten smektischer Schichten: (a) vollständig gestreckte Kette, (b) gefaltete Kettenstruktur¹⁹

Nach dem alten Modell der vollständig gestreckten Kette kann ein lateraler Substituent am Hauptkettenspacer zu keiner Schichtaufweitung führen, wie es aber in den Röntgenstreuungs-Experimenten detektiert wurde. Nach dem von G. Wilbert vorgeschlagenen Modell nimmt der Hauptkettenspacer eine gefaltete Kettenstruktur ein (Abb. 2-25 (b)), so daß eine Schichtaufweitung möglich ist. Theoretisch wird das dadurch verständlich, daß im Bereich der Estergruppe (Malonsäureester) keine gestreckte all-trans Konformation vorliegen muß. Ein lateraler Substituent an der Malonateinheit induziert aufgrund seiner räumlichen Ausdehnung eine ohnehin höhere Tendenz der Polymerhauptkette zur Rückfaltung und Kinkenbildung, als eine nicht substituierte Malonateinheit.

Ohne die Tendenz zur Rückfaltung ist substitutionsunabhängig ein Schichtabstand von maximal 33 Å erreichbar. Geht man aber von einer gefalteten Konformation des Polymers aus, sind größere Schichtabstände als 33 Å, wie sie in dieser Arbeit gefunden wurden, möglich.

Das wiederum bedeutet, daß sowohl bei den in dieser Arbeit vorgestellten Homo- als auch bei den Copolymeren eine überwiegend gefaltete Kettenstruktur vorliegt, die eine Wechselwirkung der funktionellen Gruppen - seien es Phosphonsäure-Gruppen oder ionische Gruppen - erlaubt.

2.1.3.3 Untersuchung der Molekularen Dynamik mittels Dielektrischer Spektroskopie

2.1.3.3.1 Grundlagen der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie

Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete dielektrischer Messungen ist die Aufklärung der molekularen und übermolekularen Struktur und der Bewegungsmechanismen von Polymeren. Wichtige Voraussetzung für diese Experimente von seiten der Probe ist das Vorhandensein von elektrischen Dipolen im Material.

Bringt man eine polarisierbare Materie in das elektrische Feld eines Plattenkondensators ein, so wird diese polarisiert. Der Zusammenhang zwischen dem elektrischem Feld und der Polarisation wird über die Dielektrizitätskonstante gegeben:

$$P(t) = (\epsilon^* - 1) \cdot \epsilon_0 \cdot E(t)$$

$P(t)$ = Polarisation zur Zeit t
 ϵ^* = dielektrische Permittivität
 ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante (oder dielektrische Permittivität) des Vakuums
 $E(t)$ = elektrisches Feld zur Zeit t

Bei der auftretenden Polarisation unterscheidet man zwei Fälle:

1. Verschiebungspolarisation: Nach Anlegen des Feldes kommt es aufgrund der hohen Beweglichkeit der Elektronen und der hohen Schwingungsfrequenz der Moleküle innerhalb von 10^{-12} s zu einer Verschiebungspolarisation. Bei hohen Frequenzen können die Dipole dem elektrischen Feld nicht mehr folgen, so daß ausschließlich die Verschiebungspolarisation gemessen wird.
2. Orientierungspolarisation: Die Orientierungspolarisation kommt durch die Drehung von Molekülen oder Molekülteilen mit permanenten elektrischen Dipolmomenten parallel zum elektrischen Feld zustande. Die Umorientierung für Polymere wird als Rotationsdiffusion in einem viskosen Medium beschrieben. Moleküle oder Molekülteile werden gegen das viskose Medium vom elektrischen Feld hin- und hergezogen, wobei dem elektrischen Feld Energie entzogen und in Reibungswärme umgewandelt wird. Da sich die Zeitkonstanten für diese Bewegungen im Bereich von 10^{-12} bis 10^4 s bewegen,

können die Dipole dem elektrischen Feld bei niedrigen Frequenzen ohne Phasenverschiebung folgen.

Die gleichzeitige Beschreibung dieser Effekte (Polarisation und Aufheizung) gelingt durch Einführung der komplexen dielektrischen Permittivität ϵ^* .

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

Dabei stellt, anschaulich betrachtet, der Realteil ϵ' die im System reversibel gespeicherte Energie dar. Der Imaginärteil ϵ'' , auch dielektrischer Verlust genannt, beschreibt die Energie, die vom Material aufgenommen und in Wärme umgewandelt wird.

Die Größe

$$\tan \delta = (\epsilon''/\epsilon')$$

wird als dielektrischer Verlustfaktor bezeichnet, da sie ein Maß für die durch molekulare Reibung dissipierte Wärmemenge darstellt.

Die komplexe Dielektrizitätskonstante ϵ^* ist eine wichtige Materialeigenschaft polymerer Stoffe und muß daher bestimmt werden, um z. B. die Brauchbarkeit eines Polymers für elektrotechnische Anwendungen zu prüfen. Elektroisoliermaterialien, die z.B. für die Kabelummantelung benötigt werden, müssen einen möglichst kleinen Verlustfaktor $\tan \delta$ aufweisen, damit die durch Relaxationsvorgänge dissipierte Energie möglichst gering ist.

ϵ' und ϵ'' gehorchen folgenden Gleichungen (Debye-Gleichungen):

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon(0) - \epsilon(\infty))\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

mit $\epsilon(\infty) = \epsilon'(\omega \rightarrow \infty)$
 $\epsilon(0) = \epsilon'(\omega \rightarrow 0)$
 τ = Relaxationszeit
 ω = Frequenz des angelegten Feldes

Abbildung 2-26 zeigt die graphische Darstellung von ϵ' , ϵ'' und $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω im Falle einer Relaxation.

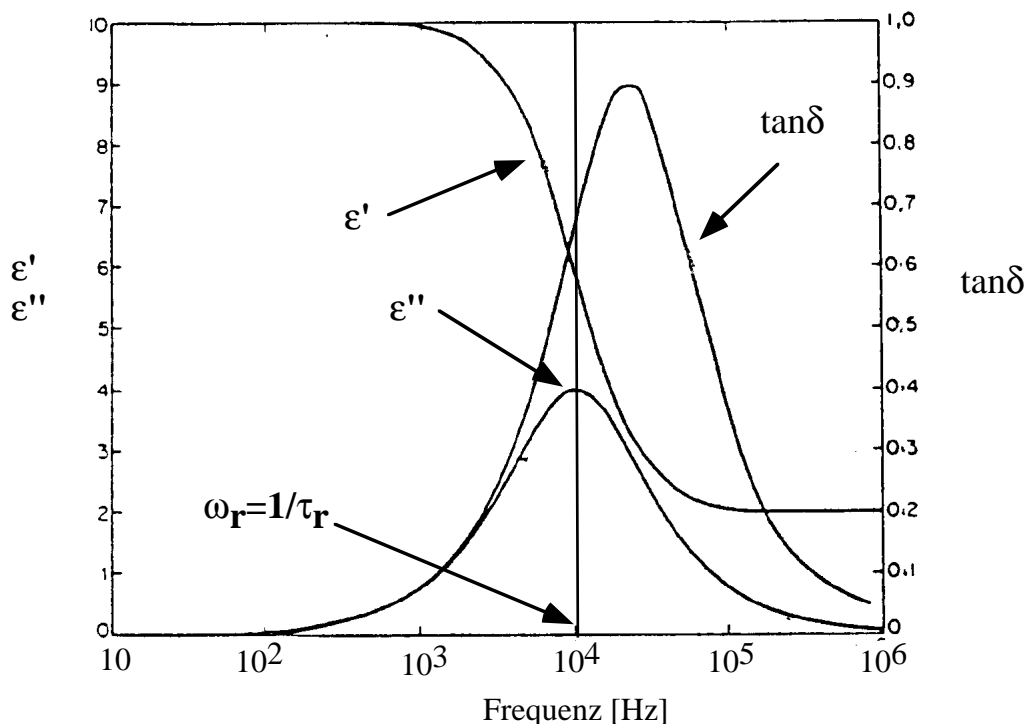


Abb. 2-26: Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der komplexen dielektrischen Relaxationskonstanten ϵ^* und von $\tan \delta$ bei konstanter Temperatur, aus Ref 62

An dem Punkt, an dem der Wendepunkt von ϵ' (Dispersionskurve) und das Maximum von ϵ'' (Absorptionskurve) liegen, entspricht $\omega = 1/\tau_r$ (reziproke Relaxationszeit).

Polare Polymere mit permanenten elektrischen Dipolen zeigen in Abhängigkeit von ihrer molekularen und übermolekularen Struktur eine Reihe von Relaxationsprozessen. Mit steigender Temperatur nehmen die Bewegungen der Relaxationsprozesse zu, weshalb sich die Maxima von ϵ'' und $\tan \delta$ mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Frequenzbereich von 20 bis 10⁶ Hz bei verschiedenen Temperaturen gemessen, so daß nicht nur Aussagen über unterschiedlich schnelle Dipolbewegungen gemacht, sondern auch deren Temperaturabhängigkeit im zur Verfügung stehenden Frequenzbereich ermittelt werden konnten.

2.1.3.3.2 Stand der Forschung

Als kurze Einführung in die Anwendung dieser Meßmethode sollen die verschiedenen Relaxationen, die man an flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren, kombinierten Polymeren und Hauptkettenpolymeren beobachtet hat, kurz diskutiert werden.

a) Seitengruppenpolymere

In Abbildung 2-27 ist die Struktur eines gut untersuchten Seitenkettenpolymers mit den darin vorhandenen Dipolmomenten und den im Frequenzbereich zwischen 100 Hz und 7 MHz im Temperaturintervall von -150 bis $+150^\circ\text{C}$ gefundenen Relaxationen wiedergegeben⁶². Bei diesem Polymer sind die Mesogene über Methylenspacer an das Polyacrylatrückgrat gebunden.

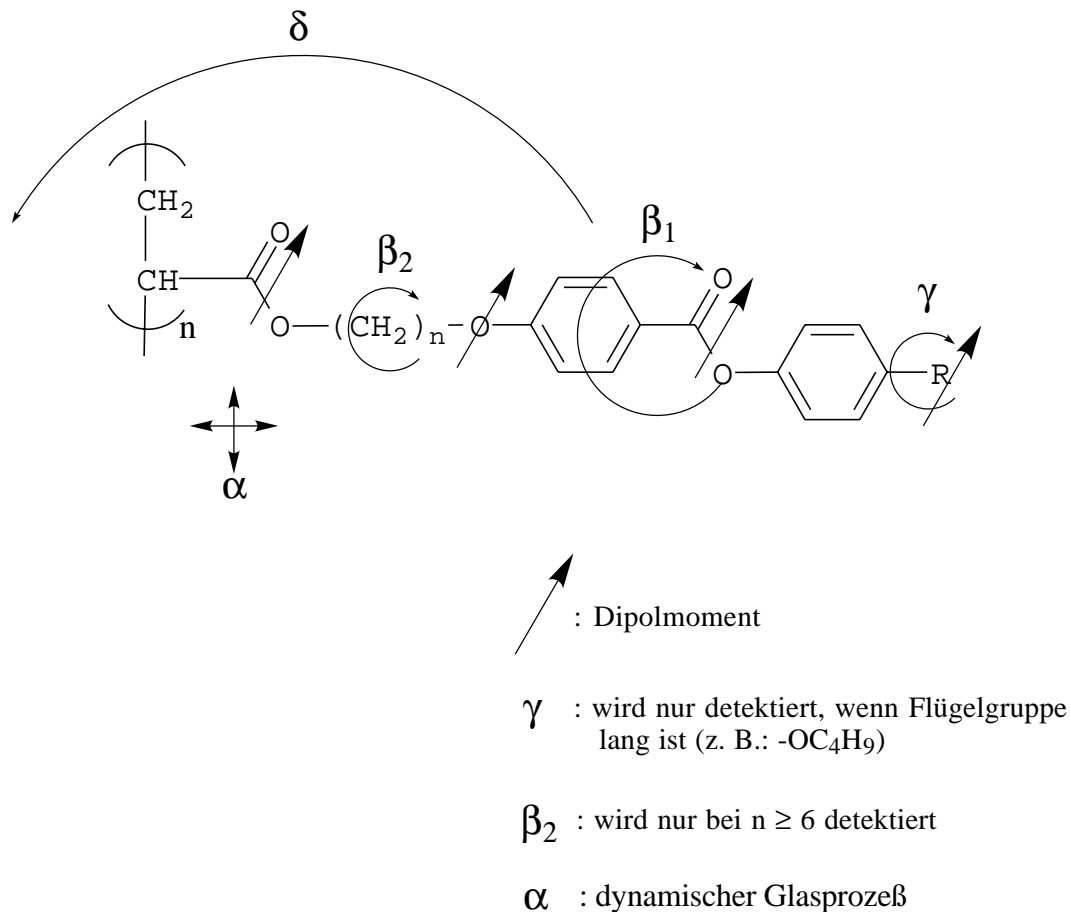


Abb. 2-27: Dipolmomente und beobachtete Relaxationen eines gut untersuchten Seitenkettenpolymers⁶²

Unterhalb der Glasübergangstemperatur findet man zwei Prozesse, die man lokalen Umlagerungen im Polymer zuordnen kann. Bei -89°C wird im Frequenzfenster eine β_2 -Relaxation beobachtet, die der Bewegung von Kinken entlang des Methylenspacers zugeordnet werden kann. Bei einem kürzeren Spacer ($m = 2$) wird diese Relaxation nicht mehr beobachtet. Bei etwas höheren Temperaturen, aber unterhalb von T_g , findet man die β_1 -Relaxation, die der Rotation der mesogenen Einheiten um ihre Längsachse zugeordnet wird. Der α -Prozeß entspricht dem dynamischen Glasprozeß, bei dem alle vorhandenen

Dipolmomente beteiligt sind. Oberhalb des Glasprozesses findet sich die δ -Relaxation, die durch 180° -Umorientierungen der Mesogene hervorgerufen wird.

Die in Abbildung 2-27 angegebene γ -Relaxation wird nur detektiert, wenn R eine lange Flügelgruppe, wie z.B.: Butyloxy-Gruppe, ist. Diese Relaxation findet man dann bei Temperaturen noch unterhalb der β_2 -Relaxation. Sie wird den Kinkumlagerungen in den Methylengruppen der Flügelgruppe zugeordnet.

b) Kombinierte flüssigkristalline Polymere

Bei kombinierten flüssigkristallinen Polymeren beobachtet man im allgemeinen vier Prozesse, die schematisch in Abb. 2-28 gezeigt sind.

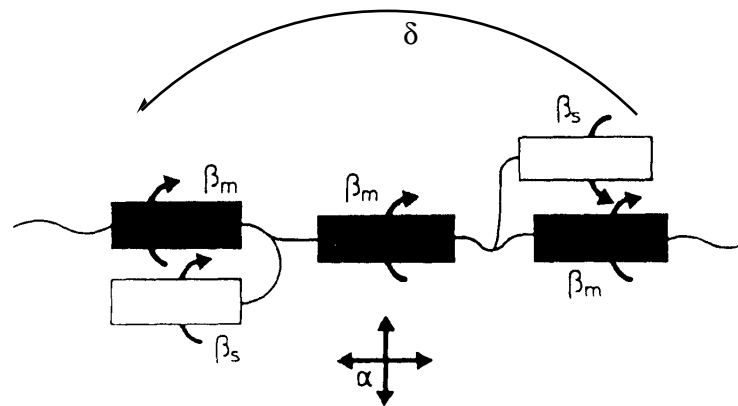


Abb. 2-28: Bewegungen von kombinierten LC-Polymeren⁶³

Die beobachteten Prozesse sind folgende:

- α -Prozeß: dynamischer Glasprozeß der Polymerhauptkette
- β_s -Prozeß: wird unterhalb der Glasübergangstemperatur bei -120 bis -20°C beobachtet und ist mit den Rotationsbewegungen der Seitengruppenmesogen um die Längsachse des Molekülsegmentes verbunden
- β_m -Prozeß: wird ebenfalls unterhalb der Glasübergangstemperatur bei -50 bis 0°C beobachtet und rührt von den Rotationen der Hauptkettenmesogene um ihre Längsachse her.
- δ -Prozeß: wird bei höheren Temperaturen beobachtet und ist in Analogie zu den Seitengruppenpolymeren der Umorientierung der Längsachsen der mesogenen Einheiten in der Seitengruppe zugeordnet.

c) Hauptkettenpolymere

Im Falle der Hauptkettenpolymere sind in letzter Zeit unterschiedliche Strukturen flüssigkristalliner Polyester untersucht worden^{19,64,65}. Darunter sind auch azoxyhaltige LC-Ionomere, die eine nahezu identische Struktur zu denen in dieser Arbeit vorgestellten smektischen Ionomeren besitzen. In Abbildung 2-29 ist die Struktur eines der untersuchten LC-Polymere wiedergegeben.

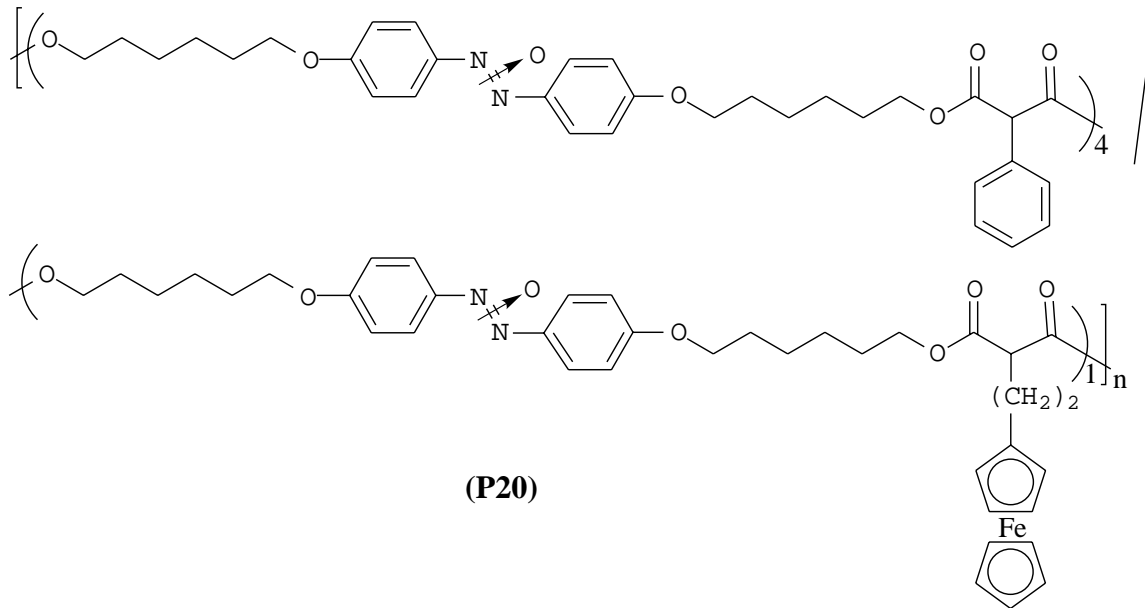


Abb. 2-29: Dielektrisch gut untersuchtes Hauptkettenpolymer¹⁹

Bei diesem LC-Polymer handelt es sich um ein azoxyhaltiges Hauptkettenpolymer mit einer Ferroceneinheit in der Seitenkette, die polymeranalog durch Oxidation in die Ferroceniumeinheit überführt werden konnte.

Detektiert wurden im Frequenzbereich zwischen 20 Hz und 1 MHz im Temperaturintervall von -80 bis +150°C vier verschiedene Relaxationen, die schematisch in Abbildung 2-30 wiedergegeben sind.

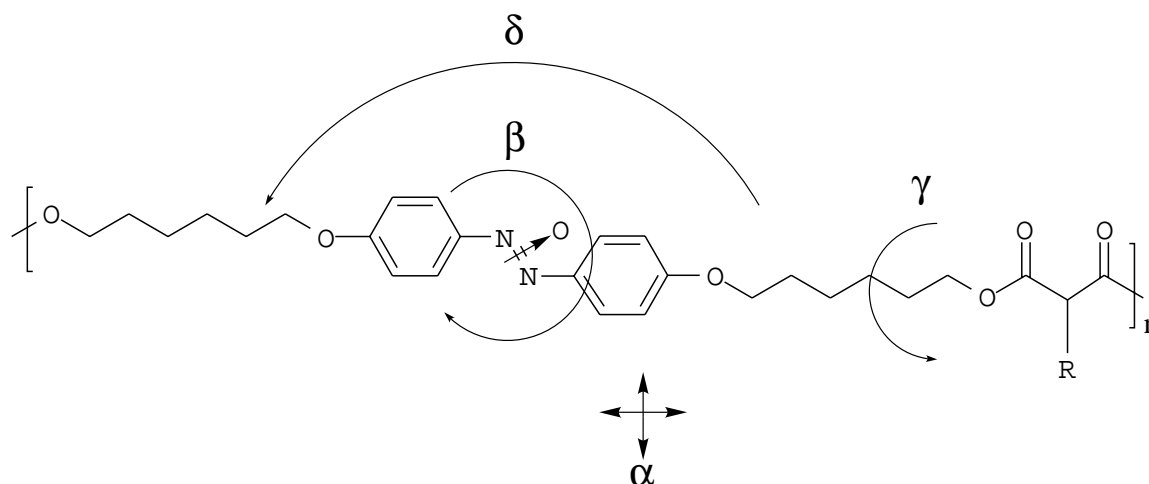


Abb. 2-30: Schematische Darstellung der beobachteten Relaxationen des azoxyhaltigen LC-Polymers

Zwei der Relaxationen liegen unterhalb des Glasprozesses bei Temperaturen zwischen -80 und $+20^{\circ}\text{C}$. Die γ -Relaxation findet man bei höheren Frequenzen, die β -Relaxation bei niedrigeren Frequenzen. Die γ -Relaxation, welche eine Aktivierungsenergie von 18 kJ/mol aufweist, wird den Umlagerungen innerhalb der sechs Methylengruppen des Hauptkettenspacers (Kinkumlagerungen) zugeordnet. Die β -Relaxation, welche man analog den flüssigkristallinen Seitengruppenpolymeren und kombinierten Polymeren als Relaxation der mesogenen Einheit interpretiert, besitzt im Falle von **P20** eine Aktivierungsenergie von 45 kJ/mol . Der α -Prozeß repräsentiert den dynamischen Glasübergang ($E_A = 225\text{ kJ/mol}$). Oberhalb 130°C , in der isotropen Phase, ist ein vierter Prozeß detektierbar, der durch die 180° -Umorientierung der Längsachsen der mesogenen Einheit um die Polymerhauptkette zustande kommt. Seine Aktivierungsenergie beträgt 46 kJ/mol .

Das durch polymeranalogue Oxidation mit Schwefelsäure/p-Benzochinon (Hydrosulfat-Gegenion) erzeugte ferrocenium-haltige LC-Ionomer **P20^{ox}** weist ebenfalls vier Relaxationen auf, die mit denen des nichtoxidierten Ausgangspolymers identisch sind. Auch die Aktivierungsenergien der Prozesse sind, abgesehen von dem β -Prozeß, bei dem ein großer Einfluß des Oxidationszustandes der Ferroceneinheit vorliegt, nahezu identisch. Die Aktivierungsenergie für den β -Prozeß steigt nach Oxidation auf einen Wert von 74 kJ/mol und ist somit um mehr als 50% höher als für die nichtoxidierte Spezies **P20**.

2.1.3.3.3 Untersuchung an azoxyhaltigen LC-Hauptkettenpolymeren

Untersucht wurden die Polymere **P11a-d** und **P13a-c**, deren Eigenschaften in den Tabellen 2-5, 2-8 und 2-9 aufgelistet sind und deren Strukturen in den Abbildungen 2-11, 2-14 und

2-15 zu finden sind. Es wurden also Copolymere mit langem ($m = 10$) und mit kurzem Seitenkettenspacer ($m = 4$) untersucht. Es sollte der Einfluß der Seitenkettenspacerlänge, der Art der funktionellen Gruppe — Phosphonsäureester, Phosphonsäure oder Phosphonsäuresalz — und bei den LC-Ionomeren die Art des Gegenions auf die Relaxationen innerhalb der Polymere untersucht werden.

In Abbildung 2-31 sind die Richtungen der Dipolmomente der funktionellen Gruppen der untersuchten Systeme beispielhaft gezeigt. Die Umlagerungen der einzelnen Dipolmomente sollte man im Spektrum der dielektrischen Relaxationen beobachten können.

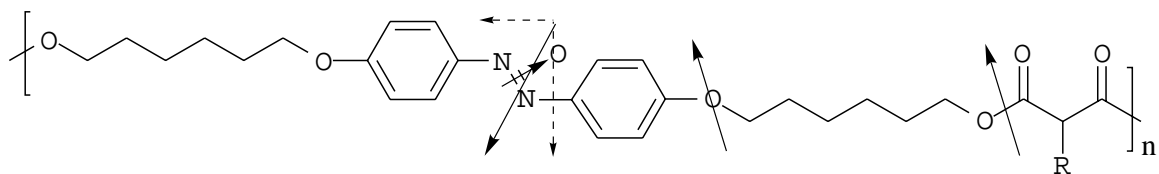


Abb. 2-31: Dipolmomente der funktionellen Gruppen des untersuchten Polymergerüsts.

Eine dreidimensionale Auftragung von ϵ'' gegen Frequenz und Temperatur (Abb. 2-32) zeigt die Relaxationen auf einen Blick in Form eines Gebirges. Im allgemeinen findet man bei allen hier untersuchten Systemen zwei Relaxationen unterhalb des Glasprozesses, den Glasprozeß selbst und teilweise einen Prozeß oberhalb des Glasprozesses. Aufgrund der hohen Gleichstromleitfähigkeit der untersuchten Copolymere bei Temperaturen oberhalb des Glasprozesses erscheint letzterer Prozeß lediglich als Schulter im Spektrum.

Beispielhaft werden anhand von **P13a** die bei den untersuchten Polymeren vorgefundenen Relaxationen diskutiert. Betrachtet man die dreidimensionale Auftragung von ϵ'' gegen Frequenz und Temperatur für **P13a** (Abbildung 2-32 (a) und (b)), erkennt man im höherfrequenten Teil bei niedrigen Temperaturen die γ -Relaxation, die bei steigenden Temperaturen von der β -Relaxation, zunächst im niederfrequenten Teil des Gebirges angesiedelt, eingeholt wird. Es schließt sich bei weiterer Temperaturerhöhung der dynamische Glasprozeß (α -Relaxation) an, der mit der statischen Glastemperatur korreliert ist. Die δ -Relaxation, welche bei Temperaturen oberhalb des Glasprozesses zu beobachten ist, ist in Abbildung 2-32 (a) nur schwach zu erkennen. Erst durch Betrachtung der dreidimensionalen Auftragung aus einem anderen Blickwinkel (Abbildung 2-32 (b)) ist sie als Schulter deutlich erkennbar.

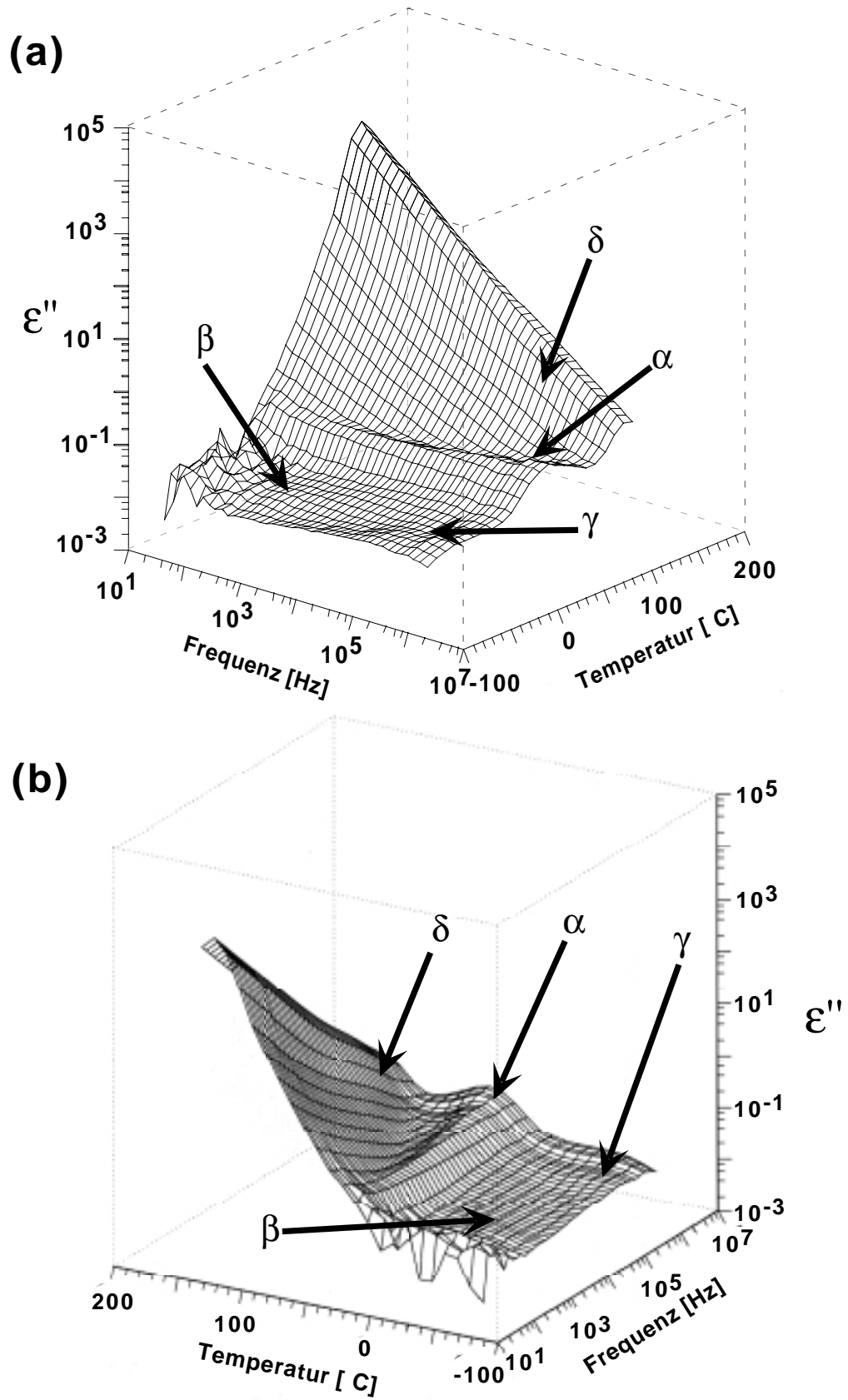


Abb. 2-32: Dreidimensionale Auftragungen von ϵ'' gegen Frequenz und Temperatur, gemessen am Polymer P13a; (a) Normalansicht; (b) Darstellung aus anderem Blickwinkel zur Verdeutlichung des δ -Prozesses

Beispielhaft sollen nun die in den dreidimensionalen Auftragungen beobachteten Relaxationen des Polymers **P13a** näher diskutiert werden. Dazu sind in den Abbildungen 2-33 bis 2-36 die Kurven für $\tan \delta$ als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen im Frequenzbereich von 100 Hz bis 1 MHz aufgetragen.

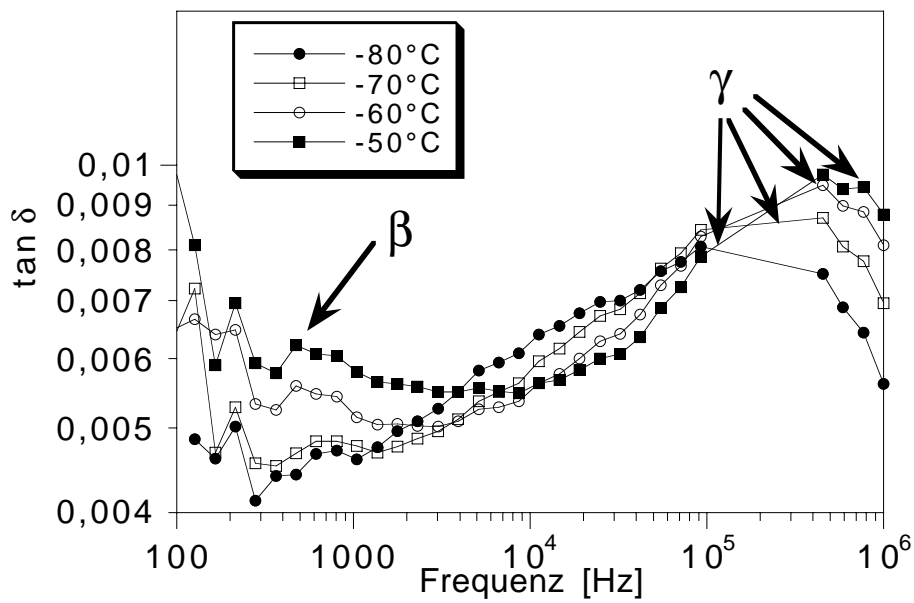


Abb. 2-33: Darstellung der γ -Relaxation von **P13a**

Wie man aus Abbildung 2-32 (b) deutlich erkennt, zieht sich in dem Frequenzbereich von ca. 100.000 Hz bis 350.000 Hz temperaturunabhängig ein Tal durch die gesamte Messung, was auf eine Störung der Meßelektronik zurückzuführen ist. Dieser Frequenzbereich wurde somit bei Auswertung der γ -Relaxation nicht berücksichtigt. Dennoch erkennt man aus Abbildung 2-33 bei -80°C einen einzigen aktiven Prozeß, nämlich den eben erwähnten γ -Prozeß. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum zu höheren Frequenzen und erreicht bei -50°C seinen höchsten Wert, um bei noch höheren Temperaturen das Frequenzfenster zu verlassen.

Bei -50°C im niederfrequenten Bereich des Spektrums schließt sich eine zweite Relaxation, die sogenannte β -Relaxation, an (Abbildung 2-34). Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum von 800 Hz für -40°C , über 11.300 Hz für -20°C auf 25.000 Hz für -10°C .

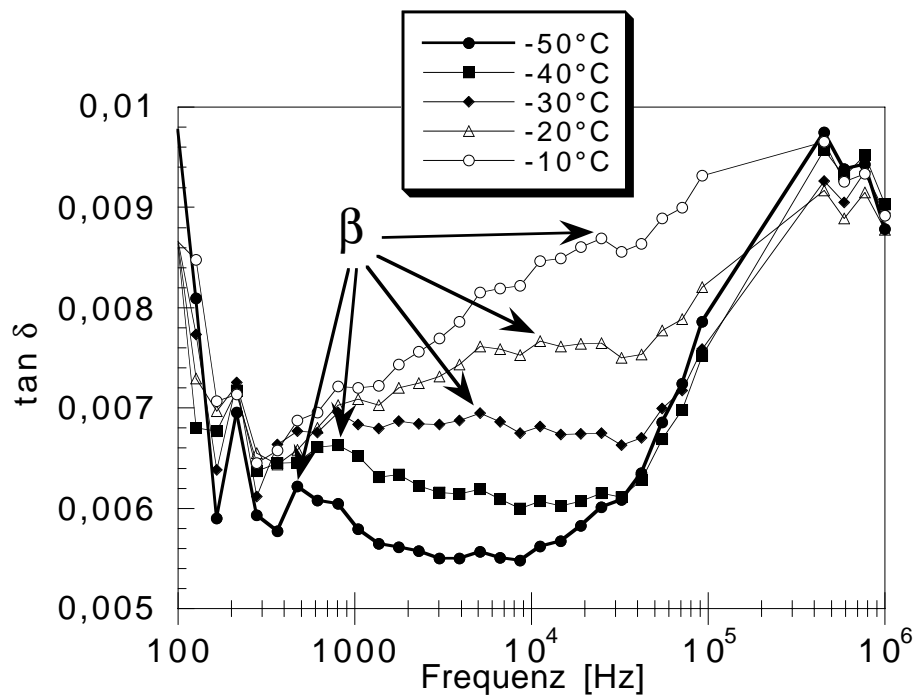


Abb. 2-34: Darstellung der β -Relaxation von P13a

Abbildung 2-35 zeigt den dynamischen Glasprozeß oder α -Relaxation, der mit einer großen Aktivierungsenergie durch das Frequenzfenster wandert. Deutlicher sind diese Relaxation und die Maxima bei den jeweiligen Temperaturen aus den Abbildungen 2-32 (a) und (b) zu entnehmen. Hier erkennt man schon sehr deutlich die erhöhte Gleichstromleitfähigkeit bei 40°C und 50°C im niederfrequenten Bereich des Spektrums, die das Auffinden der δ -Relaxation erschwert oder oft auch unmöglich macht.

Bei flüssigkristallinen Seitengruppenpolymeren und kombinierten LC-Polymeren beobachtet man oberhalb des dynamischen Glasprozesses ebenfalls eine weitere Relaxation, die als 180° -Umorientierung der Längsachsen der mesogenen Einheiten um die Polymerhauptkette interpretiert wird (vergl. Abb. 2-30). Diese Bewegung setzt, da die mesogenen Gruppen sehr lang sind, den Glasprozeß voraus. Die damit verbundene Relaxation ist somit langsamer als die α -Relaxation. Die im Fall von P13a beobachtete δ -Relaxation (Abb. 2-36) wird durch die Umorientierung der Längsachsen der mesogenen Einheiten hervorgerufen (vergl. Abb. 2-30). Diese Relaxation taucht ab 80°C als Schulter an der Flanke der immer mehr zunehmenden Gleichstromleitfähigkeit auf.

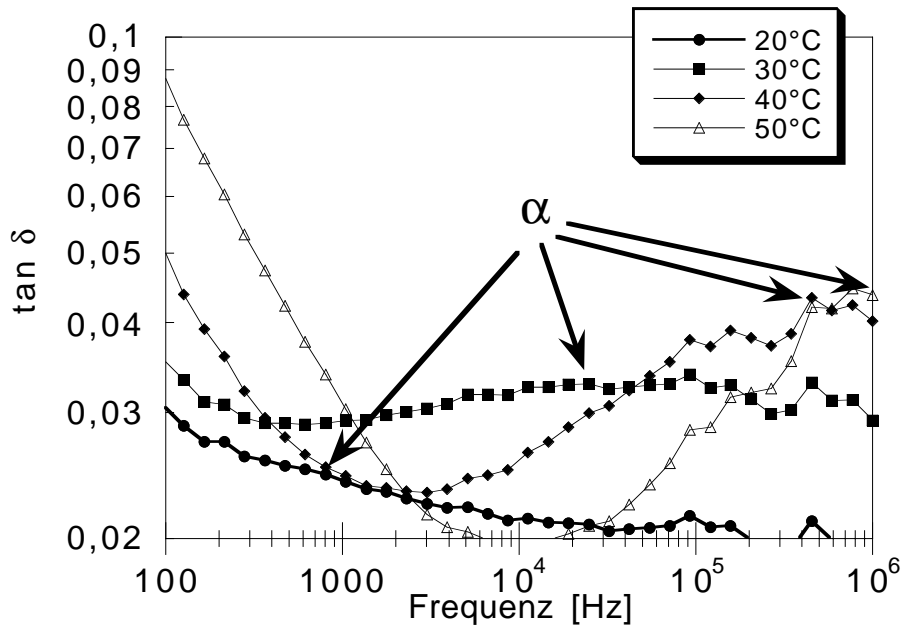


Abb. 2-35: Darstellung der α -Relaxation von P13a

Für alle in dieser Arbeit untersuchten Polymere (**P13 a-c** und **P11a-d**) erhält man bei Auftragung von ϵ'' bzw. $\tan \delta$ gegen Frequenz und Temperatur sehr ähnliche Graphen. Bei allen ist sowohl die α -, die β - als auch die γ -Relaxation deutlich erkennbar. Die δ -Relaxation ist nur bei **P13a** und **P13c** zu beobachten. Im Falle der anderen Polymere ist sie aufgrund der hohen Gleichstromleitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb des Glasprozesses nicht mehr sichtbar.

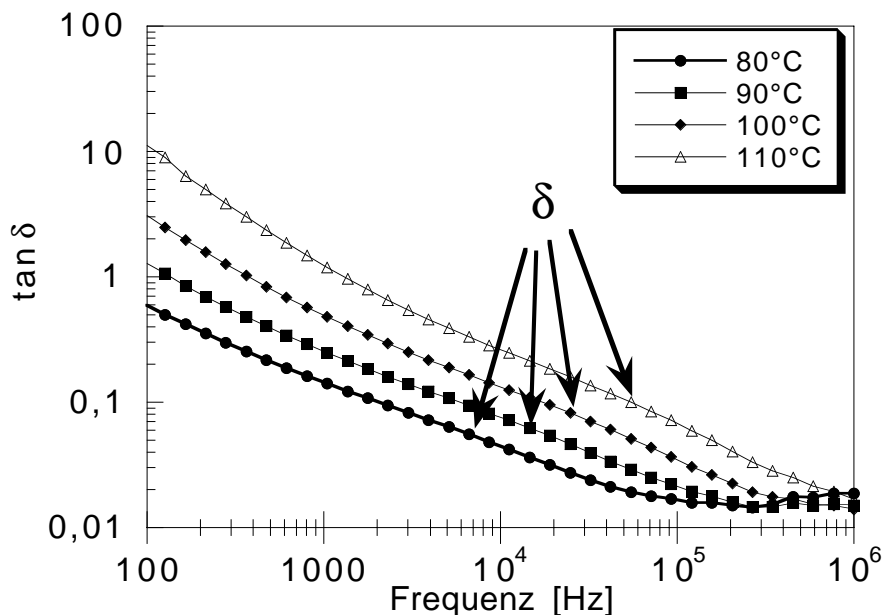


Abb. 2-36: Darstellung der δ -Relaxation von **P13a**

Eine schematische Darstellung der vier beobachteten Relaxationen der untersuchten Polymere zeigt bereits Abbildung 2-30.

Bei dem γ -Prozeß handelt es sich also um Bewegungen von Kinken entlang langer Alkylsegmente, die dielektrisch nur durch die damit gekoppelte Bewegung von Dipolen, wie z.B. Ether- oder Ester-Dipole, detektiert werden können (vergl. Abb. 2-30). Der β -Prozeß stellt die Bewegung des Mesogens um die Längsachse dar, die durch die Bewegung des Querdipols an der Azoxyeinheit und eventuell durch die Bewegung des Dipols am Ethersauerstoff detektiert werden kann. Der Glasprozeß, bei dem eine Umlagerung der ganzen Polymerkette und somit aller Dipole stattfindet, wird bei dielektrischen Relaxationsmessungen als α -Prozeß detektiert. Der δ -Prozeß kommt durch die Umorientierung des Längsdipols am Azoxymesogen zustande.

Auffallend ist, daß sich die LC-Ionomere **P11c,d** und **P13c** nicht entsprechend den klassischen Ionomeren verhalten. Bei letzteren beobachtet man nämlich bei einem hohen Anteil an ionischen Clustern eine Aufspaltung des α -Prozesses in eine Relaxation der clusternahen und der clusterfernen Bereiche^{66,67,68}. Die Relaxationen der clusternahen Bereiche erscheinen bei höheren Temperaturen, während sich die Relaxationen der clusterfernen Bereiche an der gleichen Stelle wie die α -Relaxation des korrespondierenden nicht ionischen Systems befinden. Anscheinend ist im Falle der Phosphonsäuresalze die

Tendenz zur Clusterbildung nicht so stark ausgeprägt, so daß dieser Effekt hier nicht beobachtet wird.

Zur Betrachtung der molekularen Dynamik der diskutierten dielektrischen Relaxationen trägt man den Logarithmus naturalis der Frequenz der ϵ'' -Maxima gegen die reziproken absoluten Temperaturen der Meßkurven auf und linearisiert sie in einer Arrhenius-Auftragung:

$$\ln f = A' - \left(\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \right)$$

f = Frequenz [Hz]

A' = präexponentieller Faktor

E_A = Aktivierungsenergie

R = Gaskonstante [8.314510 J/(mol·K)]

T = absolute Temperatur [K]

Eine lineare Regression liefert die Steigung der Ausgleichsgeraden und nach Multiplikation mit -R (negative Gaskonstante) die Aktivierungsenergie des jeweiligen Prozesses.

Abbildung 2-37 zeigt die Arrhenius-Auftragung der Meßergebnisse von **P13a**. Man sieht sehr deutlich die vier bereits diskutierten Relaxationen dieses Polymers.

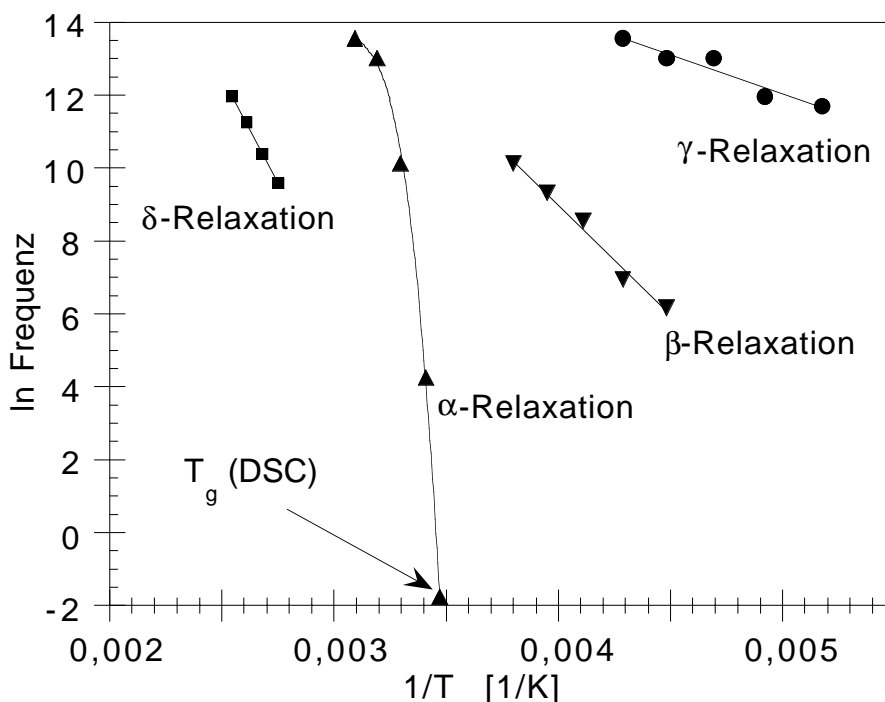


Abb. 2-37: Arrhenius-Auftragung für P13a

Die Steigungen und damit die Aktivierungsenergien nehmen von γ über β nach δ zu. Der α -Prozess ist mit der höchsten scheinbaren Aktivierungsenergie behaftet, weil hier die kooperativen Bewegungen der Kettensegmente detektiert werden. Man spricht hier von scheinbarer Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie des α -Prozesses ist stark temperaturabhängig, so daß das Aktivierungsdiagramm nicht linear ist. Bei Einbeziehung der im DSC-Experiment ermittelten Glasübergangstemperaturen (Heizrate $10^\circ\text{C}/\text{min}$) erkennt man gut den nicht-linearen WLF-artigen (William-Landel-Ferry)⁶⁹ Verlauf. Die γ - und β -Relaxationen besitzen als lokale Prozesse um einige Faktoren niedrigere Aktivierungsenergien.

In Tabelle 2-10 sind die ermittelten Aktivierungsenergien der Polymererien **P11a-d** und **P13a-c** aufgelistet. Zusätzlich sind die Aktivierungsenergien der literaturbekannten Polymere¹⁹ **P19**, **P20** und **P20^{ox}** (oxidierte Form), deren chemische Strukturformeln sich in den Abbildungen 2-24 und 2-29 befinden.

Tab. 2-10: Aktivierungsenergien der Polymere **P19**, **P20**, **P20^{ox}**, **P11a-d** und **P13a-c**

Polymer	DSC-Daten ^{a)}	Spacerlänge m	x : y	funktionelle Gruppe	γ -Prozeß [kJ/mol]	β -Prozeß [kJ/mol]	α -Prozeß [kJ/mol]	δ -Prozeß [kJ/mol]
P19	g 23 s _A 123 i	—	1 : 0	—	21.5	59.5	324.2	114.2
P20	g 17 s _A 112 i	2	4 : 1	Fc	17.7	45.1	225.3	46.3
P20^{ox}	g 17 s _A 115 i	2	4 : 1	Fc ⁺ HSO ₄ ⁻	17.0	73.6	227.0	42.1
P11a	g 19 s _A 119 i	4	4.8 : 1	-PO(OEt) ₂	19.0	48.2	391.4	— ^{b)}
P11b	g 20 s _A 129 i	4	4.8 : 1	-PO(OH) ₂	18.1	77.1	367.0	— ^{b)}
P11c	g 18 s _A 124 i	4	4.8 : 1	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	18.1	84.2	306.8	— ^{b)}
P11d	g 21 s _A 127 i	4	4.8 : 1	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	17.9	74.0	374.2	— ^{b)}
P13a	g 15 s _A 113 i	10	2.3 : 1	-PO(OEt) ₂	17.8	50.3	330.4	94.9
P13b	g 15 s _A 116 i	10	2.3 : 1	-PO(OH) ₂	20.8	69.5	384.0	— ^{b)}
P13c	g 13 s _A 118 i	10	2.3 : 1	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	18.1	65.4	322.7	107.3

^{a)} bestimmt mittels DSC, Heizrate 10°C/min

^{b)} aufgrund der hohen Gleichstromleitfähigkeit konnte kein Prozeß detektiert werden

Die Aktivierungsenergien der untersuchten Polymere für die γ -Relaxation besitzen Werte zwischen 17.8 und 20.8 kJ/mol. Diese Werte entsprechen denen für die Polymere **P19**, **P20** und **P20^{ox}** ermittelten Werte. Ein Einfluß der Spacerlänge, der funktionellen Gruppe oder der Art des Gegenions auf diese Relaxation ist hier nicht zu erkennen.

Für die neutralen Polymere **P11a** und **P13a** erhält man im Falle der β -Relaxation, welche den Rotationsbewegungen des Mesogens um die Längsachse des Molekülsegmentes zugeordnet werden kann, nahezu identische Werte, die im Rahmen der Meßgenauigkeit dem des ferrocenhaltigen Polymers **P20** entsprechen. Erst nach Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen zu den stark polaren Phosphonsäure-Gruppen (**P11a** → **P11b** und **P13a** → **P13b**) steigt die Aktivierungsenergie für den β -Prozeß stark an. Nach der Salzbildung — **P11d** und **P13c** — ändert sich die Aktivierungsenergie gegenüber den phosphonsäure-haltigen Polymeren kaum. Nur **P11c** weist eine um 7.1 kJ/mol höhere Aktivierungsenergie als **P11b** auf. Der Anstieg der Aktivierungsenergie für die β -Relaxation deutet auf eine gehinderte Rotationsbewegung des Mesogens um seine

Längsachse hin, die durch die Wechselwirkung der polaren Phosphonsäure- und Phosphonsäuresalz-Gruppe mit der Azoxy-Gruppe des Mesogens hervorgerufen wird. Diese Beobachtung wurde auch im Falle des Polymerpaares **P20/P20^{ox}** gemacht.

Die Aktivierungsenergien des α -Prozesses liegen bei den in dieser Arbeit gemessenen Polymeren im Bereich von 307 bis 391 kJ/mol; sie lassen aber keinen Schluß auf den Einfluß der Art der funktionellen Gruppe auf den Glasprozeß zu.

Die Aktivierungsenergien für den δ -Prozeß sind größer als die der α - und β -Prozesse, da dieser Prozeß der Umorientierung der Längsachsen der langen mesogenen Einheiten entspricht. Die hier ermittelten Werte von ca. 100 kJ/mol sind in etwa vergleichbar mit denen von Seitenkettenpolymeren von 100 - 200 kJ/mol.

Unter Einbeziehung der Werte für die Polymere **P19**, **P20** und **P20^{ox}** kann zusammenfassend gesagt werden, daß man keinen Einfluß des Polymertyps – Homo- oder Copolymer –, der Copolymerzusammensetzung, der Seitenkettenspacerlänge oder der Art der funktionellen Gruppe auf die γ - und α -Relaxationen feststellen kann. Dagegen wird der β -Prozeß sehr stark von der Art der funktionellen Gruppe beeinflusst. Liegen neutrale Polymere mit Phenyl-, Ferrocen- oder Phosphonsäureester-Gruppen vor, dann sind die Aktivierungsenergien für den β -Prozeß recht niedrig. Die Werte liegen zwischen 45 und 60 kJ/mol. Liegen aber geladene Polymere mit Phosphonsäure-, Phosphonsäuresalz- und Ferrocenium-Gruppen vor, wobei hier die wasserstoffbrücken-bildenden phosphonsäurehaltigen Polymere dazugezählt werden sollen, steigt die Aktivierungsenergie für den β -Prozeß drastisch an. Die Werte liegen hier zwischen 66 und 84 kJ/mol. Da der δ -Prozeß oft nur als Schulter an der Flanke der immer zunehmenden Gleichstromleitfähigkeit auftaucht, ist die genaue Bestimmung der Aktivierungsenergie dieses Prozesses recht schwierig. Aber dennoch scheint es keinen Einfluß zu haben, ob im Polymer Phosphonsäureester- oder Phosphonsäuresalz-Gruppen (**P13a** \leftrightarrow **P13c**) vorliegen. Generell stellt man bei den Messungen der salzhaltigen Polymere zwar eine leicht erhöhte Ionenleitfähigkeit fest, dennoch kann man sagen, daß Fremdionen den größten Beitrag zu dieser Leitfähigkeit leisten, da eine erhöhte Ionenleitfähigkeit schon bei den neutralen Polymeren beobachtet wird. Die durch polymeranaloge Reaktionen erzeugten Ionen werden also durch das Gegenion fixiert.

2.2 Nematische semiflexible Hauptkettenpolymere

2.2.1 Nematische Polymere mit Phosphonsäureester-Gruppe

Um beim Aufbau von Multischichten auf funktionalisierten Substraten (vergl. Kap. 2.3) LC-Ionomeere verwenden zu können, bei denen die ionische Gruppe direkt oder über flexible Spacer an das Mesogen gebunden ist, wurde auf die in der Literatur^{54,70} beschriebenen nematischen semiflexiblen Hauptkettenpolymere zurückgegriffen. Die allgemeine Struktur dieser Polymere ist in Abbildung 2-38 gezeigt.

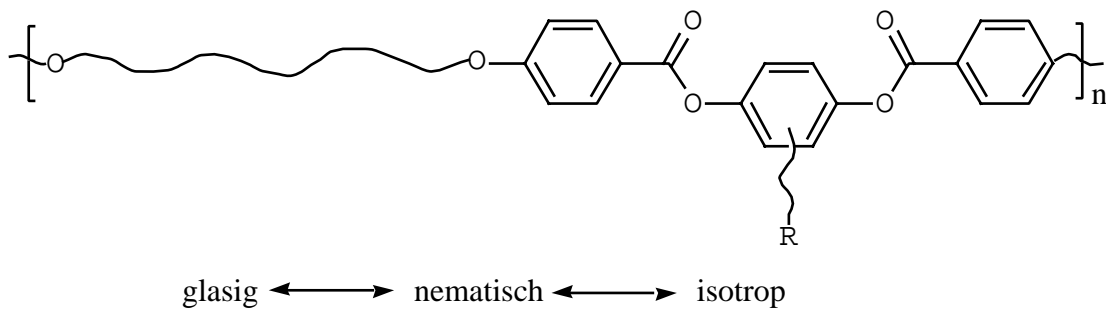


Abb. 2-38: Allgemeine Struktur der nematischen semiflexiblen Hauptkettenpolymere

Die Synthesen der in Tabelle 2-11 aufgelisteten nematischen Polymere, die anderweitig beschrieben sind⁵⁴, erfolgte über Schmelzpolykondensation, Grenzflächenpolykondensation oder Lösungspolykondensation des in Abbildung 2-39 gezeigten Dicarbonsäurechlorides **20** und eines funktionalisierten Hydrochinonderivates (Diolkomponente). Bei der Synthese der Copolymere wurde tert.-Butylhydrochinon (**21**) als Comonomer verwendet.

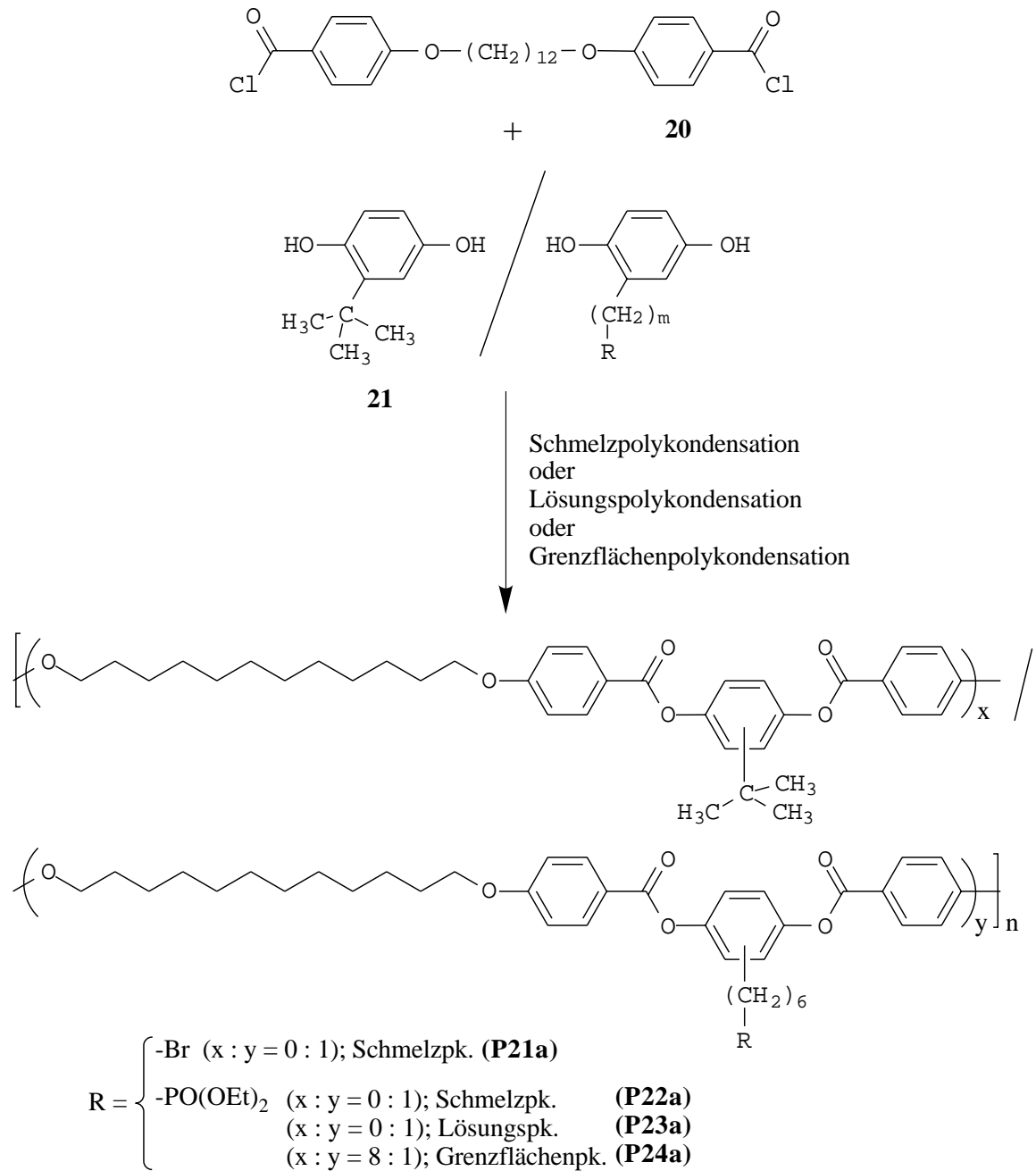


Abb. 2-39: Syntheschema für die nematischen semiflexiblen Homo- und Copolymere

Die Molekulargewichte der synthetisierten nematischen Homo- und Copolymere, die aus der Diplomarbeit⁵⁴ übernommen wurden, sind in Tabelle 2-11 wiedergegeben.

Tab. 2-11: Molekulargewichte der nematischen Homo- und Copolymere

Polymer	Methode ^{a)}	funktionelle Gruppe R	m	X : Y	Molekulargewicht [g/mol] ^{b)}
P21a	Schmpk. (200°C)	-Br	6	0 : 1	5600
P22a	Schmpk. (150°C)	-PO(OEt) ₂	6	0 : 1	32000
P23a	Lösungspk.	-PO(OEt) ₂	6	0 : 1	196000
P24a	Grenzflächenpk.	-PO(OEt) ₂	6	8 : 1	16600

^{a)} Schmpk. = Schmelzpolykondensation; Lösungspk. = Lösungspolykondensation; Grenzflächenpk. = Grenzflächenpolykondensation; vergl. Ref. 54

^{b)} GPC-Daten (Peak-Maximum in CHCl₃ gegen Polystyrolstandards)

Die GPC-Werte der phosphonsäureester-haltigen Polymere sind wie bei den smektischen Polymeren (vergl. Kap. 2.1.2.1) aufgrund der dort genannten Gründe mit Vorsicht zu betrachten. Speziell bei den hier genannten Polykondensationen zwischen einem Disäurechlorid und einem Diol entsteht HCl, welches die Phosphonsäure-diethylester zu den Phosphonsäuren zu spalten vermag. Somit können die in dem System Chloroform/Methanol gelösten Polymere aufgrund sich bildender intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen auf der GPC-Säule aggregieren, so daß man höhere Molekulargewichte als die tatsächlich vorhandenen detektiert. Alternativ dazu ist es auch möglich, daß durch Wechselwirkung der phosphonsäurehaltigen Polymere mit dem Säulenmaterial das Elutionsvolumen erhöht wird, was zu niedrige Molekulargewichte vortäuscht.

2.2.2 Nematische Polymere mit Phosphonsäure-Gruppe

Die phosphonsäure-haltigen Polymere wurden ausschließlich polymeranalog durch Hydrolyse der Phosphonsäure-diethylester-Gruppen mittels Trimethylsilylbromid hergestellt (vergl. Kapitel 2.1.2.2).

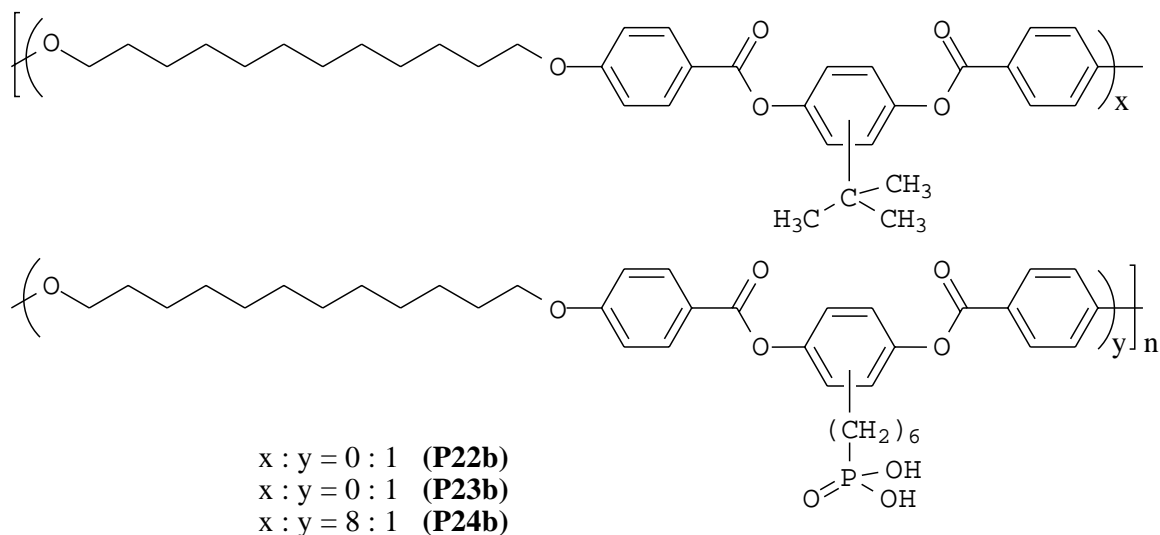


Abb. 2-40: Nematische phosphonsäure-haltige Homo- und Copolymere

Das zu hydrolysierende Polymer wurde unter Stickstoffatmosphäre in wenig Dichlormethan gelöst bzw. suspendiert und unter Rühren mit einem leichten Überschuß an Trimethylsilylbromid versetzt. Dabei ging das Polymer, soweit es nicht schon vorher gelöst war, langsam teilweise in Lösung. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 2 h wurde die Lösung langsam in Methanol eingetroppt, so daß gleichzeitig der Silylester hydrolysiert wurde und das Polymer ausfiel.

Die auf diese Art und Weise synthetisierten phosphonsäure-haltigen nematischen Polymere sind in Tabelle 2-12 aufgelistet.

Tab. 2-12: Phosphonsäure-haltige nematische Polymere und Ausgangspolymere

Polymer	funktionelle Gruppe R	m	X : Y	Ausgangspolymer
P22b	-PO(OH) ₂	6	0 : 1	P22a
P23b	-PO(OH) ₂	6	0 : 1	P23a
P24b	-PO(OH) ₂	6	8 : 1	P24a

2.2.3 Nematische Ionomere

Die nematischen Ionomere wurden entweder polymeranalog aus den phosphonsäure-haltigen Polymeren **P21a**, **P22b**, **P23b** und **P24b** oder in einem Falle (s. **P25**) über Direktsynthese synthetisiert.

Die Neutralisation der phosphonsäure-haltigen Polymere erfolgte mittels Bariumcarbonat (**P22c** und **P23d**), Triethylamin (**P23c**) oder mittels N-Ethyldimethylamin (**P24c**). Bei der Synthese des kationischen LC-Ionomers **P21b** wurde **P21a** mittels Triethylamin quarternisiert. Die Strukturen dieser Polymere sind in Abbildung 2-41 wiedergegeben.

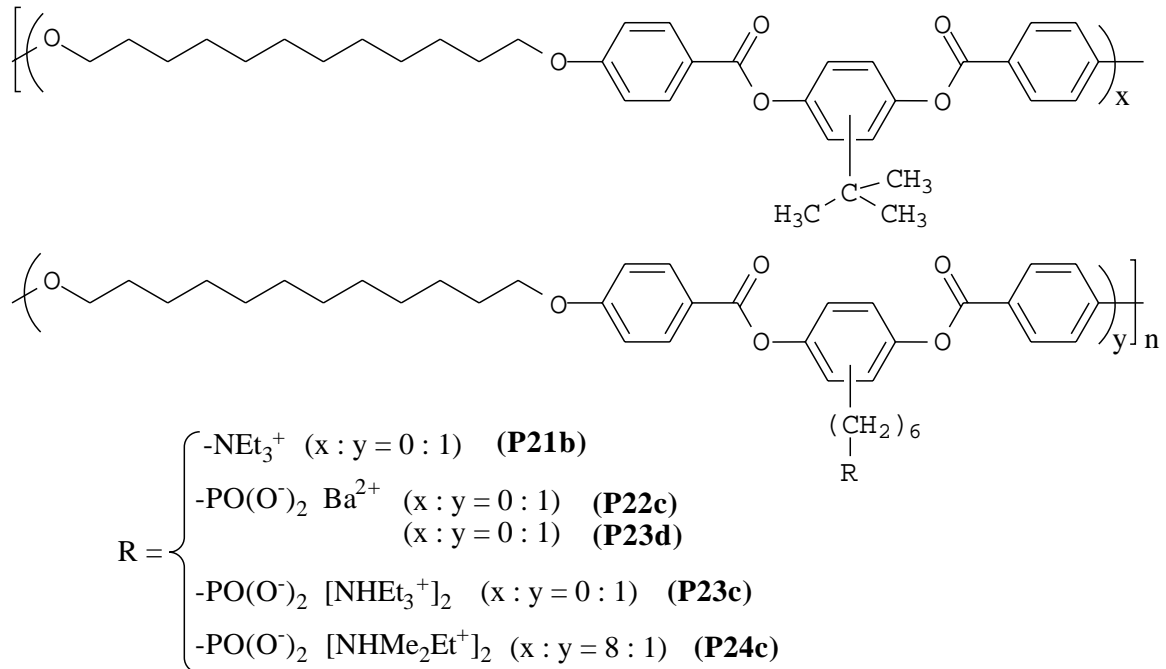


Abb. 2-41: Durch polymeranaloge Reaktionen hergestellte nematische Ionomere

Da sich das Hydrochinonsulfonsäure-Kaliumsalz (**22**) als nicht unzersetzt schmelzbar erwies, wurde das Monomer **22** enthaltende Copolymer **P25** unter schonenden Bedingungen mittels Grenzflächenpolykondensation synthetisiert. Die Monomere **20/21/22** wurden im Verhältnis 5 : 4 : 1 eingesetzt. Die Struktur von P25 entnehme man Abbildung 2-42.

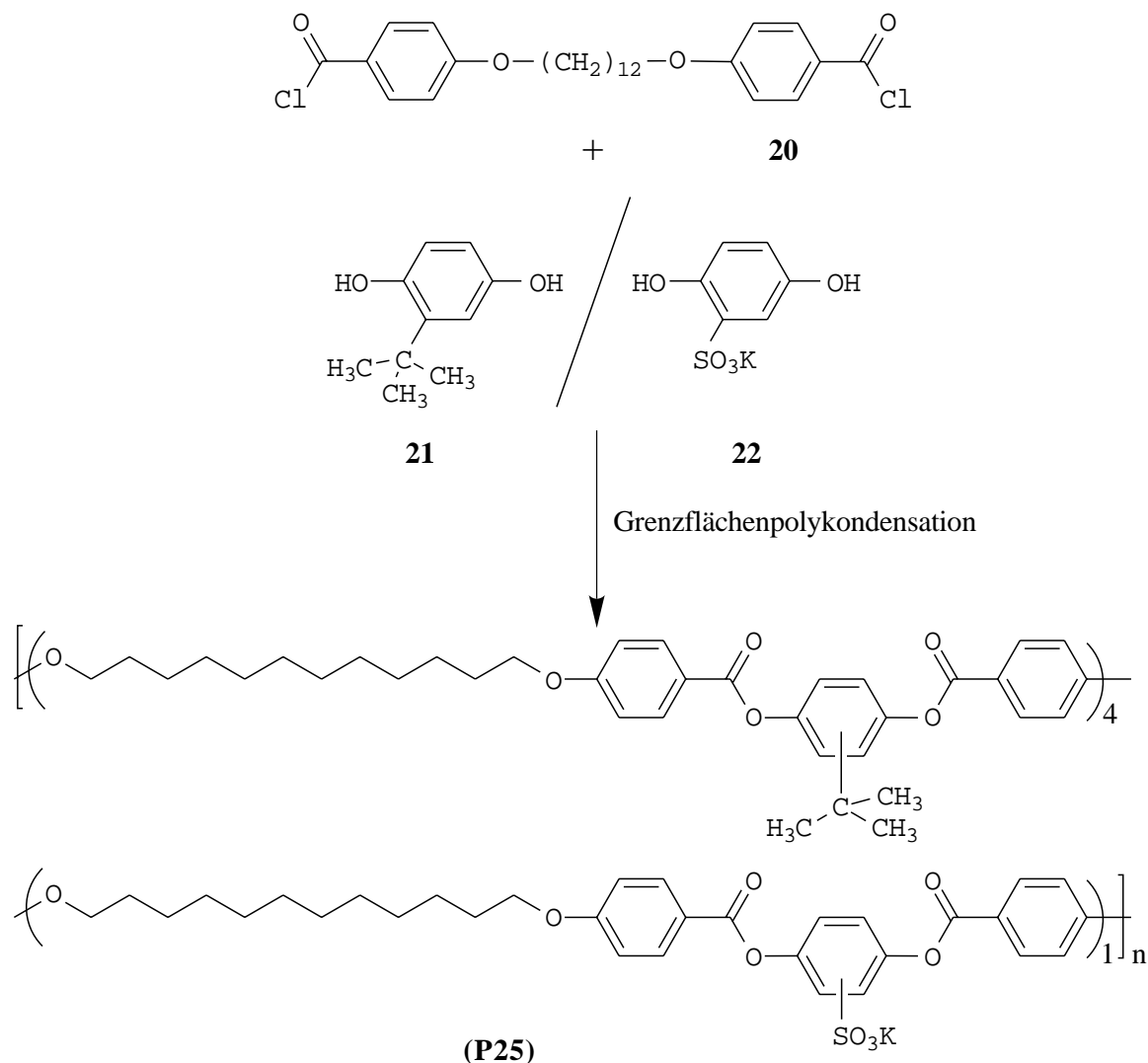


Abb. 2-42: Durch Direktsynthese hergestelltes nematisches Ionomer

Das Arbeiten unter Inertgas und das vorherige Entgasen der Lösungen ist sehr wichtig, damit eine Oxidation des Hydrochinonderivates durch Sauerstoff zum p-Benzochinonderivat in der alkalischen Lösung verhindert wird. Als Grenzflächenkatalysator verwendet man Tetrabutylammoniumbromid. Nach 1.5 h heftigem Rühren bei Raumtemperatur wird das gelöste Polymer durch Eintropfen der organischen Phase in kaltem Methanol ausgefällt.

Alle hergestellten nematischen Ionomere sind nochmals in Tabelle 2-13 aufgelistet.

Tab. 2-13: Nematische Ionomere

Polymer	funktionelle Gruppe R	m	X : Y	Ausgangspolymer
P22c	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	6	0 : 1	P22b
P23c	-PO(O ⁻) ₂ [NHEt ₃ ⁺] ₂	6	0 : 1	P23b
P23d	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	6	0 : 1	P23b
P24c	-PO(O ⁻) ₂ [NHMe ₂ Et ⁺] ₂	6	8 : 1	P24b
P21b	-NEt ₃ ⁺	6	0 : 1	P21a
P25	-SO ₃ ⁻ K ⁺	0	4 : 1	— ^{a)}

^{a)} Direktsynthese über Grenzflächenpolykondensation

2.2.4 Charakterisierung der nematischen semiflexiblen Hauptkettenpolymere

Die Molekulargewichte und die Copolymerzusammensetzungen der neutralen Polymere sind in Tabelle 2-11 aufgelistet und wurden in Ref. 54 diskutiert. Die Phasenübergänge wurden mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Es wurden jeweils die Daten der zweiten Heizkurve bei Heizraten von 10°C/min verwendet..

2.2.4.1 Mesophasenverhalten der nematischen Polymere

In der allgemeinen Handhabbarkeit zeigte sich, daß die phosphonsäure-haltigen Polymere nach der Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen nur in Dichlormethan, dem wenig Methanol als Kosolvenz zugegeben wurde, löslich sind. Bei den nematischen Ionomeren zeigte sich, daß sie nur in Hexan ausgefällt werden konnten, da sie im polaren Methanol teilweise löslich waren.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen in Tabelle 2-14 zeigen, daß alle Polymere über einen weiten Temperaturbereich nematisch sind.

Tab. 2-14: Physikalische Eigenschaften der nematischen Polymere

Polymer	funktionelle Gruppe R	X : Y	m	Molekulargewicht [g/mol] ^{b)}	thermische Übergänge [°C] ^{a)}
P21a	-Br	0 : 1	6	5600	g 6 n 88 i
P21b	-NEt ₃ ⁺ Br ⁻	0 : 1	6	—	g 3 n 68 i
P22a	-PO(OEt) ₂	0 : 1	6	32000	g 19 n 98 i
P22b	-PO(OH) ₂	0 : 1	6	—	g 49 n 121 i
P22c	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	0 : 1	6	—	g 60 n 119 i
P23a	-PO(OEt) ₂	0 : 1	6	196000	g 49 n 116 i
P23b	-PO(OH) ₂	0 : 1	6	—	g 53 n 119 i
P23c	-PO(O ⁻) ₂ [HNEt ₃ ⁺] ₂	0 : 1	6	—	g 34 n 61 i
P23d	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	0 : 1	6	—	g 61 n 112 i
P24a	-PO(OEt) ₂	8 : 1	6	16600	g 45 n 145 i
P24b	-PO(OH) ₂	8 : 1	6	—	g 54 n 157 i
P24c	-PO(O ⁻) ₂ [HNMe ₂ Et ⁺] ₂	8 : 1	6	—	g 51 n 148 i
P25	-SO ₃ ⁻ K ⁺	4 : 1	0	7300	g 47 n 156 i
P26^{b)}	-PO(O ⁻) ₂ Dicyclohexyl- ammonium	0 : 1	6	—	g 58 i

^{a)} DSC-Daten der 2. Heizkurve, Heizrate 10°C/min

^{b)} aus Ref. 54

Auffällig ist, daß die Bildung der -PO(OH)₂-Gruppen zu einer Verschiebung des Glas- und Klärpunktes zu höheren Temperaturen führt. Gleiches Verhalten wurde bei den smektischen Polymeren beobachtet (Kap. 2.1.3.1). Im Falle des Polymers **P23b** ist dieser

Temperaturanstieg jedoch recht klein. Vergleicht man **P22a**, das durch Schmelzpolykondensation hergestellt wurde, mit dem durch Grenzflächenpolykondensation hergestelltem Polymer **P23a**, so erkennt man, daß die Übergangstemperaturen von **P23a** im Vergleich zu **P22a** um ca. 30°C zu höheren Temperaturen verschoben sind. Die hohen Phasenübergangstemperaturen von **P23a** und der geringe Anstieg dieser nach der Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen, deuten darauf hin, daß die Phosphonsäureester-Gruppen schon während der Grenzflächenpolykondensation fast vollständig hydrolysiert wurden. Das hohe „scheinbare“ Molekulargewicht von **P23a** bestätigt diese Vermutung.

Den Einfluß der Einführung einer voluminösen Gruppe an den Seitenkettenspacer, der schon bei dem smektischen Polymerpaar **P3a/P3b** festgestellt wurde (Kap. 2.1.3.1; Tab. 2-6), beobachtet man ebenfalls beim Polymerpaar **P21a/P21b**. Es kommt gegenüber **P21a** zu einer Erniedrigung sowohl der Glas- als auch der Klärtemperatur. Dies ist ein Resultat der Störung der flüssigkristallinen Ordnung durch die raumerfüllenden Ethylgruppen, die als intramolekularer Weichmacher wirken.

Inwieweit das Gegenion der phosphonsäuresalz-haltigen Polymere **P22c**, **P23c/d** und **P24c** einen Einfluß auf die Clusterbildung hat, zeigt Tabelle 2-14. Nach der Salzbildung mittels Bariumcarbonat kommt es zwar zu einem leichten Abfall der Klärtemperatur, aber zu einem Anstieg der Glas-temperatur um bis zu 11°C. Letzterer deutet auf eine Clusterbildung hin. Verwendet man hingegen bei der Neutralisation ein Alkylamin, so kommt es im Falle von **P23c** zu einer drastischen Absenkung der Phasenübergangstemperaturen. Diese Absenkung fällt im Falle von **P24c** nicht so hoch aus, da es sich hier um ein Copolymer handelt. Diese Beobachtungen sind auf die Kombination eines rein sterischen Effektes (Weichmachung durch die Alkylketten des Amins) mit einer weniger effektiven Clusterbildung der größeren, hydrophileren Ionen zurückzuführen.

Die Phasenübergangstemperaturen von **P25** liegen im gleichen Bereich wie die der phosphonsäuresalz-haltigen Polymere. Die höhere Klärtemperatur kann mit der Tatsache erklärt werden, daß die ionische Gruppe (-SO₃K) ohne Seitenkettenspacer direkt an das Mesogen gebunden ist.

2.3 Multischichtaufbau mit flüssigkristallinen Ionomeren

2.3.1 Self-Assembly-Methode nach Decher et al.^{35,36,37}

Der auf Adsorption beruhende Schichtaufbau nutzt die molekulare Selbstorganisation (self-assembly). Selten aggregieren Systeme spontan unter Ausbildung von Multischichten. Multischichten müssen daher schichtweise aufgebaut werden (directed assembly), wobei man die molekulare Selbstorganisation gezielt zur Abscheidung jeder Einzelschicht nutzt. Bei den sogenannten Self-Assembly-Techniken bilden sich die Schichten durch Adsorption von Molekülen aus ihren Lösungen auf einem festen Substrat aus. Hierin liegt ein entscheidender Vorteil, denn selbst auf Oberflächen, die mit anderen Techniken nicht beschichtbar sind, können ultradünne Filme aufgebaut werden. Man kann in Verfahren, die auf Chemisorption bzw. Physisorption beruhen, unterteilen.

Neben den bekannten Methoden zur Bildung von Multischichtfilmen auf Substraten, wie die LB-Technik (Langmuir-Blodgett) und Chemisorption, gibt es die von Decher et al.^{35,36,37} entwickelte Self-Assembly-Methode (SAM) über ionische Gruppen, bei der alternierend Polykationen und Polyanionen adsorbiert werden. Treibende Kraft dieser Methode ist die elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzten Ladungen. Im Gegensatz zur Chemisorption, bei der die Bindungen zwischen der ersten Schicht und dem Substrat bzw. zwischen den einzelnen Schichten kovalenter Natur sind und bei der eine 100%-ige Ausbeute der chemischen Reaktion für eine flächendeckende Belegung der Oberfläche ohne Fehlstellen notwendig ist, müssen bei der Methode von Decher et al. keine kovalente Bindungen ausgebildet werden. Bei der letzteren Methode müssen nicht alle geladenen Seitengruppen der Polymerkette einen Komplexpartner in der benachbarten Schicht besitzen. Durch die Größe des Polymermoleküls können Bereiche geringerer Dichte und Fehlstellen überbrückt werden. Einzige Voraussetzung ist, daß die adsorbierte Polymerkette eine ausreichende Anzahl von Bindungen mit der vorangehenden Schicht eingeht und die gleiche Anzahl auch für die nachfolgende Schicht zur Verfügung stellt. Einen Vorteil gegenüber der LB-Technik besteht in der Unabhängigkeit der Methode von der Substratgröße und -topologie, der Einfachheit und des geringen experimentellen Aufwandes.

Im folgenden soll nun die genaue Vorgehensweise bei der Multischichtbildung über ionische Wechselwirkung beschrieben werden, um die Einfachheit und den geringen experimentellen Aufwand dieser Methode zu verdeutlichen.

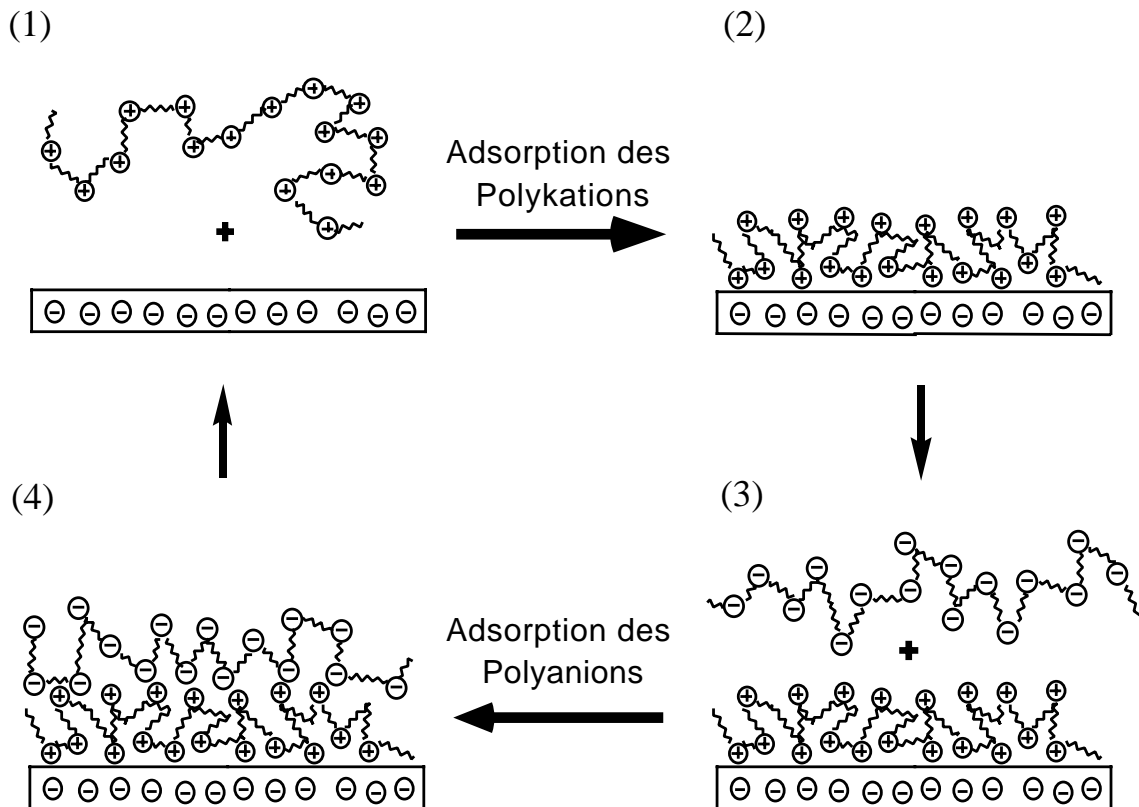


Abb. 2-43: Schematische Darstellung des Aufbaus von Multischichten; (1) negativ geladene Oberfläche und Polykation in Lösung; (2) adsorbiertes Polykation \Rightarrow positive Oberfläche; (3) positiv geladene Oberfläche und Polyanion in Lösung; (4) adsorbiertes Polyanion \Rightarrow ursprüngliche negative Oberfläche wieder hergestellt

Das zu beschichtende Substrat, welches ein Glas-, Quarzträger oder Silizium-Wafer sein kann, wird zunächst durch 20-minütiges Eintauchen in Piranha ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$) gereinigt und anschließend mehrfach mit Milliporewasser (Widerstand $> 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) gespült. Die negative Funktionalisierung des Trägers erfolgt durch 20-minütiges Eintauchen in eine Lösung aus $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O} = 1:1:5$ bei 75°C und anschließendem Spülen mit Milliporewasser.

Der auf diese Art und Weise gereinigte und negativ funktionalisierte Träger kann direkt für den Multischichtaufbau verwendet werden. Eine schematische Darstellung des Schichtaufbaues mit Polyelektrolyten auf einem geladenen Substrat zeigt Abbildung 2-43. Zunächst wird ein positiv geladener Polyelektrolyt durch Eintauchen des Trägers in die Polykationlösung adsorbiert. Hierbei wird die negative Oberflächenladung überkompensiert und darüber hinaus weist ein Teil der Ladung, begünstigt durch das polare Lösungsmittel (am besten Wasser), nach außen. Auf diese Weise wird die Oberflächenladung invertiert (Abb. 2-43 (2)). Durch Adsorption eines negativ geladenen Polyelektrolyten wird die ursprüngliche Ladung wiederhergestellt (Abb. 2-43 (3) und (4)). Die zyklische Wiederholung dieser Schritte ermöglicht den Aufbau von Multischichten über ionische Wechselwirkungen.

In Abbildung 2-44 ist nochmals verdeutlicht, wie gering der apparative Aufwand beim Aufbau von Multischichten nach der Methode von Decher et al. ist. Man benötigt lediglich einen funktionalisierten Träger und mehrere kleine Bechergläser, in denen sich die Polyelektrolytlösungen oder die Spüllösungen befinden.

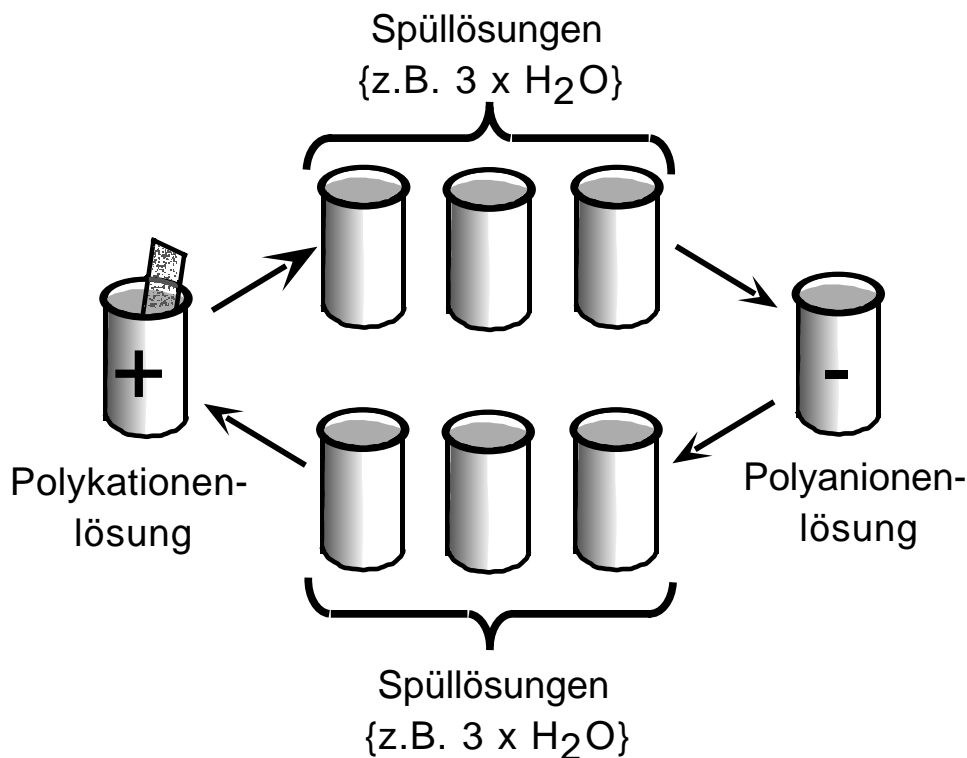


Abb. 2-44: Apparativer Aufbau zur Bildung von Multischichten

Wichtige Methoden zur Detektion des erfolgreichen Schichtaufbaues sind die UV/Vis- und die IR-Spektroskopie. Bei der ersten Methoden sollte also mindestens ein Polyelektrolyt pro Tauchzyklus eine UV/Vis-aktive Gruppierung tragen.

Die Methode von Decher et al. erwies sich als wirkungsvoll für Polyelektrolyte mit einer Anzahl verschiedener Funktionalitäten^{38,39,40}, aber auch für andere geladene Materialien, wie z.B. Bolaamphiphile³⁵, delaminierte anorganische Tone^{41,42} und kolloiddisperse Teilchen⁴³.

2.3.2 Multischichtaufbau mit LC-Ionomeren

Die durch sequentielle Adsorption aus Lösung hergestellten Multischichten besitzen normalerweise keine interne Schichtstruktur, da die Polyelektrolytschichten sich gegenseitig durchdringen. Für einige wenige Systeme mit mesogenen Gruppen wurden

aber Polyelektrolytmultischichten definierter Struktur gefunden⁷¹. Allgemein leidet die Ermittlung von allgemeingültigen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen darunter, daß bisher fast ausschließlich kommerzielle Polyelektrolyte untersucht wurden, für die eine weitergehende Variation des Abstandes der ionischen Gruppen voneinander und des Abstandes der ionischen Gruppen vom Polymerrückgrat nicht gegeben ist. Für den Aufbau von Multischichten muß die zu adsorbierende Polymerkette jedoch eine ausreichende Zahl an Bindungsstellen mit der vorhergehenden Schicht besitzen und auch eine bestimmte Anzahl an Bindungsstellen für die Adsorption der nachfolgenden Schichten bieten. Eine dichte Packung an Bindungsstellen in der Grenzfläche ist für einen weiteren Schichtaufbau nicht unbedingt notwendig.

Während bei Polyelektrolyten die Multischichtbildung über ionische Gruppen immer funktioniert, sind die in dieser Arbeit vorgestellten LC-Ionomere nahe am Grenzfall, an dem die Multischichtbildung versagt. Daraus sollte sich die Möglichkeit ergeben zu bestimmen, was für diesen Prozeß essentiell ist. Durch Verwendung eines phosphonsäureester-, phosphonsäure- oder phosphonsäuresalz-haltigen Polymers beim Multischichtaufbau sollte die Frage nach der Bedeutung von hydrophoben Wechselwirkungen neben coulombschen/elektrostatischen Kräften beantwortet werden können.

Durch die Multischichtbildung mit LC-Ionomeren sollte sich die Möglichkeit ergeben, extrem dünne flüssigkristalline Schichten herzustellen (vergl. Abb. 2-45 (a), (b) und (c)). Durch den Schichtaufbau mit delaminierten anorganischen Schichtmineralien, wie dem positiv geladenen Hydrotalkit und dem negativ geladenen Montmorillonit, sollte ein definierter Schichtaufbau mit scharfen Grenzen zwischen den Subschichten, wie in Abbildung 2-45 (d) dargestellt, möglich sein. Dies könnte wiederum die Ausbildung von LC-Phasen in den Subschichten der LC-Ionomere vereinfachen.

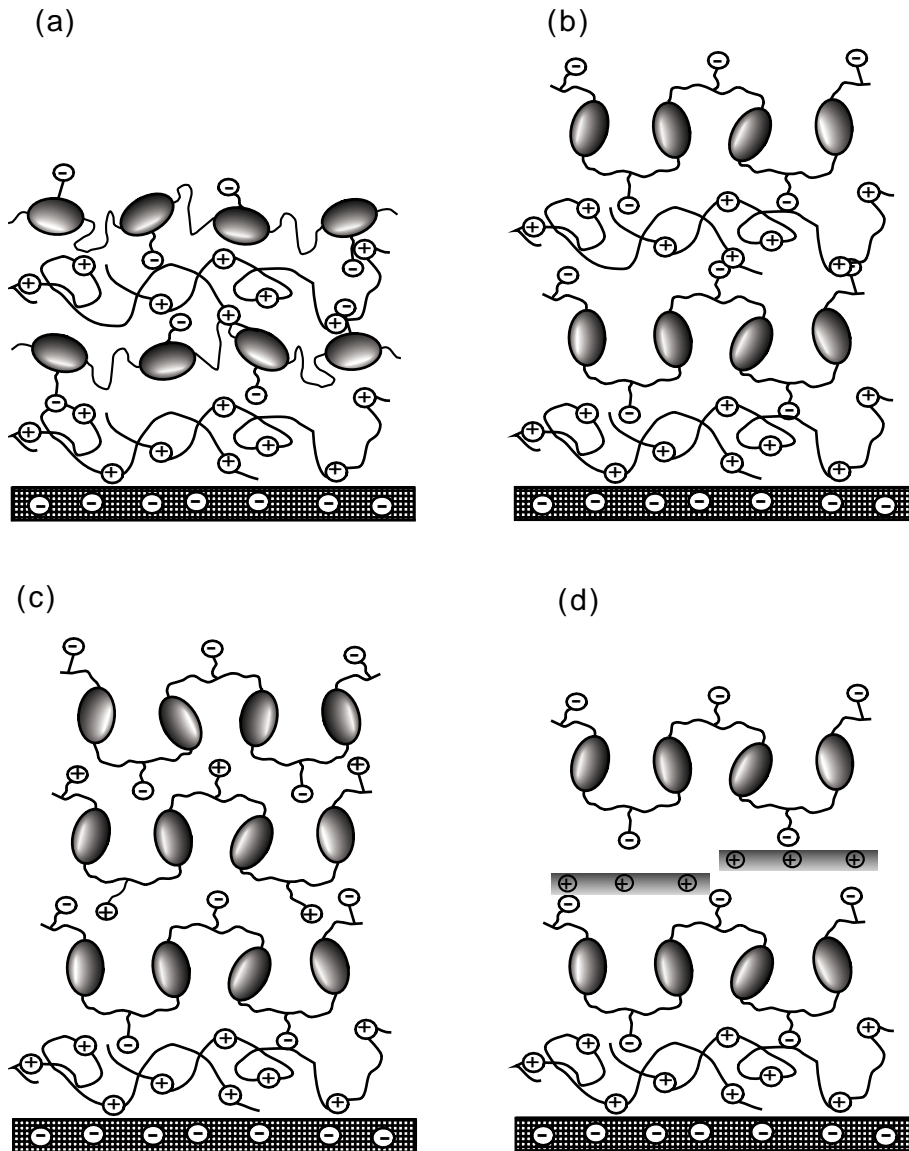


Abb. 2-45: Idealierte Darstellung der Multischichtsysteme: (a) amorpher Polyelektrolyt und nematisches Ionomer; (b) amorpher Polyelektrolyt und smektisches Ionomer; (c) zwei smektische Ionomere, (d) smektisches Ionomer und delaminiertes anorganisches Schichtmineral (z.B.: Hydrotalkit)

Multschichten aus funktionalisierten Polymeren mit einer geringen Anzahl ionischer Gruppen (amorphe Ionomere) sind insofern von Interesse, da bei Verständnis des Multischichtaufbaues mit diesen Polymeren z.B. auch Schichten aus leitfähigen Polymeren mit geringer bzw. vernachlässigbarer Ionenleitfähigkeit (z.B. für LEDs) aufgebaut werden könnten.

Wie oben schon erwähnt, sind UV/Vis- und FT-IR-Spektroskopie wichtige Methoden zur Detektion des erfolgreichen Schichtaufbaues. Durch winkelabhängige UV-Messungen (UV-Dichroismus) kann die bevorzugte Orientierung der Mesogene in den LC-Ionomer-Schichten bzgl. der Substratoberfläche und somit die Ausbildung einer internen flüssigkristallinen Struktur nachgewiesen werden. Durch Röntgenreflexionsmessungen kann die Gesamtdicke des Filmes und bei Anwesenheit einer definierten Schichtstruktur

(aus den Bragg-Peaks) die Dicke der einzelnen Subschichten bestimmt werden. Mit Hilfe von Oberflächenplasmonen-Messungen kann der Adsorptionsprozeß für jede einzelne Schicht in situ verfolgt werden. Bei dieser Methode sind jedoch Aussagen zur Absolutdicke der Polymerschichten unsicher, da die Brechungsindizes unbekannt sind. Durch Kontaktwinkelmessungen kann die Änderung der Hydrophilie der Oberfläche nach jedem Adsorptionsschritt verfolgt werden. Die Charakterisierung des Ladungszustandes der Oberflächen ist mittels Strömungspotentialmessungen möglich.

2.3.3 Multischichtsysteme aus amorphen Polyelektrolyten und LC-Ionomeren

Die in dieser Arbeit verwendeten Polyelektrolyte sind im Falle der Polykationen Polyethylenimin-Hydrochlorid (**PEI**) und Polycholinmethacrylat (**PCM**) und im Falle der Polyanionen Polystyrolsulfonsäure-Kaliumsalz (**PSS**) und Polysulfopropylmethacrylat (**PSPM**), wobei uns freundlicherweise das **PCM** und das **PSPM** von Dr. E. Wischerhoff und Prof. Dr. A. Laschewsky (Louvain-La-Neuve; Belgien) zur Verfügung gestellt wurden. Ihre Synthesen sind anderweitig beschrieben⁴². Die Formeln der Polyelektrolyte sind in Abbildung 2-46 wiedergegeben. Das **PEI** (Aldrich, $M_w \sim 25.000$) und das **PSS** (Jansen Chimica, Belgien) wurden käuflich erworben.

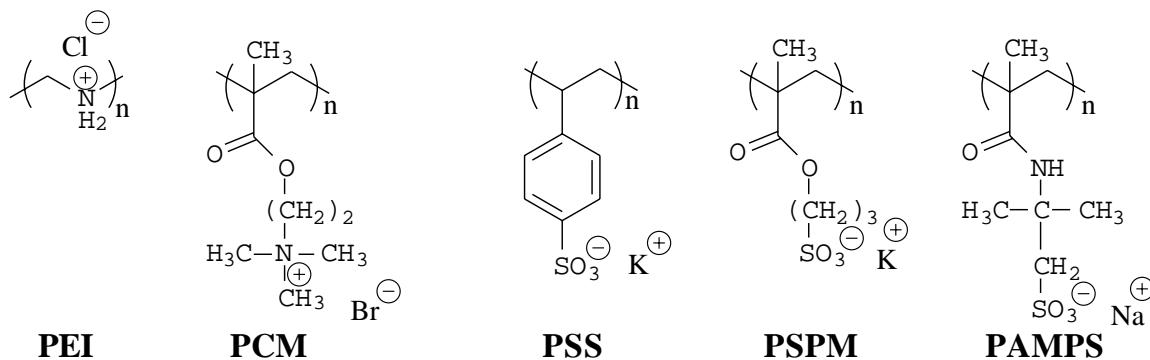


Abb. 2-46: Formeln der amorphen Polyelektrolyten: **PEI** = Polyethylenimin Hydrochlorid; **PCM** = Polycholinmethacrylat; **PSS** = Polystyrolsulfonsäure-Kaliumsalz; **PSPM** = Polysulfopropylmethacrylat; **PAMPS** = Poly(2-acrylamido-2-methyl-2-propyl-natriumsulfonat)

Üblicherweise wurden, wenn nicht anders erwähnt, auf dem negativ funktionalisiertem Träger zwei Grundschichten ("Buffer layers") adsorbiert. Dabei wurde der Träger zunächst für 20 min. in eine 10^{-2} molare Lösung von **PEI** in 1n HCl getaucht, dreimal gründlich mit Milliporewasser gespült und anschließend für 20 min. in eine 10^{-2} molare Lösung von **PSPM** in Milliporewasser getaucht. Nach dreimaligem Spülen mit Milliporewasser konnte der Träger dann für den alternierenden Schichtaufbau verwendet werden. Da bei allen LC-Ionomeren aufgrund ihrer Unlöslichkeit in Wasser organische Lösungsmittelgemische

verwendet wurden, wurde der Träger vor und nach dem Eintauchen in die LC-Ionomerlösung mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch gewaschen, um einerseits das Einschleppen von Wasser in die Polymerlösung zu vermeiden und um nicht adsorbiertes LC-Ionomer von der Oberfläche des Trägers herunterspülen zu können.

Vorarbeiten

Als eines der ersten flüssigkristallinen Ionomere wurde das in Abbildung 2-47 gezeigte Polymer **P27**, das eine recht niedrige Ladungsdichte von ca. 20 mol-% ionischer Gruppen besitzt, zusammen mit **PCM** für den Multischichtaufbau verwendet¹⁹. Es handelt sich um ein nematisches Ionomer, in dem der Farbstoff "Brillantgelb" eingebaut ist.

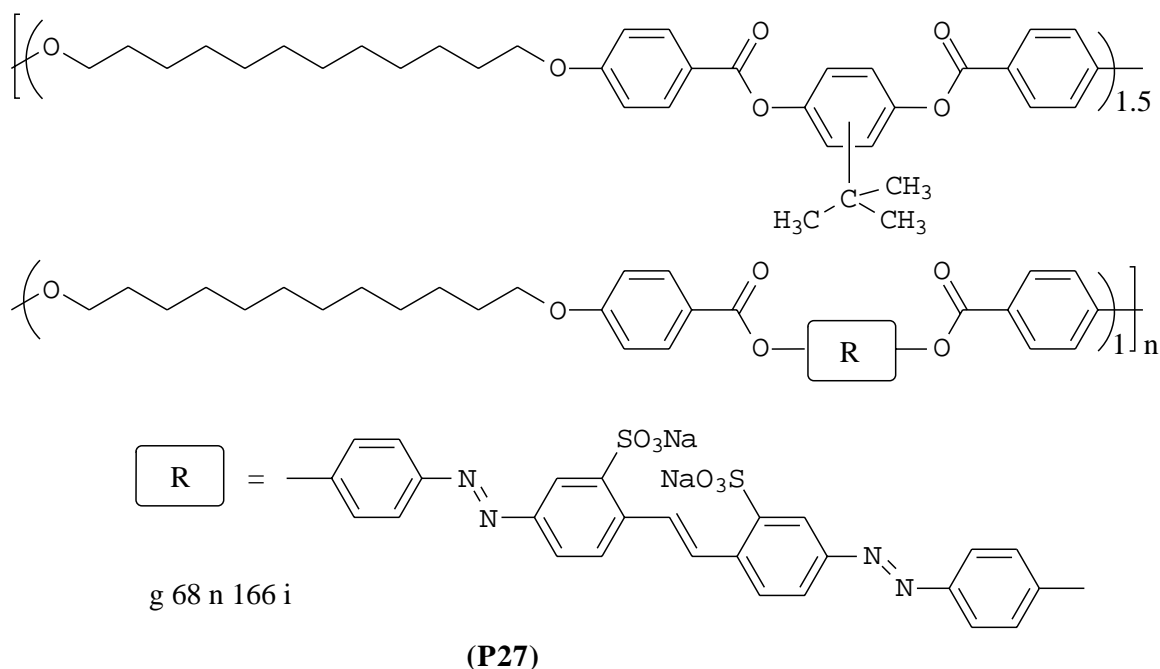


Abb. 2-47: LC-Ionomer, das erfolgreich für den Multischichtaufbau verwendet wurde (vergl. Ref. 19)

Der Multischichtaufbau erfolgte zunächst durch Aufbringen zweier Grundschichten:

1. Schicht: Adsorption von **PEI** aus einer 10^{-2} molaren Lösung in 1n HCl;
Tauchzeit 20 min
2. Schicht: Adsorption von **PAMPS** aus einer 10^{-2} molaren Lösung in Milliporewasser; Tauchzeit 20 min (bei allen weiteren Experimenten wurde anstelle von **PAMPS** das Polyanion **PSPM** verwendet)

Auf diese Grundschichten erfolgte dann der alternierende Multischichtaufbau:

3. Schicht: Adsorption von **PCM** aus einer 10^{-2} molaren Lösung in Milliporewasser; Tauchzeit 20 min
4. Schicht: Adsorption von **P27** aus einer $2.7 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung in DMSO/H₂O = 1 : 1; Tauchzeit 20 min
5. Schicht + jede weitere ungeradzahlige Schicht: Adsorption von **PCM**
6. Schicht + jede weitere geradzahlige Schicht: Adsorption von **P27**

Es wurden bis zu 60 Depositionszyklen mit **PCM** als Polykation und **P27** als Polyanion durchgeführt. Das daraus resultierende Multischichtsystem kann mit Hilfe der Kurzschreibweise **PEI²⁰/PAMPS²⁰/[PCM²⁰/P27²⁰]₆₀** beschrieben werden (vergl. Abb. 2-48), wobei die hochgestellten Zahlen die Tauchzeiten in den jeweiligen Lösungen angeben. Die tiefgestellte 60 hinter der eckigen Klammer gibt die Anzahl an **PCM/P27**-Doppelschichten an. Die Adsorption der Polymere wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie detektiert. Abbildung 2-48 zeigt den linearen Anstieg der Extinktion des Maximums der Absorptionsbande bei 400 nm. Dieses Experiment ist zusammen mit dem optischen Test auf Homogenität (Transparenz des Objektträgers) eine einfache Methode, den erfolgreichen Multischichtaufbau zu erkennen. Die UV/Vis-Studien zeigten, daß mit dem gegenüber klassischen Polyelektrolyten nur schwach geladenem Ionomer **P27** und **PCM** ein reproduzierbarer, defektfreier Multischichtaufbau möglich war.

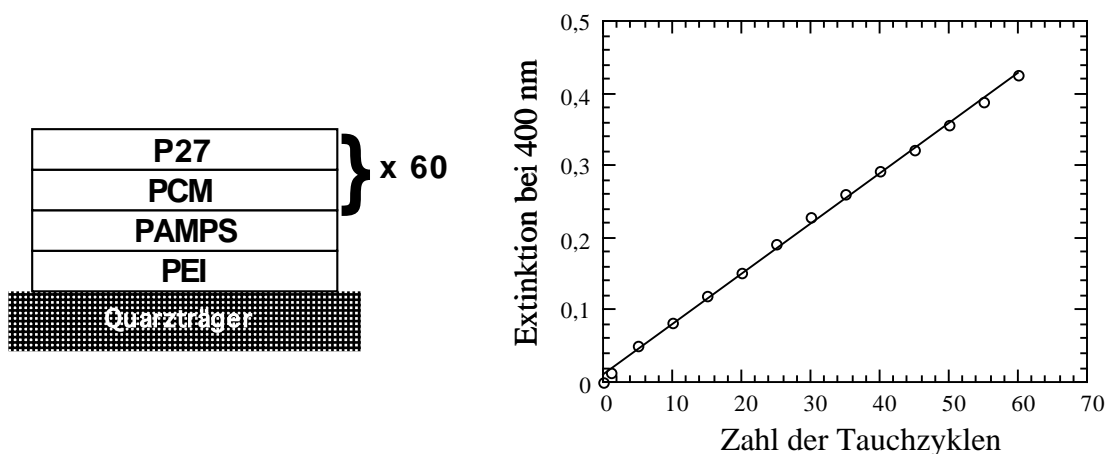


Abb. 2-48: UV/Vis-Absorptionen der Multischichten von **P27** und **PCM** bei 400 nm

Da mit einem System mit einer recht geringen Ladungsdichte (53 C-Atome pro Ladung) der alternierende Schichtaufbau möglich war, wurden nun konsequent Multischichtsysteme zwischen einem nematischen oder einem smektischen Ionomer und einem amorphen Polyelektrolyten aufgebaut.

Nematisches Ionomer und amorpher Polyelektrolyt

Im Falle der nematischen Ionomere wurden die Polymere **P22c**, **P23c** und **P26** verwendet, die sich nur in der Art des Gegenions unterscheiden und deren Formeln im Kapitel 2.2.3 zu finden sind. Der alternierende Multischichtaufbau erfolgte mit **PCM** als Polykation. Die so hergestellten Multischichtsysteme, die nach Weglösen der niedermolekularen Gegenionen chemisch gleich sind, lassen sich wie folgt beschreiben:

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/[\text{PCM}^2/\text{P22c}^2]_{35}$ (LM für **P22c**: THF/DMSO = 1 : 1)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P22c}^{20}]_{20}$
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P23c}^{20}]_{20}$ (LM für **P23c**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1 : 1$)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P26}^{20}]_{20}$ (LM für **P26**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1 : 1$)

Die beiden ersten Multischichtsysteme unterscheiden sich in dem Polyelektrolyten der zweiten Grundschicht (**PSS** \leftrightarrow **PSPM**) und in den Tauchzeiten für **PCM** und **P22c**. Die erste Kontrolle des Schichtaufbaues erfolgt immer mittels UV/Vis-Spektroskopie. Dabei wird der Träger nach Adsorption einer oder mehrere Doppelschichten mit dem Föhn bei 50°C getrocknet und anschließend vermessen. Abbildung 2-49 zeigt die UV-Absorptionen des Multischichtsystems $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/[\text{PCM}^2/\text{P22c}^2]_{35}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Aufbringen von 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 **PCM/P22c**-Doppelschichten. Für **PCM** und **P22c** wurden hier Tauchzeiten von jeweils 2 min gewählt, damit dieses Experiment an einem Tag ohne Unterbrechung und Lagerung des Trägers über Nacht durchgeführt werden konnte.

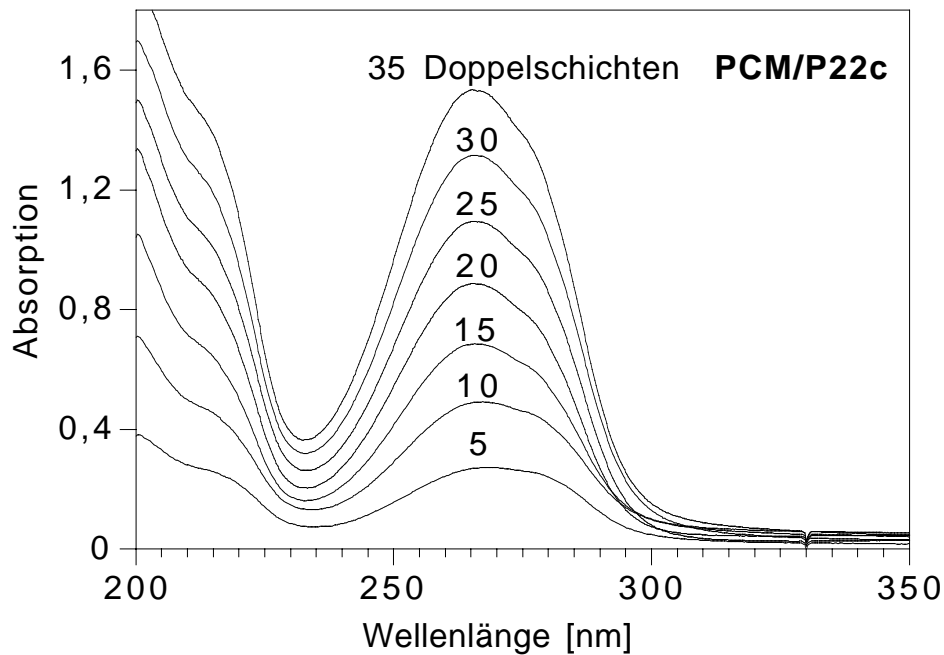


Abb. 2-49: UV-Absorptionen des Multischichtsystemes $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/[\text{PCM}^2/\text{P22c}^2]_{35}$ nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 $\text{PCM}/\text{P22c}$ -Doppelschichten

Man erkennt sehr schön einen regelmäßigen Anstieg der Absorption bei einer Wellenlänge von 265 nm mit der Anzahl der Doppelschichten. Trägt man nun die Absorption des Maximums der Absorptionsbande bei 265 nm gegen die Anzahl der Tauchzyklen (= Anzahl an $\text{PCM}/\text{P22c}$ -Doppelschichten) auf, so erhält einen linearen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen (Abb. 2-50). Gleiches gilt für die Multischichtsysteme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P22c}^{20}]_{20}$, $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P23c}^{20}]_{20}$ und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P26c}^{20}]_{20}$.

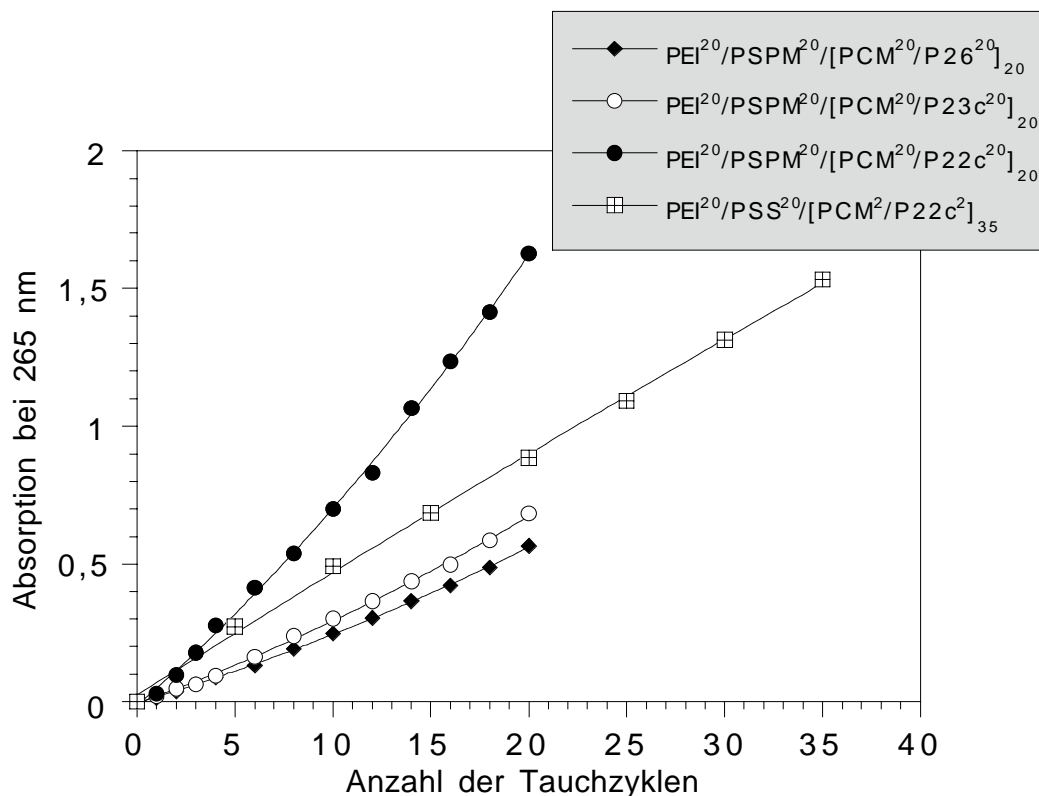


Abb. 2-50: UV/Vis-Absorptionen der Multischichtsysteme $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/[\text{PCM}^2/\text{P22c}^2]_{35}$, $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P22c}^{20}]_{20}$, $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P23c}^{20}]_{20}$ und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P26}^{20}]_{20}$ bei 265 nm

Ein direkter Vergleich kann nur zwischen den Multischichtsystemen aus **PCM/P23c** und **PCM/P26** angestellt werden, da hier sowohl die Tauchzeiten als auch die Lösungsmittelgemische für die LC-Ionome (hier $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1 : 1$) gleich sind. Die Kurven sind nahezu identisch, so daß die Adsorption des LC-Ionomers unabhängig vom Gegenion – Triethylammonium im Falle von **P23c** und Dicyclohexylammonium im Falle von **P26** – zu sein scheint. Die geringe Abweichung der Kurven kann auf Konzentrationsunterschiede der Lösungen beruhen. Bei den beiden Multischichtsystemen bestehend aus **PCM/P22c** wurde für **P22c** ein Gemisch aus $\text{THF}/\text{DMSO} = 1 : 1$ als Lösungsmittel verwendet. Dieses sehr polare Lösungsmittelgemisch führt somit zu einer stärkeren Adsorption, was wiederum mit einer höheren Absorption verbunden ist. Diese Beobachtung zeigt, daß polare Lösungsmittel für den Multischichtaufbau unerlässlich sind. Sie sorgen nämlich für eine hohe Anzahl freier Ladungen auf der Schichtoberfläche, die für die Adsorption des entgegengesetzt geladenen Polymers unabdingbar sind.

Der Vergleich der UV-Absorptionen für die Multischichtsysteme $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/[\text{PCM}^2/\text{P22c}^2]_{35}$ und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P22c}^{20}]_{20}$ zeigt, daß der Multischichtaufbau bei einer Tauchzeit von 2 min für **PCM** und **P22c** zwar möglich ist, aber daß hier das Adsorptionsgleichgewicht noch nicht erreicht wird.

Mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie konnte der sequentielle Multischichtaufbau für das System $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^1/\text{P22c}^1]_{20}$ bestätigt werden. Dabei wurde der Si-Wafer einmal nach Adsorption der Grundschichten und dann nach jeweils 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 $\text{PCM}/\text{P22c}$ -Doppelschichten gemessen (Abb. 2-51).

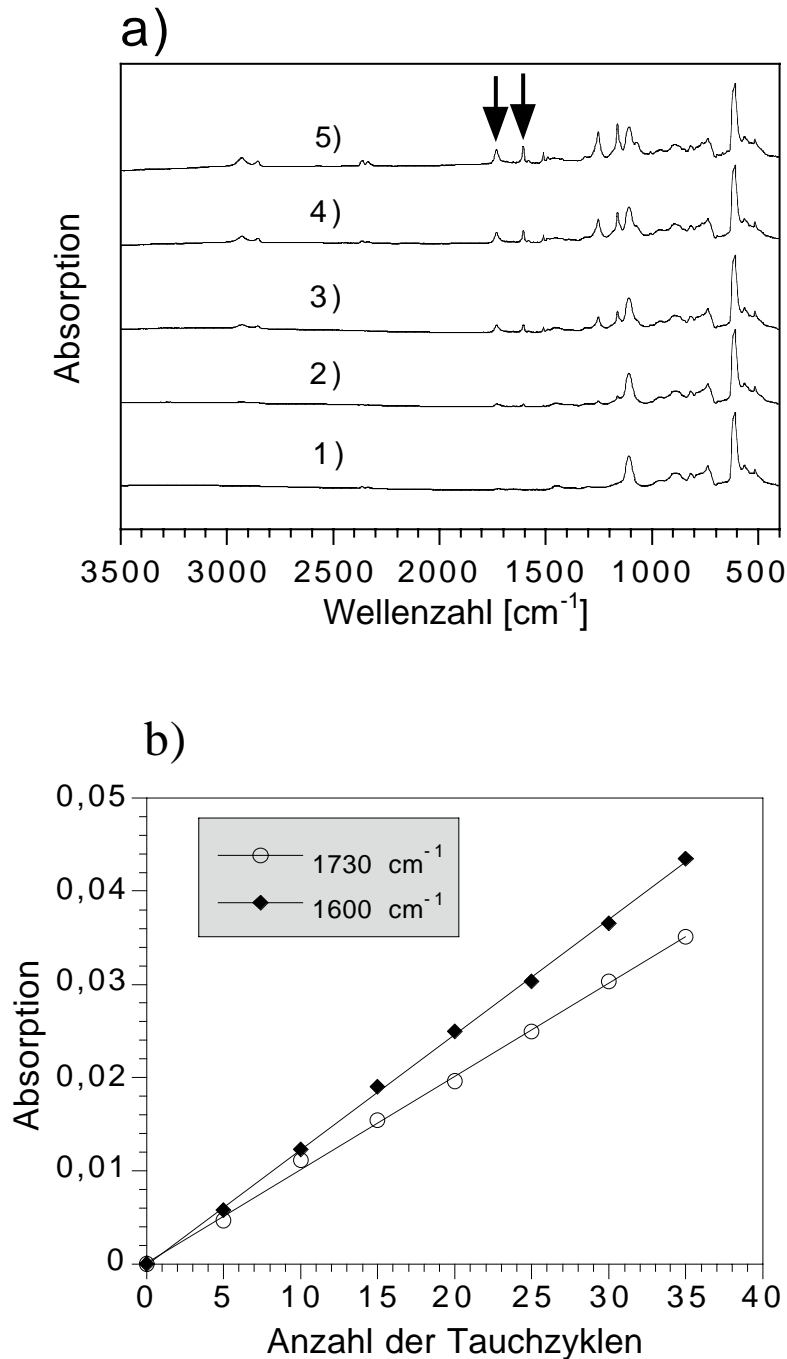


Abb. 2-51: (a) IR-Spektren für das Multischichtsystem $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^1/\text{P22c}^1]_{20}$ nach verschiedenen Anzahlen von $\text{PCM}/\text{P22c}$ -Doppelschichten 1) nach Adsorption der PEI - und PSPM -Grundschichten; 2) nach 5 Doppelschichten; 3) nach 15 Doppelschichten; 4) nach 25 Doppelschichten; 5) nach 35 Doppelschichten;

(b) Auftragung der IR-Absorptionen bei 1600 cm^{-1} (◆) und 1730 cm^{-1} (○) gegen die Anzahl der Tauchzyklen

Die Auftragung der IR-Absorptionen bei 1600 cm^{-1} , welche durch die Carbonylfunktionen der Polymere hervorgerufen werden, und bei 1730 cm^{-1} , die durch die Aromaten hervorgerufen werden, gegen die Anzahl der Tauchzyklen bestätigt den regelmäßigen Multischichtaufbau.

Smektisches Ionomer und amorpher Polyelektrolyt

Bei Verwendung eines smektischen Ionomers erwartet man im Idealfall ein Multischichtsystem, bei dem die Mesogene entsprechend der Abbildung 2-45 (b) senkrecht zur Oberfläche stehen. Man spricht dann von einer homeotropen Ausrichtung der Mesogene.

In Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl anionische (**P2c**, **P4c**, und **P10c**) als auch kationische smektische Ionomere (**P3b** und **P28**) für den Multischichtaufbau verwendet. Diese Ionomere unterscheiden sich sowohl im Polymerrückgrat, als auch in der Art der ionischen Gruppe. Bei **P2c** handelt es sich um ein biphenyl-haltiges Homopolymer, bei **P4c** um ein azohaltiges Copolymer und bei **P10c** um ein azoxyhaltiges Homopolymer (vergl. Kap. 2.1.2.3, Abb. 2-15). Alle drei Ionomere besitzen eine Phosphonsäuresalz-Gruppe als ionische Gruppe. **P3b** ist ein azohaltiges Homopolymer mit Phosphoniumsalz-Gruppen. Die Formel von **P28**, welches ein azoxyhaltiges Homopolymer mit Ferrocenium-Gruppe ist, ist in Abbildung 2-52 zu sehen. Die Synthese und die Eigenschaften dieses Polymers sind in Referenz 19 beschrieben.

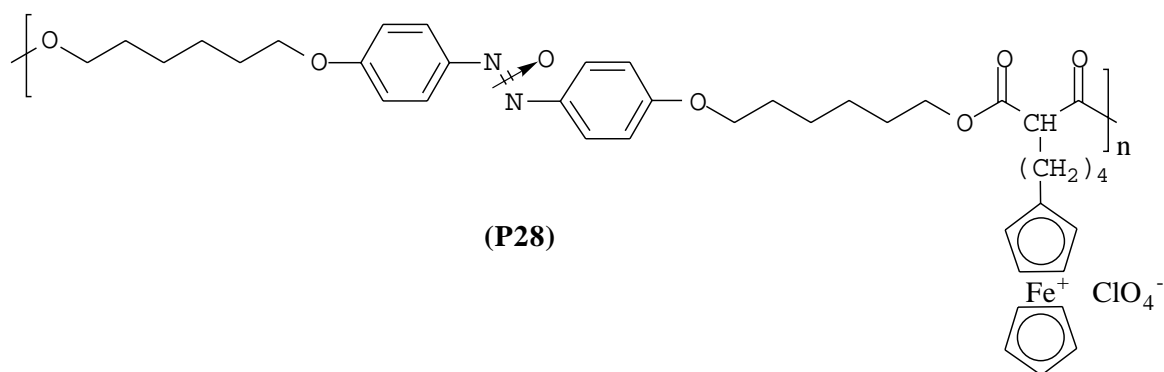


Abb. 2-52: Zum Multischichtaufbau verwendetes kationisches LC-Ionomer (aus Ref 19)

Im Falle der anionischen Ionomere erfolgte der Multischichtaufbau abwechselnd mit **PCM** als amorphen Polyelektrolyten und im Falle der kationischen Ionomere abwechselnd mit **PSPM**.

Für die Untersuchung des Aufbaues mittels UV/Vis-Spektroskopie wurden folgende Multischichtsysteme hergestellt:

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P2c}^{20}]_{24}$ (LM für **P2c**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1 : 1$)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P4c}^{20}]_{15}$ (LM für **P4c**: $\text{THF}/\text{DMSO} = 1 : 1$)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P10c}^{20}]_6$ (LM für **P10c**: $\text{THF}/\text{DMSO} = 1 : 1$)

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P3b}^{10}/\text{PSPM}^{10}]_{10}$ (LM für **P3b**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1 : 1$)
- $\text{PEI}^{20}/[\text{PSPM}^5/\text{P28}^5]_{18}$ (LM für **P28**: $\text{DMSO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3 : 1$)

Die Auftragungen der Absorptionen der Absorptionsmaxima gegen die Anzahl der Tauchzyklen für die jeweiligen Multischichtsysteme deuten auf einen regelmäßigen und alternierenden Schichtaufbau hin (Abb. 2-53). Bei den Multischichtsystemen $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P2c}^{20}]_{24}$, $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P3b}^{10}/\text{PSPM}^{10}]_{10}$ und $\text{PEI}^{20}/[\text{PSPM}^5/\text{P28}^5]_{18}$ ist die Wachstumsreaktion bei den ersten Adsorptionsschritten langsam. Sie ändert sich mit der Schichtanzahl und geht dann nach wenigen Tauchzyklen in ein lineares Wachstum über. Dieses Verhalten wird nur bei den Ionomeren beobachtet, bei denen eine Mischung aus CH_2Cl_2 und Methanol bzw. Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel verwendet wurde. Hier bewirkt wahrscheinlich das unpolare CH_2Cl_2 , daß das LC-Ionomer bei der Adsorption als Knäuel und nicht als weitgehend gestreckte Polymerkette auf der Oberfläche abgeschieden wird, so daß es zu einer sogenannten Inselbildung kommt. Die Inseln können dann mit jedem Tauchzyklus größer werden, bis man nach einer bestimmten Anzahl von Tauchzyklen eine vollständig bedeckte Oberfläche hat. Ab hier verläuft der Multischichtaufbau linear.

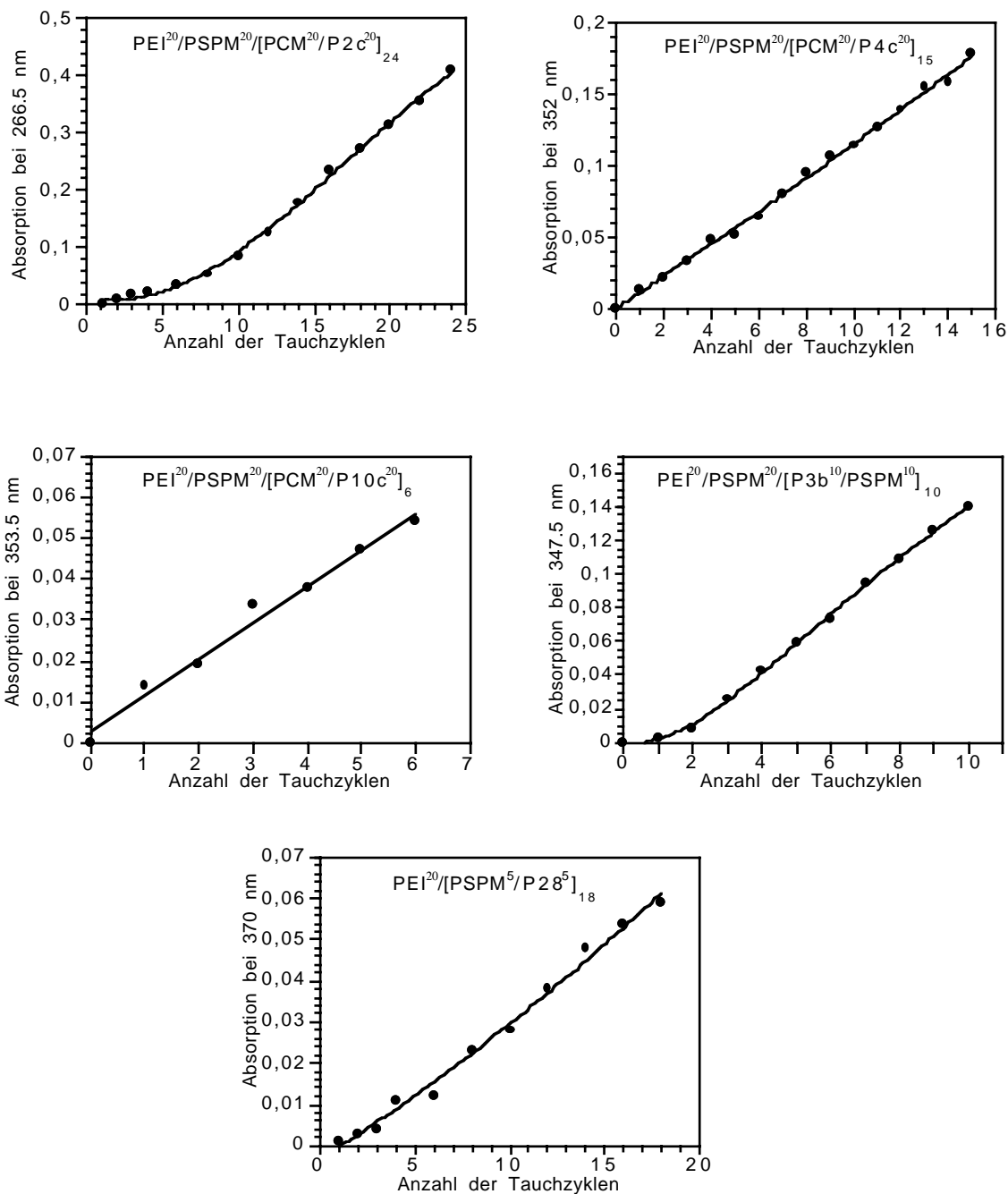


Abb. 2-53: UV/Vis-Absorptionen der Multischichtsysteme $PEI^{20}/PSPM^{20}/[PCM^{20}/P2c^{20}]_{24}$, $PEI^{20}/PSPM^{20}/[PCM^{20}/P4c^{20}]_{15}$, $PEI^{20}/PSPM^{20}/[PCM^{20}/P10c^{20}]_6$, $PEI^{20}/PSPM^{20}/[P3b^{10}/PSPM^{10}]_{10}$, $PEI^{20}/[PSPM^5/P28^5]_{18}$

Im allgemeinen werden für amorphe Polyelektrolyte Tauchzeiten von 15-20 min eingehalten^{35,36,72}. Es gibt viele Kinetikstudien der Polyionadsorption, bei denen Methoden wie z.B. Quarz-Kristall-Mikrowaage (QCM)⁴¹, Ellipsometrie⁷³, Oberflächenplasmonen-Resonanz (Surface Plasmon Resonanz; SPR)⁷⁴ und Atomic Force Microscopy (AFM)⁷⁵ verwendet wurden. Üblicherweise wird die Sättigung nach 10-20 min erreicht.

Bei den UV-aktiven LC-Ionomeren können Kinetikstudien durch einfache UV-Messungen durchgeführt werden, da die Absorption die Quantifizierung des adsorbierten Polymers erlaubt. Hierfür wurden zunächst mehrere Quarzträger mit **PEI-PSPM-PCM**-Grundsichten präpariert. Auf jeden dieser präparierten Träger wurde jeweils nur eine Monoschicht des LC-Ionomers adsorbiert (z.B. **P2c**), wobei die Tauchzeiten zwischen 5 sek und 15 min variiert wurden. Es wurden somit für jedes LC-Ionomer 4 beschichtete Träger hergestellt, die daraufhin im UV-Spektrometer auf ihre Absorptionen untersucht wurden:

- **PEI²⁰/PSPM²⁰/PCM²⁰/P2c^x** mit x = 5s, 1 min, 5 min, 15 min
- **PEI²⁰/PSPM²⁰/PCM²⁰/P22c^y** mit y = 5s, 1 min, 5 min, 15 min
- **PEI²⁰/PSPM²⁰/PCM²⁰/P27^z** mit z = 1 min, 2 min, 5 min, 15 min

Trägt man nun die Absorption des Absorptionsmaximums gegen die jeweilige Tauchzeit auf, so erhält man in allen drei Fällen einen asymptotischen Kurvenverlauf (Abb. 2-54). Schon nach sehr kurzen Tauchzeiten (5 sek für **P2c** bzw. **P22c**) wird eine bemerkenswert hohe Absorption gemessen, was auf eine schnelle Adsorption des LC-Ionomers hindeutet. Nach einer Tauchzeit von 5 min wird das Adsorptionsplateau erreicht, so daß die Absorptionen für die Tauchzeiten von 5 min und 15 min nahezu identisch sind. Die geringen Abweichungen können durch Umlagerungen in der LC-Ionomer-Monoschicht erklärt werden.

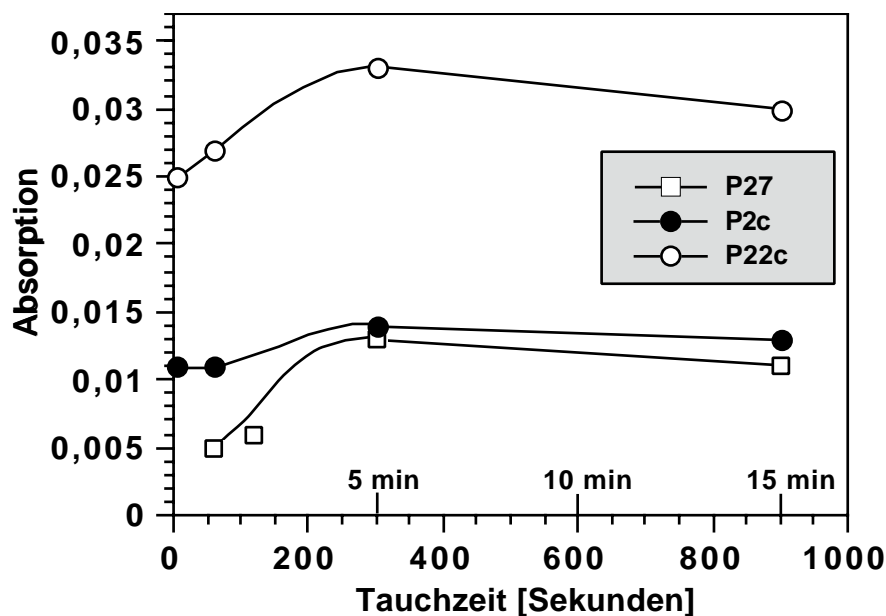


Abb. 2-54: Kinetiken der Adsorptionen der LC-Ionome **P2c**, **P22c** bzw. **P27** auf mit **PEI-PSPM-PCM**-Grundsichten präparierten Quarzträgern

Diese Kinetikstudien beweisen, daß bei den in dieser Arbeit verwendeten Tauchzeiten von 5-20 min eine maximale Adsorption des LC-Ionomers erreicht wird. Doch wie das bei den nematischen Ionomeren diskutierte Multischichtsystem $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/[\text{PCM}^2/\text{P22c}^2]_{35}$ zeigt, ist auch bei wesentlich kürzeren Tauchzeiten eine sequentielle Schicht-für-Schicht-Adsorption und somit ein regelmäßiger Multischichtaufbau möglich. Das wiederum bedeutet, daß schon eine partielle Bedeckung der Oberfläche für einen kontinuierlichen Filmwachstum ausreichen kann.

LC-Ionomer und LC-Ionomer

Verwendet man zwei smektische Ionomere für den Multischichtaufbau, so erwartet man, daß die Mesogene selbst bei einer Durchdringung der einzelnen Schichten senkrecht zur Oberfläche stehen und eine smektische Orientierung annehmen. Diese Anordnung, die in Abbildung 2-45 c wiedergegeben ist, wird auch homeotrope Anordnung genannt.

Daß ein Multischichtaufbau zwischen zwei LC-Ionomere, wie z.B. zwischen **P3b** und **P4c** oder **P28** und **P22c**, nach Adsorption zweier Grundschichten überhaupt möglich ist, zeigen die Auftragungen der Absorptionen in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten (Abb. 2-55). Die dafür hergestellten Multischichtsysteme können mit folgender Kurzschreibweise beschrieben werden:

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P3b}^{20}/\text{P4c}^{20}]_7$ (LM für **P3b**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1 : 1$)
(LM für **P4c**: $\text{THF}/\text{DMSO} = 1 : 1$)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P28}^5/\text{P22c}^5]_{20}$ (LM für **P28**: $\text{DMSO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3 : 1$)
(LM für **P22c**: $\text{THF}/\text{DMSO} = 1 : 1$)

Bei dem sequentiellen Aufbringen der LC-Ionomere fiel in beiden Fällen auf, daß der Träger schon nach wenigen Doppelschichten - zwei Doppelschichten beim **P3b/P4c**-System und vier beim **P28/P22c**-System - trüb wurde und inhomogen erschien. Normalerweise erhält man klare, durchsichtige und manchmal leicht gefärbte Filme.

Im Falle des Systems $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P3b}^{20}/\text{P4c}^{20}]_7$ wurde die Adsorption jeder einzelnen Schicht durch UV-Messungen nachgewiesen (Abb. 2-55). Es liegt hier ein leicht exponentieller Anstieg der Adsorption mit der Anzahl der Schichten vor. Dieser exponentielle Anstieg ist bei dem System $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P28}^5/\text{P22c}^5]_{20}$ ausgeprägter, wobei ab 12 Doppelschichten jedoch ein linearer Verlauf zu erkennen ist. Nach jeder zweiten **P28/P22c**-Doppelschicht wurde die Absorption bei 266.5 nm und bei 370 nm bestimmt. Erstere wird durch die Aromaten des nematischen Ionomers und letzter durch die Azobenzoleinheit hervorgerufen.

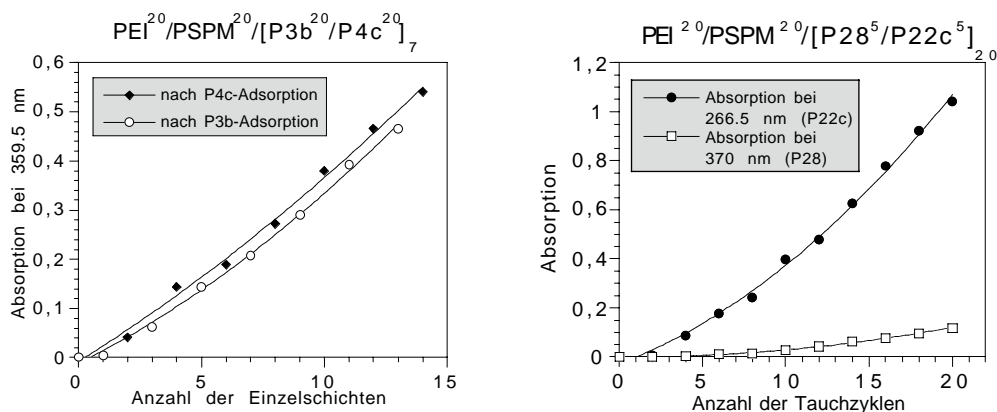


Abb. 2-55: UV-Absorptionen der Multischichtsysteme $PEI^{20}/PSPM^{20}/[P3b^{20}/P4c^{20}]_7$ und $PEI^{20}/PSPM^{20}/[P28^5/P22c^5]_{20}$

LC-Ionomer und anorganisches Schichtmineral

Die Grundidee bei dem Aufbau von Multischichten mit delaminierten anorganischen Schichtmaterialien, wie dem positiv geladenem **Hydrotalkit** ($[AlMg_2(OH)_2(OH)_4]^{1+} [0.5 CO_3, OH, Cl]^{1-}$) und dem negativ geladenem **Montmorillonit** ($[Si_2O_3]^{2+} [AlMg(OH)_2O_4]^{5-} [Si_2O_3]^{2+} [Na, n H_2O]^{1+}$), war es, die Ausbildung von LC-Phasen in den Subschichten der LC-Ionome zu ermöglichen. Aufgrund der Schichtstruktur dieser Mineralien sollte ein definierter Schichtaufbau mit scharfen Grenzen zwischen den Subschichten wie in Abbildung 2-45 d möglich sein. Die scharfen Grenzen können die Ausbildung von LC-Phasen in den Subschichten der LC-Ionome vereinfachen.

Das Delaminieren der Schichtmineralien erfolgt durch 30-minütiges Behandeln einer wässrigen Suspension (Milliporewasser) der anorganischen Substanzen im Ultraschallbad bei 60°C. Daraufhin wird das Schichtmineral abzentrifugiert und die wässrige Lösung, in der sich die einzelnen delaminierten Schichten des Minerals befinden (s. Abb. 2-56), wird für den Multischichtaufbau verwendet. Im Falle des Montmorillonits sind die delaminierten Silikatschichten ca. 10 Å dick und haben einen Durchmesser von 30 bis 1000 Å^{76,77}.

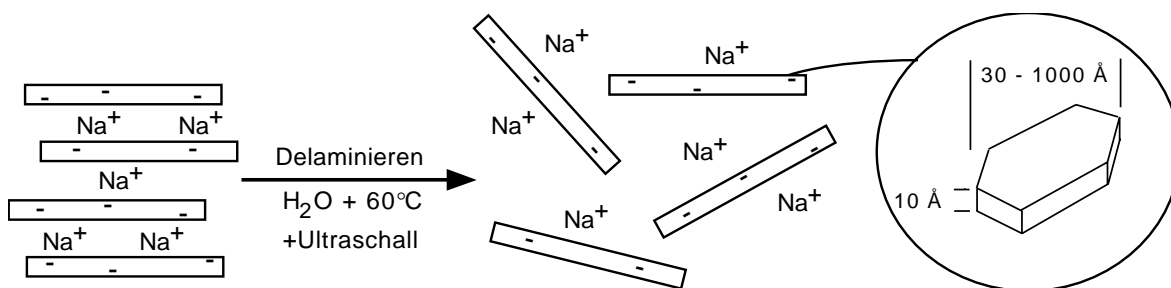


Abb. 2-56: Delaminieren von **Montmorillonit**

Für den Multischichtaufbau mit **Hydrotalkit** wurden **P27** und **P22c** als anionische Polymere verwendet. Beim Aufbau mit **Montmorillonit** dienen **P3b** bzw. **P28** als kationische Polymere. Mit diesen Ionomeren wurden folgende Multischichtsysteme verwirklicht (mit **Hydro** = **Hydrotalkit** und **Mont** = **Montmorillonit**):

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/\text{PCM}^{20}[\text{P27}^2/\text{Hydro}^{20}]_{46}$ (LM für **P27**: DMSO/H₂O = 1 : 1)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/\text{PCM}^{20}[\text{P22c}^2/\text{Hydro}^{20}]_{16}$ (LM für **P22c**: THF/DMSO = 1 : 1)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/\text{PCM}^{20}[\text{Mont}^{20}/\text{P3b}^{20}]_{10}$ (LM für **P3b**: CH₂Cl₂/MeOH = 1 : 1)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/\text{PCM}^{20}/[\text{Mont}^{20}/\text{P28}^{10}]_5$ (LM für **P28**: DMSO/CH₂Cl₂ = 3 : 1)

Die Auftragungen der Werte der Absorptionsmaxima gegen die Anzahl der Tauchzyklen zeigt Abbildung 2-57. In allen vier Fällen ist der alternierende Multischichtaufbau mit den Schichtmineralien bis zu einer hohen Anzahl an Doppelschichten - bis zu 46 im Falle von $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/\text{PCM}^{20}/[\text{P27}^2/\text{Hydro}^{20}]_{46}$ - möglich. Der Multischichtaufbau des letztgenannten Systems wurde in Zusammenarbeit mit Dr. E. Wischerhoff (Belgien) mit Hilfe eines Tauchroboters durchgeführt, so daß die abwechselnde Adsorption des LC-Ionomers und des **Hydrotalkits** über Nacht ohne zwischenzeitliche UV-Messung fortgeführt werden konnte. Erst am darauffolgenden Morgen erfolgte wieder nach jeder zweiten Doppelschicht die Adsorptionskontrolle mittels UV-Messungen.

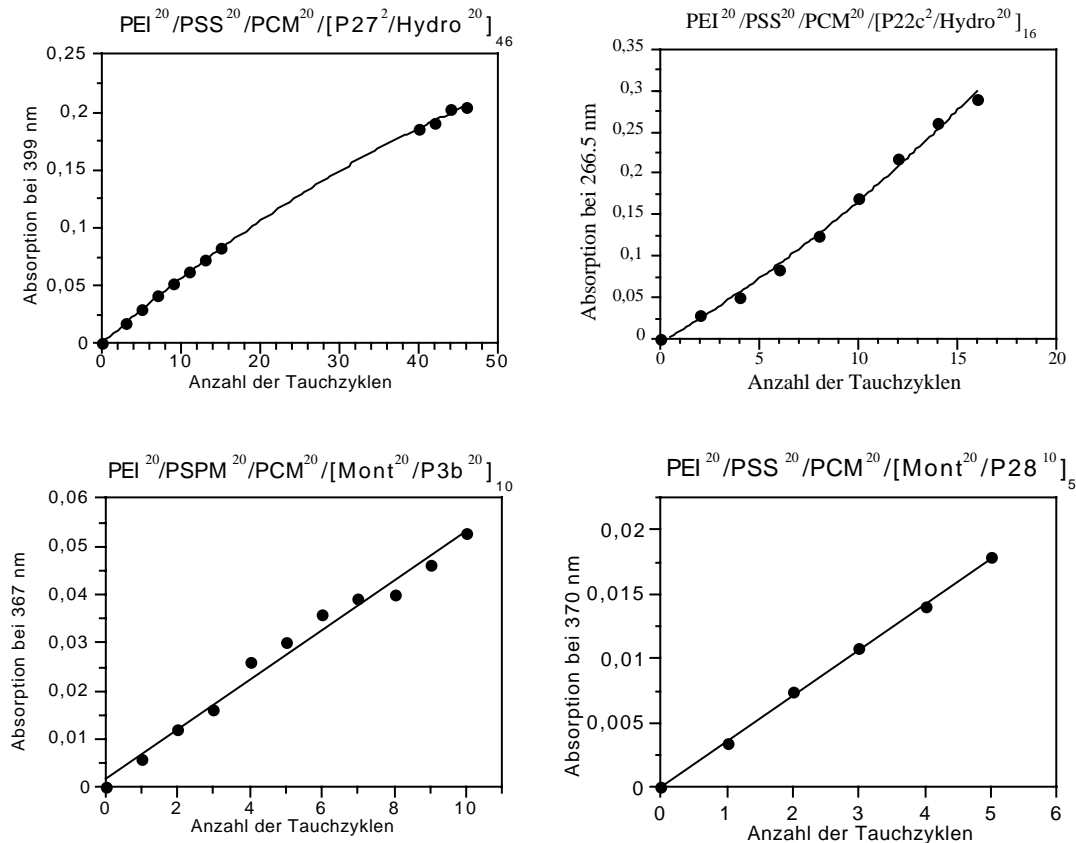


Abb. 2-57: UV-Absorptionen der Multischichtsysteme $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/\text{PCM}^{20}/[\text{P27}^2/\text{Hydro}^{20}]_{46}$, $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/\text{PCM}^{20}/[\text{P22c}^2/\text{Hydro}^{20}]_{16}$, $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/\text{PCM}^{20}/[\text{Mont}^{20}/\text{P3b}^{20}]_{10}$ und $\text{PEI}^{20}/\text{PSS}^{20}/\text{PCM}^{20}/[\text{Mont}^{20}/\text{P28}^{10}]_5$; mit **Hydro** = Hydrotalkit und **Mont** = Montmorillonit

Anhand der vielen Beispiele konnte gezeigt werden, daß ein alternierender Multischichtaufbau zwischen einem LC-Ionomer und einem amorphen Polyelektrolyten, zwischen zwei LC-Ionomeren und zwischen einem LC-Ionomer und einem anorganischen Schichtmineral möglich ist. Selbst mit LC-Ionomeren, die im Vergleich zu **PSS** (8 C-Atome pro Ladung) eine geringe Ladungsdichte aufweisen, wie z.B. **P4c** (33 C-Atome pro Ladung) und **P27** (53 C-Atome pro Ladung) ist ein alternierender Multischichtaufbau möglich. Dies wiederum zeigt, wie universell einsetzbar die Self-Assembly-Methode nach Decher et al.^{35,36,37} ist.

Einen Grenzfall stellt jedoch das Polymer **P25** dar (vergl. Abb. 2-42), welches eine noch geringere Ladungsdichte von 176 C-Atome pro Ladung aufweist. Dieses Polymer konnte für den Multischichtaufbau nur in einem recht unpolaren Lösungsmittelgemisch ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMSO} = 2 : 1$) gelöst werden, das für einen sequentiellen Multischichtaufbau ungünstig ist, da nur polare Lösungsmittel für eine genügend hohe Anzahl an freien Ladungen auf der Schichtoberfläche sorgen.

In Abbildung 2-58 ist die Werte des Absorptionsmaximums gegen die Anzahl der Tauchzyklen für das System $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P25}^{20}]_{14}$ aufgetragen.

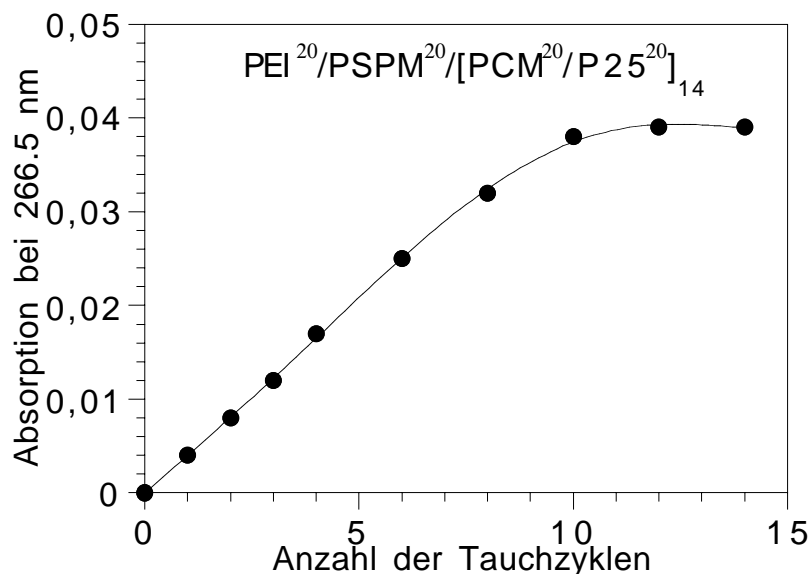


Abb. 2-58: UV-Absorptionen des Multischichtsystems $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P25}^{20}]_{14}$

Zunächst liegt bis zu einer Anzahl von 8 Doppelschichten ein lineares Wachstum vor, das aber nach 10 Doppelschichten in ein Plateau übergeht. Ab hier sind nicht mehr genügend Ladungsträger auf der Schichtoberfläche vorhanden, so daß die Adsorption des **PCM** nicht mehr stattfindet und ein weiterer alternierender Schichtaufbau nicht mehr möglich ist. Dieses Beispiel stellt möglicherweise einen Grenzfall bezüglich der für den Multischichtaufbau benötigten Mindestmenge an ionischen Gruppen dar.

Da im Rahmen dieser Arbeit recht hydrophobe Polymere mit sehr geringen Mengen an ionischen Gruppen für den Multischichtaufbau verwendet werden, ist die Bedeutung von hydrophoben Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen neben coulombschen / elektrostatischen Kräften bei der Adsorption der ionischen Polymere eine zentrale Frage. Wie das eben genannte Beispiel ($\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P25}^{20}]_{14}$; Abb. 2-58) jedoch schon zeigt, ist eine Mindestmenge an ionischen Gruppen für den Multischichtaufbau notwendig, so daß davon ausgegangen werden kann, daß hydrophobe Wechselwirkungen keine wesentliche Rolle hierbei spielen. Diese Annahme konnte durch einfache Experimente bestätigt werden. In diesen Experimenten wurden unter absolut identischen Bedingungen (gleiche Tauchzeiten; gleiches Lösungsmittelgemisch für das LC-Polymer) jeweils folgende Multischichtsysteme hergestellt:

PCM + nematisches Polymer

- **PEI²⁰/PSPM²⁰/[PCM²⁰/P22a²⁰]₆** (LM für **P22a**: THF/DMSO = 1 : 1)
- **PEI²⁰/PSPM²⁰/[PCM²⁰/P22b²⁰]₁₅** (LM für **P22b**: THF/DMSO = 1 : 1)
- **PEI²⁰/PSPM²⁰/[PCM²⁰/P22c²⁰]₁₈** (LM für **P22c**: THF/DMSO = 1 : 1)

Die Polymere **P22a**, **P22b** und **P22c** (vergl. Tab. 2-14) haben das gleiche Polymerrückgrat, unterscheiden sich aber in der Art der funktionellen Gruppe. **P22a** besitzt eine Phosphonsäureester-Gruppe, **P22b** eine Phosphonsäure-Gruppe und **P22c** eine Phosphonsäuresalz-Gruppe. Im Falle von **P22a** sollte somit kein Multischichtaufbau möglich sein, während bei **P22b** ein Aufbau durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommen kann. Daß mit **P22c** der alternierende Multischichtaufbau möglich ist, wurde bereits in Abbildung 2-50 gezeigt.

Dieses Verhalten wird tatsächlich bei Auftragung der Werte der Absorptionsmaxima gegen die Anzahl der Tauchzyklen gefunden (Abb. 2-59). Für das Polymerpaar **PCM/P22a** beobachtet man nach jedem Tauchzyklus nur einen sehr geringen Anstieg der Absorption, was auf eine vernachlässigbare Adsorption des Polymers schließen läßt. Die Kurve würde sicherlich bei einer höheren Anzahl an Tauchzyklen in ein Plateau übergehen, bei dem keine Adsorption der Polymere mehr stattfände. Mit dem phosphonsäure-haltigem Polymer **P22b** und **PCM** ist zwar zunächst ein Schichtaufbau möglich, aber wie aus dem asymptotischen Kurvenverlauf zu sehen ist, wird mit Sicherheit auch hier bei einer höheren Anzahl an Doppelschichten ein Plateau erreicht. Der Schichtaufbau kommt hier durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (Phosphonsäure-Gruppen) zu der vorhergehenden und darauffolgenden Schicht zustande. Hinzu kommt noch, daß die Phosphonsäure-Gruppen in dem polaren Lösungsmittel teilweise zu den Salzen deprotoniert sind. Lediglich bei dem phosphonsäuresalz-haltigen LC-Ionomer **P22c**, mit dem man eine maximale Absorption und somit auch Adsorption erreicht, ist ein alternierender Multischichtaufbau bis zu einer hohen Anzahl an Doppelschichten möglich.

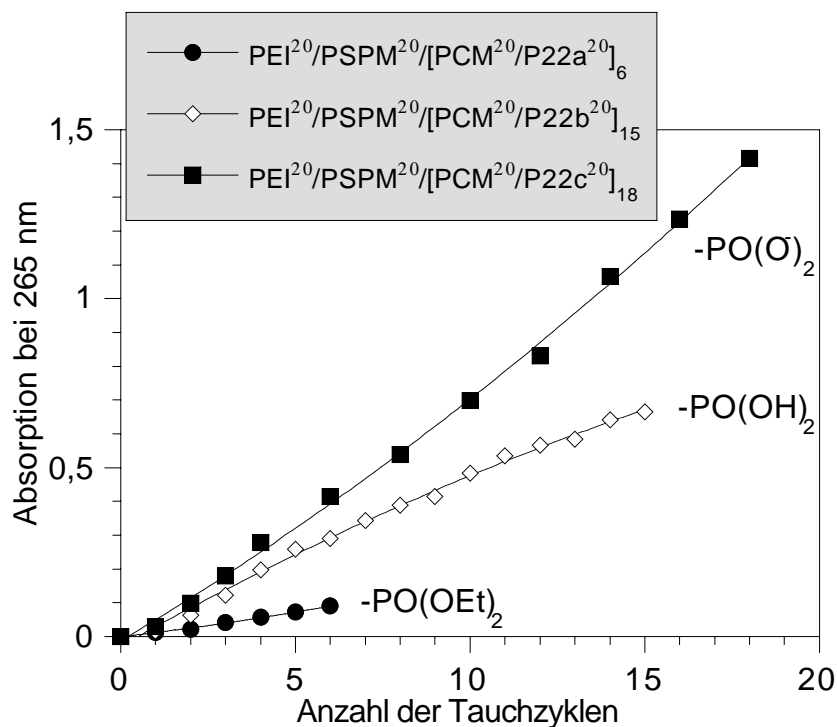


Abb. 2-59: UV-Absorptionen der Multischichtsysteme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P22a}^{20}]_6$, $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P22b}^{20}]_{15}$ und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P22c}^{20}]_{18}$

Gleiches Verhalten beobachtet man auch bei den smektischen Polymeren. Um die Tauglichkeit der smektischen phosphonsäureester-, phosphonsäure- und phosphonsäuresalz-haltigen Polymere für den Multischichtaufbau zu untersuchen, wurden folgende Multischichtsysteme unter identischen Bedingungen hergestellt:

PCM + smektisches Polymer

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P10a}^{20}]_8$ (LM für **P10a**: THF/DMSO = 1 : 1)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P10b}^{20}]_6$ (LM für **P10b**: THF/DMSO = 1 : 1)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P10c}^{20}]_6$ (LM für **P10c**: THF/DMSO = 1 : 1)

Die Polymere **P10a**, **P10b** und **P10c** (vergl. Tab. 2-7) unterscheiden sich wiederum nur in der Art der funktionellen Gruppe. Auch hier beobachtet man eine maximale Absorption und somit auch Adsorption bei dem phosphonsäuresalz-haltigem Polymer **P10c** (Abb. 2-60). Im Falle des phosphonsäureester-haltigen Polymers **P10a** ist schon nach wenigen Doppelschichten keine Adsorption der Polymere mehr möglich.

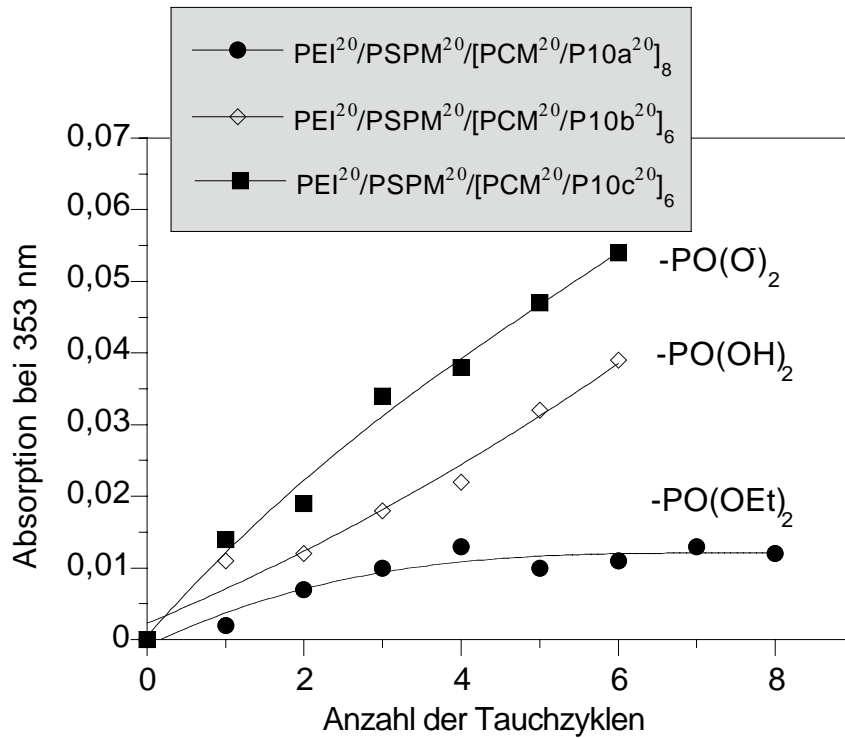


Abb. 2-60: UV-Absorptionen der Multischichtsysteme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P10a}^{20}]_8$, $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P10b}^{20}]_6$ und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P10c}^{20}]_6$

Diese Beispiele beweisen ganz klar, daß ionische Gruppen für einen alternierenden Schichtaufbau und für ein Multischichtsystem mit einer hohen Anzahl an Doppelschichten unabdingbar sind und daß hydrophobe Wechselwirkungen hierbei keine entscheidende Rolle spielen.

2.3.4 Nähere Charakterisierung der Multischichtsysteme

2.3.4.1 Zetapotentialmessungen

In vielen Bereichen von Forschung und Entwicklung findet die Bestimmung der Zetapotentiale zur Charakterisierung der Oberflächenladung von Festkörpern eine weitverbreitete Anwendung. Mit Hilfe des Zetapotentials lassen sich daher Aussagen über den Zusammenhang zwischen Oberflächenladung und Art und Grad der Adsorption von Polyelektrolyten auf Oberflächen gewinnen.

Die Voraussetzung für die Existenz des elektrokinetischen Potentials ist die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Beim Anlegen eines äußeren mechanischen, hydrodynamischen oder elektrischen Kraftfeldes an ein Zweiphasensystem kommt es zum Fluß der beweglichen Ladungsträger. Man unterscheidet vier elektrokinetische Effekte: Elektrophorese, Elektroosmose, Strömungs- und Sedimentationspotential. Eine häufig genutzte Größe zur Beschreibung der elektrokinetischen Eigenschaften ist das Zetapotential. Das Zetapotential ist definiert als das Potential an der Scherebene zwischen fest haftenden und beweglichen Ionen.

2.3.4.1.1 Strömungspotential

Befindet sich ein Festkörper in Kontakt mit einer Elektrolytlösung, dann bildet sich an der Phasengrenze eine asymmetrische Verteilung von Ladungsträgern (elektrochemische Doppelschicht) aus. Ursachen dafür können sein:

- Dissoziation von Molekülgruppen an der Phasengrenze
- Adsorption von Ionen
- Austritt von Elektronen aus dem leitfähigem Material

Die Ladungstrennung führt in der Grenzfläche zu einer Differenz der elektrischen Potentiale zwischen Festkörper und Flüssigkeit.

Zur Beschreibung der Ladungsverhältnisse wird im allgemeinen von der Theorie des Goy/Chapman/Stern/Grahame-Modelles (GCSG-Modell)^{78,79,80,81,82} der elektrochemischen Doppelschicht ausgegangen. Die Ionen der STERN-Schicht (Abb. 2-61) sind so fest adsorbiert, daß sie beim Fließen der Elektrolytlösung an der Oberfläche haften bleiben. Der lineare Potentialverlauf in der STERN-Schicht bleibt also unverändert. Die beweglichen Ionen in der diffusen Doppelschicht werden mit der Flüssigkeit mitbewegt, so daß sich eine Gleitebene (Scherebene) zwischen fest adsorbierten und beweglichen Ionen ausbildet. Das führt an den Elektroden, die sich am Anfang und am Ende der Kapillare befinden, zu einer meßbaren Potentialdifferenz. Das Potential in der Scherebene wird als elektrokinetisches

Potential oder Zetapotential (ζ) bezeichnet. Das Strömungspotential ist das Potential, das entsteht, wenn Elektrolytlösungen an einem ruhenden Festkörper vorbeiströmt.

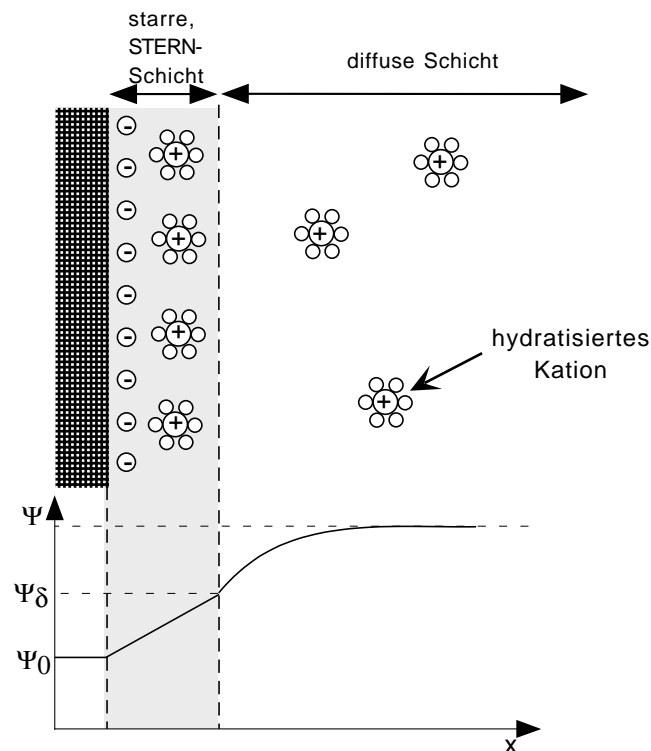


Abb. 2-61: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht nach Goy, Chapman, Stern und Grahame; ψ_0 = Oberflächenpotential, ψ_δ = Sternpotential

Die Strömungspotentialmessungen an planaren Oberflächen werden mit Hilfe einer Plattenmeßzelle durchgeführt. Zwischen zwei in der Meßzelle eingelegte Probenplatten (Si-Wafer 1 + 2) wird mit Hilfe eines Probenabstandshalters ein Strömungskanal erzeugt (Abb. 2-62). In dem Strömungskanal wird eine KCl-Elektrolytlösung mit einer Konzentration von 10^{-3} mol/l über die Ein- und Ausfüllstutzen an der Probenoberfläche vorbeigeführt. Die Strömung kann durch eine Druckrampe in einem Druckbereich von Null bis mehreren hundert mbar reguliert werden. Unter dem Einfluß der hydrodynamischen Kraft kommt es zum Abscheren eines Teiles der elektrochemischen Doppelschicht. Die Ladungsträger bewegen sich in der Fließrichtung, wodurch zwischen den beiden Elektroden eine Potentialdifferenz erzeugt wird, das sogenannte Strömungspotential $\Delta U/\Delta p$.

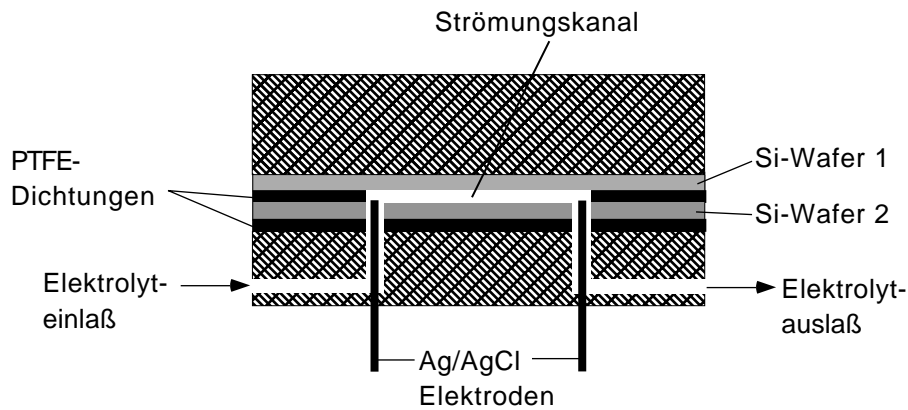


Abb. 2-62: Meßzelle für Strömungspotentialmessungen (aus: C. Bellmann, A. Opfermann, H.-J. Jacobasch, H.-J. Adler, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **358**, 255-258 (1997))

Nach der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-Beziehung ergibt sich das Zetapotential wie folgt:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta p} \cdot \chi$$

ζ = Zetapotential

ΔU = Strömungspotential

ϵ_r = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums

Δp = Druckdifferenz

η = Viskosität des Lösungsmittels

χ = Leitfähigkeit des Elektrolyten

Das Zetapotential kann zur Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften in verschiedenen Elektrolytlösungen herangezogen werden. So kann die Messung des Zetapotentials in Abhängigkeit von anderen Parametern, wie pH-Wert (pH-Bereich von 3 bis 9), Elektrolytkonzentration, oder in Gegenwart von Tensid oder Polyelektrolyt durchgeführt werden.

2.3.4.1.2 Aussagen elektrokinetischer Messungen

Mit den gemessenen Zetapotentialen können im neutralen Medium Aussagen über das Vorliegen saurer oder basischer Gruppen an der Phasengrenzfläche durch das Vorzeichen ermittelt werden. So kann ein negatives Potential durch die Dissoziation saurer Gruppen (z. B.: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) oder die Adsorption von Ionen (OH^- , Cl^-) hervorgerufen werden (Abb. 2-63). Basische Gruppen an der Oberfläche des Festkörpers führen zu positiven Zetapotentialen. Befinden sich sowohl saure als auch basische Gruppen an der Oberfläche, so wird im sauren Bereich ein positives Zetapotential und im neutralen und basischen Bereich ein negatives Zetapotential erhalten.

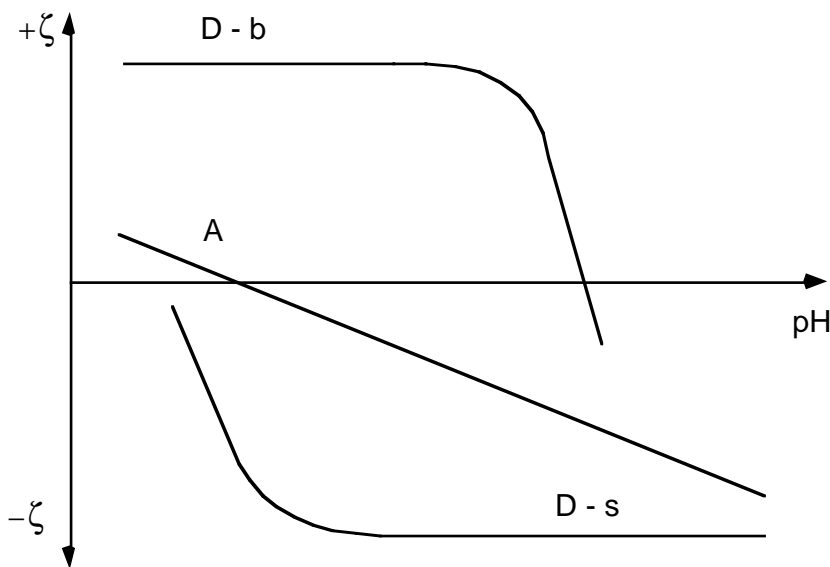


Abb. 2-63: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für Oberflächen mit sauren und basischen Gruppen, bei konstanter Ionenstärke

D-s saure Gruppen an der Oberfläche

D-b basische Gruppen an der Oberfläche

A Adsorption von OH^- Ionen an der Oberfläche

Aus dem pH-Wert, bei dem eine Umladung eintritt, können Aussagen über den Gehalt an sauren bzw. basischen Gruppen gewonnen werden. Eine Oberfläche, deren elektrokinetische Eigenschaften durch die Dissoziation ionischer Gruppen bestimmt wird, weist ein deutlich ausgeprägtes Plateau im Sauren (basische Oberfläche) oder Basischen (saure Oberfläche) auf. Im Gegensatz dazu wird bei Materialien, bei denen keine dissoziationsfähige Gruppen an der Oberfläche vorhanden sind und deren elektrokinetische Eigenschaften durch die Adsorption von Ionen bestimmt werden, ein solches Plateau nicht beobachtet.

Bei der Beschreibung realer Systeme wird meist nur einer der genannten Mechanismen, d.h. Dissoziation oder Adsorption, betrachtet und der andere vernachlässigt. In der Praxis laufen jedoch oft beide Mechanismen nebeneinander ab.

Bei einem bestimmten, für das betreffende Substrat kennzeichnenden pH-Wert wird die Ladung auf der Oberfläche den Wert Null besitzen. Dieser pH-Wert fixiert den isoelektrischen Punkt (ip). Der isoelektrische Punkt ist von der Konzentration der auf der Oberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen abhängig.

2.3.4.1.3 Zetapotentialmessungen an präparierten Trägern

Die Strömungspotentialmessungen wurden im Institut für Polymerforschung (IPF) in Dresden in Zusammenarbeit mit Dr. Simona Schwarz durchgeführt. Für Untersuchungen wurde das Polymer **P4c** (vergl. Abb. 2-15) als LC-Ionomer verwendet. Die ersten fünf Proben (*Probe 1* bis *5*) wurden im Institut für Organische Chemie in Mainz präpariert, im trockenem Zustand nach Dresden geschickt und dort vermessen. Die *Proben 6* bis *14* wurden direkt in Dresden präpariert und ohne zu trocknen vermessen.

Präparierung der Träger

Für die ersten Messungen wurden auf funktionalisierten Si-Wafer folgende Polymerschichten adsorbiert, wobei aufgrund des Meßaufbaues (Abb. 2-62) jeweils zwei Träger präpariert werden mußten:

Probe 1: Si/PEI²⁰

Probe 2: Si/PEI²⁰/PSPM²⁰

Probe 3: Si/PEI²⁰/PSPM²⁰/PCM²⁰

Probe 4: Si/PEI²⁰/PSPM²⁰/[PCM²⁰/P4c²⁰]

Probe 5: Si/PEI²⁰/PSPM²⁰/[PCM²⁰/P4c²⁰]₃

Die Tauchzeiten betragen bei allen Polymerlösungen jeweils 20 Minuten. Als Lösungsmittel für **P4c** diente ein Gemisch aus THF/DMSO = 1 : 1. Die Träger wurden erst nach Adsorption der letzten Schicht mit dem Föhn bei 50°C getrocknet. Die Zetapotentialmessungen erfolgten erst mehrere Tage nach der Präparierung der Träger. Die Messungen eines gereinigten und eines negativ funktionalisierten Trägers erfolgte bei der Untersuchung der frisch hergestellten polyelektrolytbelegten Si-Wafer (*Probe 6 + 7*; vergl. Abb. 2-66)

Strömungspotentialmessungen an den getrockneten polyelektrolytbelegten Si-Wafern

Die Zetapotentialmessungen wurden an einem Elektrokinetischen Analysator EKA der Firma Anton Paar KG, Graz, durchgeführt. Zur Messung des Strömungspotentials wurde als Meßprogramm ein Druck von 150 mbar, der in 60 s zu erreichen ist, gewählt. Als Elektrolytlösung wurde 10^{-3} n KCl verwendet. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von HCl und KOH eingestellt.

In Abbildung 2-64 ist die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für den **PEI**-beschichteten Wafer (*Probe 1*) und für *Probe 2* dargestellt. Die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für *Probe 7* (gereinigter und negativ funktionalisierte Si-Wafer) ist in Abbildung 2-66 zu finden. Im Falle von Silanolgruppen laufen Oberflächenreaktionen nach folgendem Schema ab:



Bei niedrigen pH-Werten wird die Rückreaktion a und die Hinreaktion b bevorzugt, so daß sich eine positive Oberflächenladung ergibt. Bei hohen pH-Werten tritt das Umgekehrte ein. Die Oberfläche hat eine negative Ladung. Das Reaktionsschema zeigt deutlich den amphoteren Charakter, da die polaren Gruppen je nach pH-Wert als BRÖNSTED-Säure oder -Base fungieren.

Es ist zu erkennen, daß die in Zusammenhang mit Abbildung 2-63 diskutierte Einteilung nach dem Charakter der Oberfläche sehr vereinfacht ist. Entsprechend der schematischen Darstellung der Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert wird für dissoziationsfähige Gruppen an der Festkörperoberfläche ein ausgeprägtes Plateau erwartet. Die Übergänge zwischen den idealisierten Kurvenformen sind bei den meisten realen Systemen fließend, d.h. Adsorption und Dissoziation tragen nebeneinander zu den elektrokinetischen Eigenschaften bei.

Bei den untersuchten Materialien befinden sich Silanolgruppen an der Oberfläche. Ein ausgeprägtes Plateau, welches ausschließlich auf dissoziationsfähige Gruppen hindeutet, konnte für den negativ funktionalisierten Si-Wafer (*Probe 7*) ermittelt werden (vergl. Abb. 2-66). Für den **PEI**-beschichteten Wafer wird eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes in den mehr basischen Bereich ermittelt. Die Silanolgruppen an der Oberfläche werden durch die Adsorption zunehmend abgedeckt. Es wird ein nahezu linearer Kurvenverlauf über den gesamten pH-Bereich ermittelt. Das spricht für einen Adsorptionsmechanismus von Anionen aus der Elektrolytlösung. Anionen sind im allgemeinen größer als entsprechende Kationen. Dies bedingt eine höhere Polarisierbarkeit

und damit eine größere Londonkonstante der negativ geladenen Teilchen. Die Wechselwirkungsenergie zwischen Anionen und Festkörperoberfläche ist daher größer als im Vergleich zu Kationen. Die Adsorption von OH^- und Cl^- -Ionen wurde bereit massenspektrometrisch nachgewiesen.

Ein ausgeprägtes Plateau im basischen Bereich, welches auf die Dissoziation funktioneller Gruppen an der Oberfläche deutet, wird nur für die *Proben 2* (Si/PEI/PSPM), *3* (Si/PEI/PSPM/PCM) und *4* (Si/PEI/PSPM/PCM/P4c) erhalten. Der isoelektrische Punkt der PEI-Probe ist mit 4 wesentlich höher als der für die PSPM-Probe mit ca. 3.2, was den Erwartungen entspricht. Obwohl für die *Probe 5* (Si/PEI/PSPM/[PCM/P4c]₃) nur zwei Doppelschichten mehr aufgebracht wurden im Vergleich zu *Probe 4*, wird hier ein Kurvenverlauf wie er für eine hydrophobe Oberfläche erwartet wird, erhalten.

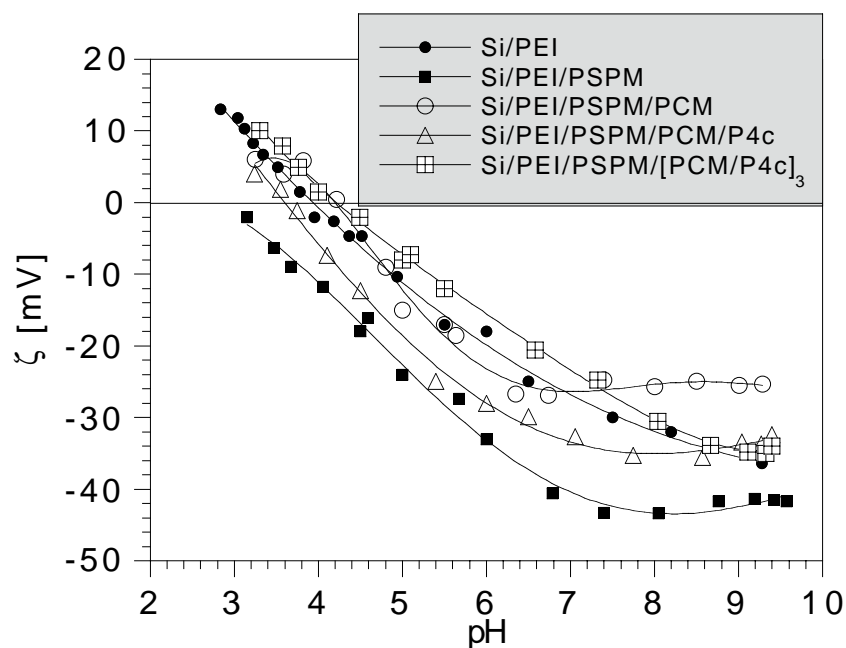


Abb. 2-64: Erste Strömungspotentialmessungen an den getrockneten polyelektrolytbeschichteten Si-Wafern

Alle Proben wurden mehrfach gemessen. Die Messung für eine Probe dauert ca. 4-5 Stunden. Für die Wiederholungsmessungen sind die Proben oft zwei Tage im Kontakt mit der Meßlösung, so daß die getrockneten Schichten quellen können. Die Zeiten sind für alle Proben einheitlich, so daß sie vergleichbar sind. Für die Wiederholungsmessungen aller Proben zeigt sich ein etwas anderes Bild (Abb. 2-65).

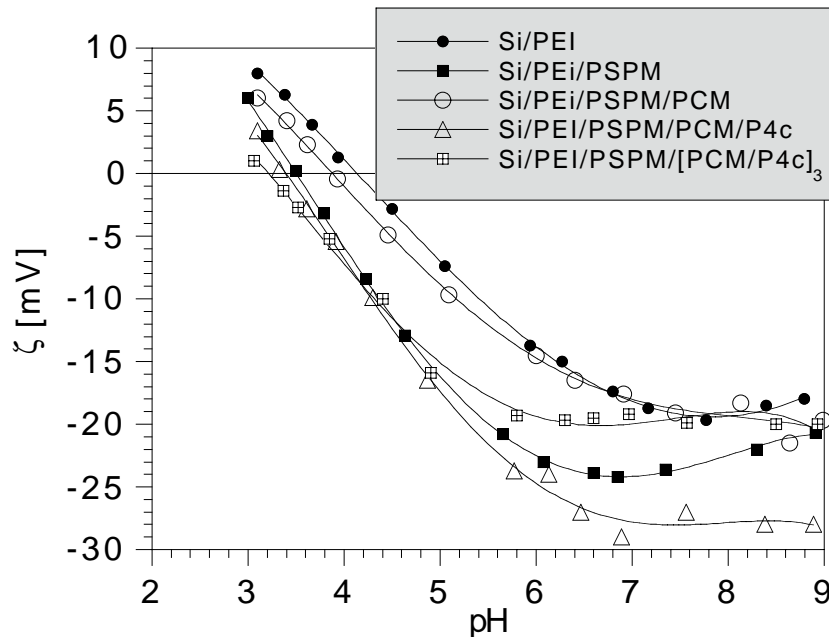


Abb. 2-65: Wiederholungsmessungen an den polyelektrolytbeschichteten Si-Wafern

Verglichen mit den ersten Messungen erkennt man deutlich, daß die Werte der Zetapotential-pH-Kurven betragsmäßig abnehmen. Eine Abnahme der Werte deutet auf Quellerscheinungen hin. Diese sind für getrocknete Polyelektrolytschichten auch erklärbar. Funktionelle Gruppen, die sich im getrockneten Zustand von der Luft weg zum Festkörper hin orientieren, weisen nach dem Kontakt mit Wasser nach außen. Bei der PEI-Schicht kommt es bei der Wiederholungsmessung zur Ausbildung eines Plateaus, was auf die Dissoziation ionischer Gruppen hinweist. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß sich die ionischen Gruppen beim Quellen nach außen gerichtet haben.

Bei Probe 5 (Si/PEI/PSPM/[PCM/P4c]₃) ist zu sehen, daß nach längerem Kontakt mit Wasser ebenfalls ein Plateauwert im basischen Bereich gebildet wird. Aufgrund der hohen Schichtanzahl dauert die Quellung hier wesentlich länger. Jetzt stimmen die Proben 4 und 5 auch wieder überein. Da bei der Probe mit der höheren Schichtanzahl eine wesentlich größere Quellschicht vorliegt, ist der Plateauwert betragsmäßig geringer.

Frisch bereitete polyelektrolytbeschichtete Träger

Da die Quellung der Polyelektrolyte doch eine erhebliche Rolle spielt und da für die nachfolgende Adsorption bzw. für eine mögliche Anwendung die Phasengrenze fest/flüssig von Interesse ist, wurden erneut die Oberflächeneigenschaften identischer Proben

unmittelbar nach der Adsorption - ohne Trocknung - untersucht. Die hergestellten Proben waren folgende:

Probe 6: Si-Wafer mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ gereinigt

Probe 7: Si-Wafer gereinigt und mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ funktionalisiert

Probe 8: Si/**PEI**²⁰

Probe 9: Si/**PEI**²⁰/**PSPM**²⁰

Probe 10: Si/**PEI**²⁰/**PSPM**²⁰/**PCM**²⁰

Probe 11: Si/**PEI**²⁰/**PSPM**²⁰/**PCM**²⁰/**P4c**²⁰

Probe 12: Si/**PEI**²⁰/**PSPM**²⁰/[**PCM**²⁰/**P4c**²⁰]₂

Probe 13: Si/**PEI**²⁰/**PSPM**²⁰/[**PCM**²⁰/**P4c**²⁰]₃

Probe 14: *Probe 12* + **PCM** \Rightarrow Si/**PEI**²⁰/**PSPM**²⁰/[**PCM**²⁰/**P4c**²⁰]₂/**PCM**²⁰

Die Tauchzeiten betragen wiederum bei allen Polymeren 20 Minuten. Die beschichteten Träger wurden nach der Adsorption der letzten Schicht ohne Trocknen in Milliporewasser gelagert.

Strömungspotentialmessungen an den frisch hergestellten polyelektrolytbelegten Si-Wafern

Aus Abb. 2-66 erkennt man, daß die Behandlung eines gereinigten Si-Wafers mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ zu einer zusätzlichen negativen Funktionalisierung des Wafers führt. Diese zusätzliche Funktionalisierung und das Auftreten von zusätzlichen negativen Gruppen auf der Oberfläche macht sich in einer Verschiebung des isoelektrischen Punktes zu geringeren pH-Werten (pH = 3.9 für *Probe 6* auf pH = 3.6 für *Probe 7*) und der betragsmäßigen Zunahme des Plateauwertes (-41 mV für *Probe 6* auf -52 mV für *Probe 7*) bemerkbar.

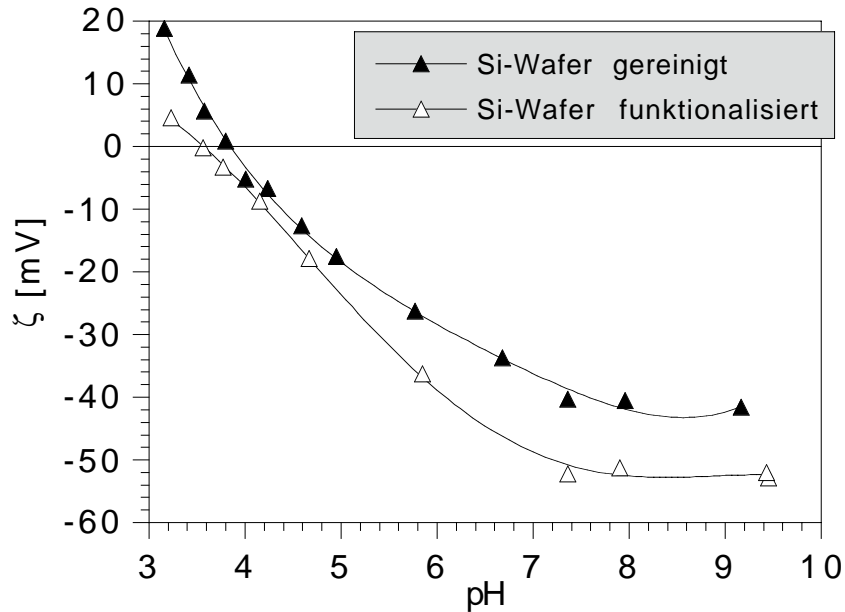


Abb. 2-66: Vergleich der Zetapotential-pH-Kurven eines gereinigten und eines funktionalisierten Si-Wafers

Durch Adsorption von **PEI** kommt es zu einer Verschiebung des isoelektrischen Punktes in den mehr basischen Bereich von $\text{pH} = 3.6$ auf $\text{pH} = 4.3$ (Abb. 2-67). Durch Aufbringen einer **PSPM**-Schicht (*Probe 9*) verschiebt sich der isoelektrische Punkt stark in den sauren Bereich auf einen pH -Wert von ca. 2.5. Das bedeutet, daß mehr negative Gruppen an der Oberfläche vorhanden sind, als bei dem negativ funktionalisiertem Träger (*Probe 7*). Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, da **PSPM** ein starker anionischer Polyelektrolyt ist und die Abstände der negativen Ladungszentren wesentlich geringer als auf der negativ funktionalisierten Oberfläche sind.

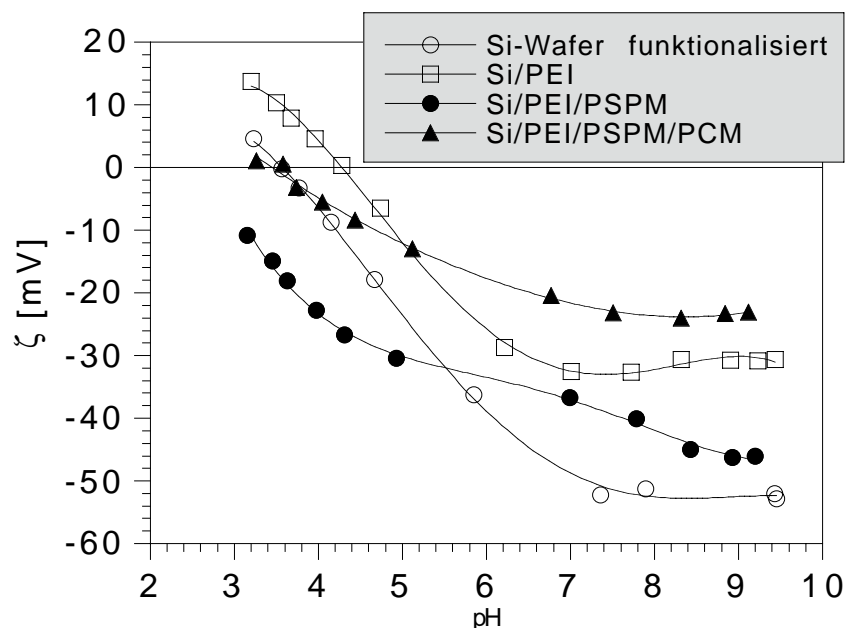


Abb. 2-67: Zetapotential-pH-Kurven nach Adsorption von PEI, PSPM und PCM

Mit steigender Anzahl an **PCM/P4c**-Doppelschichten (Abb. 2-68) erkennt man eine Verschiebung der isoelektrischen Punkte von pH = 3.4 für *Probe 10* (oberste Schicht **PCM**) und *Probe 11* (erste **P4c** Schicht), über pH = 3.8 für *Probe 12* auf pH = 4.2 für *Probe 13*. Dieses Verhalten verdeutlicht den Einfluß des Potentials des Wafers, das selbst nach mehreren Schichten das Gesamtpotential beeinflusst. Beim Aufbau der ersten Polyelektrolytschichten kommt es nicht zu einer kompakten, geschlossenen Polyelektrolytoberfläche, sondern möglicherweise zur Inselbildung. Mit zunehmender Schichtanzahl werden die Inseln größer, so daß sich das Zetapotential für eine Oberfläche aus den Potentialen der Polyelektrolytinseln und der Waferoberfläche ergibt. Weiterhin darf man nicht vergessen, daß **P4c** ein LC-Ionomer mit geringer Ladungsdichte ist, so daß die lokale positive Ladung der Oberfläche, die durch Aufbringen der **PCM**-Schicht erzeugt wird, nicht vollständig kompensiert wird. Vergleicht man die Kurven der *Proben 11, 12* und *13* mit der für die **PCM**-Schicht (*Probe 10*) erkennt man noch einen Unterschied im Kurvenverlauf. Für die **PCM**-Schicht erhält man ab pH = 6.5 ein deutliches Plateau, welches auf das Vorhandensein von basischen Gruppen an der Oberfläche hinweist. Bei den **P4c**-Schichten (*Proben 11, 12* und *13*) bildet sich erst ab pH = 8 ein Plateau aus, ansonsten verlaufen die Zetapotential-pH-Kurven weitgehend linear, was auf eine Adsorption von OH⁻- und Cl⁻- Ionen aus der Meßlösung hinweist. Dieses Verhalten ist typisch für hydrophobe Oberflächen.

Mit zunehmender Anzahl an **PCM/P4c**-Doppelschichten kommt es zur betragsmäßigen Abnahme der Plateauwerte, da mit zunehmender Schichtanzahl die Polyelektrolytquellschicht größer wird.

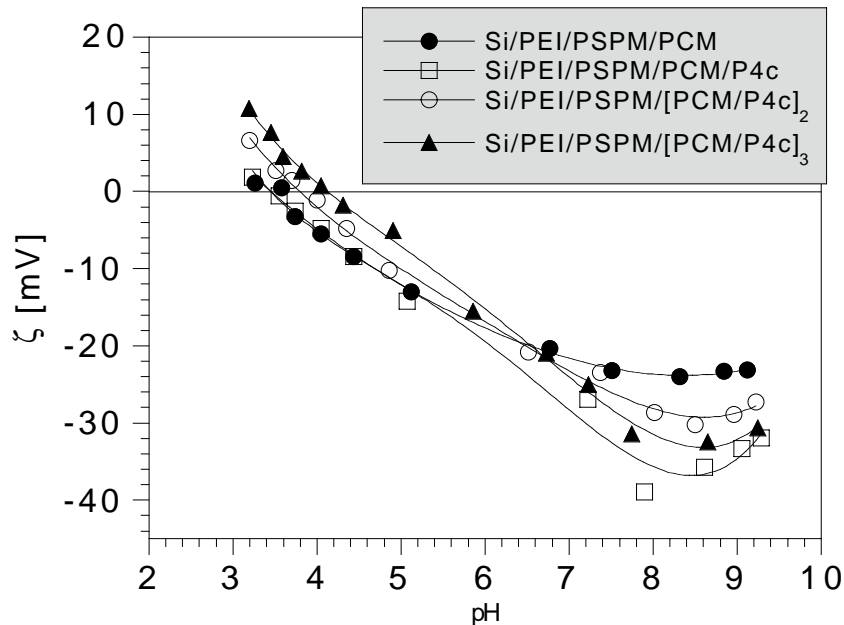


Abb. 2-68: Zetapotential-pH-Kurven nach Adsorption von einer, zwei und drei **PCM/P4c**-Doppelschichten

Bei Wiederholungsmessungen von *Probe 9* (Si/PEI/PSPM) und *Probe 13* (Si/PEI/PSPM/[PCM/P4c]₃) erkennt man zwischen einem pH-Wert von 9.5 bis 5 kleine Abweichungen von den ersten Messungen, aber unterhalb pH = 5 sind die ersten Messungen und die Wiederholungsmessungen annähernd identisch (Abb. 2-69 und 2-70). Diese Wiederholungsmessungen beweisen, daß die Oberfläche trotz der drastischen Meßbedingungen (Anlegen eines Stromes; saure und basische Elektrolytlösung) intakt bleibt, was wiederum für eine starke Wechselwirkung der Polymerschichten untereinander und eine starke Adsorption der Schichten auf dem Träger spricht.

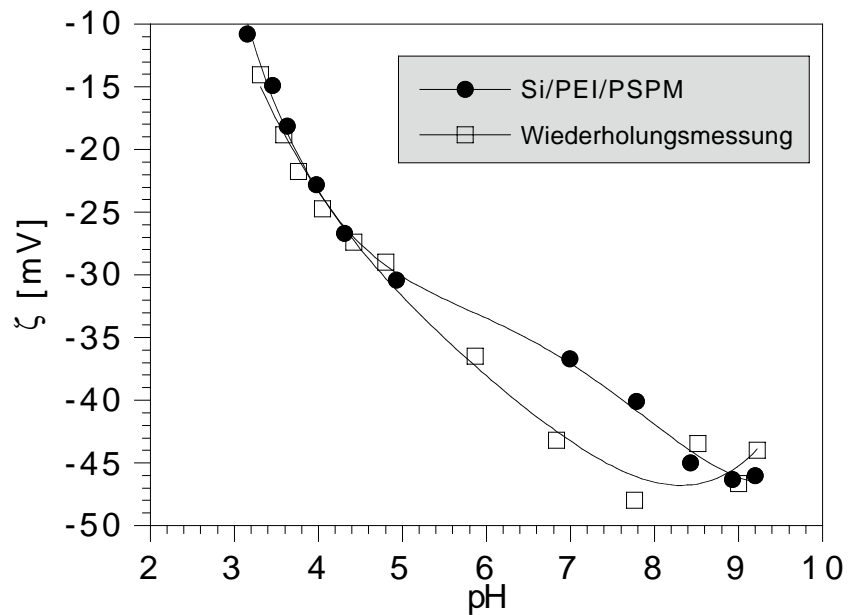


Abb. 2-69: Wiederholungsmessung von Probe 9

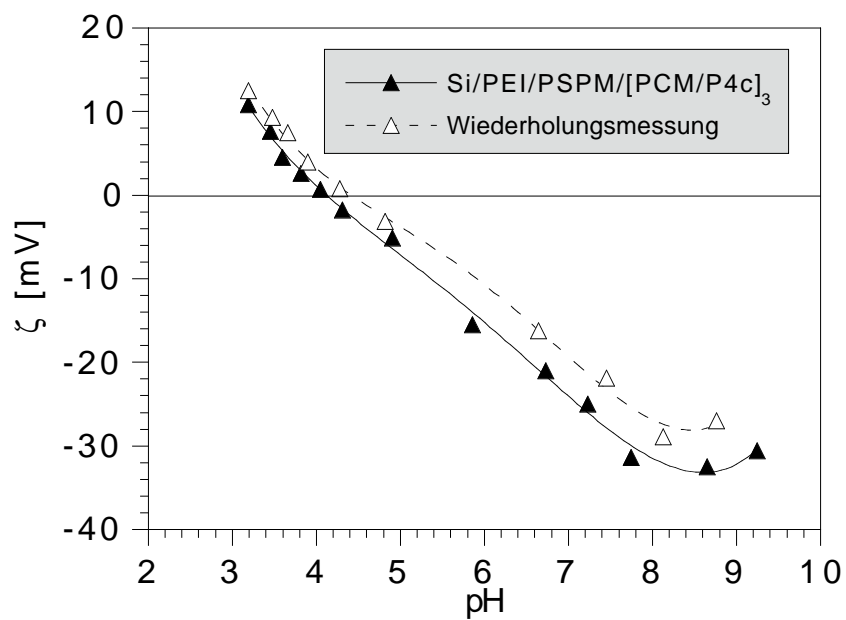


Abb. 2-70: Wiederholungsmessung von Probe 13

Tauch man die bereits gemessene *Probe 12* für 20 min in die **PCM**-Lösung und vermisst diesen Träger erneut, so beweist die neue Kurve (Abb. 2-71), daß eine Adsorption von **PCM** auf der Oberfläche stattgefunden hat. Verglichen mit *Probe 12* kommt es zu einer Verschiebung des isoelektrischen Punktes zu höherem pH-Wert und zu einer betragsmäßigen Abnahme des Plateauwertes. Der Vergleich dieser Kurve mit der für *Probe 13* (Si/PEI/PSPM/[PCM/P4c]₃) bestätigt die Annahme, daß die positive Ladung der Oberfläche, die durch die **PCM**-Schicht erzeugt wurde, durch Aufbringen der **P4c**-Schicht nicht vollständig kompensiert wird.

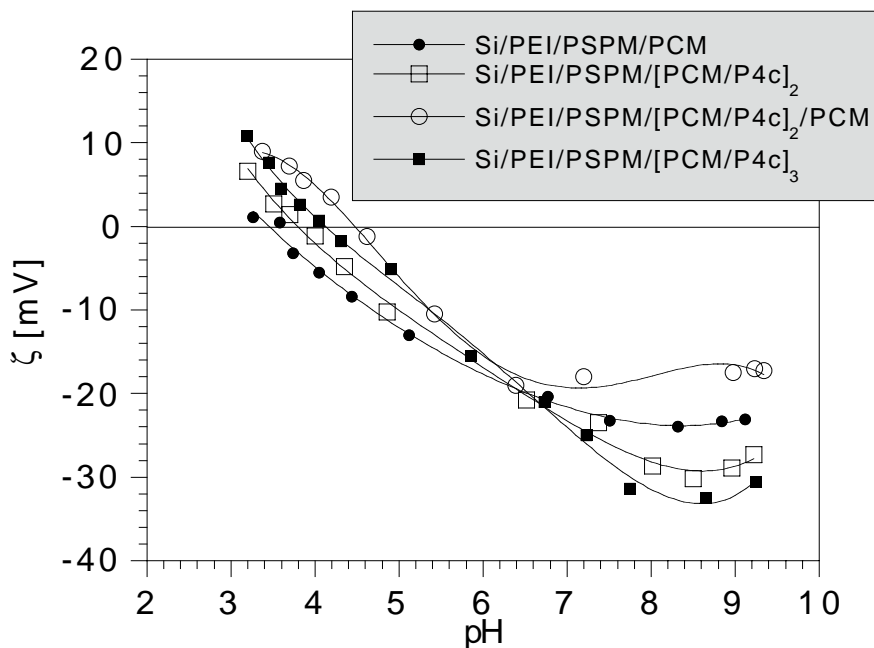


Abb. 2-71: *Probe 12* mit zusätzlicher **PCM**-Schicht

In Abbildung 2.72 sind die isoelektrischen Punkte (= pH-Wert, bei dem die Ladung auf der Oberfläche den Wert Null besitzt) der *Proben 6 bis 14* vergleichend gegenübergestellt. Es fällt auf, daß alle isoelektrischen Punkte im sauren Bereich liegen. Hier beeinflusst das negative Zetapotential des Si-Wafer die Potentiale der darauf adsorbierten Polymere. Dennoch ist der alternierende Schichtaufbau durch die Verschiebung des isoelektrischen Punktes in den weniger sauren Bereich nach Adsorption eines kationischen Polymers und durch die Verschiebung des isoelektrischen Punktes in den mehr sauren Bereich nach Adsorption eines anionischen Polymers deutlich erkennbar (Zick-zack-Verlauf der isoelektrischen Punkte). Obwohl die gesamte Probe (Si-Wafer + Polymerfilm) negativ geladen ist, kommt es nach jeder Adsorption zu einer lokalen Umladung der Oberfläche, so daß im nächsten Adsorptionsschritt die Adsorption des entgegengesetzt geladenen Polymers stattfinden kann. Den kleinsten isoelektrischen Punkt mit 2.7 erhält man nach

Adsorption des **PSPM**, wobei der Einfluß dieser Schicht mit zunehmender Anzahl an **PCM/P4c**-Schichten geringer wird, so daß der isoelektrische Punkt immer mehr in den weniger sauren Bereich verschoben wird. Weiterhin darf man nicht vergessen, daß **P4c** ein LC-Ionomer mit geringer Ladungsdichte ist, so daß die lokale positive Ladung der Oberfläche, die durch Aufbringen der **PCM**-Schicht erzeugt wird, nicht vollständig kompensiert wird.

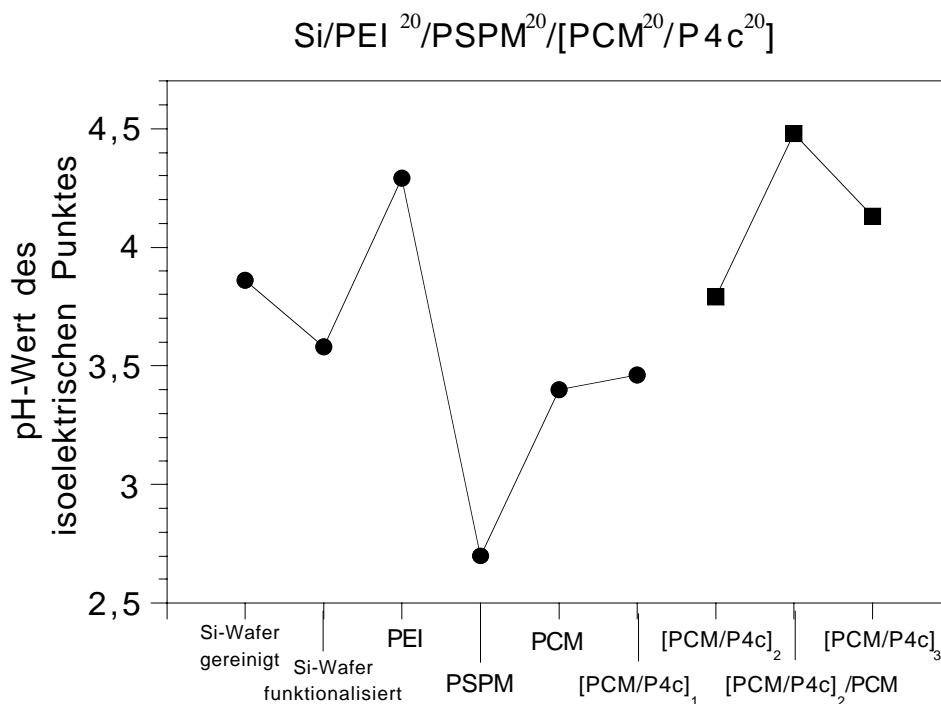


Abb. 2-72: Vergleich der isoelektrischen Punkte für die *Proben 6 bis 14*

Die Ergebnisse der ersten Zetapotentialmessungen zeigen, daß mit Hilfe dieser Untersuchungsmethode der alternierende Schichtaufbau und die damit verbundene lokale Umladung der Oberfläche verfolgt werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß nicht die Ladung der gesamten Probe für die Adsorption des nächsten geladenen Polymers entscheidend ist, sondern lediglich die lokale Ladung auf der Oberfläche des Filmes. Die Tatsache, daß die Eigenschaften des Si-Wafers selbst nach Adsorption mehrerer Polymerschichten das Zetapotential der Probe beeinflussen, läßt die Vermutung nahe, daß die Oberfläche zunächst nicht vollständig belegt ist. Die Längenskala der nicht belegten Bereiche ist allerdings nicht bekannt und könnte vom molekularen Maßstab (Diffusion vom Wassermolekülen und einzelnen Ionen) bis in den makroskopischen Maßstab reichen. Diese Vermutung könnten lediglich durch AFM-Messungen bestätigt bzw. widerlegt werden.

2.3.4.2 Röntgenreflexion

Die Röntgenreflexion ist eine wichtige Methode zur Untersuchung und Charakterisierung dünner Filme. Trifft Röntgenstrahlung unter einem sehr kleinen Winkel auf feste Materie, so kommt es zu dem aus der klassischen Optik bekannten Phänomen der Totalreflexion (aufgrund einer anomalen Dispersion hat Luft (Vakuum) einen höheren Brechungsindex als feste Materie). Bei größer werdendem Winkel wird nun immer weniger Röntgenstrahlung reflektiert. Die Strahlung tritt statt dessen in die Probe ein. Damit ändert sich die Intensität der reflektierten Strahlung in einem kleinen Winkelbereich um mehrere Größenordnungen. Im Bereich des Abfalls der reflektierten Strahlung kommt es nun durch die Interferenz der an der 1. Oberfläche (Luft/dünner Film) und der 2. Oberfläche (dünner Film/Substrat) gestreuten Strahlung zu einer Modulation, den sogenannten Kiessig-Ringen. Die gestreuten Wellen interferieren je nach Phasenbeziehung konstruktiv oder destruktiv. Zur konstruktiven Interferenz kann es nur kommen, wenn der Gangunterschied Δl (Differenz des Weges) zwischen einfallendem Röntgenstrahl und reflektierter Strahlung ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist ($\Delta l = n\lambda$; $n = 1, 2, \dots$) ist.

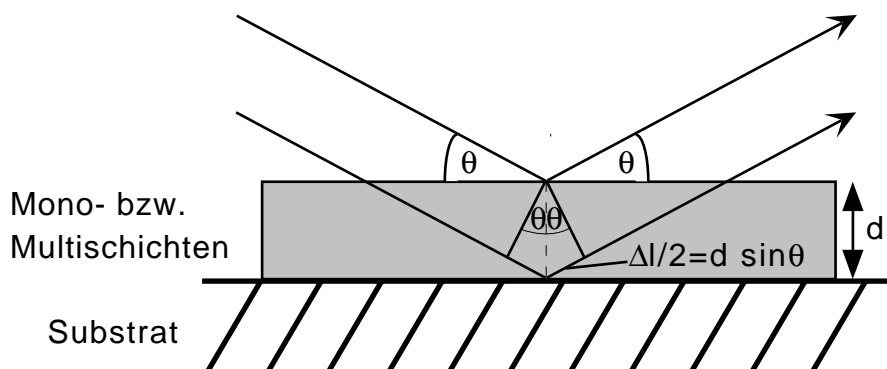


Abb. 2-73: Reflexion der Röntgenstrahlen an den Grenzflächen Luft/Film und Film/Substrat

Die Situation ähnelt insofern der Bragg-Streuung, die zur Untersuchung der inneren Struktur der Materie verwendet wird.

$$\Delta l = n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \Delta l = \text{Gangunterschied} \quad n = 1, 2, 3, \dots \text{ (Ordnung der Reflexe)}$$

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 d = Schichtdicke
 θ = Einfallswinkel

Bei der Untersuchung von homogenen dünnen Filmen ohne innere Schichtstruktur besitzt die Reflexionskurve eine charakteristische periodische Sequenz aus Minima und Maxima, die aus den Reflexionen an den beiden Grenzflächen Luft/Film und Film/Substrat

herrühren (vergl. Abb. 2-74). Diese Interferenzen werden häufig als „Kiessig-Ringe“ bezeichnet⁸³. Bei einer zu großen Rauigkeit der Oberfläche tritt Streuung auf, so daß die Kiessig-Ringe nicht mehr beobachtet werden. Besitzen die homogenen dünnen Filme eine innere Schichtstruktur, so treten zusätzlich zu den Kiessig-Ringen noch Bragg-Reflexe auf, aus denen die innere Struktur bestimmt werden können.

Üblicherweise erhält man bei Röntgenreflexionsuntersuchungen von Multischichtsystemen, die lediglich aus zwei amorphen Polyelektrolyten bestehen (wie z.B. Polyvinylsulfat (**PVS**) und Polyallylammoniumsalz (**PAH**)), nur Kiessig-Ringe. In Abbildung 2-74 sind beispielhaft die Röntgenreflexionskurven für Multischichtsysteme, die durch alternierende Adsorption von **PAH** und **PVS** auf Glasträger hergestellt wurden, für unterschiedliche Anzahlen an Doppelschichten dargestellt⁸⁴.

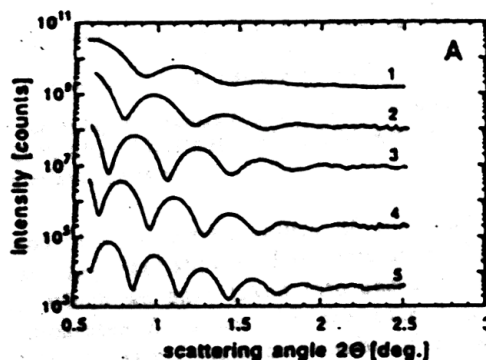


Abb. 2-74: Röntgenreflexionskurven für Multischichtsysteme aus **PAH** und **PVS** für unterschiedliche Anzahlen an Doppelschichten: (1) 20 Schichten; (2) 26 Schichten; (3) 32 Schichten; (4) 39 Schichten; (5) 41 Schichten; aus Ref.: 84

In allen fünf Fällen sind Kiessig-Ringe, deren Periode für dicker werdende Filme kleiner werden, zu sehen. Aus den Abständen der Minima konnten die Schichtdicken der jeweiligen Systeme berechnet werden. Es stellte sich heraus, daß die Dicke der Filme linear mit der Anzahl der Doppelschichten wächst. Somit konnte eine Dicke von $13.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$ für eine **PVS/PAH**-Doppelschicht ermittelt werden. Dieser Wert entspricht weiteren in der Literatur gefundenen Werten, z.B. 11 \AA für eine **PSS/PAH**-Doppelschicht^{37,85}, $7 \pm 2 \text{ \AA}$ für eine einzelne **PAH**-Schicht⁸⁶ und 7 bis 16 \AA für eine **PSS**-Schicht⁷⁴. Die Schichtdicke einer einzelnen Schicht, wie z.B. im Falle von **PSS**, hängt stark von dem für den Multischichtaufbau gewählten Partner ab⁷⁴.

Normalerweise werden keine Bragg-Peaks bei Röntgenreflexionsuntersuchungen von Multischichtsystemen aus zwei amorphen Polyelektrolyten gefunden. Dies liegt einerseits an der Durchdringung der Polyelektrolytschichten und andererseits an den ähnlichen Elektronendichten der Polyelektrolyte. Erst durch spezielle Behandlungen während des Schichtaufbaues können Bragg-Peaks beobachtet werden, wie bei den von Decher et al. hergestellten Filmen aus **PSS** und **PAH**⁷². Hier wurden die Filme während der alternierenden Abscheidung von **PSS** und **PAH** nach regelmäßigen Intervallen m getrocknet $[(AB)_m]_n$, mit $m = 2, 3$ und 4 ; z.B. $m = 3$ für das Trocknen nach jeder 3 Doppelschicht; $n =$ Anzahl an Zyklen]. Die Anwesenheit der Bragg-Peaks zeigt, daß durch die Trocknung eine periodische Elektronendichtemodulation senkrecht zum Film induziert wurde. Die kleinste Wiederholungseinheit, für die ein genügend hoher Elektronendichtekontrast erzeugt werden konnte, betrug für den Film $((AB)_2)_6$ 104 ± 5 Å. Aber auch bei Untersuchungen von Multischichtsystemen bestehend aus mehr als zwei amorphen Polyelektrolyten, wie z.B. bei den Systemen $[ABCB]_n$, $[(AB)_n(AC)]_m$ oder $[(AB)_n(AC)(AB)_m(AC)]_p$, wurden Bragg-Reflexe erhalten^{72,87}.

In der Literatur sind einige Beispiele von Multischichtsystemen aus einem azobenzolhaltigen und einem amorphen Polyelektrolyten und aus zwei azobenzolhaltigen Polyelektrolyten beschrieben⁸⁸ (vergl. auch Abb. 2-45 b und c). Doch üblicherweise werden selbst bei diesen Systemen, bei denen die Ausbildung einer Substruktur als ziemlich sicher gilt, keine Bragg-Reflexe gefunden. Einer der seltenen Fälle, bei dem die Ausbildung von Subschichten durch Bragg-Reflexe nachgewiesen wurde, stellt der Film aus den in Abbildung 2-75 gezeigten Polyelektrolyten dar⁸⁸.

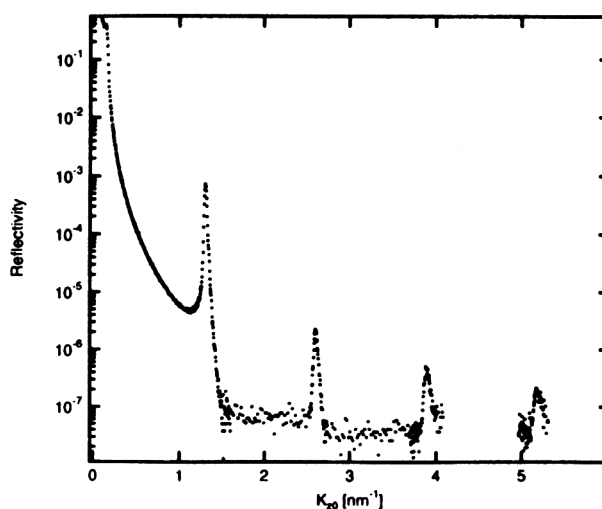
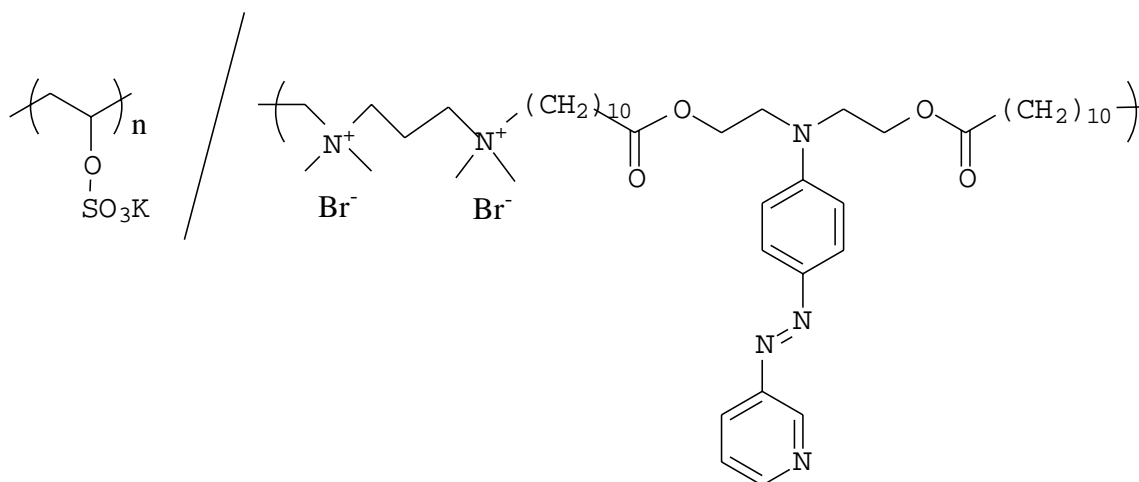


Abb. 2-75: Röntgenreflexionskurve des Films aus einem azobenzolhaltigen Polyelektrolyten und Polyvinylsulfat-Kaliumsalz (20 Tauchzyklen); Bragg-Reflexe erster, zweiter, dritter und vierter Ordnung; aus Ref. 88

Doch dieser Fall, bei dem vier Bragg-Reflexe gefunden wurden, kann sicherlich als "Glücksgriff" bezeichnet werden, denn schon nach Ersetzen des azobenzolhaltigen Polyelektrolyten durch einen sehr ähnlichen Polyelektrolyten oder nach Ersetzen des **PVS** durch **PSS** konnte keine interne Schichtstruktur mehr nachgewiesen werden.

Zur Charakterisierung von Überstrukturen in Polyelektrolytfilmen können auch Neutronenreflexionsmessungen durchgeführt werden. Der Vorteil dieser Methode gegenüber den Röntgenreflexionsmessungen besteht in der vergleichsweise einfachen Möglichkeit der Kontrastvariation durch Isotopenaustausch von Wasserstoff gegen Deuterium. Als kontrastgebendes Polymer kann z.B. deuterierte Polystyrolsulfonsäure (**PSS_{d7}**) verwendet werden. Untersuchungen an **PSS_{d7}/PAH**-Filmen, bei denen also jede zweite Schicht deuteriert ist, ergaben lediglich Kiessig-Ringe, aber keine Bragg-Reflexe⁸⁹. Da die Unterschiede der Streulängendichten der Polyelektrolyte aber groß sind, muß daraus

geschlossen werden, daß die Interpenetration der benachbarten Polymerlagen groß ist und daher die PSS_{d7} - und PAH - Schichten nicht separiert voneinander vorliegen.

Wurde aber die Schichtfolge $(\text{PSS}/\text{PAH}/\text{PSS}_{d7}/\text{PAH})_8$ (jede vierte Schicht deuteriert) gewählt, so traten Schichtreflexe auf. Die Position des Bragg-Maximums des Films entspricht einer Wiederholungseinheit von 104.7 \AA . Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von $104 \pm 5 \text{ \AA}$ für den weiter oben besprochenen zyklisch getrockneten Film $((\text{AB})_2)_6$.

Als wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen bleibt festzuhalten, daß AB-Filmstrukturen, bedingt durch die Interpenetration der benachbarten Polymerlagen, keine innere Struktur besitzen.



Abb. 2-76: Spaghettimodell zur Verdeutlichung der Interpenetration der Polyelektrolyte in den Polymerschichten

Werden jedoch kontrastgebende Lagen durch mindestens drei Polyelektrolytlagen voneinander separiert, dann treten Übergitterreflexe auf. Das Auftreten einer Überstruktur kann nur detektiert werden, wenn die Wiederholungseinheit mindestens 104 \AA beträgt.

Die Interpenetration der Einzelschichten kann anhand des Spaghettimodelles (Abb. 2-76) veranschaulicht werden. Jede Spaghettischicht wird von der vorhergehenden und darauffolgenden Schicht durchdrungen, so daß man bei einem AB-Film (aus nur zwei Polyelektrolyten) keine in dem Sinne definierte Schicht vorliegen hat. Liegt aber z.B. ein ABCD-Film (A = blau; B = gelb, C = rot, D = grün) vor, bei dem die A-Schicht aus einem deuterierten Polymer besteht, so sind die beiden kontrastreichen (da deuteriert) Schichten (blau) durch die anderen sich durchdringenden Polymerschichten voneinander getrennt.

2.3.4.2.1 Röntgenreflexionsuntersuchungen an den in dieser Arbeit hergestellten Multischichtsystemen

Röntgenreflexionsmessungen wurden an einem Siemens D-500 Diffraktometer durchgeführt, das über ein DACO-MP Interface computergesteuert wird. Als Röntgenstrahlung wurde Kupfer K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) verwendet.

Der Meßaufbau besteht aus einem $\theta/2\theta$ -Goniometer mit feststehender Röntgenröhre und beweglichen $\theta/2\theta$ -Kreisen, wobei sich die Probe im θ -Kreis und der Detektor im 2θ -Kreis befinden. Die Röntgenstrahlung wird durch die Spalte I und II kollimiert, bevor sie auf die Probe trifft. Der reflektierte Strahl wird wieder durch zwei Spalte (III und IV) kollimiert, durch einen dem Detektor vorgeschalteten Graphit-Einkristall-Monochromator mittels Bragg-Reflexion monochromatisiert und gelangt durch einen letzten Spalt V in den Szintillationszähler.

Als Information wurde die Gesamtschichtdicke des Multischichtsystems aus den Abständen der Kiessig-Ringe erhalten.

Untersucht wurden in dieser Arbeit Systeme aus einem amorphen Polyelektrolyten und einem LC-Ionomer, zweier LC-Ionomere und einem LC-Ionomer und einem anorganischem Schichtmineral.

Nematisches Ionomer + amorpher Polyelektrolyt

Die ersten Untersuchungen erfolgten an dem System **PCM/P22c**. Dafür wurden zunächst folgende Multischichtsysteme auf Quarzträger hergestellt:

- **PEI²⁰/PSPM²⁰/[PCM¹/P22c¹]₁₅** (LM für **P22c**: THF/DMSO = 1 : 1)
- **PEI²⁰/PSPM²⁰/[PCM⁵/P22c⁵]₁₅**

Die beiden Systeme unterscheiden sich lediglich in den Tauchzeiten für **PCM** und **P22c**. Die beschichteten Träger wurden erst nach Aufbringen der 15 Doppelschichten mit dem Föhn bei 50°C getrocknet. Die erhaltenen Röntgenreflexionskurven sind in Abbildung 2-77 vergleichend gegenübergestellt.

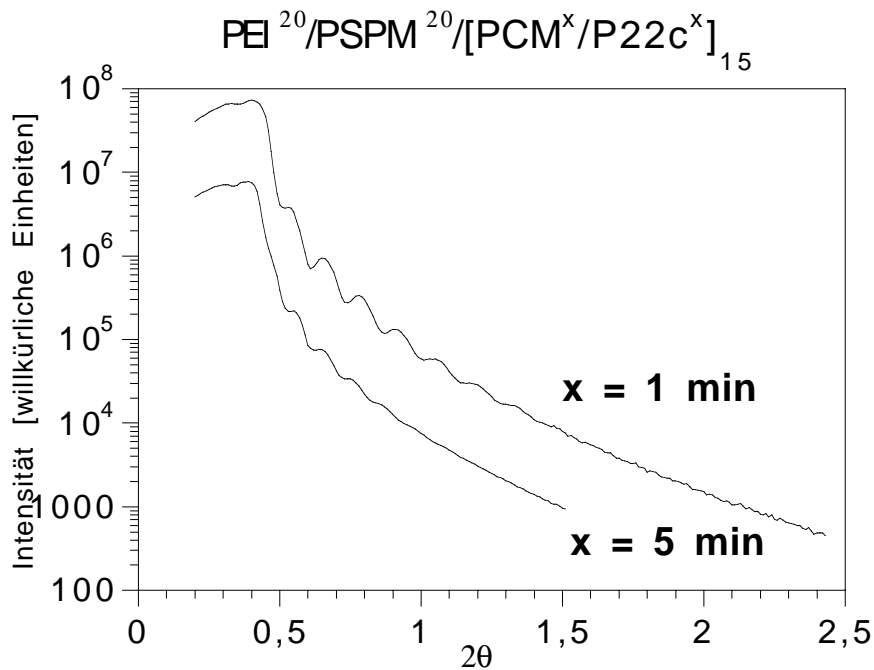


Abb. 2-77: Röntgenreflexionskurven der Multischichtsysteme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^1/\text{P22c}^1]_{15}$ und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P22c}^5]_{15}$

In beiden Fällen erhält man Röntgenreflexionskurven mit Kiessig-Ringen – 6 bei einer Tauchzeit von 1 min und 4 bei einer Tauchzeit von 5 min –, was auf eine recht glatte Oberfläche schließen lässt. Aus den Abständen der Minima können die Gesamtschichtdicken der jeweiligen Systeme berechnet werden, nämlich 642 Å für das $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^1/\text{P22c}^1]_{15}$ -System und 898 Å für das $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P22c}^5]_{15}$ -System. Diese Werte bestätigen die Ergebnisse der Kinetikstudien (Abb. 2-54). Bei einer recht kurzen Tauchzeit von 1 min wird nur eine vergleichsweise geringe Menge des Polymers adsorbiert, was zu einer geringeren Gesamtschichtdicke führt. Hier ist also das Adsorptionsgleichgewicht noch nicht erreicht. Bei einer Tauchzeit von 5 min wird eine wesentlich größere Gesamtschichtdicke erreicht, da in dieser Zeit mehr Polymer adsorbiert werden kann. Die Berechnung der Dicke einer **PCM/P22c**-Doppelschicht aus der Gesamtdicke des Filmes ist aufgrund des Vorhandenseins der **PEI/PSPM**-Grundschrift, die zur Gesamtschichtdicke beiträgt, mit einem großem Fehler behaftet. Deshalb wurden zur genauen Bestimmung der Dicke einer **PCM/P22c**-Doppelschicht vier Träger mit unterschiedlichen Anzahlen an Doppelschichten, nämlich 2, 4, 6 und 8 Doppelschichten, hergestellt. Die Tauchzeiten für **PCM** und **P22c** betragen hier wiederum 5 min. Bei einem linearen Anstieg der Dicke mit der Anzahl an Doppelschichten entspricht die Steigung der Schichtdicke einer Doppelschicht.

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P22c}^5]_y$ (mit $y = 2, 4, 6, 8$)
(LM für **P22c**: DMSO/THF = 1 : 1)

Die Röntgenreflexionskurven dieser Filme sind in Abbildung 2-78 zu finden. In der eingefügten Grafik ist die Schichtdicke gegen die Anzahl an Doppelschichten (= Tauchzyklen) aufgetragen.

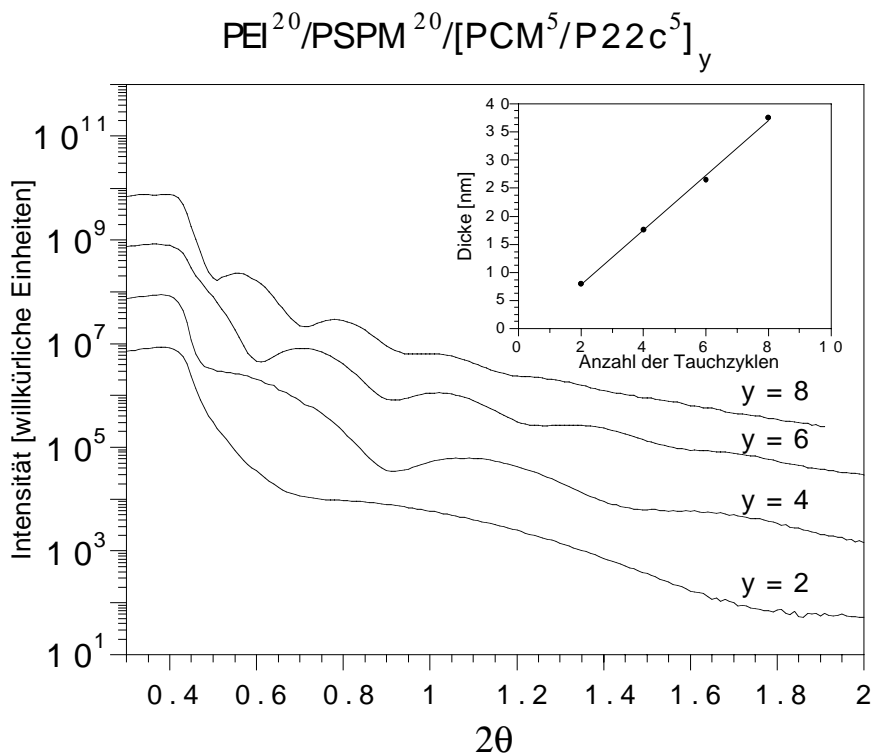


Abb. 2-78: Röntgenreflexionskurven der Systeme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P22c}^5]_y$ (mit $y = 2, 4, 6, 8$; $y = 2$ entspricht zwei **PCM/P22c**-Doppelschichten); eingefügte Grafik: Auftragung der Schichtdicken gegen die Anzahl an Doppelschichten

Aus den bei allen vier Messungen jeweils erhaltenen Kiessig-Ringen ließen sich die in Tabelle 2-15 angegebenen Gesamtschichtdicken berechnen. Durch Auftragung der Schichtdicken gegen die Anzahl der Doppelschichten erhält man aus der Steigung der Geraden ein mittleres Wachstum von 49 \AA pro **PCM/P22c**-Doppelschicht.

Tab. 2-15: Aus den Röntgenreflexionskurven berechneten Gesamtschichtdicken der Systeme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P22c}^5]_y$ (mit $y = 2, 4, 6, 8$; vergl. Abb. 2-78), $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P23c}^5]_8$ und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P26}^5]_8$

Multischichtsystem	Anzahl an PCM/LC-Ionomer Doppelschichten	Gesamtschichtdicke [\AA] ^{a)}
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P22c}^5]_2$	2 (PCM/P22c)	81
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P22c}^5]_4$	4 (PCM/P22c)	177
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P22c}^5]_6$	6 (PCM/P22c)	265
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P22c}^5]_8$	8 (PCM/P22c)	375
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P23c}^5]_8$	8 (PCM/P23c)	122
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P26}^5]_8$	8 (PCM/P26)	73

^{a)} berechnet aus den Abständen der Kiessig-Ringe

Zum Vergleich sind in Tabelle 2-15 die Gesamtschichtdicken für die Filme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P23c}^5]_8$ (LM für **P23c**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1 : 1$) und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P26}^5]_8$ (LM für **P26**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1 : 1$) mit jeweils 8 PCM/LC-Ionomer-Doppelschichten mit angegeben. Wie schon in Kapitel 2.3.3 (Nematisches Ionomer und amorpher Polyelektrolyt) diskutiert, unterscheiden sich **P22c**, **P23c** und **P26** in der Art des Gegenions – Bariumion im Falle von **P22c**, Triethylammonium bei **P23c** und Dicyclohexylammonium im Falle von **P26** –, so daß man chemisch identische Filme bekommt. Der dickste Film mit 375 \AA ist der aus **PCM** und **P22c** aufgebaute. Bei den aus **PCM** und **P23c** bzw. **PCM** und **P26** aufgebauten Systemen erhält man wesentlich dünnere Filme mit einer Dicke von 122 bzw. 73 \AA . Diese Werte bestätigen die in Abbildung 2-50 gezeigten UV-Kurven. Die Absorption, welche mit der adsorbierten Menge des Polymers korreliert, nimmt ebenfalls in der Reihenfolge **P22c**, **P23c** und **P26** ab.

Es gibt sicherlich viele Faktoren, die die Schichtdicke der LC-Ionomerschicht beeinflussen. Die wichtigsten werden im folgenden aufgezählt und diskutiert:

- ~ Art der Ionenwechselwirkung : Ist die Tendenz der Ionenpaare zur Dissoziation groß, so werden die Ladungen entlang der Polymerkette nur geringfügig abgeschirmt, so daß sie sich elektrostatisch abstoßen, was zu einer Aufweitung des Polymerknäuels führt. Die Polymerkette adsorbiert somit flach. Im Falle des

voluminösen Dicyclohexylammoniumsalzes (**P26**) ist diese Tendenz wesentlich größer als beim kleinen Ba^{2+} -Gegenion (**P22c**), so daß man bei **P 2 6** flachere (= dünnere) LC-Ionomerschichten bekommt.

~ Art des Gegenions: **P22c** hat ein kleines und hochgeladenes zweiwertiges Gegenion (Ba^{2+}), welches die Ausbildung von Cluster begünstigt. Diese Cluster liegen teilweise auch in Lösung vor, so daß dieses LC-Ionomer als kompaktes Knäuel auf der Oberfläche adsorbiert, was zu dicken Filmen führt. Beim großen, einfach geladenen Dicyclohexylammoniumion, bei dem die positive Ladung zusätzlich noch verschmiert ist, ist die Tendenz zur Clusterbildung wesentlich geringer, so daß dieses Gegenion enthaltende LC-Ionomer (**P26**) flache und somit dünne Schichten ergibt.

~ Lösungsmittel: Ein polares Lösungsmittel begünstigt einerseits die Dissoziation der Ionenpaare. Die Knäuelichte ist dadurch nicht sehr hoch und somit adsorbiert die Polymerkette flach. Andererseits werden die Fest- und Gegenionen durch ein polares Lösungsmittel wie z.B. DMSO (großes Dipolmoment) gut solvatisiert, so daß die Ladung stark abgeschirmt ist. In diesem Falle liegt die Polymerkette wieder als dichtes Knäuel vor.

In den vorliegenden Fällen scheint die hohe Tendenz der Clusterbildung in Lösung bei **P22c** (Ba-Gegenion) und somit die Tendenz zur Adsorption als kompaktes Knäuel für die große Gesamtschichtdicke ausschlaggebend zu sein. Die ammoniumhaltigen Polymere **P23c** und **P26** tendieren aufgrund der hohen Dissoziationsfähigkeit der voluminösen Gegenionen und der geringen Tendenz der Ausbildung von Clustern eher flach zu adsorbieren.

Da bei allen hier vorgestellten Polyelektrolyt/LC-Ionomer-Filmen (AB-Filme) keine Bragg-Reflexe gefunden wurden, die Unterschiede der Elektronendichten von **PCM** und der LC-Ionomere aber groß sind, muß daraus geschlossen werden, daß die Interpenetration der benachbarten Polymerlagen groß ist. Hinzu kommt noch, daß wir mit einer maximalen Doppelschichtdicke von 49 Å für das **PCM/P22c**-System ca. 50% unterhalb des für das

Auftreten von Bragg-Reflexen nötigen Übergitterabstandes von ca. 105 \AA^{89} liegen (vergl. Kap. 2.3.4.2).

Röntgenreflexionsuntersuchungen an **PCM/P27**-Filmen ($\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P27}^5]_y$ mit $y = 1, 4, 8, 18$) ergaben, wohl bedingt durch eine recht raue Oberfläche, keine Kiessig-Ringe.

Smektisches Ionomer + amorpher Polyelektrolyt

Zur Untersuchung eines Filmes aus einem amorphen Polyelektrolyten und einem smektischen Ionomer wurden Multischichten aus **PCM** und **P4c** (vergl. Abb. 2-15) hergestellt.

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P4c}^5]_y$ ($y = 3, 4, 8$)
(LM für **P4c**: THF/DMSO = 1 : 1)
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P4c}^{20}]_3$

Die an den drei ersten Filmen gemessenen Röntgenreflexionskurven sind in Abbildung 2-79 vergleichend gegenübergestellt.

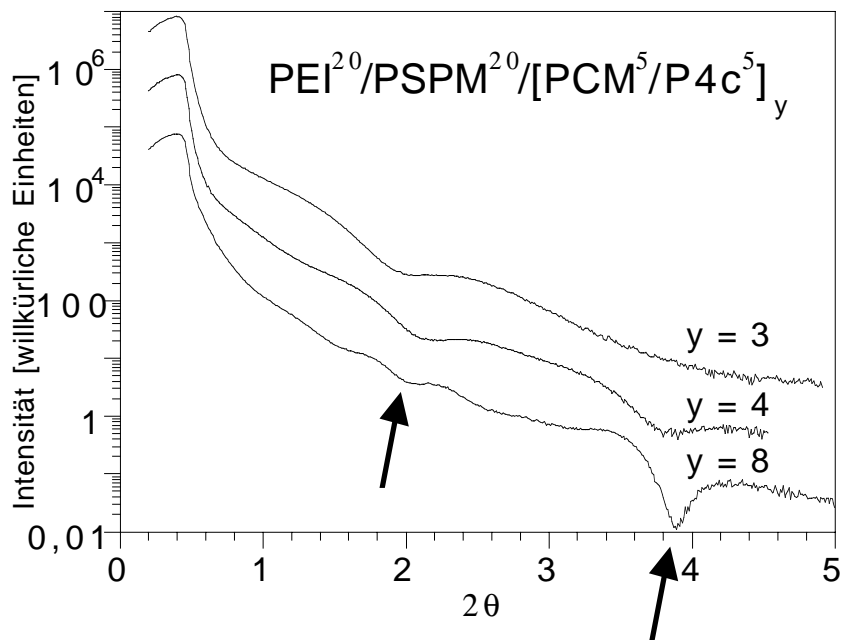


Abb. 2-79: Röntgenreflexionskurven der Systeme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P4c}^5]_y$ (mit $y = 3, 4, 8$)

Die Filme mit 3 oder 4 Doppelschichten zeigen, wie erwartet, Kiessig-Ringe. Bei den Röntgenreflexionsmessungen des Filmes $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P4c}^5]_8$ wird ein anderes Verhalten gefunden. Der Film mit 8 Doppelschichten zeigt bei einem 2θ -Wert von ca. 3.9 ein scharfes Minimum. Solche Minima werden oft beobachtet, wenn sich Bragg-Reflexe mit Kiessig-Ringen überlagern⁷². Da keine Filme mit höheren Anzahlen an Schichten untersucht wurden, für die sich der Bragg-Peak stärker zeigen sollte, ist keine gesicherte abschließende Interpretation möglich. Unter der Annahme, daß es sich hier um einen Bragg-Reflex zweiter Ordnung handelt, sollte bei einem 2θ -Wert von ca. 2 der Reflex erster Ordnung zu finden sein. Tatsächlich ist im Bereich von $2\theta = 2$ ein schwaches Minimum beobachtbar. Die Position dieses Reflexes ist korrespondierend zu einer Übergitterwiederholeinheit von $d = 44 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist mit dem smektischen Schichtabstand des Polymers **P4c** von 45 \AA identisch (vergl. Tab. 2-9). Daß bei diesem Film mit 8 **PCM/P4c**-Doppelschichten Schichtreflexe auftreten, kann mit der relativ niedrigen Glasübergangstemperatur von **P4c** ($28 \text{ }^\circ\text{C}$; vergl. Tab. 2-6) erklärt werden. Durch das Trocknen des Trägers mit dem Föhn bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$, ein Vorgang, der einige Minuten dauert, hat **P4c** die Möglichkeit zu fließen. Da aber die LC-Ionomerketten über ionische Gruppen an den Polyelektrolyten fixiert sind, kann es nicht zu einer makroskopischen Entmischung kommen.

Die Filmdicken für die Filme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P4c}^5]_y$ ($y = 3, 4$) und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P4c}^{20}]_3$ sind in Tabelle 2-16 vergleichend gegenübergestellt. Der Film aus 4 **PCM/P4c**-Doppelschichten ist mit 53 Å um 9 Å dicker als der aus 3 Doppelschichten mit 44 Å. Daraus ergibt sich also eine Dicke von 9 Å pro **PCM/P4c**-Doppelschicht.

Tab. 2-16: Aus den Röntgenreflexionskurven berechneten Gesamtschichtdicken der Systeme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P4c}^5]_y$ (mit $y = 3, 4$; vergl. Abb. 2-79) und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P4c}^{20}]_3$

Multischichtsystem	Anzahl an PCM/P4c -Doppelschichten	Gesamtschichtdicke [Å] ^{a)}
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P4c}^5]_3$	3	44
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P4c}^5]_4$	4	53
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P4c}^{20}]_3$	3	93

^{a)} berechnet aus den Abständen der Kiessig-Ringe

Die unterschiedlichen Gesamtschichtdicken für die Systeme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P4c}^5]_3$ und $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P4c}^{20}]_3$ zeigen, daß die Schichtdicken stark von den Tauchzeiten für **PCM** und **P4c** abhängen. Laut Kinetikstudien (Abb. 2-54) sollte man schon nach 5 min, wenn die maximale Absorption erreicht ist, eine maximale Schichtdicke erwarten. Doch dieses Beispiel zeigt, daß die Schichtdicke auch von anderen Faktoren, wie z.B. Umlagerungen (Konformationsänderungen) innerhalb der Polymerschichten, abhängt.

Smektisches Ionomer + nematisches Ionomer

Auch bei Verwendung von zwei LC-Ionomeren beim Multischichtaufbau erhält man Filme mit glatten Oberflächen, so daß die Bestimmung der Gesamtdicke der Filme mittels Röntgenreflexion möglich ist. Ein Beispiel dafür ist das Multischichtsystem bestehend aus dem nematischen Ionomer **P22c** als anionische und dem smektischen Ionomer **P28** als kationische Komponente.

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P28}^5/\text{P22c}^5]_y$ mit $y = 4, 8, 12, 16$
(LM für **P28**: DMSO/CH₂Cl₂ = 3 : 1)
(LM für **P22c**: THF/DMSO = 1 : 1)

Am ausgeprägtesten sind die Kiessig-Ringe für die Filme aus 8 und 12 **P28/P22c**-Doppelschichten (Abb. 2-80). Doch auch aus den anderen Kurven läßt sich die Gesamtdicke des jeweiligen Filmes berechnen. In keinem Fall werden Hinweise auf Bragg-Reflexe gefunden. In der eingefügten Grafik sind die Gesamtschichtdicken, die nochmals in Tabelle 2-17 aufgelistet sind, gegen die Anzahl der Tauchzyklen aufgetragen.

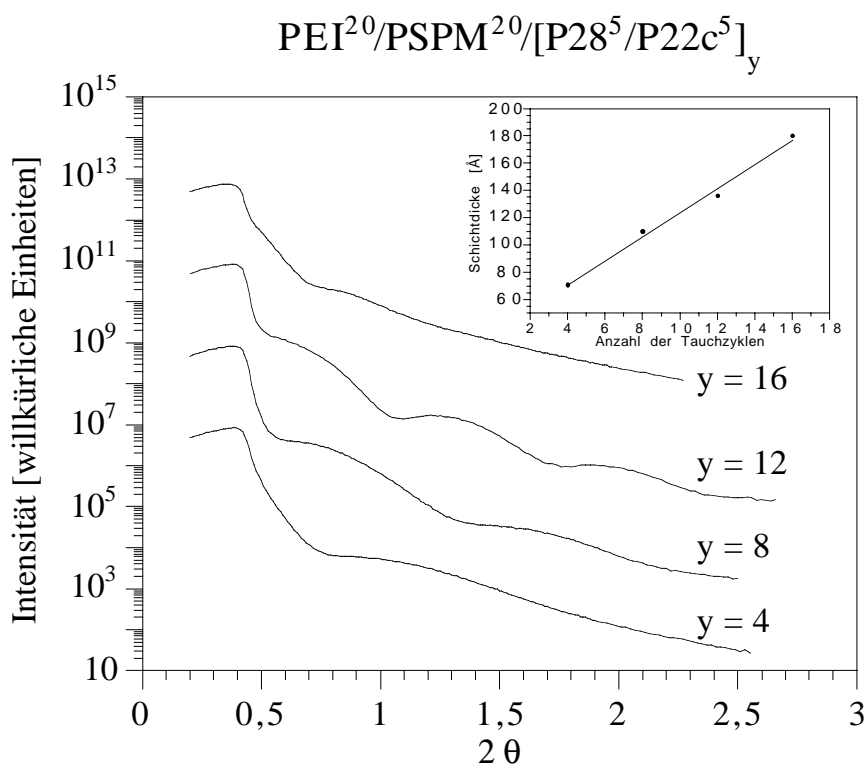


Abb. 2-80: Röntgenreflexionskurven der Systeme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P28}^5/\text{P22c}^5]_y$ (mit $y = 4, 8, 12, 16$); eingefügte Grafik: Auftragung der Schichtdicken gegen die Anzahl an Doppelschichten

Aus dem linearen Zusammenhang zwischen der Dicke eines Filmes und der Anzahl der Tauchzyklen errechnet sich aus der Steigung der Geraden ein Wachstum von 9 \AA pro **P28/P22c**-Doppelschicht. Da es sich hier um zwei LC-Ionomere handelt, kann diese geringe Doppelschichtdicke nur dadurch zustande kommen, daß sich die Mesogene beider Polymere im wesentlichen parallel zur Oberfläche orientierten. Diese Orientierung, die man beim nematischen Ionomer aufgrund seiner Struktur (ionische Gruppe am Mesogen) sowieso erwartet (vergl. Abb. 2-45 a), kann auf das smektische Ionomer durch Selbsterkennung der Mesogene beider Ionomere übertragen werden. Sollte sich bei einer parallelen Orientierung der Mesogene zur Oberfläche eine smektische Struktur ausbilden,

so wären die smektischen Schichten senkrecht zur Oberfläche und damit in der verwendeten Streugeometrie ($\theta/2\theta$) nicht zu detektieren.

Tab. 2-17: Aus den Röntgenreflexionskurven berechneten Gesamtschichtdicken der Systeme $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P28}^5/\text{P22c}^5]_y$ (mit $y = 4, 8, 12, 16$; vergl. Abb. 2-80)

Multischichtsystem	Anzahl an P28/P22c -Doppelschichten	Gesamtschichtdicke [Å] ^{a)}
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P28}^5/\text{P22c}^5]_4$	4	71
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P28}^5/\text{P22c}^5]_8$	8	110
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P28}^5/\text{P22c}^5]_{12}$	12	136
$\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P28}^5/\text{P22c}^5]_{16}$	16	180

^{a)} berechnet aus den Abständen der Kiessig-Ringe

Smektisches Ionomer + smektisches Ionomer

Für die Röntgenreflexionsmessungen an einem Film aus zwei smektischen Ionomeren wurden Multischichtsysteme aus den Polymeren **P3b** und **P4c** hergestellt. Bei **P3b** handelt es sich um ein azohaltiges Homopolymer mit Tributylphosphonium-Gruppe (vergl. Abb. 2-16) und bei **P4c** um ein azohaltiges Copolymer mit Phosphonsäuresalz-Gruppe (vergl. Abb. 2-15).

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P3b}^{20}/\text{P4c}^{20}]_7$ ($y = 7, 12, 14, 16$)
 (LM für **P3b**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1 : 1$)
 (LM für **P4c**: $\text{THF}/\text{DMSO} = 1 : 1$)

Doch bei keiner Röntgenuntersuchung dieser Filme wurden Kiessig-Ringe oder Bragg-Peaks gefunden. Das Fehlen von Kiessig-Ringen weist auf eine raue Oberfläche hin. Daß hier keine Bragg-Reflexe gemessen wurden, ist verwunderlich, da es sich um zwei smektische Ionomere (**P3b**: $g\ 12\ s_A\ 64\ n\ 82\ i$; **P4c**: $g\ 28\ s_A\ 136\ i$) handelt. Gerade bei zwei smektischen Polymeren würde man selbst bei einer Interpenetration der Einzelschichten eine smektische Phase mit überwiegend homeotrope Ausrichtung erwarten. Insbesondere, da ein Blend aus diesen beiden Polymeren, der durch Auflösen der Polymere in Chloroform/Methanol, durch Vereinigen der beiden Lösungen und durch Ausfällen des Blends aus kaltem Hexan hergestellt wurde, ebenfalls flüssigkristallin (Blend **P3b/P4c**: g

26 LC 55 i) ist. Unter dem Polarisationsmikroskop erscheint dieser Blend über weite Temperaturbereiche homogen.

Als wichtiges Ergebnis dieser ersten Röntgenreflexionsuntersuchungen bleibt festzuhalten, daß Filme aus einem amorphen Polyelektrolyten und einem LC-Ionomer und aus zwei LC-Ionomeren, bedingt durch die Interpenetration der benachbarten Polymerlagen, zunächst keine innere Struktur besitzen. Lediglich in einem Fall ($\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^5/\text{P4c}^5]_8$) gelang es, Andeutungen von Bragg-Reflexe zu messen. Hier müßten weitere Untersuchungen Aufschluß darüber geben können, ob die niedrige Glasübergangstemperatur von **P4c** und das Trocknen des Filmes mit dem Föhn bei 50 °C eine Rolle bei der Bildung der Übergitterstruktur spielen.

Doch auch bei Abwesenheit von Bragg-Reflexen bleibt festzuhalten, daß es in den meisten Fällen gelingt, Filme mit relativ glatten Oberflächen herzustellen. Bei diesen Filmen ist eine Dickenbestimmung anhand der Kiessig-Ringe möglich.

Als kleiner Zusatz muß noch erwähnt werden, daß durch den Umzug des Arbeitskreises von Mainz nach Wuppertal, weitergehende Röntgenreflexionsuntersuchungen nicht mehr möglich waren. Dennoch zeigen diese Ergebnisse schon jetzt, daß die LC-Iomere nicht nur im Bulk interessante Eigenschaften aufweisen.

2.3.4.3 Oberflächenplasmonen-Spektroskopie

Mit der Oberflächenplasmonen-Spektroskopie, welche eine optische Untersuchungsmethode darstellt, vermag man Adsorptionen an dünnen Goldfilmen zu detektieren. Selbst Kinetikmessungen mit guter Zeit- und Schichtdickenzunahme-Auflösung lassen sich durchführen, da die Oberflächenplasmonen-Spektroskopie ein Auflösungsvermögen von 0.1 nm ($= 1 \text{ \AA}$) in der Schichtdicke aufweisen kann.

2.3.4.3.1 Theoretische Grundlagen der Oberflächenplasmonen-Spektroskopie

Oberflächenplasmonen (PSP, Plasmon Surface Polaritons)⁹⁰ definiert man als Ladungsdichtewellen des fast freien Elektronengases eines Metalls, die sich entlang der Grenzfläche zwischen dem Metall und einem dielektrischen Medium ausbreiten. Dabei breitet sich das elektrische Feld dieser Wellen nicht nur entlang der Grenzfläche aus, sondern dringt auch in das dielektrische Medium ein (Abb. 2-81). Die Anregung der Oberflächenplasmonen erfolgt mittels eines Laserstrahls.

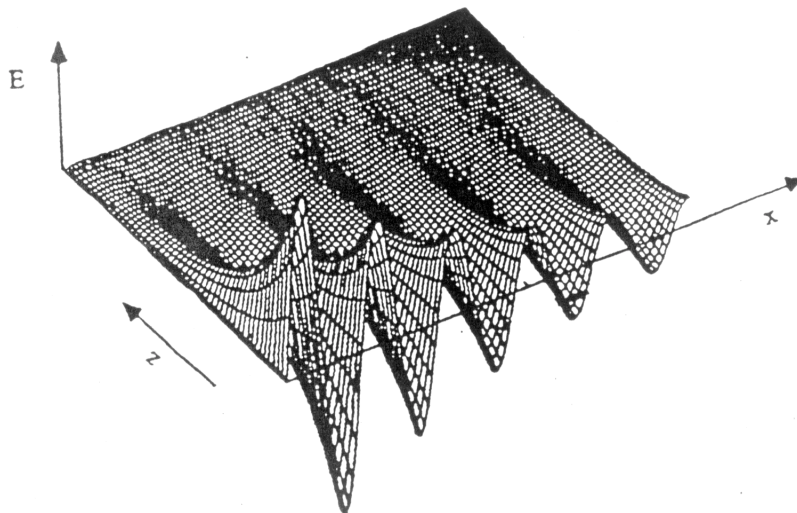


Abb. 2-81: Elektrisches Feld eines Oberflächenplasmons an der Metall/Dielektrikum Grenzfläche; x ist die Ausbreitungsrichtung; z ist die Achse senkrecht zur Grenzfläche, E ist das elektrische Feld

Das Studium der Vorgänge an der Gold/Dielektrikum-Grenzfläche in situ erfolgt mit einer modifizierten Kretschmann-Anordnung (Abb. 2-82), in der ein mit Gold bedampfter Objektträger, optisch an das Prisma gekoppelt, mit einer speziell gefertigten Küvette versehen wurde.

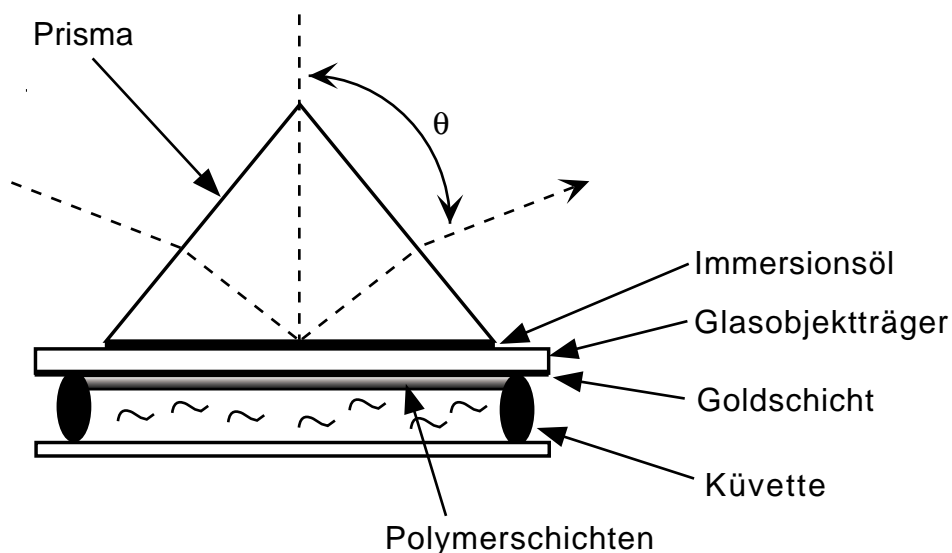


Abb. 2-82: Modifizierte Kretschmann-Anordnung mit Küvette

Zur Messung wird ein Laserstrahl an der Innenseite des Prismas reflektiert. Ab einem kritischen Winkel θ_c tritt Totalreflexion ein (Abb. 2-83). Ein evaneszenter Anteil des elektromagnetischen Feldes dringt, im Bereich der Totalreflexion, durch die dünne Metallschicht und regt unter dem Resonanzwinkel θ_0 Oberflächenplasmonen an. Man spricht hier auch von frustrierter Totalreflexion (ATR = Attenuated Total Reflection).

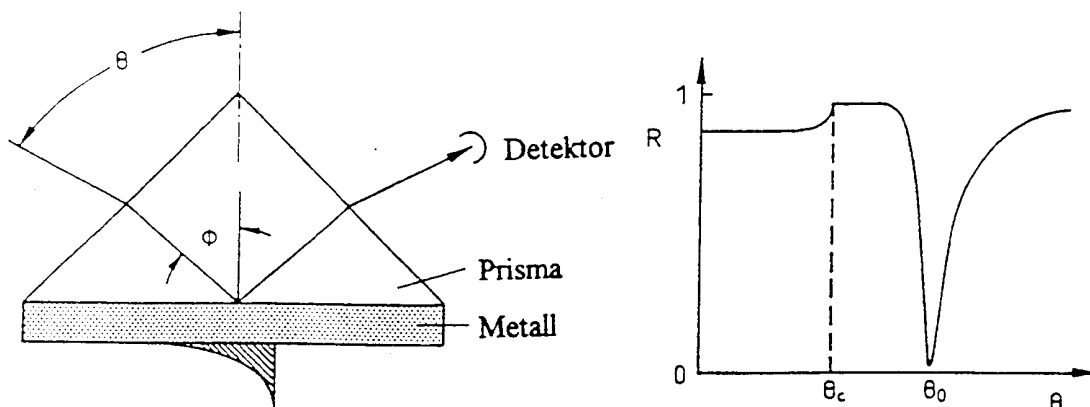


Abb. 2-83: Kretschmann-Anordnung mit resultierender Reflexionskurve $R(\theta)$; θ_c = kritischer Winkel, bei dem Totalreflexion auftritt; θ_0 = Resonanzwinkel; aus Ref. 91

Gemessen wird die Reflexion in Abhängigkeit des externen Winkels θ . Bei Anregung eines Oberflächenplasmons tritt ein Minimum in der Reflexionskurve $R(\theta)$ auf (s. Abb. 2-83). Bringt man nun zusätzlich an der Grenzfläche zum Metall eine dünne dielektrische Deckschicht (mit $n_{Schicht} > n_{Luft}$; wobei n der Brechungsindex ist) auf, so verschiebt sich der Resonanzwinkel θ_0 des Oberflächenplasmons aufgrund der höheren Dämpfung zu höheren Winkeln. Kennt man den Brechungsindex $n_{Schicht}$ aus einer anderen Messung, so kann die

Schichtdicke d mit großer Präzision bestimmt werden. Kennt man den Brechungsindex nicht, so wird üblicherweise ein Brechungsindex von $n = 1.5$ angenommen.

2.3.4.3.2 Kinetikmodus

Erfolgt die Messung der Resonanzkurve zu definierten Zeiten, so lassen sich zeitliche Veränderungen der Plasmonenresonanz verfolgen. Dazu wird das reflektierte Licht R zeitabhängig bei einem konstanten Winkel θ registriert. Man wählt hierfür den Bereich der Flanke der Resonanzkurve (vergl. Abb. 2-84); denn in diesem Winkelbereich bewirkt die Verschiebung der Plasmonenresonanzkurve eine Intensitätssteigerung des reflektierten Lichts von R_1 nach R_2 . Die verwendete Elektronik bestimmt die Zeitauflösung solcher Messungen. In neuesten Arbeiten wurden zeitliche Auflösungen von 1 ns realisiert⁹².

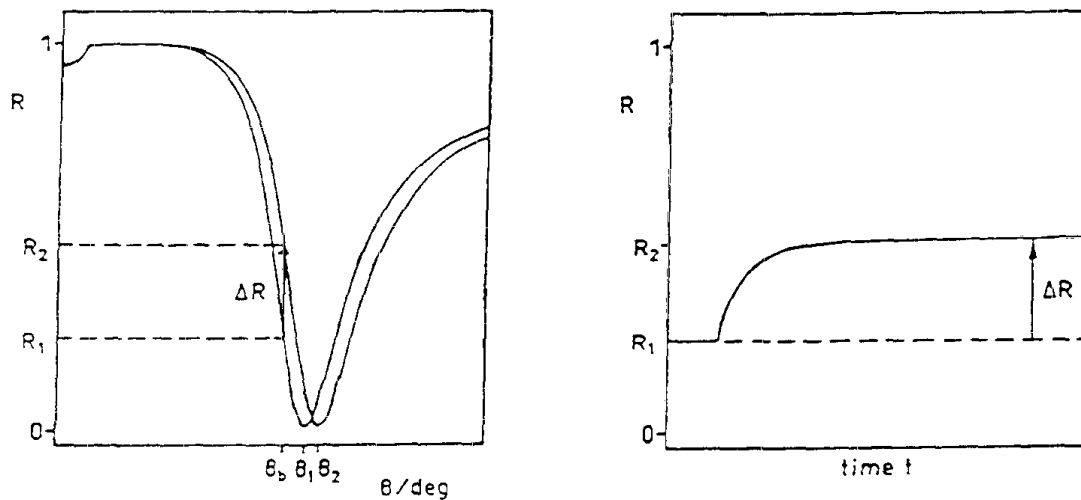


Abb. 2-84: Prinzip der kinetischen Messung

2.3.4.3.3 Schichtdickenbestimmung an Systemen mit LC-Ionomeren

Nachdem das Oberflächenplasmonen-Spektrum von reinem Gold (Glasträger, auf dem 30 Å Chrom und dann 500 Å Gold aufgedampft wurden; s. Experimenteller Teil) gegen Wasser aufgenommen wurde, wurde bei allen Experimenten als fester Anker, der auf der Goldoberfläche chemisorbiert wird, 2-Mercaptoethansulfonsäure-Natriumsalz ($3 \cdot 10^{-2}$ M in Milliporewasser) verwendet (Abb. 2-85). Nach einer "Tauchzeit" von 2 h (obwohl hier die Polymerlösungen mittels einer Spritze in die Küvette überführt werden, wo die Lösungen dann mit der Oberfläche in Kontakt sind, soll weiterhin der Begriff Tauchzeiten verwendet werden) wird der Träger mehrmals mit Milliporewasser gespült, um daraufhin das

Oberflächenplasmonen-Spektrum des negativ funktionalisierten Trägers gegen Wasser zu messen.

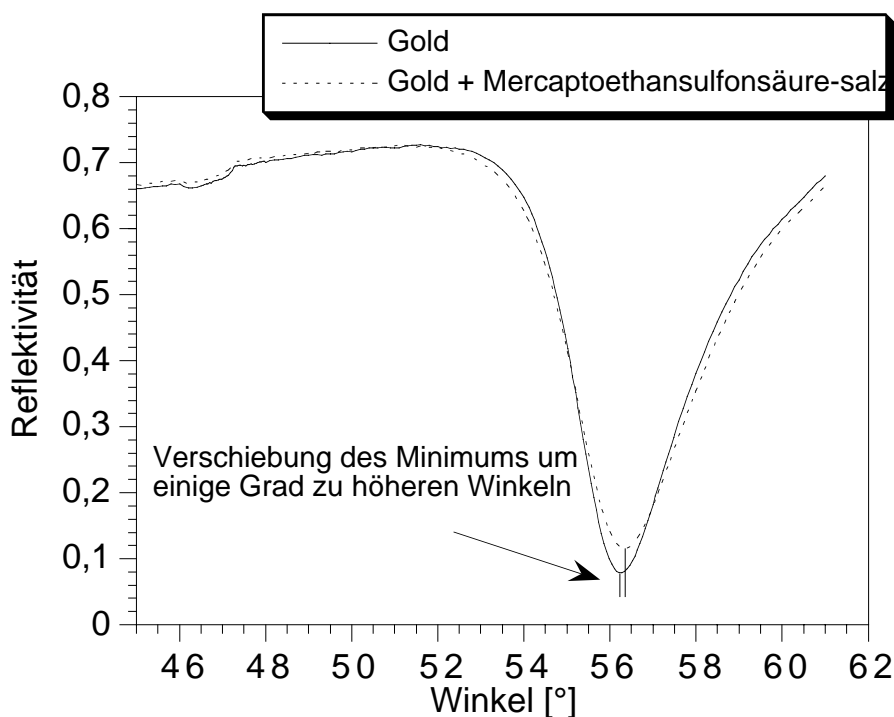
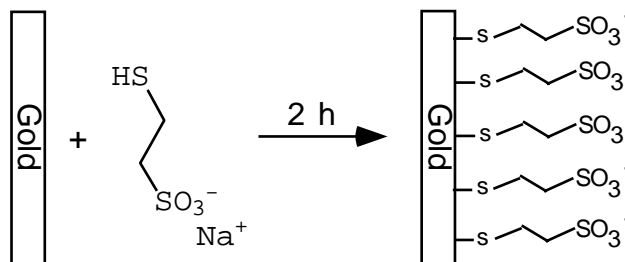


Abb. 2-85: Obere Abbildung: Schematische Darstellung der Chemisorption von 2-Mercaptoethansulfonsäure-Natriumsalz auf einem mit Gold bedampften Glsträger; Untere Abbildung: Oberflächenplasmonen-Kurven des reinen Goldes (—) und des mit von 2-Mercaptoethansulfonsäure-Natriumsalzes (...) beschichteten Goldes

Obwohl üblicherweise bei Verwendung des recht kurzen 2-Mercaptoethansulfonsäure-Natriumsalzes keine Schichtdickenzunahme messbar ist, konnte in diesem Fall aus der Verschiebung des Minimums der Oberflächenplasmonen-Kurve eine Schichtdickenzunahme von 5 \AA ermittelt werden (Abb. 2-85). Die Schichtdickenbestimmung erfolgt unter Verwendung eines Rechners durch Anpassen von Standard Theoriekurven nach Fresnel. Hierzu wurde ein Vier-Schicht-Modell angenommen. Die erste Schicht bestand aus dem Prisma mit $\epsilon' = 3.40$ (wobei $n = \sqrt{\epsilon'}$ den

Realteil des Brechungsindex darstellt) und $\epsilon'' = 0$. Die zweite Schicht entspricht der Goldschicht mit Werten von ϵ' um -12.400 und ϵ'' um 1.439 bei einer Schichtdicke von 48 nm. Für die dritte Schicht, die Polymerschicht wurde ein $\epsilon' = 2.25$ ($= n^2$) und $\epsilon'' = 0$ angenommen, wie bereits von einigen Gruppen als akzeptable Werte dargestellt^{93,94}. Als vierte Schicht diente 0.1 mM NaCl-Lösung für die ein Wert von $\epsilon' = 1.77$ und $\epsilon'' = 0$ eingesetzt wurde oder Luft mit $\epsilon' = 0$ und $\epsilon'' = 0$.

Der auf diese Art und Weise negativ funktionalisierte Träger wurde nun für den alternierenden Schichtaufbau verwendet, wobei hier auf die Adsorption der bei den UV- und Röntgenreflexionsmessungen verwendeten **PEI**- und **PSPM**-Grundschichten verzichtet wurde. Untersucht wurden folgende Systeme:

- Gold/Thiol/[**PCM**¹⁰/**P22c**¹⁰]₅ (LM für **P22c**: DMSO/THF = 1 : 1)
- Gold/Thiol/[**PCM**¹⁰/**P27**¹⁰]₅ (LM für **P27**: DMSO/H₂O = 1 : 1)
- Gold/Thiol/[**PCM**¹⁰/**P23c**¹⁰]₅ (LM für **P23c**: CH₂Cl₂/MeOH = 1 : 1)

Die Tauchzeiten betragen bei allen Polymeren 10 min. Es wurde immer gegen Milliporewasser gemessen. Nach der Adsorption der Polymere wurde die Küvette vor der Aufnahme des Spektrums jeweils dreimal mit Wasser gespült. Zusätzlich wurde die Küvette vor und nach der Adsorption des LC-Ionomers einmal mit dem für das Ionomer verwendeten Lösungsmittelgemisch gespült. In Abbildung 2-86 sind die Oberflächenplasmonen-Spektren des Systems Gold/Thiol/[**PCM**¹⁰/**P22c**¹⁰]₅ wiedergegeben, wobei die erste Kurve nach Adsorption des von 2-Mercaptoethansulfonsäure-Natriumsalzes aufgenommen wurde. Die nach der Adsorption von **PCM** gemessenen Kurven wurden wegen der Übersichtlichkeit (nur geringe Verschiebung relativ zur Vorgängerkurve) weggelassen.

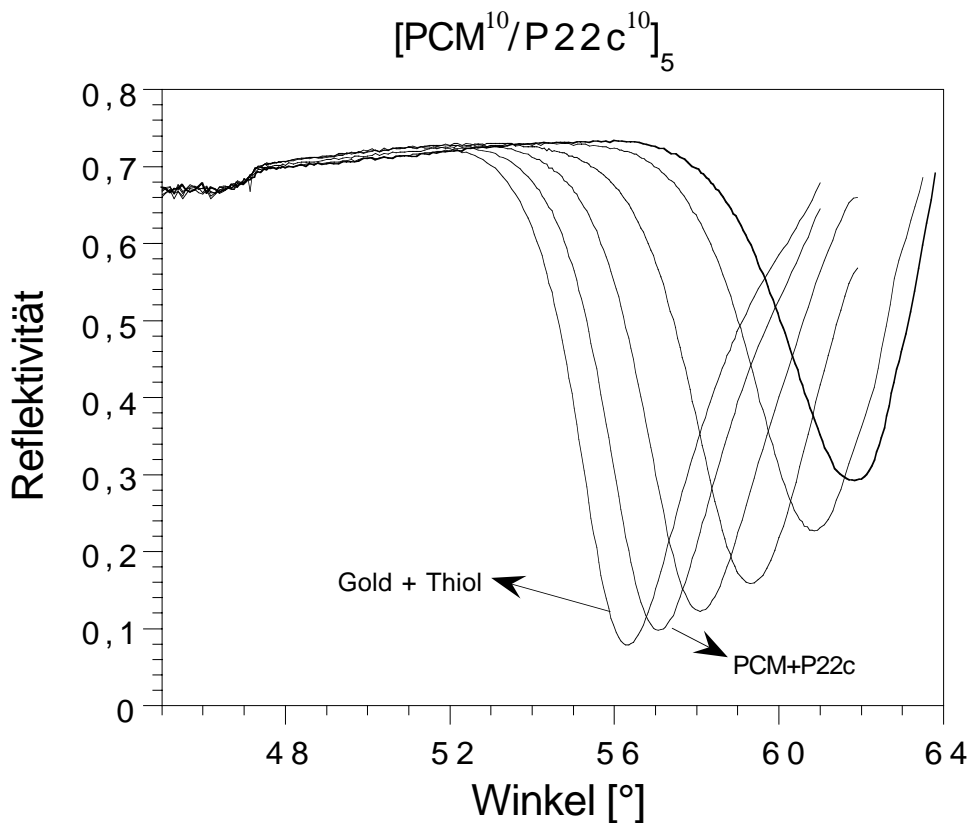


Abb. 2-86: Oberflächenplasmonen-Spektren für das Multischichtsystem Gold/Thiol/ $[\text{PCM}^{10}/\text{P22c}^{10}]_5$; 1. Kurve: nach Adsorption des 2-Mercaptoethansulfonsäure-Natriumsalzes; jede weitere Kurve: nach Adsorption von **P22c**

Ähnliche Kurven wurden für alle anderen Multischichtsysteme ebenfalls erhalten. Daher soll hier lediglich eine tabellarische Auflistung (Tabellen 2-18, 2-19 und 2-20) der erhaltenen Schichtdicken erfolgen.

Tab. 2-18: Schichtdicken der Polymere **PCM** und **P22c** (Gold/Thiol/ $[\text{PCM}^{10}/\text{P22c}^{10}]_5$ -System)

	Dicke der 1. Schicht [Å]	Dicke der 2. Schicht [Å]	Dicke der 3. Schicht [Å]	Dicke der 4. Schicht [Å]	Dicke der 5. Schicht [Å]	Mittelwert [Å]
PCM	4	3	5	6	3	4
P22c	37	52	60	72	40	52

Tab. 2-19: Schichtdicken der Polymere **PCM** und **P27** ([Gold/Thiol/**PCM**¹⁰/**P27**¹⁰]₅-System)

	Dicke der 1. Schicht [Å]	Dicke der 2. Schicht [Å]	Dicke der 3. Schicht [Å]	Dicke der 4. Schicht [Å]	Dicke der 5. Schicht [Å]	Mittelwert [Å]
PCM	5	7	5	10	10	7
P27	10	27	15	33	39	25

Tab. 2-20: Schichtdicken der Polymere **PCM** und **P23c** ([Gold/Thiol/**PCM**¹⁰/**P23c**¹⁰]₅-System)

	Dicke der 1. Schicht [Å]	Dicke der 2. Schicht [Å]	Dicke der 3. Schicht [Å]	Dicke der 4. Schicht [Å]	Dicke der 5. Schicht [Å]	Mittelwert [Å]
PCM	2	6	4	3	5	4
P23c	21	16	19	24	14	19

Auffällig sind zunächst einmal die großen Schwankungen der Werte für ein Polymer innerhalb eines Multischichtsystems. Diese Schwankungen sind leider nicht erklärbar, da stets die gleichen Lösungen und die gleichen Tauchzeiten verwendet und die gleiche Spülprozedur durchgeführt wurde.

Die Dicke für eine **PCM**-Schicht beträgt je nach System zwischen 4 und 7 Å. Die dicksten Schichten, mit einem Mittelwert von 52 Å, erhält man für **P22c**. Addiert man den **PCM**-Wert von 4 Å hinzu, kommt man auf eine Dicke von 56 Å pro **PCM/P22c**-Doppelschicht. Dieser Wert entspricht dem bei Röntgenreflexionsmessungen erhaltenen Wert von 49 Å (Abb. 2-78). Für **P27** beträgt die mittlere Schichtdicke 25 Å und für **P23c** 19 Å. Somit errechnet sich eine mittlere Schichtdicke von 32 Å für eine **PCM/P27**-Doppelschicht und von 23 Å für eine **PCM/P23c**-Doppelschicht.

Die Schichtdicken des **PCM/P22c**- und des **PCM/P23c**-Systems wurden schon im Kapitel Röntgenreflexionsmessungen (Tab. 2-15) verglichen. Zur Erinnerung soll nochmals erwähnt werden, daß beide Polymere sich nur in der Art des Gegenions unterscheiden (Bariumion bei **P22c** und Triethylammonium bei **P23c**). Die wesentlich kleinere Schichtdicke für das **PCM/P23c**-System wird hier durch Oberflächenplasmonen-Messungen bestätigt.

2.3.4.3.4 Kinetikmessungen

Die Kinetikmessungen erfolgten an dem System Gold/Thiol/[**PCM**¹⁰/**P27**¹⁰]₁ (LM für **P27**: DMSO/H₂O = 1 : 1). Die Messung der Schichtdickenzunahme bei der Adsorption von **P27**

auf einem Gold/Thiol/PCM-funktionalisierten Träger ist in Abbildung 2-87 zu sehen. Die relative Reflexion steigt in den ersten 120 Sekunden (\equiv 2 min) steil an und erreicht nach ca. 300 bis 400 Sekunden (5 – 6.5 min) ein Plateau. Das bedeutet, daß die Adsorption von **P27** hauptsächlich in den ersten 5 min stattfindet. Dieser Wert entspricht dem aus den UV-Kinetikstudien (s. Abb. 2-54) erhaltenen Wert. Zu einem späteren Zeitpunkt müssen weitere Polymermoleküle durch den schon gebildeten Polymerfilm diffundieren. Dies geschieht gegen einen Konzentrationsgradienten und ist von Umlagerungen der Polymerketten begleitet.

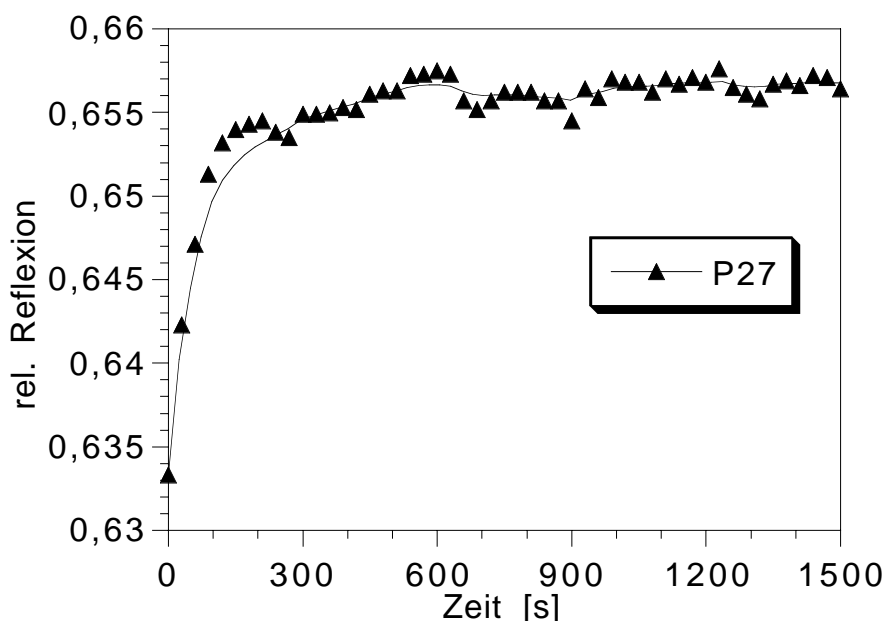


Abb. 2-87: Kinetikmessung der Adsorption von **P27** auf einen Gold/Thiol/PCM-funktionalisierten Träger

Die Messung der Schichtdickenzunahme bei der Adsorption von **PCM** auf einem Gold/Thiol/PCM/**P27**-funktionalisierten Träger ist in Abbildung 2-88 dargestellt. Nach einem zunächst steilen Anstieg erreicht die relative Reflexion bei ca. 150 Sekunden (\equiv 2.5 min) ein Plateau. Der danach folgende Anstieg wurde schon öfters für amorphe Polyelektrolyte beobachtet⁹⁵. Für diese Beobachtung gilt die gleiche Erklärung, wie im Falle der Kinetikmessung der **P27**-Adsorption.

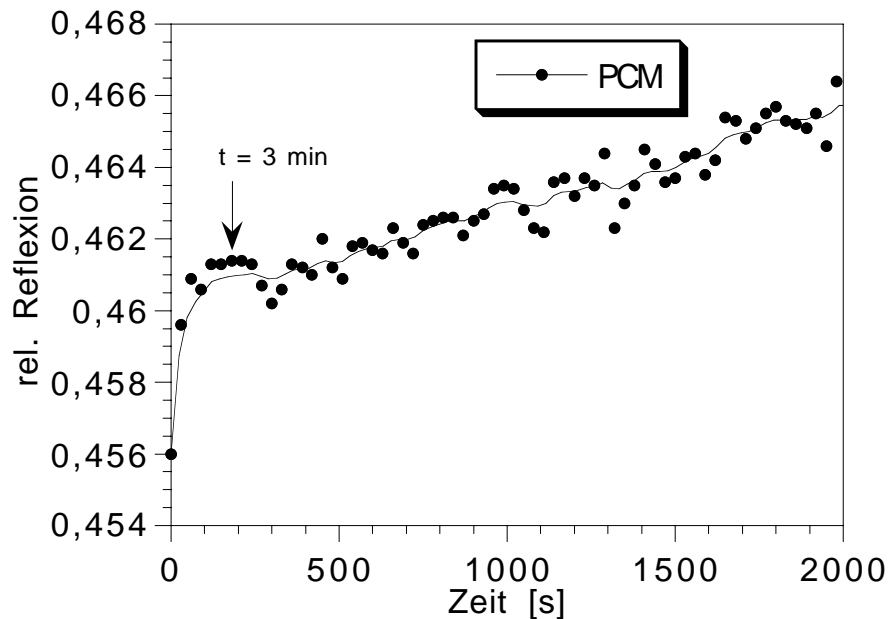


Abb. 2-88: Kinetikmessung der Adsorption von **PCM** auf einen Gold/Thiol/**PCM/P27**-funktionalisierten Träger

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit der Oberflächenplasmonen-Spektroskopie die Dicke jeder einzelnen adsorbierten Schicht und die Kinetik der Adsorption bestimmt werden kann. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse für die Filmdicken stimmen mit Röntgenreflexionsergebnissen überein. Selbst bei Proben, bei denen die Filmdicke mittels Röntgenreflexionsmessungen aufgrund der rauhen Oberfläche (s. **PCM/P27**) nicht bestimmt werden konnten, kann mit dieser Methode die Dicke jeder einzelnen Schicht und somit auch die Gesamtdicke ermittelt werden.

2.3.4.4 Kontaktwinkelmessungen

Den Grad der Benetzung eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit (z.B. Wasser) kann man mit Hilfe des Kontaktwinkels α beschreiben (Abb. 2-89). Der Kontaktwinkel ist der Winkel zwischen der Festkörperoberfläche und der Tangente an einen darauf ruhenden Wassertropfen an der Phasengrenze Wasser/Festkörper/Luft. Ein Kontaktwinkel von 0° bedeutet vollständige Benetzung, der Wassertropfen verläuft zu einem dünnen Film. Ein Kontaktwinkel von 180° bedeutet vollkommene Unbenetzbarkeit — der Tropfen bildet eine Kugel und berührt die Oberfläche nur mit einem Punkt. Beide Fälle kommen in der Natur jedoch nicht vor. Den höchsten Kontaktwinkel mit 160° erzielt in der Natur die Lotusblume (*Nelumbo nucifera*)⁹⁶. Aus diesem Grund wird die Selbstreinigung mikrostrukturierter Oberflächen als Lotuseffekt bezeichnet. Oberflächen mit einem so hohen Kontaktwinkel werden auch "superhydrophobe" Oberflächen genannt. Bei glatten Teflonoberflächen läßt sich ein Kontaktwinkel von 110° erzielen⁹⁶.

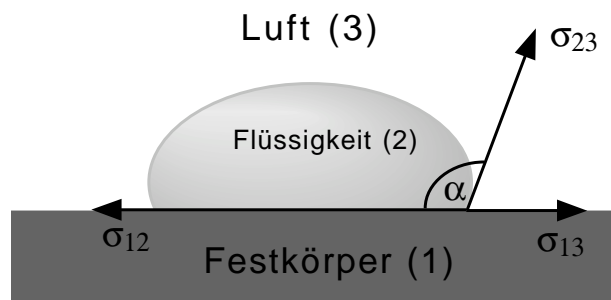


Abb. 2-89: Kontaktwinkel α mit σ_{12} Grenzflächenenergie zwischen flüssig und fest, σ_{13} Grenzflächenenergie zwischen fest und gasförmig und σ_{23} Grenzflächenenergie zwischen flüssig und gasförmig

Die Benetzung einer Oberfläche mit einem Wassertropfen liefert wertvolle Informationen über deren Hydrophilie bzw. Hydrophobie. Es gilt allgemein, daß Kontaktwinkel kleiner 80° typisch für hydrophile Oberflächen und Kontaktwinkel größer 100° typisch für hydrophobe Oberflächen sind.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Kontaktwinkelmessungen wurden alle mit hochreinem Wasser (Fa. Millipore, MilliQ1) auf den beschichteten Substratoberflächen gemessen. Hierzu wurde ein Wassertropfen mittels einer feinen Spritzennadel so auf dem Substrat aufgebracht, daß die Nadel weiterhin in Kontakt zu dem Tropfen bleibt. Drehen an der Mikrometerschraube bewirkt das langsame Aufblähen des Tropfens mit weiterem Wasser bis zu einem Maximum. Dieser Maximalwinkel, bevor der Tropfen ausläuft, wird als fortschreitender Winkel α_a gemessen. Zurückziehen des Wasser entbläht den Tropfen, bis dieser zurückläuft. Dieser Minimalwinkel wird als rückschreitender Winkel α_r bezeichnet.

In der Praxis weichen beide Winkel häufig stark voneinander ab. Zu den Faktoren, die diese Hysterese bestimmen, zählen unter anderem die Oberflächenrauigkeit, die Löslichkeit einer Festkörperkomponente oder die Reorientierung von Molekülen auf der Oberfläche.

In dieser Arbeit wurden Kontaktwinkel von gespincoateten Filmen einzelner Polymere und von Multischichtsystemen gemessen. Die Spincoatfilme wurden aus den jeweiligen Lösungen zunächst bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit des Spincoaters von 400 rpm gefolgt von einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1500 rpm hergestellt. Von folgenden Polymeren konnten somit dünne Filme auf Glaträgern präpariert werden:

- **PCM** (10.5 mg in 2 ml H₂O)
- **P3b** (5.1 mg in 1.5 ml CHCl₃ + 0.4 ml MeOH)
- **P4c** (5.5 mg in 1.5 ml CHCl₃ + 0.4 ml MeOH)
- **P10c** (5.1 mg in 1.5 ml CHCl₃ + 0.4 ml MeOH)

Der fortschreitende (α_a) und der rückschreitende Kontaktwinkel (α_r) wurden während des Aufblähens bzw. Entblähens des Tropfens mehrmals gemessen. Die erhaltenen Werte für den fortschreitenden Winkel sollen anhand des Polymers **P3b** gezeigt werden (Tab. 2-21).

Tab. 2-21: Kontaktwinkel (in °) eines gespincoateten Filmes von **P3b** auf Glas; α_a = fortschreitender Kontaktwinkel

	1. Wert	2. Wert	3. Wert	4. Wert	5. Wert	6. Wert	Mittelwert
α_a	83	83	89	82	87	87	85

Aus der Tabelle erkennt man, daß ein dünner gespincoateter Film des Polymers **P3b** auf einem Glaträger eine hydrophobe Oberfläche mit einem mittleren Kontaktwinkel von 85° erzeugt. Theoretisch sollten α_a und α_r den gleichen Wert haben. Während des Aufblähens des Tropfens kann jedoch eine Umorganisation der Polymersegmente (hydrophile Gruppen, wie z.B. ionische Gruppen, ragen in den Wassertropfen hinein) stattfinden, so daß es zu einem Absinken des rückschreitenden Kontaktwinkels kommen kann. Für dieses System konnten Werte bis herunter zu 60° ermittelt werden. Diese Beobachtung wird sowohl bei den gespincoateten Filmen als auch bei den Multischichtsystemen gemacht. Aus diesem Grunde wird in der weiteren Diskussion nur der Mittelwert des fortschreitenden Kontaktwinkels berücksichtigt.

In Tabelle 2-22 sind die Kontaktwinkel aller gespincoateten Filme angegeben.

Tab. 2-22: Kontaktwinkel (in °) gespincoateter Filme von **PCM**, **P3b**, **P4c** und **P10c** auf Glasträger

	Glas	PCM	P3b	P4c	P10c
α_a	6	8	85	89	80

PCM ist ein Polyelektrolyt mit einer hohen Ladungsdichte, so daß ein dünner Film dieses Polymers eine stark hydrophile Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 8° ergibt. Die LC-Ionomere, welche hingegen eine wesentlich geringere Ladungsdichte aufweisen und ein ungeladenes Polymerrückgrat besitzen, ergeben recht hydrophobe Oberflächen mit Kontaktwinkeln zwischen 80 und 89°.

Die untersuchten Multischichtsysteme enthalten ebenfalls diese vier geladenen Polymere. Hier wurde der Träger nach Adsorption jeder einzelnen Schicht getrocknet und gemessen.

- **PEI²⁰/PSPM²⁰/[P3b²⁰/P4c²⁰]₅** (LM für **P3b**: CH₂Cl₂/MeOH = 1 : 1)
(LM für **P4c**: THF/DMSO = 1 : 1)
- **PEI²⁰/PSPM²⁰/[PCM²⁰/P10c²⁰]₉** (LM für **P10c**: THF/DMSO = 1 : 1)

Der Kontaktwinkel jeder einzelnen Schicht des Multischichtsystems **PEI²⁰/PSPM²⁰/[P3b²⁰/P4c²⁰]₅**, in dem je zwei LC-Ionomere alternierend aufgezogen wurden, ist in Abbildung 2-90 graphisch dargestellt.

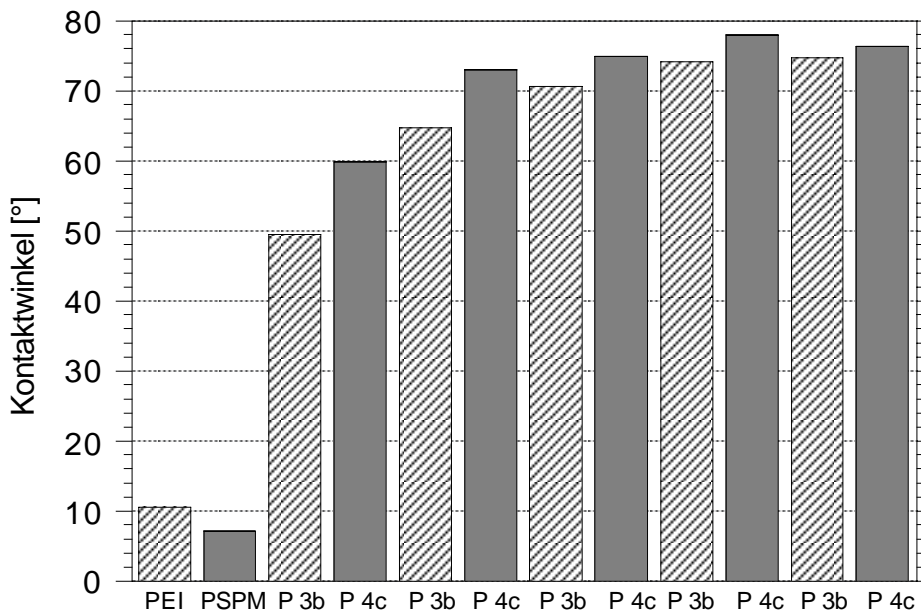


Abb. 2-90: Kontaktwinkel jeder einzelnen Schicht des Multischichtsystems $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P3b}^{20}/\text{P4c}^{20}]_5$

Die Kontaktwinkel von **PEI** und **PSPM** unterscheiden sich nur geringfügig. Nach Adsorption des **PSPM** liegt mit 7° eine sehr hydrophile Oberfläche vor. Adsorbiert man nun auf diese hydrophile Oberfläche alternierend die hydrophoben Polymere **P3b** und **P4c**, so nimmt der Kontaktwinkel nach Adsorption der ersten zwei **P3b/P4c**-Doppelschichten sprunghaft von 7° über 50° auf über 70° zu. Danach geht der Wert des Kontaktwinkels in ein Plateau über (76°). Letzterer Wert liegt um ca. 10° unterhalb der Werte, die für die jeweiligen gespincoateten Filme (Tab. 2-21) ermittelt wurden. Diese Beobachtung läßt zusammen mit dem asymptotischen Verlauf die Vermutung nahe, daß der Kontaktwinkel durch die hydrophile Oberfläche (Quarzträger + **PEI** + **PSPM**) selbst nach fünf Doppelschichten noch beeinflusst wird. Solche Vermutungen sind aber mit Vorsicht zu betrachten; denn bei Kontaktwinkelmessungen spielen viele Faktoren eine Rolle. Einer dieser Faktoren ist sicherlich das Lösungsmittel, aus dem das Polymer adsorbiert wird. Ein weiterer Faktor ist die Lagerung des beschichteten Trägers. Lagert man ihn an der Luft, welches ein hydrophobes Medium ist, so orientieren sich die hydrophilen Gruppen (ionische Gruppen) zur Substratoberfläche (in den Film hinein), während sich die hydrophoberen Gruppen zur Filmoberfläche orientieren. Wird der Träger in Milliporewasser gelagert, so tritt der umgekehrte Effekt ein.

Der Kontaktwinkel jeder einzelnen Schicht des Multischichtsystems $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P10c}^{20}]_9$, bestehend aus einem LC-Ionomeren und einem amorphen Polyelektrolyten, ist in Abbildung 2-91 graphisch dargestellt.

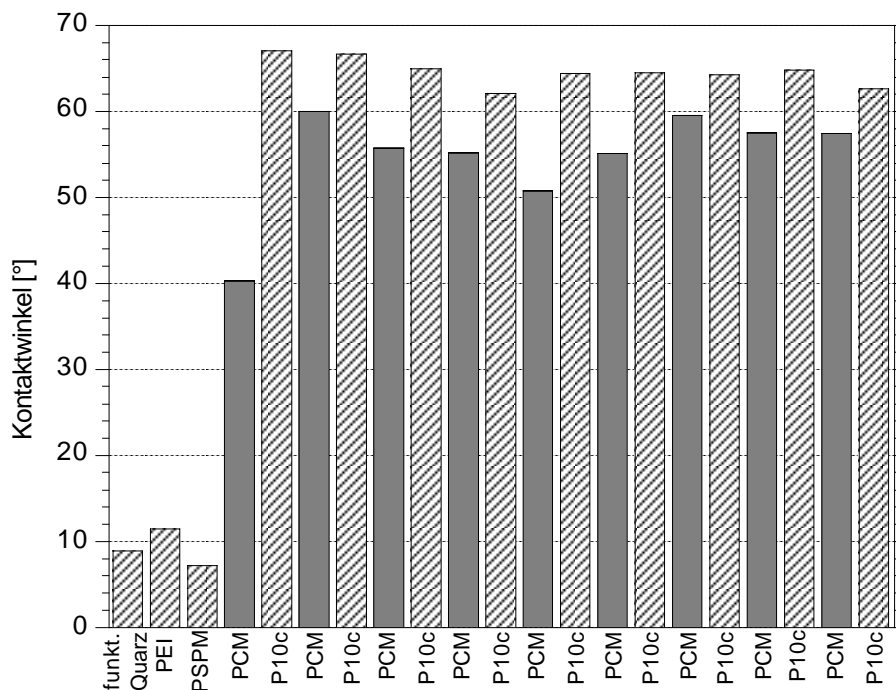


Abb. 2-91: Kontaktwinkel jeder einzelnen Schicht des Multischichtsystems $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P10c}^{20}]_9$

Die Kontaktwinkel der **PEI**- und **PSPM**-Schichten sind identisch zu denen des vorhergehenden Experimentes. Der starke Anstieg des Kontaktwinkels nach Adsorption des **PCM** ist eigentlich unerklärlich, da man hier ebenfalls einen Kontaktwinkel um die 8° (Tab. 2-21) erwarten würde. An dem alternierenden Verlauf des Kontaktwinkels ist der alternierende Schichtaufbau deutlich erkennbar. Die Hydrophilie des Filmes wird somit von dem zuletzt adsorbierten Polymer bestimmt. Dennoch erreichen die Kontaktwinkel der **P10c**- bzw. **PCM**-Schichten nie die Werte der gespinncoateten Filme (Tab. 2-21), was für eine Durchdringung der einzelnen Schichten spricht.

Zusammenfassend kann man sagen, daß Kontaktwinkelmessungen wertvolle Informationen über die Hydrophilie bzw. Hydrophobie einer Oberfläche liefern. Der alternierende Multischichtaufbau kann, wie am Beispiel des $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P10c}^{20}]_9$ -Systems gezeigt werden konnte, neben UV- und FT-IR-Messungen auch mit Kontaktwinkelmessungen verfolgt werden.

2.3.4.5 Photochemische Isomerisierungen in Multischichtsystemen aus azobenzolhaltigen Polymeren

Die reversible cis-trans Photoisomerisierung von Azobenzolen und deren Derivate ist in verschiedenen Medien ausführlich untersucht worden^{97,98,99}. Unter Normalbedingungen liegen Azobenzole in einem Isomerengleichgewicht vor, das jedoch von dem stabileren trans-Isomeren dominiert wird. Die Umwandlung der thermodynamisch stabileren trans-Konfiguration in die cis-Konfiguration kann durch Bestrahlen mit UV-Licht ($\lambda_1 < 370$ nm) und die Rückisomerisierung kann entweder thermisch oder ebenfalls durch Bestrahlen mit längerwelligem Licht der Wellenlänge $\lambda_2 > 430$ nm erfolgen. In beiden Fällen stellt sich ein photostationäres Gleichgewicht ein.

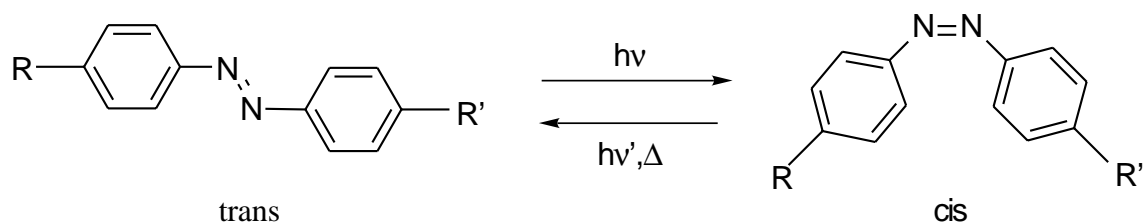


Abb. 2-92: Cis-trans-Isomerisierung von Azobenzolderivaten

In der Literatur findet man zahlreiche Untersuchungen der Photoisomerisierung von Azobenzolderivaten in dünnen Filmen, wie z.B. Langmuir-Blodgett (LB) Filme^{100,101} und self-assembled Monoschichten^{102,103}. Untersuchungen von Multischichten, die nach der Self-Assembly-Methode über ionische Gruppen hergestellt wurden, sind dagegen recht rar. Eines der wenigen Beispiele sind die von Tieke et al.¹⁰⁴ durchgeführten Photoisomerisierungen an Multischichten bestehend aus azobenzolhaltigen Bolaamphiphilen (4,4'-Di(6-sulfatohexyloxy)azobenzol = **DSHA**) und Polyelektrolyten (z.B. **PEI** oder Chitosan). Die starre Azobenzoleinheit in der Mitte des **DSHA** und die Sulfatgruppen an den Molekülenden bewirken eine homeotrope Anordnung des **DSHA** in den Schichten. Es konnte gezeigt werden, daß lediglich bei Multischichtsystemen aus dem Chitosan und **DSHA** Photoisomerisierungen möglich waren, während bei Verwendung eines hochgeladenen Polyelektrolyten (z.B. **PEI**) keine cis-trans-Isomerisierung stattfand. **PEI** besitzt eine hohe Konzentration an ionischen Gruppen entlang des Polymerrückgrates, so daß die **DSHA**-Dianionen in eine dicht gepackte, H-Brücken-aggregierte Phase mit wenig freiem Volumen gezwungen werden. Erst bei Verwendung des Chitosans als Gegenpolyelektrolyt sind die **DSHA**-Dianionen weniger dicht gepackt, so daß genügend freies Volumen zur Photoisomerisierung zur Verfügung steht. Die reversible cis-trans-Photoisomerisierung ist von großem Interesse in der Anwendung als optische Speichersysteme.

In dieser Arbeit wurden Multischichtsysteme aus einem amorphen Polyelektrolyten (**PCM**) und einem azohaltigem Polymer (**P4c**; vergl. Tab. 2-16, Kap. 2.3.4.2.1) und aus zwei azohaltigen Polymeren (**P3b/P4c**; vergl. Abb. 2-55, Kap. 2.3.3) untersucht.

- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P4c}^{20}]_3$
- $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P3b}^{20}/\text{P4c}^{20}]_7$

Die UV/Vis-Spektren der cis-trans-Isomerisierungen des Multischichtsystems $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P4c}^{20}]_3$ sind in Abbildung 2-93 dargestellt.

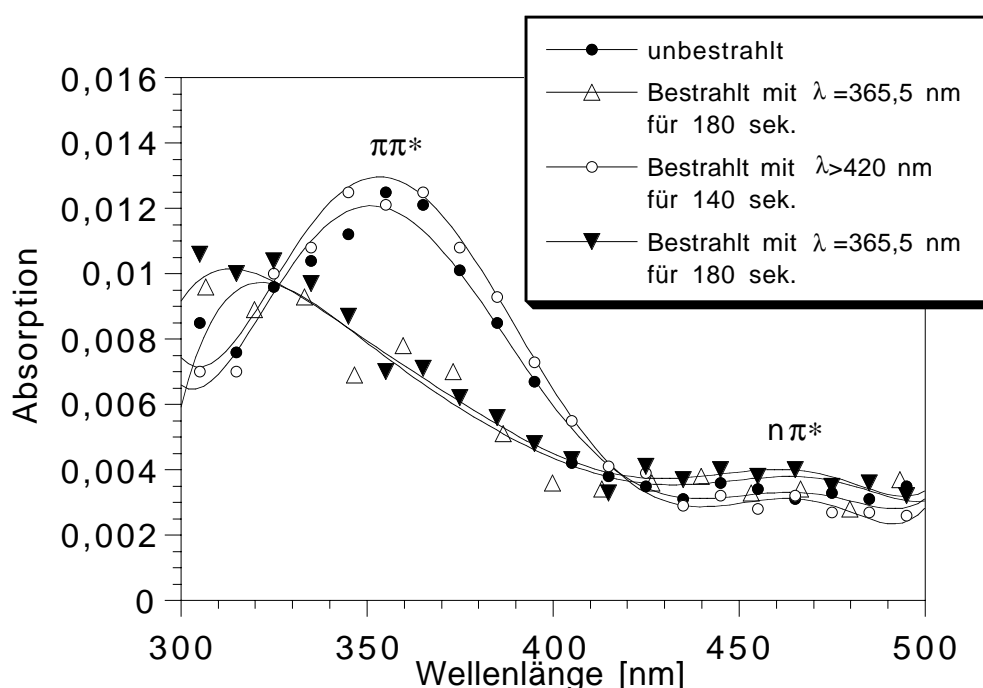


Abb. 2-93: UV/Vis-Spektren der cis↔trans-Isomerisierung der Azobenzoleinheiten in dem Multischichtsystem $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{PCM}^{20}/\text{P4c}^{20}]_3$

Die Messung der unbestrahlten Probe (●) weist ein intensitätsstarkes Maximum bei 354 nm ($\pi\pi^*$ -Übergang) und ein intensitätsschwaches Maximum bei 462 nm (teilweise verbotener $n\pi^*$ -Übergang) auf. Diese Banden sind die für Azobenzole charakteristische Absorptionsbanden, wobei hier die trans-Konfiguration überwiegt. Die Probe wurde dann für 180 sek mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365.5$ nm (Interferenzfilter zwischen Probe und Xe-Hochdrucklampe; Abstand der Probe: 2 cm) bestrahlt. Dadurch induziert man die Verschiebung des cis/trans-Gleichgewichtes der Azobenzoleinheiten von **P4c** von der Seite der trans-Form auf die Seite der cis-Form. Das UV-Spektrum unmittelbar nach der Bestrahlung (Δ) zeigt ebenfalls Abbildung 2-93. Die $n\pi^*$ -Bande (462 nm) nimmt an

Intensität zu, während die $\pi\pi^*$ -Bande bei 345 nm stark an Intensität verliert. Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein der cis-Form der Azobenzoleinheiten ist das Auftauchen einer neuen Bande bei 313 nm. Die Rückisomerisierung zur trans-Form kann nun durch Bestrahlen der Probe für 140 sek mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 420$ nm (Kantenfilter) erfolgen. An dem Auftauchen der intensitätstarken Bande bei 354 nm und an der Verringerung der Intensität der Bande bei 462 nm ist zu erkennen (o), daß das Gleichgewicht wieder auf die Seite der trans-Form verschoben wurde. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die unbestrahlte (ursprüngliche) Probe vorher bei Tageslicht gelagert wurde, ist zu verstehen, warum die bestrahlte Probe bei 354 nm eine höhere Absorption als die unbestrahlte Probe aufweist. Das Tageslicht bewirkt schon eine kleine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der cis-Form. Die cis-trans-Isomerisierung der Azobenzoleinheiten ist, wie die erneute Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365.5$ nm zeigt, reversibel, und somit beliebig oft wiederholbar.

Eine Studie über das Isomerisierungsverhalten des Multischichtsystemes **PEI²⁰/PSPM²⁰/[P3b²⁰/P4c²⁰]₇** nach Bestrahlung ist in Abbildung 2-94 gezeigt. Im Grunde sind die Bedingung der Bestrahlung die gleichen wie beim Isomerisierungsexperiment mit dem **PCM/P4c**-System. Der einzige Unterschied ist, daß die Probe vor der ersten UV-Messung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 420$ nm bestrahlt wurde, um das Gleichgewicht so vollständig wie möglich auf die Seite der trans-Form zu bringen. Bei diesem System, bestehend aus zwei azohaltigen Ionomeren, befindet sich die $\pi\pi^*$ -Bande bei 345 nm und die $n\pi^*$ -Bande bei 459 nm. Auch bei dieser Probe ist eine reversible cis-trans-Isomerisierung möglich.

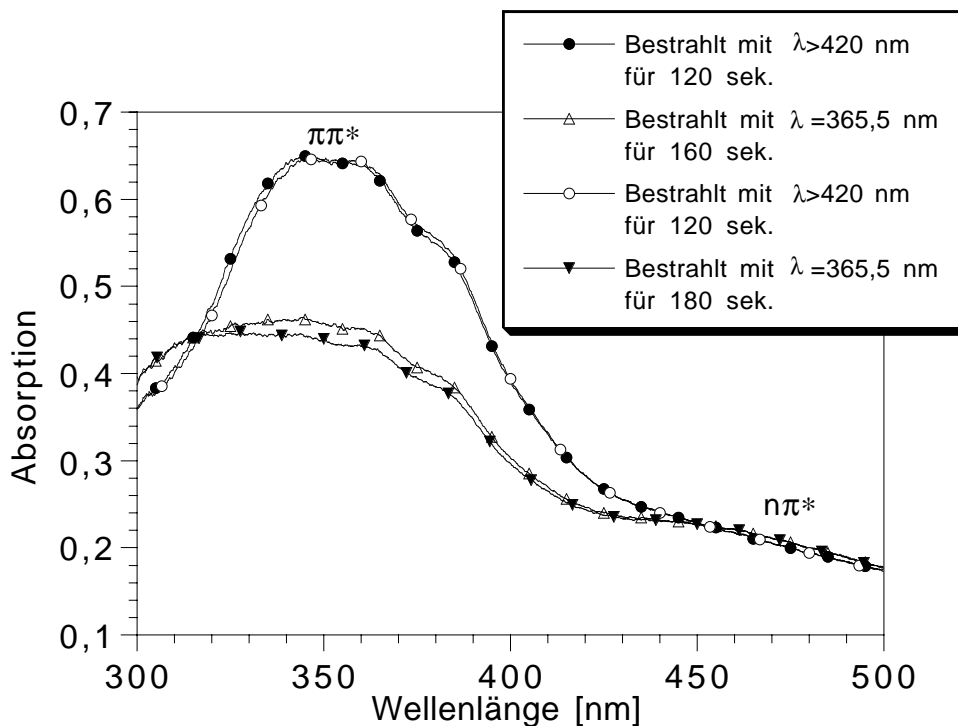


Abb. 2-94: UV/Vis-Spektren der cis \leftrightarrow trans-Isomerisierung der Azobenzoleinheiten in dem Multischichtsystem PEI²⁰/PSPM²⁰/[P3b²⁰/P4c²⁰]₇

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Photoisomerisierungen in Multischichtsystemen, bestehend aus einem amorphen Polyelektrolyten und einem azohaltigem Ionomer oder aus zwei azohaltigen Ionomeren, möglich sind. Das bedeutet, daß den Mesogenen in den Schichten, wie erwartet, genügend freies Volumen für Isomerisierungsreaktionen zur Verfügung stehen. Besonders erwähnenswert ist die Beobachtung, daß selbst in sehr dünnen Multischichtfilmen (PEI²⁰/PSPM²⁰/[PCM²⁰/P4c²⁰]₃), in denen sich nur drei Schichten eines azohaltigen Ionomers befinden, Photoisomerisierungen möglich und detektierbar sind.

2.3.4.6 UV/Vis-Dichroismus

Mit Hilfe des UV/Vis-Dichroismus läßt sich der Orientierungsgrad von absorbierenden Polymeren bestimmen. Ferner kann der Dichroismus von Farbstoffmolekülen oder Farbstoffkristallen, die in Polymere eingebettet sind und durch Verstreckung des Polymers orientiert werden, für wissenschaftliche (Richtung des Übergangsmomentes der Farbstoffbanden) und technische Zwecke (Herstellung von dichroitischen Polarisationsfolien) verwendet werden¹⁰⁵. Bei UV/Vis-Dichroismus-Messungen wird das UV/Vis-Spektrum einer Probe (z.B. beschichteter Träger) winkelabhängig gemessen (Abb. 2-95).

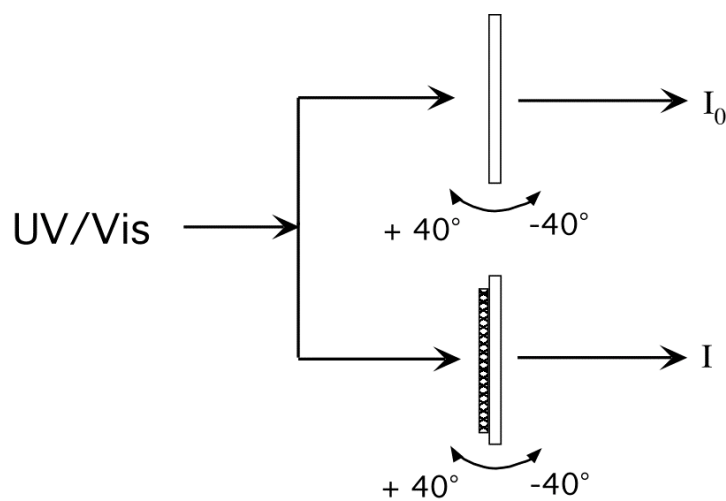


Abb. 2-95: Anordnung der UV-Dichroismus-Messung; Oberer Träger: unbeschichtete Referenz; unterer Träger: beschichteter Träger; beide Träger werden winkelabhängig (10° Abstände) gleichzeitig gemessen; I = Intensität des Strahls nach Durchgang durch die Probe; I_0 = Intensität des Strahls nach Durchgang durch die unbeschichtete Referenz

In der Regel ist die Richtung des Übergangsmomentes ($\vec{\mu}$) der Elektronenbanden in bezug auf die Molekülachse nicht genügend bekannt. Bei Azoverbindungen, wie die in dieser Arbeit vorgestellten azohaltigen LC-Ionomere **P3b** und **P4c**, erstreckt sich jedoch das Dipolübergangsmoment entlang der Molekülachse (Abb. 2-96), so daß die Orientierung der Azoverbindung (hier Mesogene) innerhalb eines Filmes bestimmt werden kann. Will man die zweidimensionale Orientierung der Mesogene in der Ebene bestimmen, so verwendet man linear polarisiertes Licht^{106,107} und dreht die Probe radial in der Ebene. Will man die Orientierung der Azoverbindung (Mesogene) in bezug zur Oberfläche bestimmen, so verwendet man unpolarisiertes Licht und dreht die Probe wie in Abbildung 2-95 gezeigt axial¹⁰⁸. Letztere Methode wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung der Orientierung der Mesogene azohaltiger Polymerfilme in bezug zur Oberfläche verwendet.

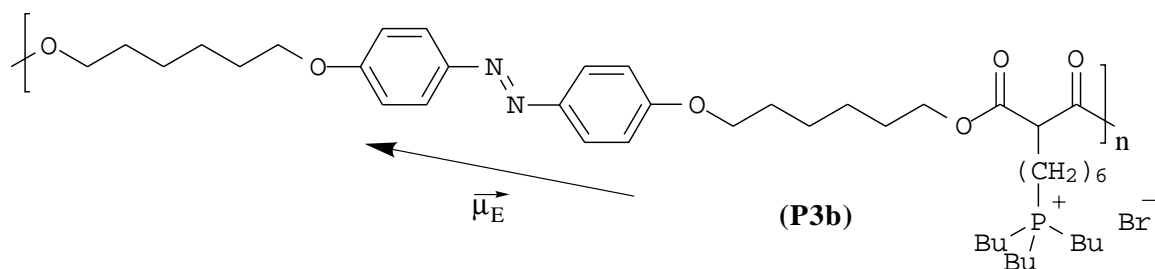


Abb. 2-96: Dipolübergangsmoment $\vec{\mu}_E$ von P3b entlang der Moleküllängsachse

Die Wechselwirkung zwischen einfallendem Licht und azohaltigem Mesogen ist maximal, wenn letzteres senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichtes (= parallel zur Oberfläche) steht. In diesem Falle ist der elektrische Feldvektor \vec{E} des Lichtes parallel zum Dipolübergangsmoment des Mesogens, so daß eine maximale Absorption beobachtet wird. (Abb. 2-97 a, Winkel von 0°). Steht das Mesogen parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes (Abb. 2-97 b; Winkel von 90°), so ist die Absorption minimal, denn hier findet keine Wechselwirkung zwischen dem \vec{E} -Vektor und dem Dipolübergangsmoment statt. Liegen also die azohaltigen Mesogene eines Filmes parallel zur Substratoberfläche, so erhält man bei winkelabhängigen UV/Vis-Messungen (bei Auftragung der Absorption des Absorptionsmaximums ($\pi\pi^*$) gegen den Winkel) eine nach unten geöffnete Parabel (Abb. 2-97 a). Stehen sie hingegen senkrecht zur Oberfläche, erhält man eine nach oben offene Parabel (Abb. 2-97 b).

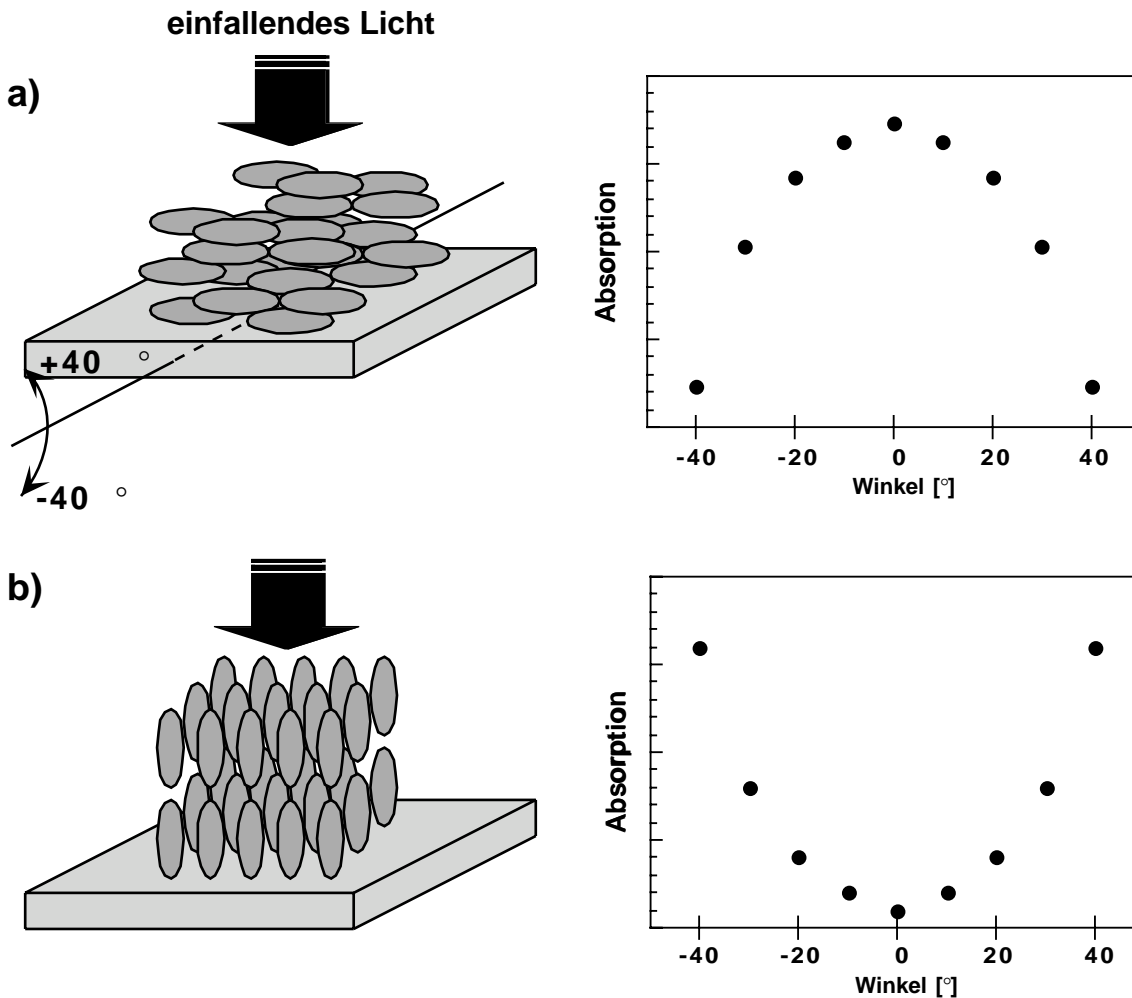


Abb. 2-97: Bei winkelabhängigen UV-Messungen erhaltene Kurven; a) Mesogene parallel zur Oberfläche und parallel zum E-Vektor des einfallenden Lichtes: nach unten geöffnete Parabel; b) Mesogene senkrecht zur Oberfläche und senkrecht zum E-Vektor des einfallenden Lichtes: nach oben geöffnete Parabel

In dieser Arbeit wurden winkelabhängige UV/Vis-Messungen an einem Multischichtfilm und an einem gespincoateten Film durchgeführt.

- PEI²⁰/PSPM²⁰/[P3b²⁰/P4c²⁰]₉
- gespincoateter P3b-Film

Da die Filme eine räumliche Ausdehnung haben, muß man bei winkelabhängigen Messungen eine optische Weglängenkorrektur¹⁰⁹ durchführen, um die größere optische Weglänge bei schrägem Lichteinfall zu berücksichtigen:

$$d = \frac{1}{\cos\left(\arcsin\left(\frac{\sin \Theta_{ex}}{1.65}\right)\right)}$$

d = Korrekturfaktor

Θ_{ex} = Winkel, um den die Probe gedreht wird

Es ergibt sich somit für jeden Winkel einen Korrekturfaktor d, durch den der Wert des Absorptionsmaximums für den jeweiligen Winkel ($\Theta_{ex} = -40^\circ$ bis 40°) geteilt werden muß.

In Abbildung 2-98 sind die winkelabhängigen UV-Messungen des $PEI^{20}/PSPM^{20}/[P3b^{20}/P4c^{20}]_9$ -Filmes und eines gespincoateten **P3b**-Filmes gezeigt.

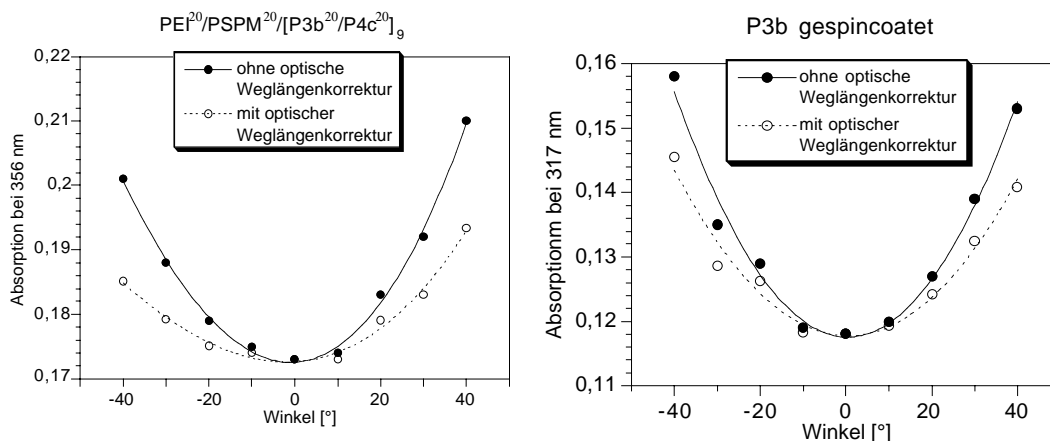


Abb. 2-98: Winkelabhängige UV-Messungen des $PEI^{20}/PSPM^{20}/[P3b^{20}/P4c^{20}]_9$ -Filmes und eines gespincoateten **P3b**-Filmes

In beiden Fällen erhält man nach optischer Wellenlängenkorrektur nach oben offene Parabeln, was für eine Vorzugsorientierung der Mesogene senkrecht zur Oberfläche spricht (vergl. Abb. 2-97 b). Die Berechnung des Verhältnisses A_{40}/A_0 (A_{40} = Absorption bei 40° ; A_0 = Absorption bei 0°), welches ein grobes Maß für das Dichroismusverhältnis ist, ergibt für den $PEI^{20}/PSPM^{20}/[P3b^{20}/P4c^{20}]_9$ -Film einen Wert von $0.1933/0.1726 = 1.12$ und für den gespincoateten **P3b**-Film einen Wert von $0.1409/0.1180 = 1.19$. Das eigentliche Dichroismusverhältnis A_{90}/A_0 ist aufgrund der Meßgeometrie nicht bestimmbar¹⁰⁶.

Bei **P3b** handelt es sich um ein LC-Ionomer, das bei Raumtemperatur eine smektische Phase besitzt (g 12 s_A 64 n 82 i). Dünne smektische Phasen neigen im allgemeinen zur homeotropen Anordnung¹¹⁰, was im diesem Falle durch die vorliegende molekulare

Struktur verstärkt werden sollte. Aus diesem Grunde erwartet man bei einem gespincoateten Film des Polymers **P3b** die in Abbildung 2-99 gezeigte Anordnung. Tatsächlich findet man auch eine Vorzugsorientierung der Mesogene senkrecht zur Oberfläche, wobei die Orientierung jedoch relativ klein ist. Hierbei spielt sicherlich das allgemeine Problem der einheitlichen Orientierung bei Hauptkettenpolymeren eine wesentliche Rolle. Während die Mesogene bei Seitenkettenpolymeren vom Polymerrückgrat entkoppelt sind, sind sie bei Hauptkettenpolymeren ein Bestandteil des Rückrates. Das bedeutet, daß bei der Ausbildung einer homeotropen Anordnung auch das Polymerrückgrat an dem Orientierungsprozeß teilnehmen muß. Ein längeres Tempern in der s_A -Phase sollte eine höhere Orientierung zur Folge haben.

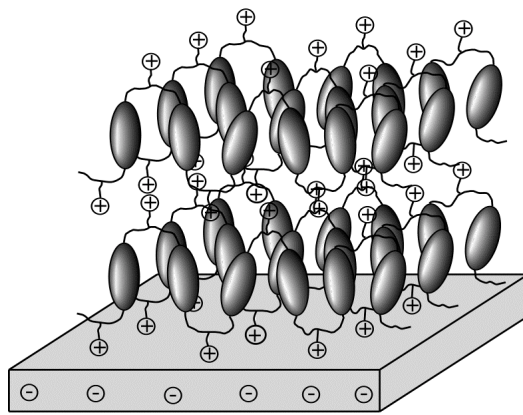


Abb. 2-99: Idealisierte Darstellung der homeotropen Orientierung eines gespincoateten Filmes des bei Raumtemperatur smektischen Polymers **P3b**

Bei dem durch sequentielle Adsorption erzeugten $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P3b}^{20}/\text{P4c}^{20}]_9$ -Film beobachtet man keinen speziellen Effekt, sondern ebenfalls eine Vorzugsorientierung der Mesogene senkrecht zur Oberfläche, wobei diese Orientierung schlechter als beim **P3b**-Film ist. Für diese Beobachtung gibt es mehrere Gründe: Die Orientierung der Mesogene kann erst nach Adsorption des LC-Ionomers auf der Oberfläche stattfinden, da die Mesogene in der Lösung isotrop verteilt sind. Sobald jedoch das LC-Ionomer auf der Oberfläche adsorbiert wurde, wird eine Umorientierung aufgrund der ionischen Wechselwirkungen (Erhöhung der Viskosität) behindert. Hinzu kommt noch, daß sowohl **P4c** als auch ein Blend zwischen **P3b** und **P4c** erst oberhalb Raumtemperatur smektisch werden (**P4c**: g 28 sA 136 i; **P3b/P4c** : g 26 LC 55 i), so daß eine geordnete homeotrope Anordnung der Mesogene erst nach längerem Tempern in der smektischen Phase erreicht werden sollte.

2.3.4.7 Photoorientierung

Die Isomerisierung einer Azobenzolverbindung findet nur statt, wenn das Dipolübergangsmoment des Moleküls parallel zum elektrischen Feldvektor \vec{E} (vergl. Kap. 2.3.4.5 und 2.3.4.6) des einfallenden Lichtes ausgerichtet ist (= senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichtes). Da das Dipolübergangsmoment $\vec{\mu}$ der Azobenzolverbindung sich entlang der Moleküllängsachse erstreckt (vergl. Abb. 2-96), werden nur Moleküle, die senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des (unpolarisierten) einfallenden Lichtes orientiert sind, isomerisiert. Die Rückreaktion der cis-Azobenzolverbindung kann zu einer neuen Orientierung des Chromophors (Abb. 2-100) führen. Die Azobenzolverbindungen, die nach diesem Zyklus (tran-cis-trans-Isomerisierung) senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des (unpolarisierten) einfallenden Lichtes orientiert sind, können erneut isomerisiert werden. Die parallel orientierten Chromophore werden dagegen nicht isomerisiert. Mit jedem Isomerisierungszyklus sinkt somit die Anzahl an den zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes senkrecht orientierten Chromophore, während die Anzahl der parallel dazu liegenden zunimmt. Als Ergebnis dieses Prozesses erhält man eine neue Verteilung der Orientierung der Chromophore in Richtung des einfallenden Lichtes (Abb. 2-100)^{106,107,111}. Die Reorientierung von Chromophoren in einer Polymermatrix bewirkt einer Änderung der optischen Eigenschaften des Materials, so daß diese Methode in der optischen Datenspeicherung Anwendung finden könnte.

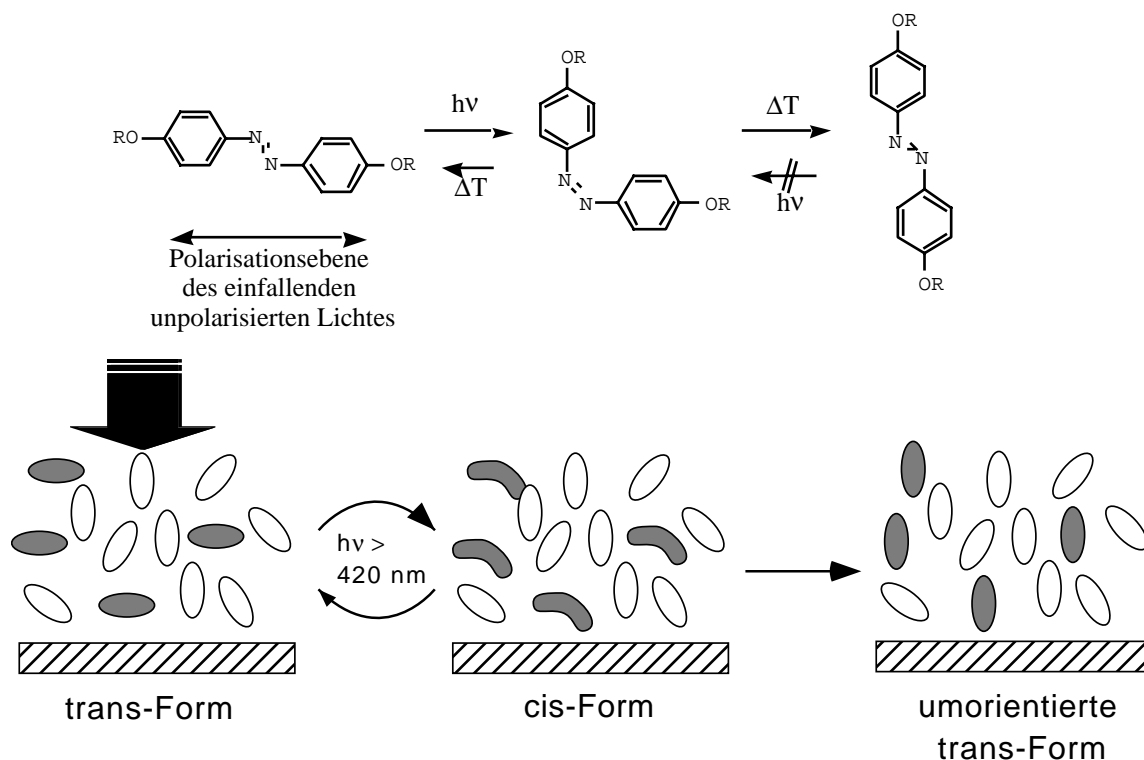


Abb. 2-100: Schematische Darstellung der Photoorientierung von Azobenzoleinheiten in dünnen Filmen

Eine Photoorientierung wurde hier an den in Kapitel 2.3.4.6 untersuchten azohaltigen Filmen untersucht.

- **PEI²⁰/PSPM²⁰/[P3b²⁰/P4c²⁰]₉**
- gespincoateter **P3b**-Film

Die Bestrahlung der Filme erfolgte in dieser Arbeit mit unpolarisiertem Licht der Wellenlänge $\lambda > 420$ nm, da in diesem Bereich sowohl cis- wie trans-Form absorbieren. Durch Verwendung von unpolarisiertem Licht sollen parallel zur Substratoberfläche orientierte Mesogene senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet werden (Abb. 2-100). Da die unbestrahlten Filme schon eine Vorzugsorientierung der Mesogene senkrecht zur Oberfläche aufwiesen (Abb. 2-98), wurde für die Bestrahlung ein Einfallswinkel von $+30^\circ$ gewählt (Abb. 2-101). Es sollte somit eine Umorientierung der Mesogene in Richtung des einfallenden Lichtes stattfinden.

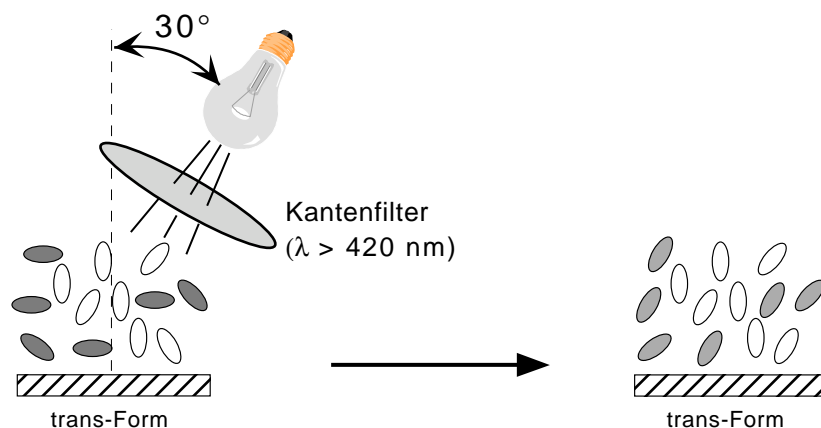


Abb. 2-101: Schematische Darstellung des Aufbaues der Bestrahlung einer Probe; Einfallswinkel $+30^\circ$; das Dipolübergangsmoment der grauen Mesogene liegt besonders günstig für eine Absorption; sie werden daher bevorzugt umorientiert

Die winkelabhängigen UV-Messungen an dem **PEI²⁰/PSPM²⁰/[P3b²⁰/P4c²⁰]₉**-Film und dem gespincoateten **P3b**-Film vor und nach dem Bestrahlen mit unpolarisiertem Licht der Wellenlänge $\lambda > 420$ nm sind in Abbildung 2-102 gezeigt.

Zuerst ist zu bemerken, daß die erzielten Veränderungen klein sind. In beiden Fällen kommt es zu einer Verschiebung des Minimums der winkelabhängigen UV-Kurve um $4-7^\circ$ zu positiven Winkeln. Das wiederum bedeutet, daß eine Umorientierung der Mesogene um $4-7^\circ$ in Richtung des einfallenden Lichtes stattgefunden hat. Eine vollständige Umorientierung parallel zur Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichtes ($+30^\circ$) kann hier aber nicht beobachtet werden.

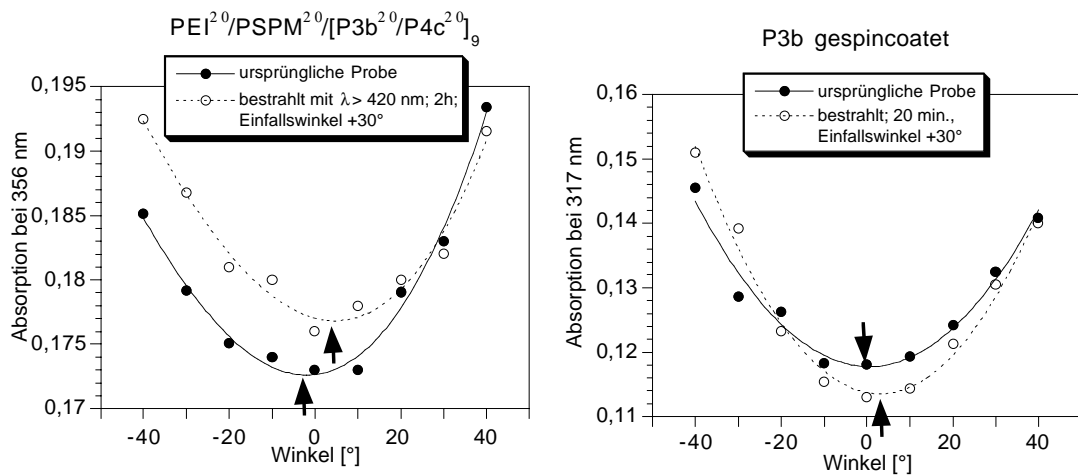


Abb. 2-102: Winkelabhängige UV-Messungen des $\text{PEI}^{20}/\text{PSPM}^{20}/[\text{P3b}^{20}/\text{P4c}^{20}]_9$ -Filmes und eines gespincoateten **P3b**-Filmes vor und nach dem Bestrahlen mit unpolarisiertem Licht der Wellenlänge $\lambda > 420$ nm; Einfallswinkel des Lichtes: $+30^\circ$; dargestellt sind die Kurven nach der optischen Weglängenkorrektur

Dieses Experiment zeigt, daß eine Photoorientierung der Azobenzolmesogene eines Multischichtfilmes innerhalb gewisser Grenzen möglich ist. Eine vollständige Umorientierung der Mesogene in Richtung des einfallenden Lichtes findet jedoch nicht statt. Dieses Verhalten ist aber nicht nur auf den Multischichtfilm beschränkt, sondern wird auch bei einem gespincoateten Film eines azohaltigen Homopolymers (**P3b**) gefunden.

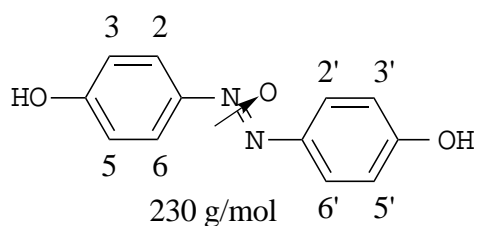
3. Experimenteller Teil

Die verwendeten Chemikalien wurden, soweit nicht anders in den einzelnen Vorschriften vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Technische Lösungsmittel wurden vor Verwendung destillativ gereinigt. Zur Flashchromatographie diente Kieselgel (40 μm) der Firma Baker. Zur Dünnschichtchromatographie wurden Aluminiumfolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Fa. Merck) verwendet. Nicht UV-aktive Verbindungen wurden mit dem Hanes-Isherwood Sprühreagenz¹¹² detektiert.

3.1 Synthese der Mesogene für die smektischen Polymere

3.1.1 Synthese des 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzols (2) über 4,4'-Dihydroxyazoxybenzol (1)

3.1.1.1 4,4'-Dihydroxyazoxybenzol (1)^{19,113}



91 g (0.44 mol) p-Nitrosophenol (60%ig, ALDRICH) werden 24h an der Ölpumpe getrocknet. Das getrocknete p-Nitrosophenol wird vorsichtig in 450 ml Pyridin aufgeschlämmt und unter Kühlung mit einem Wasserbad werden 60.9 g (0.35 mol) Benzolsulfonylchlorid so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur 30°C nicht überschreitet. Nach Rühren über Nacht und 1 1/2 stündigem Rückflußkochen gießt man die Reaktionsmischung in 700 ml 25 %ige Schwefelsäure. Die entstandene Suspension wird mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt, das Lösungsmittel abrotiert und der entstandene schwarze Feststoff einer Säulenchromatographie über Silica-Gel im Laufmittelgemisch Petrolether/Ethylacetat 3:1 unterworfen.

Ausbeute: 3.93 g (7.8 % d. Th.), braunbeiger Feststoff

Schmp.: 223°C (Zers.)

IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3331 (OH); 3203 (arom. C-H), 1596, 1235; 836

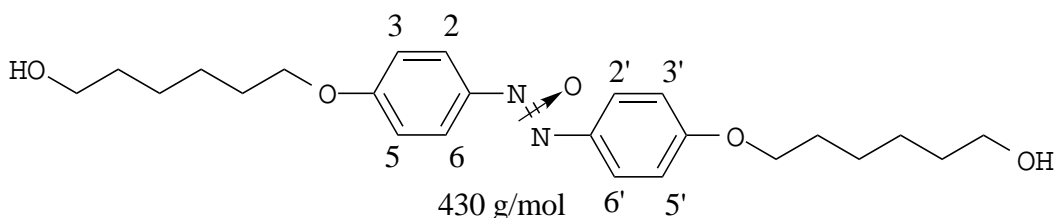
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6):

δ [ppm] = 10.08 (s, 2H, -OH), 8.07 (q, 4H, H₂, H_{2'}, H₆, H_{6'}), 6.86 (q, 4H, H₃, H_{3'}, H₅, H_{5'})

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO):

δ [ppm] = 158.60 (arom. C₄, C_{4'}), 127.49 (arom. C₂, C_{2'}, C₆, C_{6'}), 123.42 (arom. C₁, C_{1'}), 115.72 (arom. C₃, C_{3'}, C₅, C_{5'})

3.1.1.2 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzol (2)^{19,55}



4.01 g (17.4 mmol) 4,4'-Dihydroxyazoxybenzol (**1**), 6.09 g (44 mmol) 6-Chlorhexanol, 8.26 g (59.4 mmol) Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Kaliumjodid werden in 100 ml trockenem Aceton gelöst und 14 Tage unter Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mit warmem Aceton nachgewaschen. Nach Abrotieren des Acetons erhält man das Rohprodukt. Säulenchromatographie des Rohproduktes über Silica-Gel im Laufmittelgemisch Ethylacetat/Petrolether 2:1 und Abdestillieren des Lösungsmittels liefert leicht verunreinigtes Produkt. Sauberes, gelbes Produkt erhält man durch Umkristallisieren aus Methanol.

Ausbeute: 3.52 g (45.5 % d. Th.), gelber Feststoff

Schmp.: 107°C

IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3301 (OH); 2935, 2858 (C-H-Valenz); 1595; 1246; 836

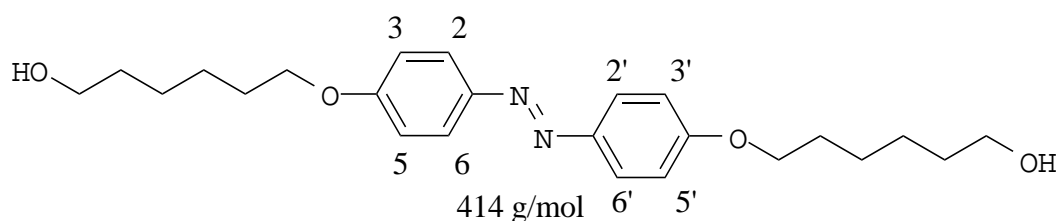
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6):

δ [ppm] = 8.14 (q, 4H, H₂, H_{2'}, H₆, H_{6'}), 7.04 (q, 4H, H₃, H_{3'}, H₅, H_{5'}), 4.28 (t, 2H, -CH₂-OH), 4.01 (q, 4H, -O-CH₂-), 3.37 (t, 4H, HO-CH₂-), 1.70 (m, 4H, -O-CH₂-CH₂-), 1.40 (m, 12H, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-)

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO):

δ [ppm] = 158.36 (arom. C₄, C_{4'}), 127.28 (arom. C₂, C_{2'}, C₆, C_{6'}), 123.39 (arom. C₁, C_{1'}), 114.34 (arom. C₃, C_{3'}, C₅, C_{5'}); 67.76 (=O-CH₂-), 60.57 (-CH₂-OH), 32.38 (-CH₂-CH₂-OH), 31.52 (=O-CH₂-CH₂-), 28.56 (=O-CH₂-CH₂-CH₂-), 25.18 (-CH₂-CH₂-CH₂-OH)

3.1.2 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azobenzol (3)⁵²



Entsprechend einer Phenolveretherung nach Williamson werden in 50 ml Ethanol-H₂O (1/1) 4.28 g (20 mmol) 4,4'-Dihydroxyazobenzol, 4.61 g (82 mmol) KOH und eine Spatelspitze KJ vorgelegt. In die siedende Reaktionsmischung tropft man innerhalb von 15 min. 8.50 g (62 mmol) 6-Chlorhexanol zu. Nach vier Tagen Rückflußkochen hat sich in der Reaktionsmischung ein dicker oranger Niederschlag gebildet. Dieser wird nach dem Abkühlen der Mischung über eine Glasfritte abgesaugt. Durch portionsweises Waschen mit insgesamt 300 ml heißer 1n-KOH wird das unumgesetzte und das monoveretherte 4,4'-Dihydroxyazobenzol entfernt. Das nach Trocknen erhaltene Rohprodukt wird zweimal aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 4.45 g (53.7 % d. Th.), gelbe Kristalle

Schmp.: 149 °C

IR (Film auf NaCl):

ν [cm⁻¹] = 3289 (OH); 2937, 2858 (C-H-Valenz); 1600; 1246; 842

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO):

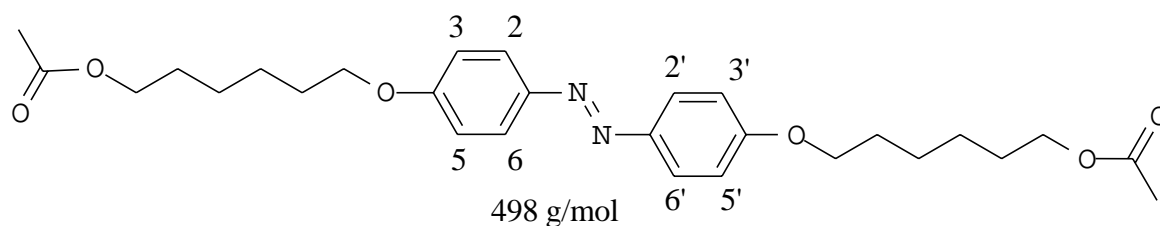
δ [ppm] = 7.80 (d, 4H, arom. $\text{H}_2, \text{H}_2', \text{H}_6, \text{H}_6'$), 7.08 (d, 4H, arom. $\text{H}_3, \text{H}_3', \text{H}_5, \text{H}_5'$), 4.39 (br. s, 2H, -OH), 4.04 (t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\emptyset$), 3.35 (t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 1.74 (m, 4H, $\emptyset-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.38 (m, 12H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO):

δ [ppm] = 161.11 (arom. C_4, C_4'), 146.04 (arom. C_1, C_1'), 124.0 (arom. $\text{C}_2, \text{C}_2', \text{C}_6, \text{C}_6'$), 114.86 (arom. $\text{C}_3, \text{C}_3', \text{C}_5, \text{C}_5'$), 67.76 ($=\emptyset-\text{O}-\text{CH}_2-$), 60.57 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$), 32.38 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 31.52 ($=\emptyset-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 28.56 ($=\emptyset-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 25.18 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$)

3.1.3 Synthese des 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzols (2) über 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azobenzol (3)

3.1.3.1 4,4'-Bis-(6-acetoxyhexyloxy)-azobenzol (4)¹¹⁴



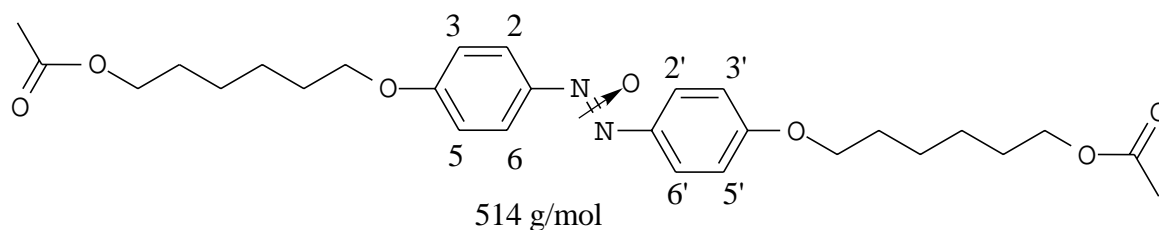
1 g (2,42 mmol) 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azobenzol (3) werden im Gemisch mit 40 ml Toluol, 10 ml Pyridin und 10 ml Acetylchlorid 30 min. lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden 200 ml H_2O zu der Reaktionsmischung zugefügt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.03 g (85.8 % d. Th.), gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 7.94 (d, 4H, arom. $\text{H}_2, \text{H}_2', \text{H}_6, \text{H}_6'$), 6.99 (d, 4H, arom. $\text{H}_3, \text{H}_3', \text{H}_5, \text{H}_5'$), 4.07 (dt, 8H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{O}-\emptyset$), 2.06 (s, 6H, $\text{CH}_3-\text{COO}-$), 1.90-1.40 (m, 16H, $\emptyset-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{O}-$)

3.1.3.2 4,4'-Bis-(6-acetoxyhexyloxy)-azoxybenzol (**5**)¹¹⁵

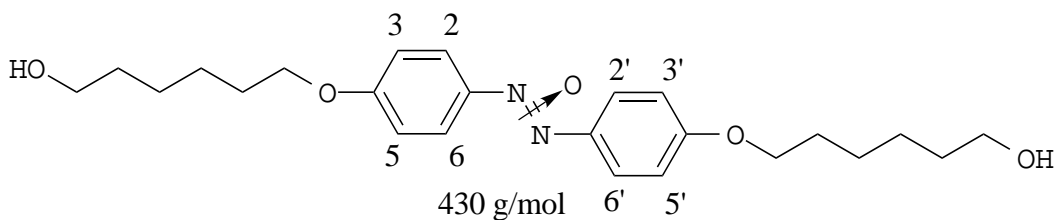


0.9 g (1.8 mmol) 4,4'-Bis-(6-acetoxyhexyloxy)-azobenzol (**4**) werden in einem Gemisch aus 3.0 ml 30 %ige H_2O_2 und 23 ml Eisessig suspendiert und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 100 ml H_2O gegeben. Nachdem das Gemisch dreimal mit jeweils 40 ml Dichlormethan ausgeschüttelt wurde, wird die organische Phase mit 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel: Essigester) gereinigt.

Ausbeute: 0.85 g (91.4 % d. Th.), gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8.23 (t, 4H, arom. $\text{H}_2, \text{H}_2', \text{H}_6, \text{H}_6'$), 6.94 (q, 4H, arom. $\text{H}_3, \text{H}_3', \text{H}_5, \text{H}_5'$), 4.03 (dt, 8H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{O}-\emptyset$), 2.03 (s, 6H, $\text{CH}_3-\text{COO}-$), 1.90-1.35 (m, 16H, $\emptyset-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{O}-$)

3.1.3.3 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-azoxybenzol (2) durch Oxidation von (5)¹¹³

Eine Lösung aus 3.5 g (62.3 mmol) KOH in 100ml H₂O/Ethanol 1:1 und 3.2 g (6.23 mmol) 4,4'-Bis-(6-acetoxyhexyloxy)-azoxybenzol (**5**) wird ca. 30 unter Rückfluß erhitzt, bis das Edukt vollständig in Lösung gegangen ist. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung stellt man mit Hilfe von Trockeneis einen pH-Wert von 6 ein. Die Reaktionsmischung wird anschließend bis zur Trockene einrotiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel: Ethylacetat/Petrolether = 1:1).

Ausbeute: 1.78 g (66.7 % d. Th.), gelber Feststoff

Schmp.: 106°C

IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3301 (OH); 2935, 2858 (C-H-Valenz); 1595; 1246; 836

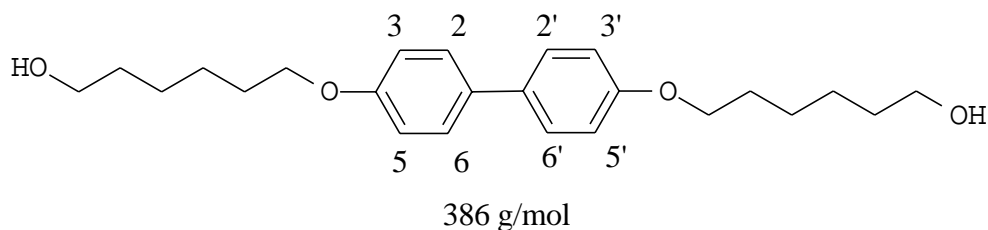
¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ [ppm] = 8.14 (q, 4H, H₂, H₂, H₆, H₆'), 7.04 (q, 4H, H₃, H₃, H₅, H₅'), 4.28 (t, 2H, -CH₂-OH), 4.01 (q, 4H, -O-CH₂-), 3.37 (t, 4H, HO-CH₂-), 1.70 (m, 4H, -O-CH₂-CH₂-), 1.40 (m, 12H, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-)

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO):

δ [ppm] = 158.36 (arom. C₄, C₄'), 127.28 (arom. C₂, C₂', C₆, C₆'), 123.39 (arom. C₁, C₁'), 114.34 (arom. C₃, C₃', C₅, C₅'), 67.76 (=O-CH₂-), 60.57 (-CH₂-OH), 32.38 (-CH₂-CH₂-OH), 31.52 (=O-CH₂-CH₂-), 28.56 (=O-CH₂-CH₂-CH₂-), 25.18 (-CH₂-CH₂-CH₂-OH)

3.1.4 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl (**6**)⁵¹



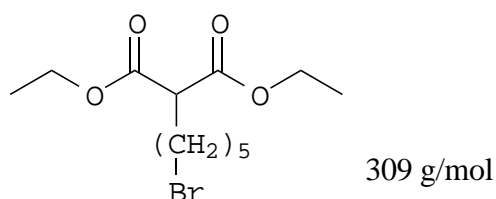
Das 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl wurde freundlicherweise von Dr. H. Poths und G. Wilbert zur Verfügung gestellt.

3.2 Synthese der Malonate

3.2.1 Synthese der ω -Bromalkyl-malonate

Das 2-(6-Bromhexyl)-malonsäure-diethylester (**7**) wurde freundlicherweise von G. Wilbert zur Verfügung gestellt und die Synthese ist an anderer Stelle beschrieben⁵².

3.2.1.1 2-(5-Brompentyl)-malonsäure-diethylester (**8**)^{116,117}



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenrohr werden 48 g (0,3 mol) Malonsäurediethylester vorgelegt. Das im Tropftrichter hergestellte Natriumethanolat, bestehend aus 4,6 g (0,2 mol) Na und 120 ml abs. Ethanol, wird bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nach 15 min. Rühren wird die so hergestellte Reaktionsmischung in einen Tropftrichter überführt und über 2 h langsam zu 91,98 g (0,4 mol) 1,5-Dibrompentan, welches zunächst auf 50°C erhitzt wurde, zugetropft. Im Laufe der 2 h wird die Temperatur auf 100 °C gesteigert. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Das entstandene NaBr wird abfiltriert und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit

Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration vom Lösungsmittel befreit. Aus dem erhaltenen Öl werden die Edukte im Vakuum abdestilliert. Durch Fraktionierung im Vakuum erhält man bei 118-121°C ($1.2 \cdot 10^{-2}$ mbar) 25.7 g leicht verunreinigtes Produkt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie im Laufmittelgemisch Petrolether/Essigester 19:1 gereinigt.

Ausbeute: 23.4 g (37.8 % d. Th.), hellgelbes Öl

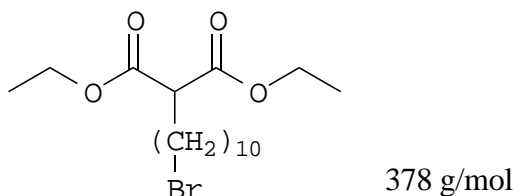
IR (Film auf NaCl):

$\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 2981, 2937 (C-H-Valenz); 1733 (C=O-Valenz); 1457; 1250; 1029; 861

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 4.15 (q, 4H, $-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 3.36 (t, 2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Br}$), 3.28 (t, 1H, $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 1.8 (m, 2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.5-1.1 (m, 12H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_3-\text{CH}(\text{COOEt})_2$)

3.2.1.2 2-(10-Bromdecyl)-malonsäure-diethylester (9)^{116,117}



Zu einer Natrium-Ethanolat-Lösung, hergestellt aus 4.6 g (0.2 mol) Na und 120 ml abs. Ethanol, werden vorsichtig unter Feuchtigkeitsausschluß 48 g (0.3 mol) Malonsäurediethylester zugetropft. Nach 10 min. Rühren werden 66.02 g (0.22 mol) 1,10-Dibromdecan schnell zugetropft. Die Reaktion wird durch Erhitzen auf 90 °C für 3 h vervollständigt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird der größte Teil des Ethanols abdestilliert. Nachdem die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen wurde, wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration vom Lösungsmittel befreit. Aus dem erhaltenen Öl werden die Edukte im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie im Laufmittelgemisch Petrolether/Essigester 19:1 gereinigt.

Ausbeute: 25.9 g (34.2 % d. Th.), hellgelbes Öl

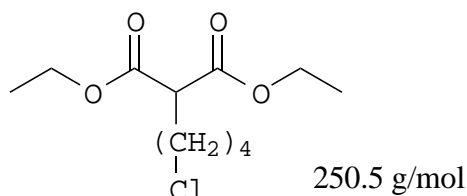
IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2860, 2825 (C-H-Valenz); 1730 (C=O-Valenz); 1460; 1250; 1040;

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 4.16 (q, 4H, $-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 3.37 (t, 2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Br}$), 3.28 (t, 1H, $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 2.33 (m, 2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.5-1.1 (m, 22H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_8-\text{CH}(\text{COOEt})_2$)

3.2.1.3 2-(4-Chlorbutyl)-malonsäure-diethylester (10)¹¹⁸



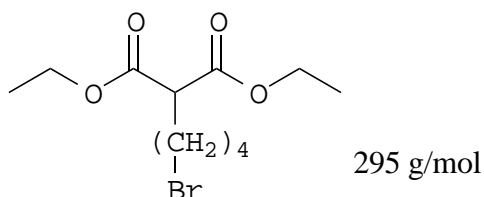
In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenrohr werden 48 g (0.3 mol) Malonsäurediethylester und 68.6 g (0.4 mol) 1-Chlor-4-Brombutan vorgelegt und auf 70°C erhitzt. Das im Tropftrichter hergestellte Natriumethanolat, bestehend aus 4.6 g (0.2 mol) Na und 120 ml abs. Ethanol, wird langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei Natriumbromid als weißer Niederschlag ausfällt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Das entstandene NaBr wird abfiltriert und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration vom Lösungsmittel befreit. Durch Fraktionierung des Öls im Vakuum erhält man als Vorlauf die Edukte und bei 90-98 °C ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar) 13.25 g Produkt als leicht gelbliches Destillat.

Ausbeute: 13.25 g (26.5 % d. Th.), leicht gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 4.17 (q, 4H, $-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 3.49 (t, 2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cl}$), 3.28 (t, 1H, $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 1.81 (m, 4H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cl}$), 1.44 (m, 2H, $\text{Cl}-\text{C}\text{H}_2-(\text{C}\text{H}_2)_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 1.23 (t, 6H, $-\text{COO}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

3.2.1.4 2-(4-Brombutyl)-malonsäure-diethylester (**11**)^{118,119}



Zu einer Mischung aus 13.25 g (0.053 mol) 2-(4-Chlorbutyl)-malonsäure-diethylester (**10**) in 50 ml trockenem Aceton und 2.5 ml trockenem Methanol werden unter Feuchtigkeitsausschluß 23.01 g (0.265 mol) Lithiumbromid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 Tage bei 80°C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Chloroform/Petrolether = 1:1) gereinigt.

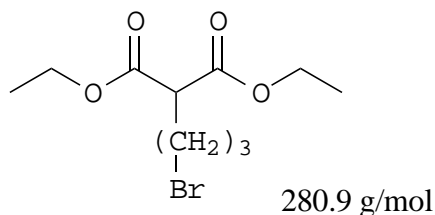
Ausbeute: 8.26 g (52.8 % d. Th.), leicht gelbes Öl

IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2981, 2938 (C-H-Valenz); 1733 (C=O-Valenz); 1457; 1261; 1027; 860

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 4.17 (q, 4H, $-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 3.37 (t, 2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Br}$), 3.29 (t, 1H, $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 1.87 (m, 4H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Br}$), 1.50 (m, 2H, $\text{Br}-\text{C}\text{H}_2-(\text{C}\text{H}_2)_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 1.24 (t, 6H, $-\text{COO}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

3.2.1.5 2-(3-Brompropyl)-malonsäure-diethylester^{52,120}

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenrohr werden 128 g (0,8 mol) Malonsäurediethylester und 162 g (0.802 mol) 1,3-Dibrompropan vorgelegt. Das im Tropftrichter hergestellte Natriumethanolat, bestehend aus 4.7 g (0.204 mol) Na und 150 ml abs. Ethanol, wird unter Rühren bei einer Temperatur von 100°C innerhalb von 2 h zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man 3 h bei 100°C und über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Das entstandene NaBr wird abfiltriert und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration vom Lösungsmittel befreit. Aus dem erhaltenen Öl werden die Edukte im Vakuum abdestilliert. Durch Fraktionierung im Vakuum erhält man bei 100°C ($2.9 \cdot 10^{-2}$ mbar) 25.4 g leicht verunreinigtes Produkt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie im Laufmittelgemisch Petrolether/Essigester 9:1 gereinigt.

Ausbeute: 21.04 g (36.7 % d. Th.), farbloses Öl

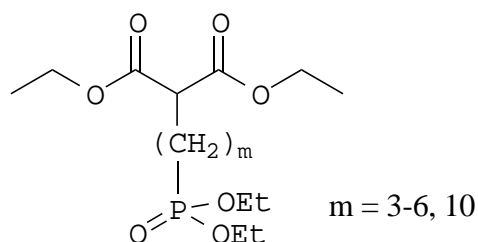
IR (Film auf NaCl):

$\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 2982, 2939 (C-H-Valenz); 1731 (C=O-Valenz); 1446; 1274; 1035; 863

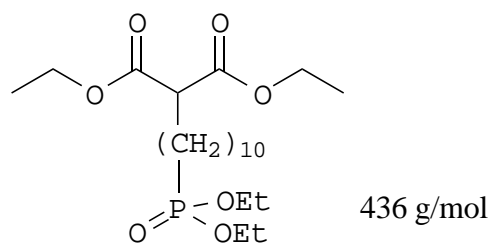
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 4.18 (q, 4H, $-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 3.38 (t, 2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Br}$), 3.32 (t, 1H, $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 2.1-1.8 (m, 4H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Br}$), 1.25 (t, 6H, $-\text{COO}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

3.2.2 Synthese der phosphonsäureester enthaltenden Malonate



Die Synthese für die in diesem Rahmen synthetisierten phosphonsäurehaltigen Monomere aus den entsprechenden ω -Bromalkyl-malonaten soll anhand des 2-[10-(Diethoxyphosphoryl)-decyl]-malonsäure-diethylesters (**15**) beschrieben werden. Die Reinigungsmethoden, Ausbeuten und physikalischen Eigenschaften der auf diese Art und Weise synthetisierten Substanzen sind in Tabelle 3-1 aufgelistet.

3.2.2.1 2-[10-(Diethoxy-phosphoryl)-decyl]-malonsäure-diethylester (**15**)^{53,54}

4 g (0.0156 mol) 2-(10-Bromdecyl)-malonsäure-diethylester (**9**) und 2.83 g (0.017 mmol) Triethylphosphit werden in einem mit einer Vigreux-Kolonne und Criegee-Apparatur versehenen Kolben auf 160°C erhitzt. Das bei der Reaktion entstehende Ethylbromid wird laufend abdestilliert. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 13 h werden die Edukte im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Petrolether/Essigester = 4 : 1) gereinigt.

Ausbeute: 2.35 g (34.6 % d. Th.), hellgelbes Öl

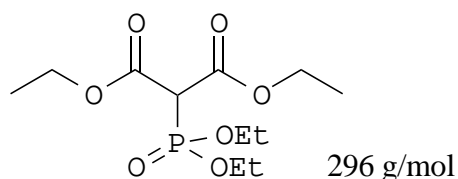
IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3463; 2982, 2928, 2855 (C-H-Valenz); 1733 (C=O-Valenz); 1465; 1243 (P=O-Valenz); 1160; 1028 (P-O-C-Streck); 960; 861

Tab. 3-1: Physikalische Eigenschaften der 2-[ω -(Diethoxy-phosphoryl)-alkyl]-malonsäure-diethylester

Produkt	Reaktionszeit [h]	Reinigung	Ausbeute [% d. Th.]	IR-Daten [cm ⁻¹] ^{a)}	¹ H-NMR-Daten [ppm] ^{b)}
2-[3-(Diethoxy-phosphoryl)-propyl]-malonsäure-diethylester	26	Säule PE/EE = 1 : 1	35.5	3465; 2983, 2937, 2874 (C-H-Valenz); 1732 (C=O-Valenz); 1446; 1243 (P=O-Valenz); 1161; 1028 (P-O-C-Streck); 961; 861	4.15 (q, 4H, -COO-CH ₂ -), 4.05 (q, 4H, -PO-CH ₂ -CH ₃), 3.30 (t, 1H, -CH(COOEt) ₂), 1.93 (m, 2H, -P-CH ₂ -), 1.8-1.1 (m, 16H, -COO-CH ₂ -CH ₃ , P-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH-), -COO-CH ₂ -CH ₃)
2-[4-(Diethoxy-phosphoryl)-butyl]-malonsäure-diethylester (12)	91	Säule PE/EE = 1 : 1	33.1	3462; 2982, 2938, 2871 (C-H-Valenz); 1733 (C=O-Valenz); 1456; 1240 (P=O-Valenz); 1161; 1027 (P-O-C-Streck); 961; 858	4.12 (q, 4H, -COO-CH ₂ -), 4.05 (q, 4H, -PO-CH ₂ -CH ₃), 3.28 (t, 1H, -CH(COOEt) ₂), 2.0-1.1 (m, 20H, -COO-CH ₂ -CH ₃ , P-(CH ₂) ₄ -CH-), -COO-CH ₂ -CH ₃)
2-[5-(Diethoxy-phosphoryl)-pentyl]-malonsäure-diethylester (13)	21	Säule PE/EE = 4 : 1	60.4	3462; 2982, 2937, 2868 (C-H-Valenz); 1733 (C=O-Valenz); 1456; 1243 (P=O-Valenz); 1153; 1029 (P-O-C-Streck); 961; 859	4.19 (q, 4H, -COO-CH ₂ -), 4.04 (q, 4H, -PO-CH ₂ -CH ₃), 3.26 (t, 1H, -CH(COOEt) ₂), 1.9-1.19 (m, 22H, -COO-CH ₂ -CH ₃ , P-(CH ₂) ₅ -CH-), -COO-CH ₂ -CH ₃)
2-[6-(Diethoxy-phosphoryl)-hexyl]-malonsäure-diethylester (14)	40	Säule PE/EE = 1 : 1	55.2	3463; 2982, 2935, 2862 (C-H-Valenz); 1734 (C=O-Valenz); 1456; 1243 (P=O-Valenz); 1160; 1028 (P-O-C-Streck); 960; 861	4.15 (q, 4H, -COO-CH ₂ -), 4.05 (q, 4H, -PO-CH ₂ -CH ₃), 3.26 (t, 1H, -CH(COOEt) ₂), 1.9-1.2 (m, 24H, -COO-CH ₂ -CH ₃ , P-(CH ₂) ₆ -CH-), -COO-CH ₂ -CH ₃)

^{a)} Film auf NaCl^{b)} 200 MHz; CDCl₃

3.2.2.2 2-(Diethoxyphosphoryl)-malonsäure-diethylester^{121,122}

1.7 g (0.07 mol) Magnesium-Späne werden in einem Kolben mit der Hälfte einer Mischung von 11.2 (0.07 mol) Malonsäurediethylester und 15 ml abs. Ethanol übergossen, dann werden 0.2 ml Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Nach kurzem Erhitzen tritt die Reaktion sofort ein und wird bald sehr lebhaft. Die Reaktion wird durch Kühlung mit einem Eisbad reguliert. Wenn die Reaktion aufgrund der entstandenen Kristalle nachzulassen beginnt, gibt man nach Kühlung 27 ml abs. Ether hinzu. Die Kristalle lösen sich auf, und die Reaktion geht lebhaft weiter. Nun gibt man nach und nach den Rest des Malonat-Ethanol-Gemisches zu. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch bis zum Verschwinden des Magnesiums unter Rückfluß erhitzt. Der auf dieser Art und Weise hergestellte etherische Lösung von Ethoxymagnesium-malonsäure-diethylester werden unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich 12.08 g (0.07 mol) Phosphonsäure-diethylester-chlorid zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Gemisch weitere 3 h unter Rückfluß und nach Abdestillieren des Ethers nochmals 2 h auf 70-80°C erhitzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird das dickflüssige Reaktionsprodukt in einem Gemisch aus Eis und 80 g 25 %-iger Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird mehrfach mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser säurefrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum erhält man das Produkt als schwach gelb gefärbtes Öl bei 42°C ($2.4 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Ausbeute: 2.53 g (12.2 % d. Th.), schwach gelb gefärbtes Öl

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3479; 2985, 2937, 2910 (C-H-Valenz); 1735 (C=O-Valenz); 1264 (P=O-Valenz); 1165; 1033 (P-O-C-Streck); 977; 823

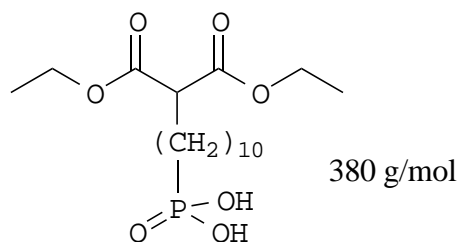
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 4.16 (q, 4H, $-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 4.07 (q, 4H, $-\text{P}-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 3.34 (t, 1H, $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 1.28 (t, 6H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.25 (t, 6H, $-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 166.50 ($-\text{COO}-\text{CH}_2-$), 63.6 ($-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 61.20 ($\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 41.60 ($-\text{CH}(\text{COOEt})_2$), 16.08 ($-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 13.98 ($-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

3.2.3 2-(10-Phosphono-decyl)-malonsäure-diethylester (**19**)^{54,58,123}



In einem mit einem Septum verschlossenen Einhalsrundkolben werden 133,2 mg (0.306 mmol) 2-[10-(Diethoxy-phosphoryl)-decyl]-malonsäure-diethylester (**15**) und 2 ml trockenes Dichlormethan vorgelegt. Über das Septum werden 0.09 ml (0.68 mmol) Trimethylsilylbromid zugespritzt. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur, versetzt die Reaktionslösung mit 5 ml Methanol, läßt nochmals 15 min. bei Raumtemperatur rühren und befreit anschließend im Vakuum vom entstandenen Ethylbromid und vom Lösungsmittel. Das orange-braune Öl wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 110.2 mg (94.9 % d. Th.), orange-braunes Öl

$\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 2927, 2855 (C-H-Valenz); 2800-2500 (breite P-O-H-Bande); 1733 (C=O-Valenz); 1700-1600 (P-O-H); 1465; 1155 (P=O-Valenz); 960; 861

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 9.78 (br. s, 2H, P-OH), 4.16 (q, 4H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$), 3.29 (t, 1H, $-\text{CH}(\text{COOEt})_2$), 2.0-1.0 (m, 26H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{P}-\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{COOEt})_2$)

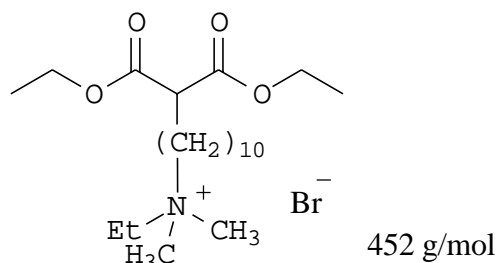
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 169.50 ($-\text{COO}-\text{CH}_2-$), 61.22 ($\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 51.98 ($-\text{CH}(\text{COOEt})_2$), 30.8-21.8 ($-\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOEt})_2$), 13.96 ($-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

^{31}P -NMR (160 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 38.52 (-PO(OH)₂)

3.2.4 (11,11-Bis-ethoxycarbonyl-undecyl)-ethyl-dimethylammoniumbromid (16)



In einem Einhalsrundkolben werden 1.0 g (2.64 mmol) 2-(10-Bromdecyl)-malonsäure-diethylester (**9**) in 3 ml trockenem Ethanol gelöst und mit 0.19 g (2.64 mmol) N-Ethyl-dimethylamin versetzt. Aufgrund der Flüchtigkeit desamins wird bei verschlossenem Kolben zunächst 24 h bei Raumtemperatur und dann 4 h bei 60°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird von überschüssigem Amin und vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Nachdem nicht umgesetztes Edukt säulenchromatographisch mit Petrolether/Essigester = 1:1 abgetrennt wurde, wird das Produkt mit Aceton von der Säule gespült. Nach Abdestillieren des Acetons erhält man das Produkt als farbloses Öl.

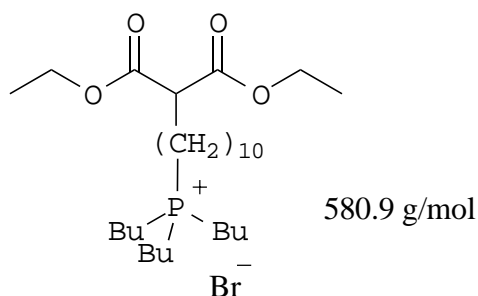
Ausbeute: 0.89 g (90.7 % d. Th.), farbloses Öl

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3446; 2981, 2926, 2855 (C-H-Valenz); 2050; 1733 (C=O-Valenz); 1456; 1154; 1026; 861

¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD):

δ [ppm] = 4.18 (q, 4H, -COO-CH₂-), 3.50-3.29 (m, 5H, -CH(COOEt)₂, -CH₂-N(Me)₂-CH₂-CH₃), 3.07 (s, 6H, -N⁺-CH₃), 2.1-1.2 (m, 27H, -COO-CH₂-CH₃, ⁺N-CH₂-(CH₂)₉-CH(COOEt)₂, ⁺N-CH₂-CH₃)

3.2.5 (11,11-Bis-ethoxycarbonyl-undecyl)-tributyl-phosphoniumbromid (17)



5 g (13.2 mmol) 2-(10-Bromdecyl)-malonsäure-diethylester (**9**) werden in 15 ml Toluol gelöst, mit 3.4 ml Tributylphosphin versetzt und 41 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unterwirft man das Rohprodukt einer Säulenchromatographie über Silica-Gel im Laufmittelgemisch Petrolether/Essigester = 1:1. Das gewünschte Produkt wird aus dem oberen Viertel des Säulenmaterials mit Methanol extrahiert, die Lösung durch einen Milliporefilter gespritzt und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 4.19 g (54.7 % d. Th.), oranges Öl

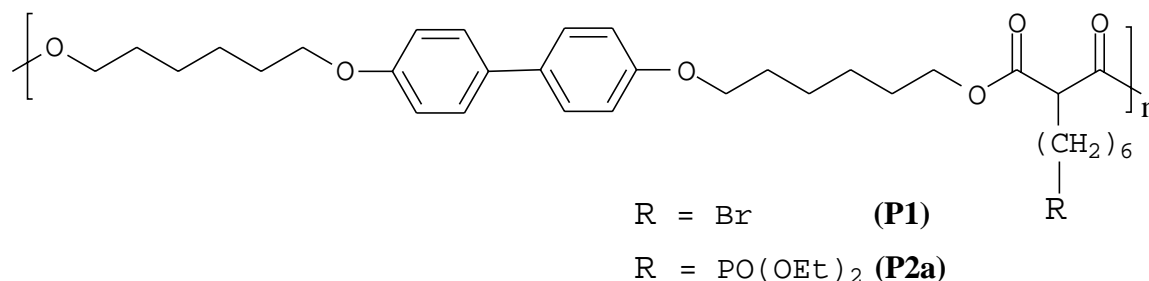
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3396; 2981, 2929, 2858 (C-H-Valenz); 2050; 1733 (C=O-Valenz); 1457; 1154; 1029; 917; 859

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 4.15 (q, 4H, $-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 3.26 (t, 1H, $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 2.42 (m, 8H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{P}-$
 $(\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$), 1.9-0.8 (m, 45H, $-\text{COO}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_3$, $^+\text{P}-\text{C}\text{H}_2-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_9-$
 $\text{CH}(\text{COOEt})_2$, $-\text{C}\text{H}_2-\text{P}-(\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3^+\text{Br}^-$)

3.3 Synthese der smektischen Polymere mit Biphenyleinheit

3.3.1 Synthese des bromhaltigen Polymers P1 und des phosphonsäureester-haltigen Polymers P2a^{44,46,47,48,59}



Die jeweiligen Monomere (Tab. 3-2) werden in einen Schlenkkolben eingewogen und unter Rühren bei einer Temperatur von ca. 165 °C aufgeschmolzen. Hat man eine homogene Schmelze, werden im Stickstoffgegenstrom durch eine mit trockenem Stickstoff gespülte Kanüle 3 Tropfen Titanetraisopropylat als Katalysator eingespritzt. Nach etwa 30 min. legt man Membranpumpenvakuum (3 mbar) an und verringert die Ölbadtemperatur auf 140 °C. Nach ca. 7 h Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Reinigung erfolgt durch Lösen des entstandenen Polymers in Chloroform und wenig Methanol (Kosolvenz), Filtration der unlöslichen Gelanteile über Watte und Ausfällen im 10 bis 15-fachen Überschuß kaltem Methanol. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, getrocknet, in Chloroform und wenig Methanol gelöst und erneut in kaltem Methanol ausgefällt. Das Polymer wird abzentrifugiert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Tab. 3-2: Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse bei den Polymersynthesen von **P1** und **P2a**

Polymer	4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl mg/mmol	14 mg/mmol	7 mg/mmol	Ausbeute [mg]
P1	1016 / 2.63	—	1000 / 2.63	981
P2a	1000 / 2.59	983 / 2.59	—	1490

NMR-Daten:

P1:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

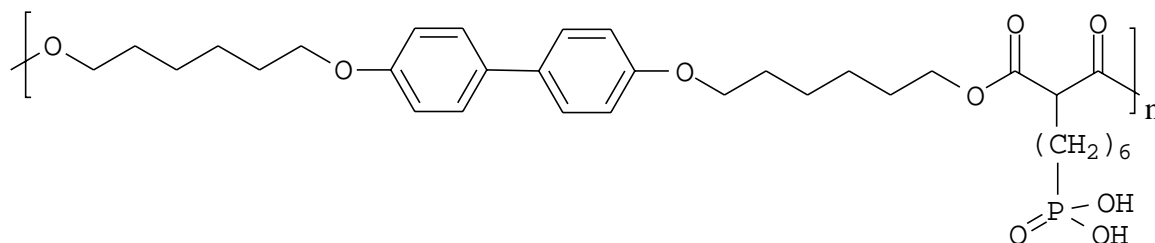
δ [ppm] = 7.39 (d, 4H, H_2 , H_2' , H_6 , H_6'), 6.87 (d, 4H, H_3 , H_3' , H_5 , H_5'), 4.13 (t, 4H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.92 (t, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.35 (m, 3H, $(-\text{OOC})_2\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 2.10 - 1.20 (m, 26H, $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{OOC}-$, $\text{Br}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{COO}-)_2$)

P2a:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 7.39 (d, 4H, H_2 , H_2' , H_6 , H_6'), 6.87 (d, 4H, H_3 , H_3' , H_5 , H_5'), 4.20 - 3.80 (m, 12H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.29 (t, 1H, $(-\text{OOC})_2\text{CH}-$), 1.80 - 1.10 (m, 34H, $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{OOC}-$, $-\text{P}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}(\text{COO}-)_2$, $-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

3.3.2 Synthese von P2b durch Hydrolyse von P2a



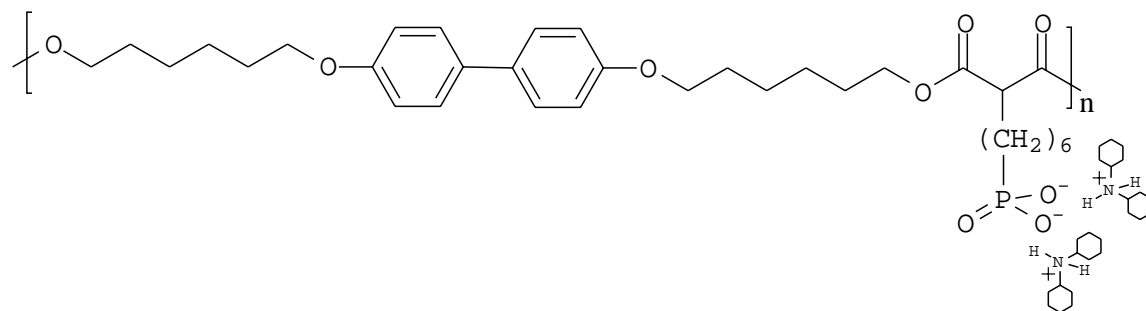
1.14 g (1.69 mmol) Polymer **P2a** werden unter trockener Stickstoffatmosphäre in wenig abs. Dichlormethan gelöst. Unter Rühren bei Raumtemperatur werden 0.56 ml (4.23 mmol; 2.5 eq.) Trimethylsilylbromid zugetropft. Die Reaktionslösung verfärbt sich zunächst orange und daraufhin dunkelrot. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man 2 h bei Raumtemperatur und fällt das Polymer im 10 bis 15-fachen Überschuß kaltem Methanol aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, getrocknet, in Chloroform und wenig Methanol gelöst und erneut in kaltem Methanol ausgefällt. Das Polymer wird abzentrifugiert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.81 mg gelbes Polymer

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 7.34 (d, 4H, H_2, H_2', H_6, H_6'), 6.87 (d, 4H, H_3, H_3', H_5, H_5'), 4.10 - 3.70 (m, 8H, -COO- \underline{CH}_2 - \underline{CH}_2 -, - \emptyset -O- \underline{CH}_2 -), 3.28 (t, 1H, (-OOC) $_2$ \underline{CH} -), 1.80 - 1.10 (m, 28H, - \emptyset -O- \underline{CH}_2 -(\underline{CH}_2) $_4$ - \underline{CH}_2 -OOC-, -P-(\underline{CH}_2) $_6$ -CH(COO-) $_2$)

3.3.3 Synthese von P2c durch Neutralisation von P2b mit Dicyclohexylamin



420 mg (0.68 mmol) **P2b** werden in Dichlormethan und wenig Methanol (Kosolvenz) gelöst und mit 0.3 ml (1.51 mmol) Dicyclohexylamin versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Polymer in der 15-fachen Menge kaltem Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und bei 30°C im Vakuum getrocknet.

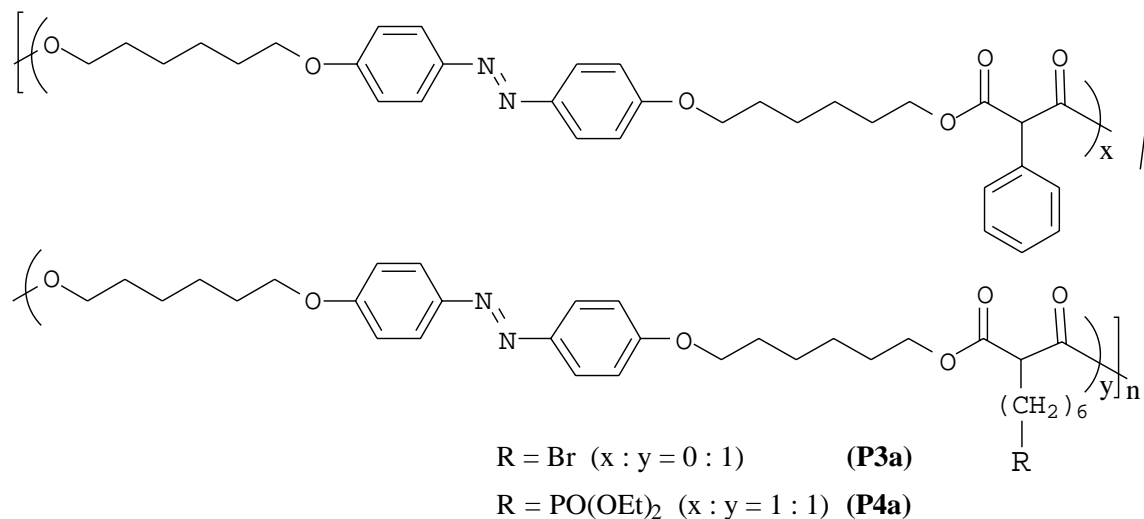
Ausbeute: 392 mg weißes Polymer

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 7.40 (d, 4H, H_2, H_2', H_6, H_6'), 6.88 (d, 4H, H_3, H_3', H_5, H_5'), 4.15 - 3.70 (m, 8H, -COO- \underline{CH}_2 - \underline{CH}_2 -, - \emptyset -O- \underline{CH}_2 -), 3.28 (t, 1H, (-OOC) $_2$ \underline{CH} -), 2.87 (m, 2H, $^+\text{N-CH}(\underline{CH}_2)_2$ -), 1.80 - 1.10 (m, 48H, - \emptyset -O- \underline{CH}_2 -(\underline{CH}_2) $_4$ - \underline{CH}_2 -OOC-, -P-(\underline{CH}_2) $_6$ -CH(COO-) $_2$, Hexyl- $\underline{H}_2, \underline{H}_3, \underline{H}_4, \underline{H}_5, \underline{H}_6$)

3.4 Synthese der smektischen Polymere mit Azobenzoleinheit

3.4.1 Synthese der phosphonsäureester-haltigen Polymere



Die jeweiligen Monomere (Tab. 3-3) werden in einen Schlenk Kolben eingewogen und unter Rühren bei einer Temperatur von ca. 150 °C aufgeschmolzen. Hat man eine homogene Schmelze, werden im Stickstoffgegenstrom durch eine mit trockenem Stickstoff gespülte Kanüle 3 Tropfen Titan-tetraisopropylat als Katalysator eingespritzt. Nach etwa 30 min. legt man Membranpumpenvakuum (3 mbar) an und verringert die Ölbadtemperatur auf 130-140 °C. Nach ca. 6-7 h Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Reinigung erfolgt durch Lösen des entstandenen Polymers in Chloroform und wenig Methanol (Kosolvenz), Filtration der unlöslichen Gelanteile über Watte und Ausfällen im 10 bis 15-fachen Überschuß kaltem Methanol. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, getrocknet, in Chloroform und wenig Methanol gelöst und erneut in kaltem Methanol ausgefällt. Das Polymer wird abzentrifugiert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Tab. 3-3: Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse bei den Polymersynthesen von **P3a** und **P4a**

Polymer	3 mg / mmol	2-(6-Bromhexyl)-malonsäure-diethylester mg / mmol	Phenyl-malonsäure-diethylester mg / mmol	14 mg / mmol	Ausbeute [mg]
P3a	400 / 0.97	312 / 0.97	—	—	443
P4a	500 / 1.21	—	143 / 0.605	229 / 0.605	660

NMR-Daten:

P3a:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

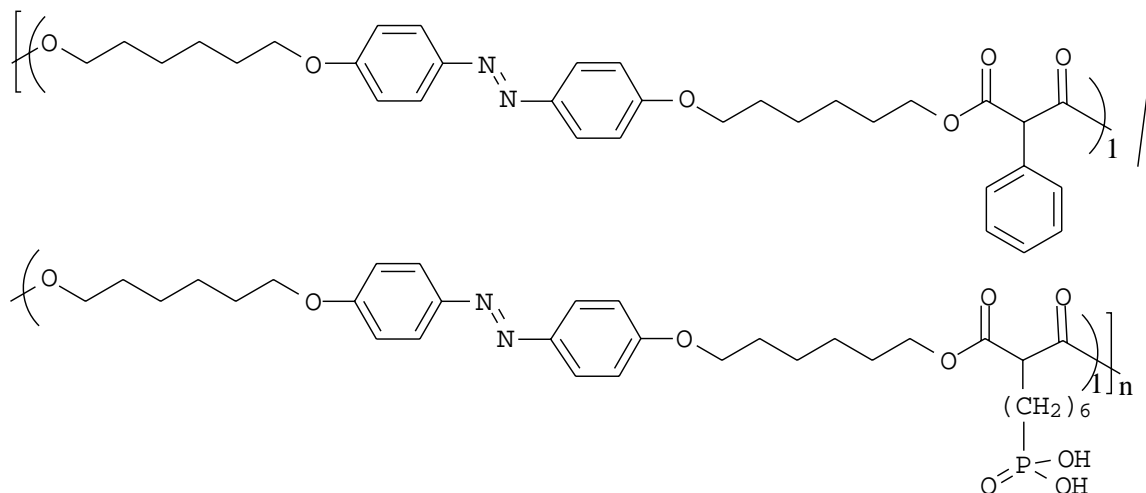
δ [ppm] = 7.82 (d, 4H, H_2 , H_2' , H_6 , H_6'), 6.94 (d, 4H, H_3 , H_3' , H_5 , H_5'), 4.15 - 3.90 (m, 8H, - $\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, - $\text{O-CH}_2\text{-}$), 3.36 (m, 3H, (- OOC) $_2\text{CH-}$, - $\text{CH}_2\text{-Br}$), 1.90 - 1.20 (m, 26H, - $\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OOC-}$, $\text{Br-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH(COO-)}_2$)

P4a:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 7.55 (d, H_2 , H_2' , H_6 , H_6'), 7.10 (m, arom. H), 6.68 (d, H_3 , H_3' , H_5 , H_5'), 4.31 (s, (- OOC) $_2\text{CH-O}$), 3.90 - 3.60 (m, - $\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, - $\text{O-CH}_2\text{-}$, - $\text{P-O-CH}_2\text{-}$), 3.33 (t, (- OOC) $_2\text{CH-}$), 1.60 - 1.10 (m, - $\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OOC-}$, - $\text{P-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH(COO-)}_2$, - $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$)

3.4.2 Synthese von P4b durch Hydrolyse von P4a



Die Durchführung erfolgt analog 3.3.2.

Eingesetzt wurden: 660 mg (0.524 mmol) **P4a**

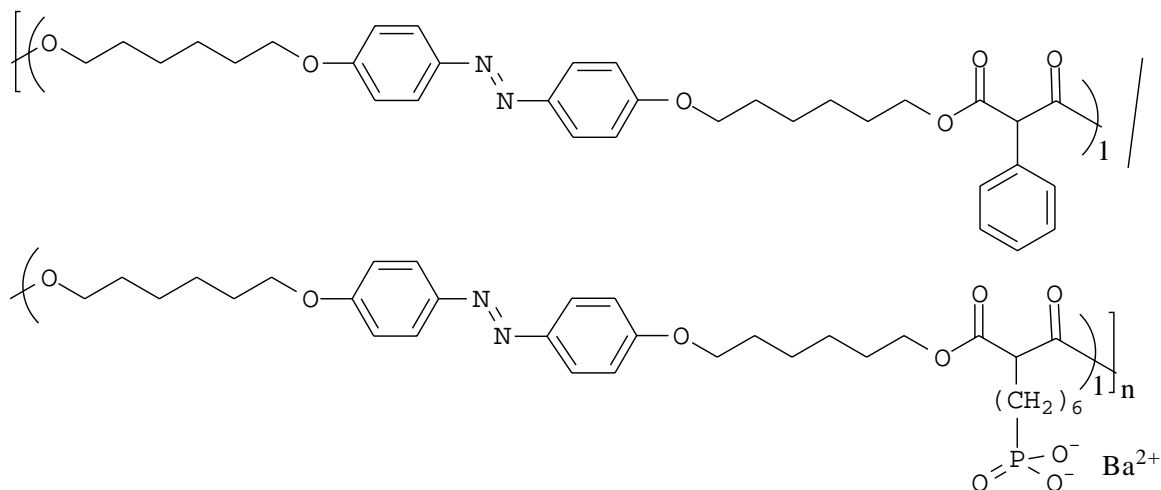
0.18 ml (1.31 mmol; 2.5 eq.) Trimethylsilylbromid

Ausbeute: 447 mg gelbes Polymer (**P4b**).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 7.58 (d, H₂, H_{2'}, H₆, H_{6'}), 7.24 (m, arom. H), 6.68 (d, H₃, H_{3'}, H₅, H_{5'}), 4.32 (s, (-OOC)₂CH-Ø), 4.0 - 3.60 (m, -COO-CH₂-CH₂-, -Ø-O-CH₂-), 3.33 (t, (-OOC)₂CH-), 1.70 - 1.10 (m, -Ø-O-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-OOC-, -P-(CH₂)₆-CH(COO-)₂)

3.4.3 Synthese von P4c durch Neutralisation von P4b mit Bariumcarbonat

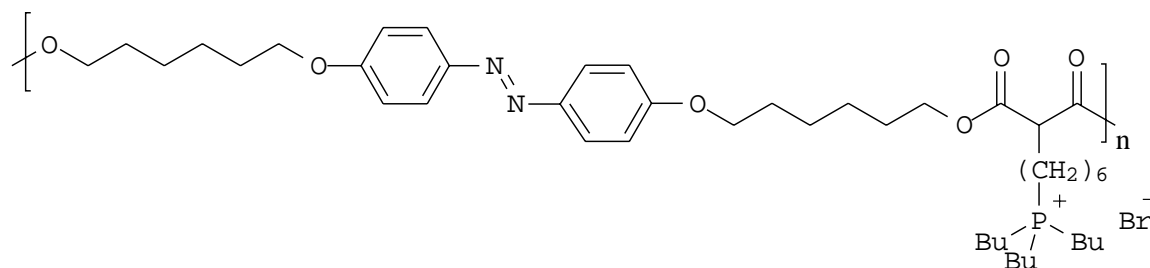


301 mg (249 mmol) **P4b** werden in 15 ml Dichlormethan und 4 ml Methanol gelöst und unter heftigem Rühren mit 52 mg (0.263 mmol) trockenem und fein gemörsertem Bariumcarbonat versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit werden die unlöslichen Anteile zweimal über Watte abfiltriert und das Polymer in der 15-fachen Menge Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 264 mg oranges Polymer (**P4c**)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/CD₃OD):

δ [ppm] = 7.78 (d, H₂, H_{2'}, H₆, H_{6'}), 7.31 (m, arom. H), 6.90 (d, H₃, H_{3'}, H₅, H_{5'}), 4.58 (s, (-OOC)₂CH-Ø), 4.2 - 3.80 (m, -COO-CH₂-CH₂-, -Ø-O-CH₂-), 3.27 (t, (-OOC)₂CH-), 1.90 - 1.10 (m, -Ø-O-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-OOC-, -P-(CH₂)₆-CH(COO-)₂)

3.4.4 Synthese von P3b durch Umsetzung von P3a mit Tributylphosphin^{19,124}

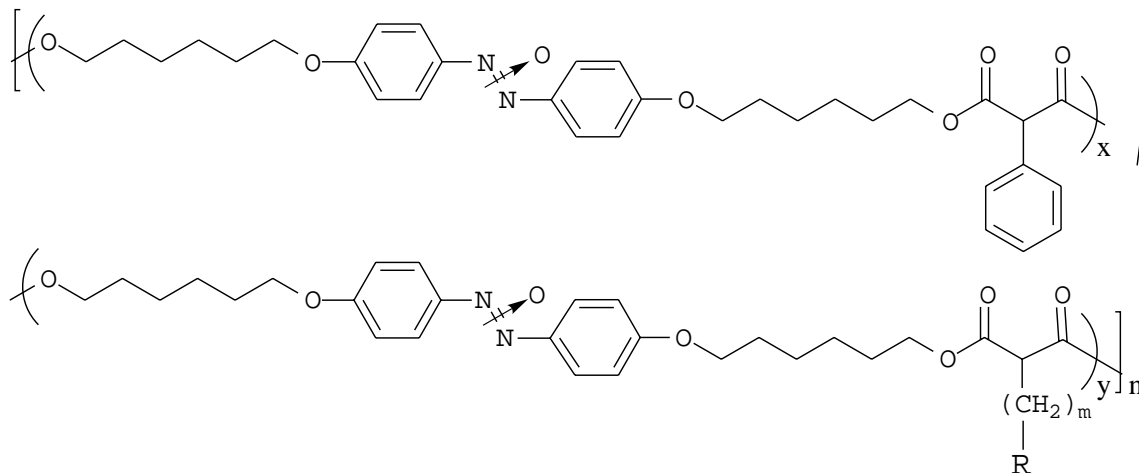
187 mg (0.290 mmol) **P3a** werden in 20 ml Toluol gelöst, mit 2 ml (Überschuß) Tributylphosphin versetzt und 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Polymer in der 10 bis 15-fachen Menge kaltem Hexan ausgefällt und abzentrifugiert. Das abzentrifugierte Polymer wird nun in Chloroform und wenig Methanol (Kosolvenz) gelöst und in kaltem Diethylether ausgefällt. Nach Abzentrifugieren und Trocknen bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum erhält man 158 mg braunes Polymer (**P3b**).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 7.80 (d, 4H, H₂, H_{2'}, H₆, H_{6'}), 6.93 (d, 4H, H₃, H_{3'}, H₅, H_{5'}), 4.20 - 3.80 (m, 8H, -COO-CH₂-CH₂-, -O-CH₂-), 3.28 (t, 1H, (-OOC)₂CH-), 2.25 (m, 8H, -⁺P-CH₂-), 1.90 - 0.80 (m, 48H, -O-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-OOC-, -⁺P-CH₂-(CH₂)₅-CH(COO-)₂-, -⁺P-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

3.5 Synthese der smektischen Polymere mit Azoxybenzoleinheit

3.5.1 Synthese der phosphonsäureester-haltigen Polymere



Die jeweiligen Monomere werden in einen Schlenk Kolben eingewogen und unter Rühren bei einer Temperatur von ca. 120 °C aufgeschmolzen. Hat man eine homogene Schmelze, werden im Stickstoffgegenstrom durch eine mit trockenem Stickstoff gespülte Kanüle 3 Tropfen Titan-tetra-isopropylat als Katalysator eingespritzt. Nach etwa 30 min. legt man Membranpumpenvakuum (3 mbar). Nach 3.5 h erhöht man die Ölbadtemperatur auf 140-150 °C. Nach ca. 7 h Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Reinigung erfolgt durch Lösen des entstandenen Polymers in Chloroform und wenig Methanol (Kosolvenz), Filtration der unlöslichen Gelanteile über Watte und Ausfällen im 10 bis 15-fachen Überschuß kaltem Methanol. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, getrocknet, in Chloroform und wenig Methanol gelöst und erneut in kaltem Methanol ausgefällt. Das Polymer wird abzentrifugiert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Die eingesetzten Monomermengen sind in Tabelle 3-4 aufgelistet.

Tab. 3-4: Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse bei den Polymersynthesen

Polymer	X : Y eingesetzt	m	Substituent R	2 mg / mmol	Phenyl- malonsäure- diethylester mg / mmol	Malonat mg / mmol	Ausbeute [mg]
P7a	0 : 1	4	-PO(OEt) ₂	400 / 0.93	—	12 327 / 0.93	529
P8a	0 : 1	5	-PO(OEt) ₂	332 / 0.77	—	13 283 / 0.77	198
P5	0 : 1	5	-Br	500 / 1.16	—	8 359 / 1.16	747
P9a	0 : 1	6	-PO(OEt) ₂	400 / 0.93	—	14 353 / 0.93	515
P10a	0 : 1	10	-PO(OEt) ₂	592 / 1.38	—	15 600 / 1.38	883
P6	0 : 1	10	-Br	700 / 1.63	—	9 617 / 1.63	910
P11a	4 : 1	4	-PO(OEt) ₂	400 / 0.93	176 / 0.74	12 66 / 0.19	562
P12a	4 : 1	6	-PO(OEt) ₂	400 / 0.93	176 / 0.74	14 71 / 0.19	541
P13a	4 : 1	10	-PO(OEt) ₂	500 / 1.16	220 / 0.93	15 101 / 0.23	550

Die NMR-Daten werden für ausgewählte Polymere angegeben:

P10a:

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/CD₃OD):

δ [ppm] = 8.21 (m, 4H, H₂, H_{2'}, H₆, H_{6'}), 6.89 (m, 4H, H₃, H_{3'}, H₅, H_{5'}), 4.12 (q, 4H, -COO-CH₂-CH₂-), 4.01 (q, 8H, -Ø-O-CH₂-, -P-O-CH₂-), 3.31 (t, 1H, (-OOC)₂CH-), 1.70 - 1.20 (m, 42H, -Ø-O-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-OOC-, -P-(CH₂)₁₀-CH(COO-)₂, -P-O-CH₂-CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/CD₃OD):

δ [ppm] = 169.63 (-COO-CH₂-), 159.69 (arom. C₄, C_{4'}), 127.80 (arom. C₂, C_{2'}, C₆, C_{6'}), 123.70 (arom. C₁, C_{1'}), 114.00 (arom. C₃, C_{3'}, C₅, C_{5'}), 67.96 (=Ø-O-CH₂-), 65.20 (COO-

$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 61.43 ($-\text{P-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 52.08 ($-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 30.8 –22.0 ($=\text{O-O-CH}_2\text{-}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OOC}$, $\text{P-}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}\text{-CH}(\text{COO-})_2$), 16.43 ($-\text{P-O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

$^{31}\text{P-NMR}$ (160 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 33.82 ($-\underline{\text{P}}\text{O}(\text{OEt})_2$)

P6:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8.21 (t, 4H, H_2 , H_2' , H_6 , H_6'), 6.89 (m, 4H, H_3 , H_3' , H_5 , H_5'), 4.12 (t, 4H, $-\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) 3.98 (t, 4H, $-\text{O-O-CH}_2\text{-}$), 3.36 (m, 3H, $(-\text{OOC})_2\text{CH-}$, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Br}$), 2.0 - 1.20 (m, 34H, $-\text{O-O-CH}_2\text{-}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OOC-}$, $\text{Br-CH}_2\text{-}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_9\text{-CH}(\text{COO-})_2$)

P13a:

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 8.22 (m, H_2 , H_2' , H_6 , H_6'), 7.33 (m, 5H, arom. H), 6.87 (m, H_3 , H_3' , H_5 , H_5'), 4.61 (s, $(-\text{OOC})_2\text{-CH-}\text{O}$), 4.15 (q, $-\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 3.95 (m, $-\text{O-O-CH}_2\text{-}$, $-\text{P-O-CH}_2\text{-}$), 3.31 (t, $(-\text{OOC})_2\text{CH-}$), 1.80 - 1.20 (m, $-\text{O-O-CH}_2\text{-}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OOC-}$, $-\text{P-}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}\text{-CH}(\text{COO-})_2$, $-\text{P-O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

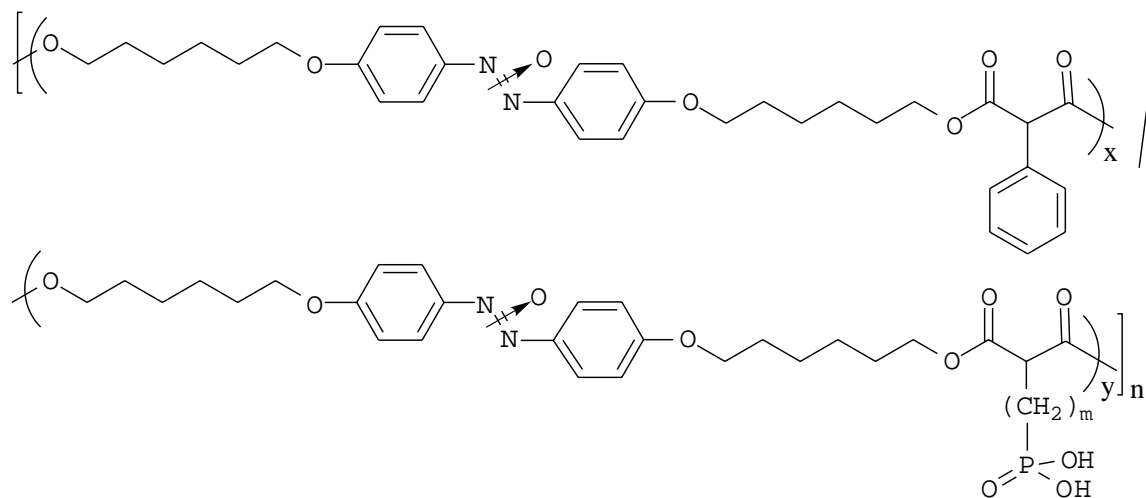
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 169.79 ($\text{O-CH}(\underline{\text{C}}\text{OO-CH}_2\text{-})_2$), 168.37 ($\underline{\text{C}}\text{OO-CH}_2\text{-}$); 159.74 (arom. C_4 , C_4'), 132.66, 129.13, 128.53, 128.18 (arom. C, $-\text{O}$), 127.79 (arom. C_2 , C_2' , C_6 , C_6'). 123.60 (arom. C_1 , C_1'), 114.00 (arom. C_3 , C_3' , C_5 , C_5'), 67.90 ($=\text{O-O-CH}_2\text{-}$), 65.72 ($\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 61.59 ($-\text{P-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 57.92 ($\text{O-CH}(\text{COO-CH}_2\text{-})_2$), 52.03 ($-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COOEt})_2$), 32.33 – 22.09 ($=\text{O-O-CH}_2\text{-}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OOC}$, $-\text{P-}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}\text{-CH}(\text{COO-})_2$), 16.27 ($-\text{P-O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

$^{31}\text{P-NMR}$ (160 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = kein Signal

3.5.2 Hydrolyse der phosphonsäureester-haltigen Polymere



Das Polymer wird unter trockener Stickstoffatmosphäre in wenig abs. Dichlormethan gelöst. Unter Rühren bei Raumtemperatur werden 2.5 äquivalente Trimethylsilylbromid zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich zunächst orange und daraufhin dunkelrot. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man 3 h bei Raumtemperatur und fällt das Polymer im 10 bis 15-fachen Überschuß kaltem Methanol aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, getrocknet und in Chloroform und wenig Methanol gelöst. Nachdem unlösliche Anteile über Watte abfiltriert wurden, wird das Polymer erneut in kaltem Methanol ausgefällt. Das Polymer wird abzentrifugiert und bei 30 °C im Vakuum getrocknet.

Die eingesetzten Polymermengen sind in Tabelle 3-5 aufgelistet.

Tab. 3-5: Übersicht über die eingesetzten Polymermengen bei der Hydrolyse der phosphonsäureesterhaltigen Polymere

Polymer	m	Ausgangs- polymer mg / mmol	X : Y	Ausbeute [mg]
P7b	4	P7a 400 / 0.58	0 : 1	154
P8b	5	P8a 160 / 0.23	0 : 1	123
P9b	6	P9a 400 / 0.56	0 : 1	348
P10b	10	P10a 700 / 0.90	0 : 1	607
P11b	4	P11a 450 / 0.28	4.8 : 1	391
P12b	6	P12a 400 / 0.10	6 : 1	333
P13b	10	P13a 400 / 0.19	2.3 : 1	362

Die NMR-Daten werden für ausgewählte Polymere angegeben:

P10b:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 8.03 (m, 4H, H_2 , H_2' , H_6 , H_6'), 6.78 (m, 4H, H_3 , H_3' , H_5 , H_5'), 3.97 (q, 4H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.82 (m, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.40 (t, 1H, $(-\text{OOC})_2\text{CH}-$), 1.80 - 1.00 (m, 42H, $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{OOC}-$, $-\text{P}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{COO}-)_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 168.94 ($-\text{COO}-\text{CH}_2-$), 158.87 (arom. C_4 , C_4'), 126.85 (arom. C_2 , C_2' , C_6 , C_6'), 122.61 (arom. C_1 , C_1'), 113.05 (arom. C_3 , C_3' , C_5 , C_5'), 67.20 ($=\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-$), 64.34 ($\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 51.06 ($-\text{CH}(\text{COOEt})_2$), 29.7 - 21.4 ($=\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{OOC}$, $\text{P}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{COO}-)_2$)

Schwache Signale bei 60.00 ($-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) und 15.10 ($-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) zeugen von unvollständiger Hydrolyse

^{31}P -NMR (160 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 36.70 ($-\text{P}(\text{OH})_2$)

P13b:

^1H -NMR (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 8.25 (m, $\text{H}_2, \text{H}_2', \text{H}_6, \text{H}_6'$), 7.37 (m, arom. H), 6.93 (m, $\text{H}_3, \text{H}_3', \text{H}_5, \text{H}_5'$), 4.64 (s, $(-\text{OOC})_2\text{-CH-}\emptyset$), 4.18 (m, $-\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2-$), 3.99 (m, $-\emptyset\text{-O-CH}_2-$), 3.34 (t, $(-\text{OOC})_2\text{CH-}$), 1.80 - 1.20 (m, $-\emptyset\text{-O-CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OOC-}$, $-\text{P-(CH}_2)_{10}\text{-CH(COO-)}_2$)

^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 169.79 ($\emptyset\text{-CH(COO-CH}_2)_2$), 168.37 (COO-CH_2); 159.72 (arom. C_4, C_4'), 132.59, 129.07, 128.46, 128.11 (arom. C, $-\emptyset$), 127.74 (arom. $\text{C}_2, \text{C}_2', \text{C}_6, \text{C}_6'$), 123.53 (arom. C_1, C_1'), 114.08 (arom. $\text{C}_3, \text{C}_3', \text{C}_5, \text{C}_5'$), 68.08 ($=\emptyset\text{-O-CH}_2-$), 65.68 ($\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2-$), 57.86 ($\emptyset\text{-CH(COO-CH}_2)_2$), 51.97 ($-\text{CH(COOEt)}_2$), 32.25 - 22.12 ($=\emptyset\text{-O-CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OOC}$, $-\text{P-(CH}_2)_{10}\text{-CH(COO-)}_2$)

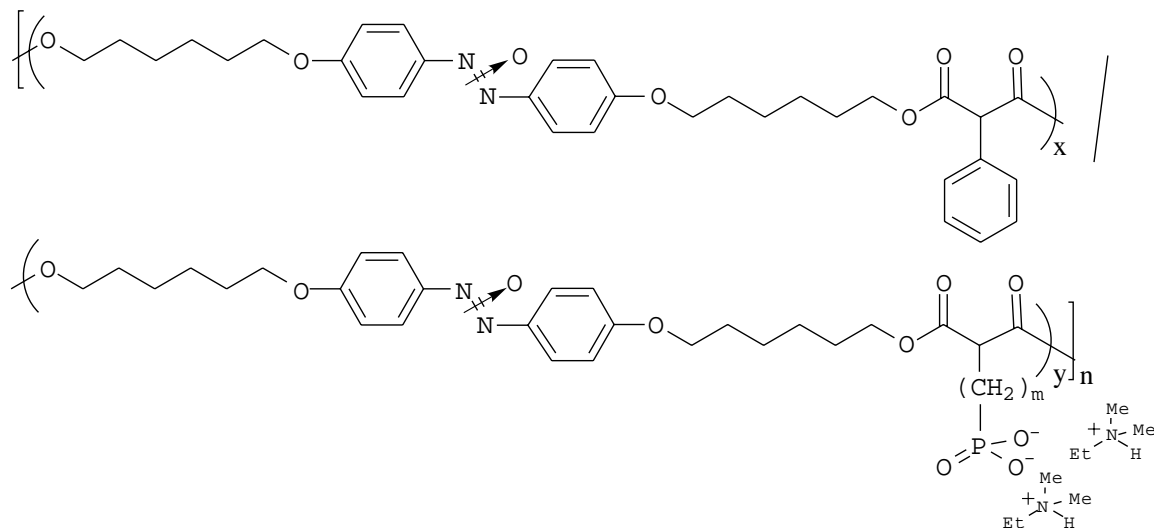
Schwache Signale bei 61.31 ($-\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$) und 16.27 ($-\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$) zeugen von unvollständiger Hydrolyse

^{31}P -NMR (160 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 33.84 ($-\text{P}(\text{OH})_2$)

3.5.3 Synthese der azoxyhaltigen Ionomere

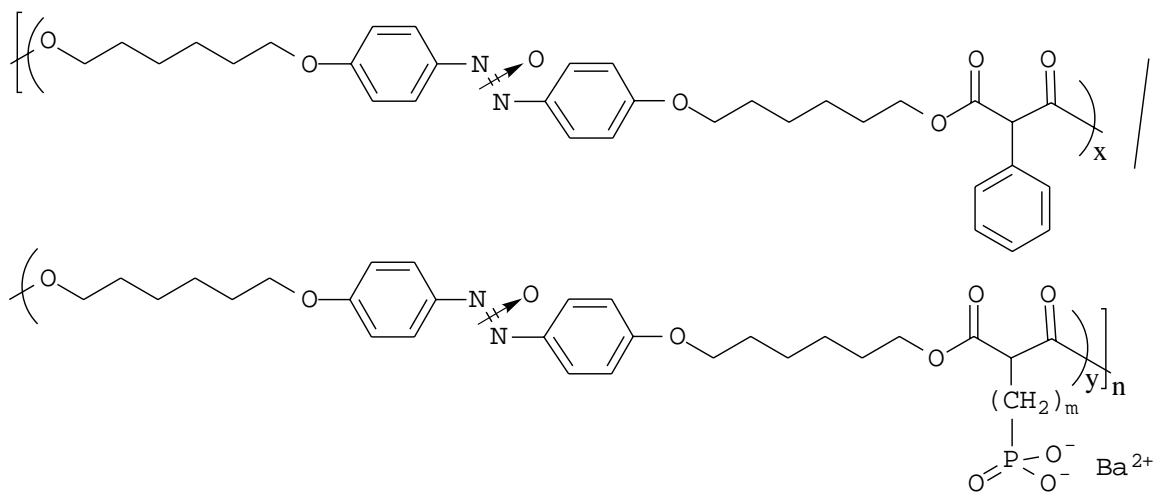
3.5.3.1 Salzbildung durch Neutralisation mit N-Ethyldimethylamin



Das Polymer wird in trockenem Dichlormethan gelöst und mit 2.5 äquivalente N-Ethyldimethylamin versetzt. Nachdem der Kolben aufgrund der Flüchtigkeit des Amins verschlossen wurde, wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wird in der 15-fachen Menge kaltem Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und bei 30°C im Vakuum getrocknet.

Die eingesetzten Polymermengen sind in Tabelle 3-6 aufgelistet.

3.5.3.2 Salzbildung durch Neutralisation mit Bariumcarbonat



Das Polymer wird in Dichlormethan und wenig Methanol gelöst und unter heftigem Rühren mit 2 äquivalente trockenem und fein gemörsertem Bariumcarbonat versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur werden die unlöslichen Anteile zunächst über Watte und dann über einen 0.45 µ-Filter abfiltriert und das Polymer in der 15-fachen Menge Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Die eingesetzten Polymermengen sind in Tabelle 3-6 aufgelistet.

Tab. 3-6: Übersicht über die eingesetzten Polymermengen bei der Synthese der Phosphonsäuresalze

Polymer	m	ionische Gruppe	Ausgangs-polymer mg / mmol	X : Y	Ausbeute [mg]
P7c	4	$-\text{PO}(\text{O}^-)_2$ $[\text{HNMe}_2\text{Et}^+]_2$	P7b 120 / 0.19	0 : 1	95
P8c	5	$-\text{PO}(\text{O}^-)_2$ $[\text{HNMe}_2\text{Et}^+]_2$	P8b 49 / 0.08	0 : 1	30
P9c	6	$-\text{PO}(\text{O}^-)_2$ $[\text{HNMe}_2\text{Et}^+]_2$	P9b 120 / 0.18	0 : 1	87
P10c	10	$-\text{PO}(\text{O}^-)_2$ $[\text{HNMe}_2\text{Et}^+]_2$	P10b 450 / 0.63	0 : 1	220
P11c	4	$-\text{PO}(\text{O}^-)_2$ $[\text{HNMe}_2\text{Et}^+]_2$	P11b 110 / 0.03	4.8 : 1	87
P11d	4	$-\text{PO}(\text{O}^-)_2 \text{Ba}^{2+}$	P11b 110 / 0.03	4.8 : 1	92
P12c	6	$-\text{PO}(\text{O}^-)_2$ $[\text{HNMe}_2\text{Et}^+]_2$	P12b 110 / 0.03	6 : 1	98
P13c	10	$-\text{PO}(\text{O}^-)_2$ $[\text{HNMe}_2\text{Et}^+]_2$	P13b 300 / 0.15	2.3 : 1	258

Die NMR-Daten werden für ausgewählte Polymere angegeben:

P10c:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 7.97 (m, 4H, H_2 , H_2' , H_6 , H_6'), 6.72 (m, 4H, H_3 , H_3' , H_5 , H_5'), 3.91 (m, 4H, $-\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2-$), 3.75 (m, 4H, $-\text{O-CH}_2-$), 3.35 (t, 1H, $(-\text{OOC})_2\text{CH-}$), 2.90 (m, $^+\text{N-CH}_2-$),

2.58 (s, $-\text{N}^+\text{-CH}_3$), 1.80 - 0.9 (m, $-\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OOC-}$, $-\text{P-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH(COO-)}_2$, $-\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 169.60 ($-\text{COO-CH}_2-$), 159.12 (arom. C_4 , C_4'), 127.49 (arom. C_2 , C_2' , C_6 , C_6'). 123.28 (arom. C_1 , C_1'), 113.87 (arom. C_3 , C_3' , C_5 , C_5'), 67.93 ($=\text{O-CH}_2-$), 65.01 ($\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2-$), 53.24 ($-\text{N}^+\text{-CH}_2-$) 51.76 ($-\text{CH(COOEt)}_2$), 41.38 ($-\text{N}^+\text{-CH}_3$), 29.9 - 25.5 ($=\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OOC}$, $\text{P-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH(COO-)}_2$), Schwaches Signal für ($-\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) nicht detektierbar

$^{31}\text{P-NMR}$ (160 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 30.57 ($-\text{PO(O}^-)_2[\text{HNMe}_2\text{Et}^+]_2$)

P13c:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 8.21 (m, H_2 , H_2' , H_6 , H_6'), 7.35 (m, arom. H), 6.88 (m, H_3 , H_3' , H_5 , H_5'), 4.60 (s, $(-\text{OOC})_2\text{CH-}\text{O}$), 4.13 (m, $-\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2-$), 3.94 (m, $-\text{O-CH}_2-$), 3.34 (t, $(-\text{OOC})_2\text{CH-}$), 3.05 (m, $-\text{N}^+\text{-CH}_2-$), 2.72 (s, $-\text{N}^+\text{-CH}_3$), 2.0 - 1.1 (m, $-\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OOC-}$, $-\text{P-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH(COO-)}_2$, $-\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

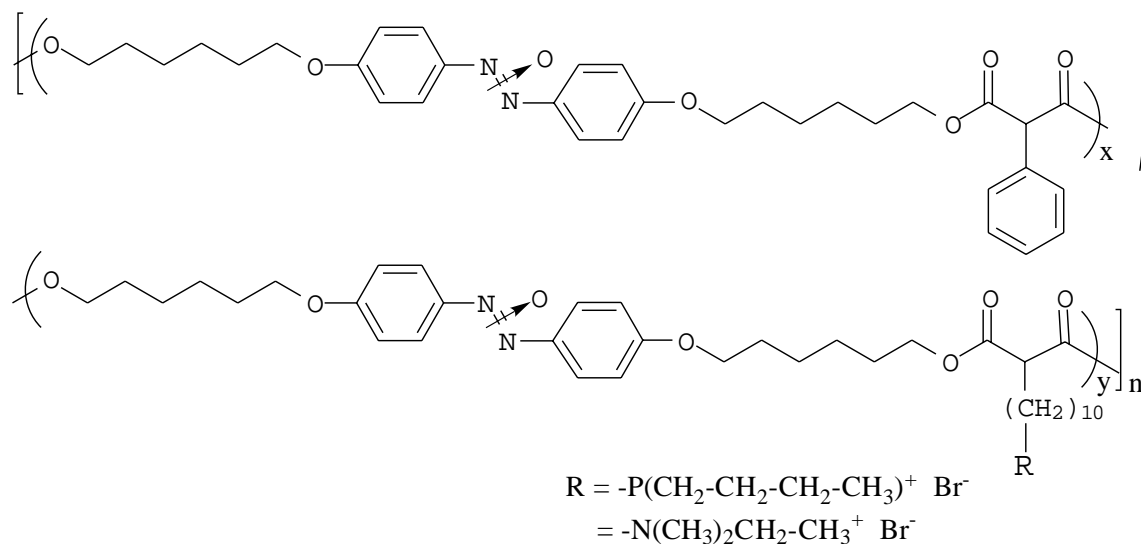
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 169.67 ($\text{O-CH(COO-CH}_2\text{)}_2$), 168.25 (COO-CH_2-); 159.65 (arom. C_4 , C_4'), 132.62, 129.04, 128.42, 127.73 (arom. C, $-\text{O}$), 127.60 (arom. C_2 , C_2' , C_6 , C_6'). 123.47 (arom. C_1 , C_1'), 114.06 (arom. C_3 , C_3' , C_5 , C_5'), 68.09 ($=\text{O-CH}_2-$), 65.62 ($\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2-$), 57.87 ($\text{O-CH(COO-CH}_2\text{)}_2$), 51.96 ($-\text{CH(COOEt)}_2$), 39.5 ($-\text{N}^+\text{-CH}_3$), 32.63 - 22.15 ($=\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OOC}$, $-\text{P-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH(COO-)}_2$), Schwache Signale für ($-\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) und ($-\text{N}^+\text{-CH}_2-$) nicht detektierbar

$^{31}\text{P-NMR}$ (160 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$):

δ [ppm] = 38.26 ($-\text{PO(O}^-)_2[\text{HNMe}_2\text{Et}^+]_2$)

3.5.3.3 Azoxyhaltige Polymere mit Tributylphosphonium- und N-Ethyldimethylammoniumsalz-Gruppen



Die jeweiligen Monomere werden in einen Schlenk Kolben eingewogen und unter Rühren bei einer Temperatur von ca. 120 °C aufgeschmolzen. Hat man eine homogene Schmelze, werden im Stickstoffgegenstrom durch eine mit trockenem Stickstoff gespülte Kanüle 3 Tropfen Titan-tetra-isopropylat als Katalysator eingespritzt. Nach etwa 30 min. legt man Membranpumpenvakuum (3 mbar). Nach 3.5 h erhöht man die Ölbadtemperatur auf 140-150 °C. Nach ca. 7 h Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Reinigung erfolgt durch Lösen des entstandenen Polymers in Chloroform und wenig Methanol (Kosolvenz), Filtration der unlöslichen Gelanteile über Watte und Ausfällen im 10 bis 15-fachen Überschuß kaltem Hexan. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, getrocknet, in Chloroform und wenig Methanol gelöst und erneut in kaltem Hexan ausgefällt. Das Polymer wird abzentrifugiert und bei 40°C im Vakuum getrocknet. Die eingesetzten Monomermengen sind in Tabelle 3-7 aufgelistet.

Tab. 3-7: Übersicht über die eingesetzten Monomermengen bei der Synthese der Phosphonium- und Ammoniumsalze

Polymer	X : Y eingesetzt	m	Substituent R	2 mg / mmol	Phenyl- malonsäure- diethylester mg / mmol	Malonat mg / mmol	Ausbeute [mg]
P14	0 : 1	10	-N(CH ₃) ₂ Et ⁺ Br ⁻	400 / 0.93	—	16 421 / 0.93	662
P16	0 : 1	10	-P(Bu) ₃ ⁺ Br ⁻	384 / 0.89	—	17 519 / 0.89	504
P15	4 : 1	10	-N(CH ₃) ₂ Et ⁺ Br ⁻	300 / 0.70	132 / 0.56	16 63.1 / 0.14	357
P17	4 : 1	10	-P(Bu) ₃ ⁺ Br ⁻	400 / 0.93	176 / 0.74	17 108 / 0.19	503

P14:¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 8.02 (t, 4H, H₂, H₂, H₆, H₆), 6.76 (d, 4H, H₃, H₃, H₅, H₅), 4.20 - 3.70 (m, 8H, -COO-CH₂-CH₂-, -Ø-O-CH₂-), 3.30 - 3.0 (m, 5H, (-OOC)₂CH-, ⁺N-CH₂-), 2.90 (s, 6H, ⁺N-CH₃), 1.80 - 1.0 (m, 37H, -Ø-O-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-OOC-, -N-CH₂-(CH₂)₉-CH(COO-)₂, ⁺N-CH₂-CH₃)

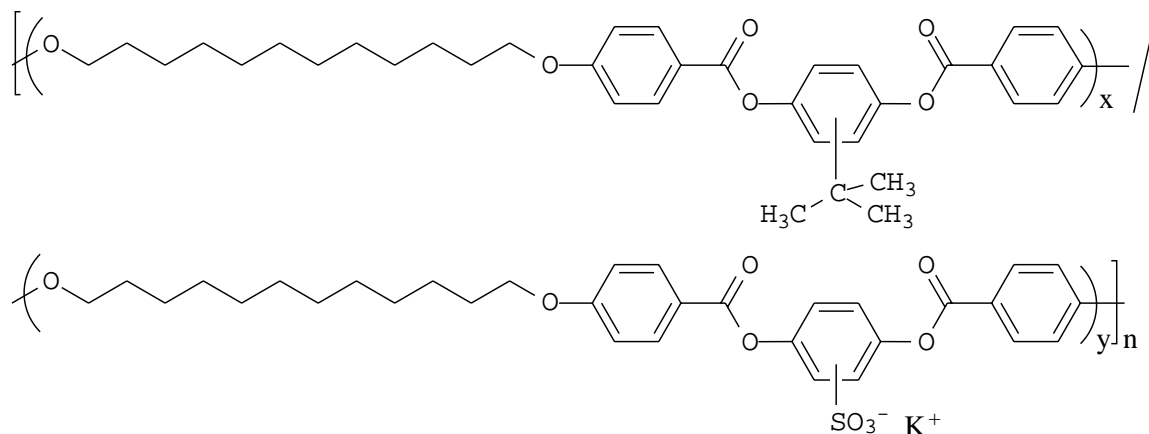
P16:¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 8.16 (m, 4H, H₂, H₂, H₆, H₆), 6.89 (m, 4H, H₃, H₃, H₅, H₅), 4.20 - 3.80 (m, 8H, -COO-CH₂-CH₂-, -Ø-O-CH₂-), 3.27 (t, 1H, (-OOC)₂CH-), 2.23 (m, 8H, ⁺P-CH₂-), 2.0 - 0.80 (m, 57H, -Ø-O-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-OOC-, ⁺P-CH₂-(CH₂)₅-CH(COO-)₂, ⁺P-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

3.6 Synthese der nematischen Homopolymere und Copolymere

Im folgenden sind die allgemeinen Reaktionsbedingungen für die Synthese der nematischen Homopolymere und Copolymere beschrieben. Die Einwaagen der Monomere für die jeweiligen Polymere sind in den entsprechenden Tabellen enthalten.

3.6.1 Synthese von P25 durch Grenzflächenpolykondensation



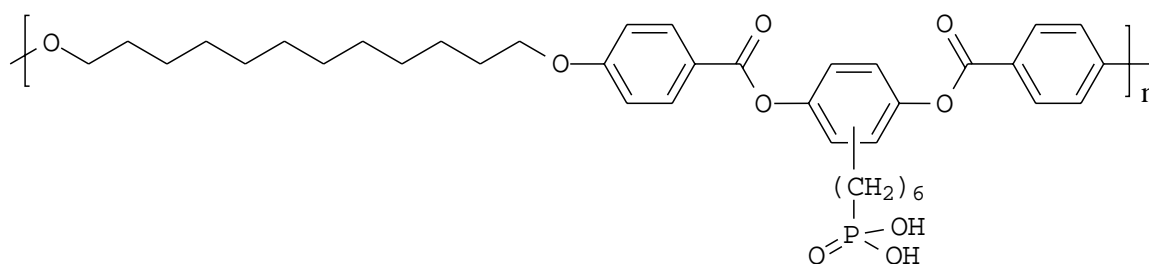
Man geht von äquimolaren Mengen der eingesetzten Monomere (Diol und Säurechlorid) aus (vergl. Tab. 3-8). In einem mit einem Septum versehenen Schlenkkolben wird eine Lösung aus 2 g KOH in 25 ml Wasser dreimal entgast und mit Argon belüftet. Zu dieser Lösung gibt man das Hydrochinonderivat (bei **P25** ein Gemisch des tert.-Butylhydrochinons und des Hydrochinonsulfonsäure-Kaliumsalzes) als Festsubstanz zu. In einem weiteren Schlenkkolben wird eine Suspension aus Säurechlorid in 25 ml Dichlormethan p.a. ebenfalls dreimal entgast und mit Argon belüftet. Die Säurechloridlösung wird daraufhin bei Raumtemperatur mittels einer Spritze unter Rühren zur Lösung des Hydrochinonderivates gegeben. Man läßt nun 1.5 h heftig bei Raumtemperatur rühren, trennt dann die organische Phase von der wäßrigen Phase ab und fällt das in der organischen Phase gelöste Polymer in der 10 bis 15-fachen Menge kaltem Methanol aus. Das abzentrifugierte Polymer wird erneut in dem System Chloroform/Methanol umgefällt, abzentrifugiert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Tab. 3-8: Übersicht über die eingesetzten Monommengen bei der Synthese eines nematischen Ionomers durch Grenzflächenpolykondensation

Polymer	X : Y (eingesetzt)	Säurechlorid- komponente 20 mg / mmol	Cokompo- nente 21 mg / mmol	Hydrochinon- derivat 22 mg / mmol	Ausbeute [mg]
P25	4 : 1	719 / 1.5	200 / 1.2	69 / 0.3	686

3.6.2 Synthese von P23b durch Hydrolyse des phosphonsäureester-haltigen nematischen Polymers P23a

Die Synthese des phosphonsäureester-haltigen nematischen Polymers **P23a** ist anderweitig beschrieben⁵⁴ (vergl. Diplomarbeit M. Paßmann; Polymer P2g).

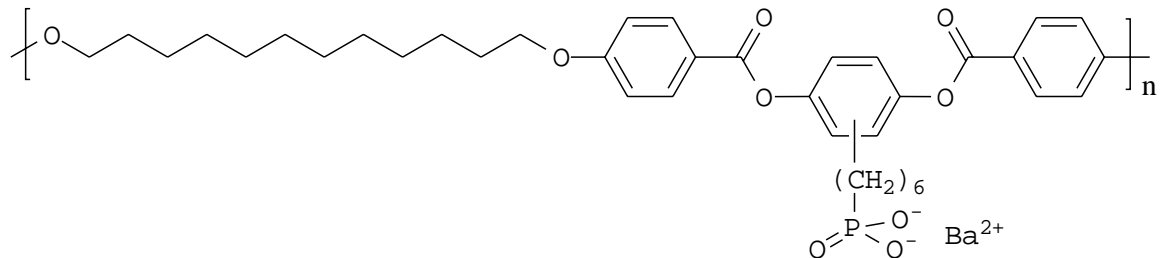


Zu 92 mg (0.13 mmol) in Dichlormethan p. a. suspendiertem Polymer **P23a** werden unter Rühren und Argonschutzgasatmosphäre die dreifache molare Menge an Trimethylsilylbromid innerhalb von ca. 30 min langsam zugetropft. Man läßt noch weitere 1.5 h rühren und tropft die Reaktionsmischung langsam in die 10 bis 15-fache Menge kaltem Methanol. Das ausgefallene Polymer wird abzentrifugiert, sofort in Dichlormethan und wenig Methanol (Kosolvenz) gelöst und in kaltem Methanol ausgefällt. Das abzentrifugierte Polymer wird bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 86 mg Polymer

3.6.3 Synthese der nematischen Ionomere

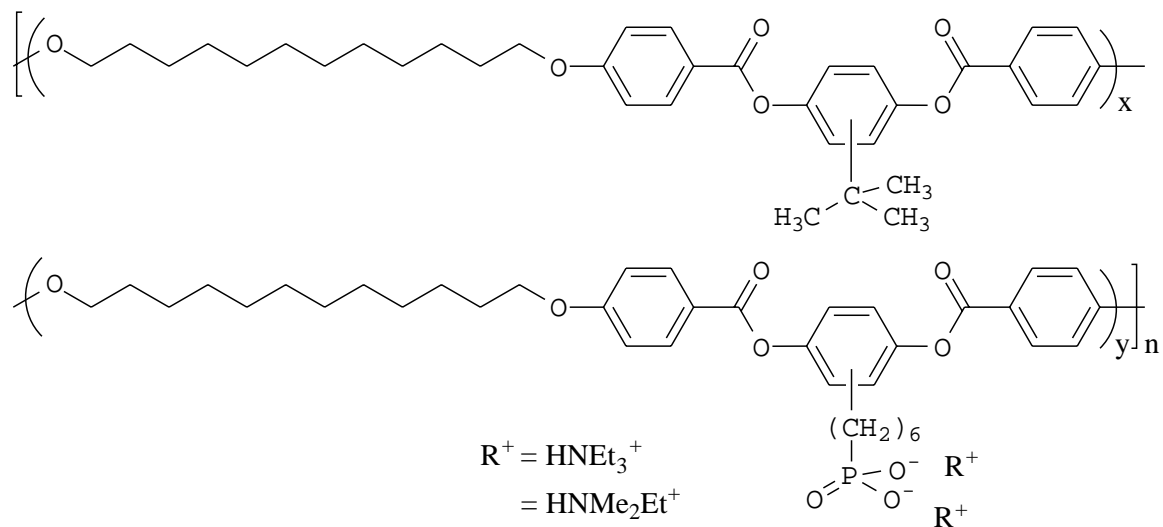
3.6.3.1 Salzbildung durch Neutralisation mit Bariumcarbonat



Die Umsetzung erfolgte analog 3.5.3.2.

Die eingesetzten Polymermengen sind in Tabelle 3-9 aufgelistet.

3.6.3.2 Salzbildung durch Neutralisation mit Aminen

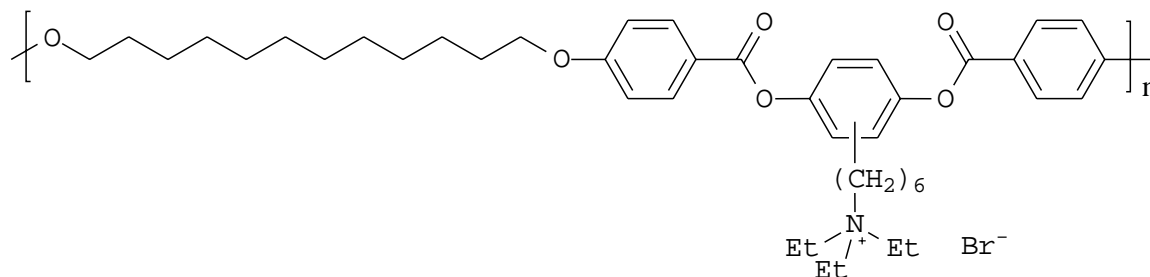


Die Umsetzung erfolgte analog 3.5.3.1.

Für **P23c** wurde Triethylamin und für **P24c** N-Ethyldimethylamin verwendet.

Die eingesetzten Polymermengen sind in Tabelle 3-9 aufgelistet.

3.6.3.2 Durch Quarternisierung mit Triethylamin



Das Polymer wird in trockenem Tetrahydrofuran gelöst, mit einem Überschuß Triethylamin versetzt und 120 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung werden die unlöslichen Anteile über Watte abfiltriert und das gelöste Polymer in der 10 bis 15-fachen Menge kaltem Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und bei 30°C im Vakuum getrocknet.

Die eingesetzte Polymermenge und die Ausbeute sind in Tabelle 3-9 aufgelistet.

Tab. 3-9: Übersicht über die eingesetzten Polymermengen bei der Synthese der nematischen Ionomere

Polymer	X : Y (eingesetzt)	ionische Gruppe	Ausgangs- polymer mg / mmol	Ausbeute [mg]
P22c	0 : 1	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	<i>P5c</i> ^{a)} 62.5 / 0.09	23
P23d	0 : 1	-PO(O ⁻) ₂ Ba ²⁺	P23b 45 / 0.07	31
P23c	0 : 1	-PO(O ⁻) ₂ [NH ₃ Et ⁺] ₂	P23b 41 / 0.06	36
P24c	8.5 : 1	-PO(O ⁻) ₂ [NMe ₂ Et ⁺] ₂	<i>P12b</i> ^{a)} 120 / 0.02	107
P21b	0 : 1	-NEt ₃ ⁺ Br ⁻	<i>P3</i> ^{a)} 160 / 0.24	50

a) s. Ref. 54

3.7 Multischichtaufbau

Für den Multischichtaufbau werden Quarzglas-Objektträger oder Silizium-Wafer verwendet.

Reinigung der Träger: 20-minütiges Eintauchen in eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Perhydrol (1 : 1). Nach der Reinigung werden die Träger je dreimal mit Milliporewasser gespült.

Funktionalisierung der Träger: 20-minütiges Eintauchen in eine 80°C heiße Mischung aus Perhydrol, Ammoniak und Wasser (1 : 1 : 5). Nach der Funktionalisierung werden die Träger je dreimal mit Milliporewasser gespült.

Lagerung der funktionalisierten Träger: Die negativ funktionalisierten Träger werden in Milliporewasser gelagert.

Lösungen der amorphen Polyelektrolyte: Polyethylenamin (**PEI**): 10^{-2} mol/l in 1 molarer HCl; Polycholinmethacrylat (**PCM**), Poly(sulfopropyl)methacrylat (**PSPM**), Polystyrolsulfonsäure-salz (**PSS**): jeweils 10^{-2} mol/l in Milliporewasser.

Die Formeln der Polyelektrolyte **PEI**, **PSPM** und **PSS** sind in Kapitel 2.3.3 gezeigt.

Lösungen der anorganischen Schichtmineralien: Das Montmorillonit bzw. das Hydrotalkit (vergl. Kapitel 2.3.3) wird in Milliporewasser suspendiert und 30 min. bei 60°C im Ultraschallbad behandelt. Das ungelöste Schichtmineral wird abzentrifugiert und die Lösung wird für den Multischichtaufbau verwendet.

Lösungen der LC-Ionomere: Für jedes LC-Ionomer wird ein entsprechendes, vorher ermitteltes Lösungsmittelgemisch verwendet (vergl. Kapitel 2.3.3). Die Konzentrationen liegen im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} mol/l, wobei vor Verwendung der Lösungen die unlöslichen Anteile über einen 0.45 µ-Filter herausfiltriert werden. In der Regel wurden ca. 5- 6 mg des Polymers (Erfahrungswert) in 8 ml des Lösungsmittelgemisch gelöst.

Aufbau der Multischichten: Bei jedem Experiment werden zunächst zwei Grundschichten von **PEI** und **PSPM** adsorbiert. Dabei taucht man den Träger für 20 min. in die **PEI**-Lösung und wäscht anschließend durch dreimaliges Eintauchen in Milliporewasser. Daraufhin taucht man den Träger, dessen Oberflächenladung nun invertiert ist, für 20 min in die **PSPM**-Lösung. Der Träger wird durch dreimalige Eintauchen in Milliporewasser gewaschen. Der auf diese Art und Weise präparierte Träger kann nun für die abwechselnde

Adsorption von amorphem Polyelektrolyt und LC-Ionomer, anorganischem Schichtmineral und LC-Ionomer oder zweier LC-Ionomere verwendet werden. Die Tauchzeiten betragen je nach Experiment zwischen 1 und 20 min (vergl. Kapitel 2.3.3 ff.).

Das Einschleppen von Wasser in die Lösungen der LC-Ionomere verhindert man durch Spülen des Trägers mit demselben Lösungsmittelgemisch vor dem Eintauchen in die LC-Ionomerlösung. Nach dem Adsorptionsprozeß taucht man den Träger wiederum in einen Behälter mit demselben Lösungsmittelgemisch. Dadurch wird nicht adsorbiertes LC-Ionomer runtergespült und man verhindert, daß es beim Waschen mit Milliporewasser auf dem Träger ausfällt.

3.8 Zur Charakterisierung verwendete Methoden und Geräte

¹H-Kernresonanzspektren wurden mit einem 200 MHz FT-NMR-Spektrometer Bruker AC 200, einem 400 MHz FT-NMR Spektrometer Bruker Aspect 3000 oder einem 90 MHz FT-NMR-Spektrometer Varian EM 390 aufgenommen. Die Spektrenanalyse erfolgte mit Hilfe der WinNMR Version 4.0 und 5.0 (Firma Bruker).

³¹P-Kernresonanzspektren und ¹³C-Kernresonanzspektren wurden mit einem 400 MHz FT-NMR-Spektrometer Bruker ARX 400 aufgenommen.

Infrarotspektren wurden mit einem Jasco IR-Report 100 Gitterspektrographen bzw. mit einem Protégé™ 460 FT-IR-Spektrometer E.S.P. der Firma Nicolet durchgeführt.

UV-Spektren wurden mit einem Shimadzu UV-2102 UV/VIS-Scanning Photometer gemessen und ausgewertet mit Hilfe der Shimadzu Spektroskopie Software (UV-2102/3102 PC-Version 3.0 (Shimadzu Scientific Instruments, Inc.).

Gelpermeationschromatographie wurde mit einem Waters Liquid Chromatograph mit angeschlossenem UV-Detektor ($\lambda = 254 \text{ nm}$) über eine Säulenkombination mit Porengröße 10^3 \AA (Ultrastyrigel) und 10^4 \AA (PL-Gel) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit dem Data Modul 745 (Fa. Waters) mit Hilfe von Polystyrolstandards. Als Laufmittel diente Chloroform.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen erfolgten an einem Olympus BH-2 und einem Zeiss Jenapol Mikroskop. Die Proben wurden mit einem Mettler FP 82 Heiztisch (Steuerung Mettler FP 90 Central Prozessor) temperiert.

Differentialkalorimetrische Messungen wurden an einem Perkin-Elmer-DSC 7 Kalorimeter bei einer Heizrate von $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt. Die Temperatur und Enthalpieeichung der Meßapparatur erfolgte mit Indium und Blei. Die Spektren wurden, wenn nicht gesondert erwähnt, auf 1 mg Substanzeinwaage normiert.

Röntgenreflexionsmessungen an den Multischichtsystemen wurden mit einem Siemens D500 $\theta/2\theta$ -Diffraktometer (Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz) aufgenommen. Als Röntgenquelle diente eine Kupferanode (Kupfer- K_α -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), als Detektor ein NaJ-Szintillationszähler.

Röntgenstreuungs-Experimente erfolgten an einer Huber Flachkammer unter Verwendung von Kupfer-K_α-Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) im Institut für Organische Chemie der Universität Mainz.

Dielektrikexperimente wurden durchgeführt an einem Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer mit einem Hewlet Packard 4284A-Analyzer.

Für die **Cis-Trans-Isomerisierungen** und **Photoorientierungen** diente eine Xe-Hochdrucklampe (150 W) der Firma AMKO mit einer Lichtintensität von 10 mW/cm^2 (gemessen im Abstand Lichtleiterende-Probe). Als Filter dienten Kantenfilter ($\lambda > 420 \text{ nm}$) und ein Interferenzfilter ($\lambda = 365.5 \text{ nm}$). Der Abstand zwischen Probe und Lichtquelle betrug 1.5 cm .

Oberflächen Plasmonen Messungen wurden an einem Gerät mit modifizierter Kretschmann-Anordnung durchgeführt. Hierbei ist ein mit Gold bedampfter Objektträger, der optisch über ein Immersionsöl ($n = 1.664$) an ein Prisma ($n = 1.8439$) gekoppelt ist, mit einer speziell gefertigten Küvette versehen. Auf der freien Seite des Objektträgers befindet sich die mit Gold bedampfte Oberfläche. Die Probe und der Detektor sind auf einem Zweikreisgoniometer (Fa. Huber, 414 a) montiert, welches mit zwei getrennten Schrittmotoren im $\Theta/2\Theta$ -Modus, von einem Computer gesteuert, bewegt wird. Als Lichtquelle dient p-polarisiertes Licht eines HeNe-Lasers (Fa. Uniphase, Modell 1125-P, maximale Leistung 10 mW) der Wellenlänge $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. Das reflektierte Licht wird mit Hilfe einer Photodiode (Fa. Siemens) detektiert. Bei dem Fitten der resultierenden Kurven wird ein Brechungsindex von $n = 1.5$ für alle adsorbierten organischen Schichten angenommen.

Als Objektträger dienen mit Chrom-Gold beschichtete Glasträger, auf denen zuerst eine 30 \AA dicke Chromschicht und dann eine 500 \AA dicke Goldschicht aufgedampft wurde. Die Polymer- und Waschlösungen werden mit Hilfe von Spritzen in die Küvette gefüllt.

Um die Goldoberfläche zunächst negativ zu funktionalisieren läßt man sie zwei Stunden lang mit 2-Mercaptoethansulfonsäure-Natriumsalz-Lösung ($3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in Kontakt. Danach wird mehrmals mit Milliporewasser gespült. Die Adsorption der Polymere, die jeweils 10 min. mit dem Träger in Kontakt bleiben, erfolgt ohne vorherige Adsorption der **PEI/PSPM**-Grundschichten. Nach jeder Polymeradsorption wird mehrmals mit Milliporewasser gespült. Die Schichtdickenmessungen erfolgten immer gegen Wasser.

Kontaktwinkelmessungen wurden an einem Contact Angle System OCA der Firma Dataphysics Instruments GmbH (Filderstadt) durchgeführt. Es wurden die fort- und rückschreitenden Kontaktwinkel gemessen.

Zetapotentialmessungen wurden zusammen mit Frau Dr. S. Schwarz im Institut für Polymerforschung (IPF) in Dresden an einem Elektrokinetischen Analysator EKA der Firma Anton Paar KG (Graz) durchgeführt. Zur Messung des Strömungspotentials wurde als Meßprogramm ein Druck von 150 mbar, der in 60 s zu erreichen ist, gewählt. Als Elektrolytlösung wurde 10^{-3} n KCl gewählt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von HCl und KOH eingestellt.

4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war zunächst die Synthese von geeigneten phosphonsäureester-substituierten Malonsäurediethylester-Derivaten, die sich mittels $\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$ -katalysierter Schmelzpolykondensation in semiflexible smektische Hauptkettenpolymere inkorporieren lassen. Es sollte dabei die Phosphonsäureester-Einheit in die Seitenkette des Polymers unter Variation der Alkylspacerlänge des Seitenkettenspacers eingebaut werden. Weiterhin sollte die Konzentration an $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ -Gruppen in den Polymeren durch Copolymerisation mit Phenylmalonsäure-diethylester als Comonomer variiert werden.

Zu diesem Zweck wurden ω -Diethoxyphosphoryl-alkyl-malonsäurediethylester mit Alkylkettenlängen von 4, 5, 6 und 10 als Diesterkomponente synthetisiert. Als mesogene Diolkomponenten in der $\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$ -katalysierter Schmelzpolykondensation dienten 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-verspacerte Azoxy- und Azobenzole sowie Biphenyle. Die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Systeme werden stark von der verwendeten mesogenen Einheit beeinflusst. Biphenyl- und azohaltige Systeme besitzen eine ausgeprägte Tendenz zur Kristallisation, während azoxybenzol-haltige Polymere keine kristalline Phase ausbilden. Dennoch wiesen die Polymere – sowohl Homo- als auch Copolymere – ausschließlich die gewünschte smektische Phase auf.

Bei der Hydrolyse der Phosphonsäureester-Gruppen der Polymere zu den Phosphonsäure-Gruppen galt es, eine Methode zu wählen, bei der nur die Phosphonsäureester, nicht aber die Carbonsäureester der Hauptkette hydrolysiert werden. Anhand einer Modellreaktion, bei welcher der 2-[10-(Diethoxy-phosphoryl)-decyl]-malonsäurediethylester mit Trimethylsilylbromid zu dem Bis-(trimethylsilyl)phosphonat umgesetzt und anschließend mit Methanol zur Phosphonsäure hydrolysiert wurde, konnte die Selektivität des Trimethylsilylbromids nachgewiesen werden. Somit gelang die Hydrolyse der $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ -Gruppen aller Polymere zu den $-\text{PO}(\text{OH})_2$ -Gruppen unter schonenden Bedingungen ohne Zersetzung des Polymerrückgrates. Nach der polymeranalogen Bildung der Phosphonsäuregruppen kommt es aufgrund der Segregation der H-brückenreiche Bereiche und der Bildung ionischer Cluster durch Dissoziation der Phosphonsäure-Gruppen bei allen Polymeren zu einer Erhöhung der Glas- (T_g) und Klärtemperaturen (T_{kl}).

Die Überführung der phosphonsäure-haltigen Polymere in die LC-Ionomere gelang durch Neutralisation mittels Bariumcarbonat oder Aminen. Bei der Verwendung von Bariumcarbonat kann die bei den Ionomeren typische Clusterbildung anhand des Anstieges der Glasktemperatur nachgewiesen werden. Gleichzeitig kann es zu einer Erhöhung der

Klärtemperatur aufgrund der Entfernung der voluminösen ionischen Gruppen aus der LC-Phase (= Stabilisierung der Phase) kommen. Bei Verwendung der voluminösen Amine kommt es zu einer Konkurrenz zwischen Clusterbildung und Weichmachereffekt des Amins, so daß hier meistens eine Erniedrigung beider Temperaturen (T_g und T_{KI}) zu beobachten ist. Da schon bei den phosphonsäure-haltigen Polymeren eine Clusterbildung stattfindet, ist der Nachweis einer effektiveren Clusterung nach Salzbildung schwierig.

In Röntgenstreuungs-Experimenten wurde gezeigt, daß die smektischen Homopolymere größere Schichtabstände (45 – 49 Å) aufweisen als die Copolymere (38 – 41 Å), bei denen Phenylmalonsäure-diethylester als Comonomer verwendet wurde. Anhand dieser Ergebnisse wurde ein neues Modell der smektischen Schicht dieser Strukturen bestätigt, das entgegen dem bisherigem Bild vollständig gestreckter Ketten für semiflexible Hauptkettenpolymere von einer überwiegend gefalteten Struktur ausgeht.

Bei Untersuchungen der molekularen Dynamik mittels dielektrischer Relaxationsspektroskopie an azoxyhaltigen Polymeren wurden im Frequenzbereich zwischen 20 Hz und 1 MHz im Temperaturintervall von -80 bis +150°C vier Relaxationen detektiert. Unterhalb des Glasprozesses findet man zwei Relaxationen, nämlich die γ - und die β -Relaxation. Die γ -Relaxation wird den Umlagerungen innerhalb der sechs Methylengruppen des Hauptkettenspacers zugeordnet und die β -Relaxation repräsentiert die Rotationsbewegungen des Mesogens um seine Längsachse. Es folgt die α -Relaxation als dynamischer Glasprozeß. Bei Temperaturen oberhalb des dynamischen Glasprozesses findet man eine weitere Relaxation (δ -Relaxation), die als 180°-Umorientierung der Längsachsen der mesogenen Einheiten interpretiert wird. Lediglich der β -Prozeß wird stark von der Art der funktionellen Gruppe (Phosphonsäureester, Phosphonsäure oder Phosphonsäuresalz) beeinflusst.

Die synthetisierten LC-Ionomere, welche recht hydrophobe Polymere mit einer geringen Menge an ionischen Gruppen sind, konnten erfolgreich für den Multischichtaufbau über ionische Wechselwirkungen (Methode von Decher et al.) auf geladene Substrate verwendet werden. Es gelang der Multischichtaufbau zwischen einem amorphen Polyelektrolyten und einem LC-Ionomer, zwischen zwei LC-Ionomeren und zwischen einem LC-Ionomer und einem anorganischen Schichtmineral (Hydrotalkit oder Montmorillonit). Es gelang der Nachweis, daß ionische Gruppen für einen alternierenden Schichtaufbau und für ein Multischichtsystem mit einer hohen Anzahl an Doppelschichten unabdingbar sind und daß hydrophobe Wechselwirkungen hierbei keine entscheidende Rolle spielen.

Die Ergebnisse der ersten Zetapotentialmessungen zeigen, daß mit Hilfe dieser Untersuchungsmethode der alternierende Schichtaufbau und die damit verbundene lokale Umladung der Oberfläche verfolgt werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß nicht die Ladung der gesamten Probe für die Adsorption des nächsten geladenen Polymers entscheidend ist, sondern lediglich die lokale Ladung auf der Oberfläche des Filmes. Die Tatsache, daß die Eigenschaften des Si-Wafers selbst nach Adsorption mehrerer Polymerschichten das Zetapotential der Probe beeinflussen, läßt die Vermutung nahe, daß die Oberfläche zunächst nicht vollständig belegt ist. Die Längenskala der nicht belegten Bereiche ist allerdings nicht bekannt und könnte vom molekularen Maßstab (Diffusion vom Wassermolekülen und einzelnen Ionen) bis in den makroskopischen Maßstab reichen.

Als wichtiges Ergebnis der Röntgenreflexionsuntersuchungen bleibt festzuhalten, daß Filme aus einem amorphen Polyelektrolyten und einem LC-Ionomer und aus zwei LC-Ionomeren, bedingt durch die Interpenetration der benachbarten Polymerlagen, zunächst keine innere Struktur besitzen. Lediglich in einem Fall gelang es, Andeutungen von Bragg-Reflexen zu messen. Hier müßten weitere Untersuchungen Aufschluß darüber geben können, ob die niedrige Glasübergangstemperatur des verwendeten LC-Ionomers und das Trocknen des Filmes mit dem Föhn bei 50 °C eine Rolle bei der Bildung der Übergitterstruktur spielen. Doch auch bei Abwesenheit von Bragg-Reflexen bleibt festzuhalten, daß es in den meisten Fällen gelingt, Filme mit relativ glatten Oberflächen herzustellen. Bei diesen Filmen ist eine Dickenbestimmung anhand der Kiessig-Ringe möglich. Die Dicke der Filme hängt jedoch stark von den Tauchzeiten und von den verwendeten Lösungsmittelgemischen ab.

Mit Hilfe der Oberflächenplasmonen-Spektroskopie gelang es, für bestimmte Polymerpaare (LC-Ionomer/amorpher Polyelektrolyt) die Dicke jeder einzelnen adsorbierten Schicht und die Kinetik der Adsorption zu bestimmen. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse für die Filmdicken stimmen mit Röntgenreflexionsergebnissen überein. Selbst bei Proben, bei denen die Filmdicke mittels Röntgenreflexionsmessungen aufgrund der rauhen Oberfläche nicht bestimmt werden konnte, kann mit dieser Methode die Dicke jeder einzelnen Schicht und somit auch die Gesamtdicke ermittelt werden.

Kontaktwinkelmessungen lieferten nicht nur wertvolle Informationen über die Hydrophilie bzw. Hydrophobie einer Oberfläche, sondern gestatteten neben UV- und FT-IR-Messungen die Verfolgung des alternierenden Schichtaufbaus.

Es wurde die cis-trans-Isomerisierung von Azobenzoleinheiten in Multischichtsystemen, bestehend aus einem amorphen Polyelektrolyten und einem azohaltigen Ionomer oder aus zwei azohaltigen Ionomeren, studiert. Die Isomerisierung von cis nach trans gelang durch

Bestrahlen des Filmes mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm, während die Rückisomerisierung durch Licht der Wellenlänge $\lambda > 420$ nm erfolgte. Diese reversible cis-trans-Photoisomerisierung zeigt, daß den Mesogenen in den Schichten, wie erwartet, genügend freies Volumen für Isomerisierungsreaktionen zur Verfügung steht. Besonders erwähnenswert ist die Beobachtung, daß selbst in sehr dünnen Multischichtfilmen, in denen sich nur drei Schichten eines azohaltigen Ionomers befinden, Photoisomerisierungen möglich und detektierbar sind.

Winkelabhängige UV/Vis-Messungen (UV/Vis-Dichroismus) an einem Multischichtfilm, bestehend aus zwei azohaltigen LC-Ionomeren, weisen auf eine Vorzugsorientierung der Mesogene senkrecht zur Oberfläche hin, wobei diese Orientierung schlechter als bei einem gespincoateten Film eines LC-Ionomers ist. Die längere Bestrahlung des Multischichtfilmes mit unpolarisiertem Licht der Wellenlänge $\lambda > 420$ nm bei einem Einfallswinkel von $+30^\circ$ (Photoorientierung) bewirkte nur eine geringe Umorientierung der Mesogene um 7° in Richtung des einfallenden Lichtes. Eine vollständige Umorientierung parallel zur Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichtes ($+30^\circ$) konnte hier nicht beobachtet werden.

5. Literaturverzeichnis

- 1 F. Reinitzer, *Phys. Chem.*, **4**, 462, (1889)
- 2 H. Keller, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, VCH, Weinheim (1980)
- 3 P. G. Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Claredon Press, Oxford (1979)
- 4 H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Steinkopf-Verlag, Darmstadt (1994)
- 5 D. Adam, P. Schumacher, J. Simmerer, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature*, **371**, 141, (1994)
- 6 P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **234**, 73 (1956)
- 7 R. W. Cahn, P. Haasen, E. L. Kramer, *Materials Science and Technology*, Vol **12**, VCH, Weinheim, 214 (1993)
- 8 M. Gordon, *Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin, Vol. **60-61**, 100 (1984)
- 9 W. R. Jackson, *Br. Pol. J.*, **12**, 154 (1980)
- 10 A. Acierno, F. P. L. Mantia, G. Poizzotti, A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. Kotek, *J. Pol. Sci. Pol. Phys.*, **21**, 2027 (1983)
- 11 R. D. Lundberg, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York, Vol. **8**, 393 (1986)
- 12 *Fachlexikon ABC Chemie*, 3. Auflage, 535 (1987)
- 13 W. J. MacKnight, T. R. Earnest, *JR. J. Pol. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 41 (1981)
- 14 A. Eisenberg, *Macromol.*, **3**, 147 (1970)
- 15 W. J. MacKnight, W. P. Taggart, R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **45**, 113 (1974)
- 16 R. Longworth, In: *Developments in Ionic Polymers-I*; A. D. Wilson, H. J. Prosser, Ed.; Applied Science Publisher: London and New York (1983)
- 17 M. Brehmer, A. Wiesemann, E. Wischerhoff, R. Zentel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **254**, 405 (1994)
- 18 A. Wiesemann, R. Zentel, G. Lieser, *Acta Polymer.*, **46**, 25 (1995)
- 19 G. Wilbert, Dissertation, Universität Mainz (1996)
- 20 D. J. Yarusso, S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 1871 (1983)
- 21 *Fachlexikon ABC Chemie*, 3. Auflage, 862 (1987)
- 22 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol **A19**, 559
- 23 S. Sandler, W. Karo, *Polymer Synthesis*, **1**, Academic Press, N.Y., 367
- 24 P. J. Phillips, F. A. Emerson, W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **3**, 767 (1970)
- 25 R. A. Weiss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18(9)**, 2887 (1980)
- 26 A. Ullmann, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, New York, Tokio, Toronto (1991)
- 27 I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1007 (1917)
- 28 K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935)
- 29 A. Ullman, *Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Prss, Boston, MA (1991)
- 30 R. H. Tredgold, *Order in Thin Organic Films*, Cambridge University Press, Cambridge (1994)
- 31 A. Ullmann, *MRS Bull.*, **20**, 32 (1995)
- 32 S. Buchholz, *GIT Fachz. Lab.*, **4/93**, 301 (1993)
- 33 S. R. Cohen, R. Naaman, J. Sagiv, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3054 (1986)
- 34 Katz et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6636 (1994)
- 35 G. Decher, J. D. Hong, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **46**, 321 (1991)

- 36 G. Decher, J. D. Hong, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 1430 (1991)
- 37 G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **210/211**, 831 (1992)
- 38 A. C. Fou, M. F. Rubner, *Macromolecules*, **28**, 7115 (1995)
- 39 A. Laschewsky, B. Mayer, E. Wischerhoff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 1033 (1996)
- 40 A. Laschewsky, E. Wischerhoff, P. Bertrand, A. Delcorte, S. Denzinger, H. Ringsdorf, *Chem Eur. J.*, **28** (1997)
- 41 Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *Langmuir*, **12**, 3038 (1996)
- 42 A. Laschewsky, E. Wischerhoff, M. Kauranen, A. Persoons, *Macromolecules*, **30(26)**, 8304 (1997)
- 43 N. A. Kotov, I. Dékány, J. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **99** 13065 (1995)
- 44 B. Reck, Dissertation, Universität Mainz (1988)
- 45 B. Reck, H. Ringsdorf, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 291 (1985)
- 46 B. Reck, H. Ringsdorf, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 389 (1986)
- 47 H. Kapitza, R. Zentel, *Macromol. Chem.*, **189**, 1793 (1988)
- 48 H. Kapitza, R. Zentel, *Macromol. Chem.*, **192**, 1859 (1991)
- 49 T. H. Yun, S. H. Pyo, M. K. Park, B. H. Han, *Journal of the Korean Chemical Society (Engl.)*, **38(5)**, 397 (1994)
- 50 J. Socha, J. Horská, M. Vecera, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **34**, 3178 (1969)
- 51 H. Poths, Diplomarbeit, Universität Mainz (1989)
- 52 B. Reck, Diplomarbeit, Universität Mainz (1984)
- 53 R. G. Gillis, J. F. Horwood, G. L. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3000 (1958)
- 54 M. Paßmann, Diplomarbeit, Universität Mainz (1996)
- 55 S. Bualek, R. Zentel, *Makromol. Chem.*, **189**, 797 (1988)
- 56 G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1180 (1945)
- 57 J. Zygmunt, P. Katarski, P. Mastalerz, *Synthesis Commun.*, 609 (1978)
- 58 J. Gloede, E. Weigt, H. Gross, *Journal f. prakt. Chemie*, **Band 322**, Heft 2, 327, (1980)
- 59 S. Traud, Examensarbeit für das Lehramt Chemie, Universität Mainz (1996)
- 60 D. Y. Yoon, S. Bruckner, W. Volksen, J. C. Scott, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **79**, 41 (1985)
- 61 L. Noirez, H. Poths, R. Zentel, C. Strazielles, *Liquid Crystals*, **18**, 123, (1995)
- 62 R. Zentel, Dissertation, Universität Mainz (1983)
- 63 R. Zentel and M. Brehmer, *Acta Polymerica*, **47**, 141 (1996)
- 64 M. Mucha, *Liquid Crystalline Polymers*; C. Carfagna, Ed; Pergamon Press: Oxford, pp 45-53 (1994)
- 65 T. I. Borisova, *Macromol. Symp.*, **90**, 153, (1995)
- 66 I. M Hodge, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **11**, 289 (1978)
- 67 I. M Hodge, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **11**, 283 (1978)
- 68 P. J Phillips, W. J. MacKnight, *J. Pol. Sci.: Part A-2*, **8**, 727 (1970)
- 69 M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701, (1955)
- 70 P. Mather, N. Grizutti, G. Heffner, M. Rickers, W. E. Rochfort, M. Seitz, H. W. Schmidt, D. S. Pearson, *Liquid Crystals*, Vol 17, Nr. **6**, 811-826 (1994)
- 71 A. Laschewsky, B. Mayer, E. Wischerhoff, X. Arys, A. Jones, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 1033 (1996)

- 72 G. Decher, Y. Lvov, J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **244**, 772 (1994)
- 73 S. Watanabe, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8855, (1994)
- 74 R. Advincula, E. Aust, W. Meyer, *W. Knoll, Langmuir*, **12**, 3536 (1996)
- 75 G. Kramer, H. M. Buchhammer, K. Lunkwitz, *Colloids Surf.*, **A122**, 1 (1997)
- 76 J. H. Fendler, *Chem. Mater.*, **8**, 1616 (1996)
- 77 M. Kawasumi, N. Hasegawa, A. Usuki, A. Okada, *Liquid Crystals*, **Vol. 12(6)**, 769 (1996)
- 78 O. Stern, *Z. für Elektrochemie*, **30**, 508 (1924)
- 79 R. Brdichka, *Grundlagen der physikalischen Chemie*, Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 878 (1970)
- 80 E. Poppel, *Zellstoff und Papier*, **23**, 55 (1974)
- 81 D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **41**, 441 (1947)
- 82 *Fachlexikon ABC Chemie*, 3. überarbeitet Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main (1987)
- 83 H. Kiessig, *Ann. d. Physik*, **10**, 769 (1931)
- 84 Y. Lvov, F. Essler, G. Decher, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13773 (1993)
- 85 Y. Lvov, G. Decher, H. Möhwald, *Langmuir*, **9**, 481 (1993)
- 86 Y. Lvov, G. Decher, G. Sukhorukov, *Macromolecules*, **26**, 5396 (1993)
- 87 M. Tarabia, H. Hong, D. Davidov, S. Kirstein, R. Steitz, R. Neumann, Y. Avny, *J. Appl. Phys.*, **83**, 725, (1998)
- 88 P. Fischer, A. Laschewsky, E. Wischerhoff, X. Arys, A. Jonas, R. Legras, *Macromol. Symposia*, **137**, 1 (1999)
- 89 Johannes Schmitt, Dissertation, Universität Mainz (1996)
- 90 C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenburg Verlag (1989)
- 91 W. Knoll, *MRS Bulletin*, **16**, 29 (1991)
- 92 S. Herminghaus, Dissertation Mainz (1989)
- 93 L. M. Williams, S. D. Evans, T. M. Flynn, A. Marsh, P. F. Knowles, R.J. Bushby, N. Boden, *Langmuir*, **12**, 3912 (1997)
- 94 N. Bunjes, E. K. Schmidt, A. Jonczyk, F. Rippmann, D. Beyer, H. Ringsdorf, P. Gräber, W. Knoll, R. Naumann, *Langmuir*, **13**, 6188 (1997)
- 95 Mündliche Mitteilung; P. Theato
- 96 R. Fürstner, C. Neinhuis, W. Barthlott, *Nachrichten aus der Chemie*, **48**, 24 (2000)
- 97 H. Rau, *Photochemistry and Photophysics*, Vol 2 (Ed: J. F. Rabek), CRC Press, Boca Raton, 119 (1990)
- 98 G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.*, **89**, 1915 (1989)
- 99 G. S. Hartley, *Nature*, **140**, 181 (1937)
- 100 H. Menzel, B. Weichart, A. Schmidt, S. Paul, W. Knoll, J. Stumpe, T. Fischer, *Langmuir*, **10**, 1926 (1994)
- 101 S. Yokoyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *Langmuir*, **10**, 4594 (1994)
- 102 Z. Sekkat, J. Wood, Y. Geerts, W. Knoll, *Langmuir*, **11**, 2856 (1995)
- 103 N. Sarkar, S. Bhattacharjee, S. Sivaram, *Langmuir*, **13**, 4142 (1997)

- 104 F. Saremi, B. Tieke, *Adv. Mater.*, **10(5)**, 388 (1998)
- 105 A. Yogev, Y. Mazur.: in F. Korte, *Methodicum Chemicum*, Bd. 1, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, und Academic Press, New York-London, 441, (1973)
- 106 Th. Geue, A. Ziegler, J. Stumpe, *Macromol.*, **30**, 5729 (1997)
- 107 J. Stumpe, Th. Geue, Th. Fischer, H. Menzel, *Thin Solid Films*, **284-285**, 606 (1996)
- 108 K. Ichimura, S. Morino, H. Akiyama, *Appl. Phys. Letters*, **73(7)**, 921 (1998)
- 109 D. Johannsmann (MPI-P, Mainz), mündliche Mitteilung
- 110 E. Gebhard, Dissertation, Universität Mainz (1998)
- 111 H. Menzel, M. Rütger, J. Stumpe, T. Fischer, *Supramolecular Science*, **5(1-2)**, 49 (1998)
- 112 K. Bauer, L. Gros, W. Sauer, *Dünnschichtchromatographie*, Hüthig-Verlag, Heidelberg (1989)
- 113 N. J. Leonard, J. W. Curry, *J. Org. Chem.*, **17**, 1071 (1952)
- 114 J. Socha, J. Horská, M. Vecera, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **34**, 3178 (1969)
- 115 N. A. Johnson, E. S. Gould, *J. Org. Chem.*, **39, No. 3**, 407 (1974)
- 116 *Liebigs Ann. Chem.*, **512**, 167 (1954)
- 117 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66 (2)**, 578 (1993)
- 118 *J. Am. Chem. Soc.*, **106 (4)**, 1055 (1984)
- 119 *J. Org. Chem. Soc.*, B, 67 (1968)
- 120 Chemical Abstracts, 1030 (1950)
- 121 N. Kreutzkamp, *Chem. Ber.*, **88**, 195 (1955)
- 122 H. Lund, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **67**, 935 (1934)
- 123 T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51 (7)**, 2169 (1978)
- 124 *Organikum*, 18. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 203 (1990)

Danksagung

Nach über drei Jahren ist es nun langsam an der Zeit, mich bei all denen zu bedanken, die in irgendeiner Weise zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Daher gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. R. Zentel für die Möglichkeit in seiner Gruppe zu arbeiten. Sein Interesse, seine ständige Diskussionsbereitschaft und seine Fähigkeit wissenschaftliche Fragestellungen auf den Punkt zu bringen, haben sehr zu dem Gelingen der Arbeit beigetragen. Durch ihn erhielt ich die Möglichkeit zahlreiche Tagungen zu besuchen.

Meinen **Eltern** und meinen **Schwestern** (Cornelia und Patricia), die mich während des gesamten Studiums, wenn immer nötig, unterstützten. Meiner Mutter möchte ich ganz besonders dafür danken, daß sie im "Hotel Mama" immer für ausgezeichnetes Essen und saubere Wäsche sorgte. Ohne sie wäre ich schon längst den Fertiggerichte-Tod gestorben. Meinem Vater danke ich für die ständige Diskussionsbereitschaft, das langwierige Korrekturlesen und die selbstlose Unterstützung.

Götz für die Einführung in die Dramatik der LC-Ionomere. Eine bessere Betreuung während der Diplomarbeit kann man sich nicht vorstellen. Da er sich nie richtig vom AK trennen konnte, bot er sogar nach seinem Weggang immer noch eine gute „Zielscheibe“.

Elisabeth, die als Schwester E. Weltruhm erlangt hat, danke ich für die vielen e-mails und für das tolle Laborklima in 01-215 (auch wenn sie jeden aus dem Labor rausgeekelt hat!). Ihr haben wir es zu verdanken, daß über eine lange Zeit hinweg nach dem Mittagessen die "Melanie des Tages" gekürt wurde.

Sabine, unsere Schreib-Maschine, hat mit mir nicht nur viele Rätsel mit links gelöst, sondern mir auch viele solcher aufgegeben.

Dirk, unserem Computer-Administranten, danke ich für die Geduld, die er mit einem Mac-User aufbringen mußte. Von ihm lernte ich, daß ein Post-mortem-Abbild kein Foto nach dem Tod ist.

Sybille, manchen auch als „Frau Familie Allard“ bekannt, danke für die Sen-sybilli-sierung des AK's gegen Dihydrocitronellsäure-Gerüche.

Erik danke ich natürlich nicht einfach nur so! Durch ihn erlangte ich meine alte Fitneß zurück, denn er ging nicht nur mit mir Joggen, sondern brachte auch meine Lachmuskeln durch Ausdrücke wie „Alupfannenrelaxation“ in Hochform.

Tolle, der nur selten Licht ins Dunkle brachte und mit dem man über lebenswichtige Themen wie Waschbrett-, Waschbier- und Waschbärbauch reden konnte. Seitdem ich ihn kenne, bin ich mir ziemlich sicher, daß Fujitsu eine japanische Schuhputztechnik ist.

Doña Bianca danke ich für die immerwährende gute Laune, für so manchen netten Plausch und für die Hilfe bei den Verwaltungsangelegenheiten, die mir oft spanisch vorkamen. Darauf ein dreifaches und kräftiges: OLÉ!!

Mit **Eduard** konnte man jederzeit eine Flasche Wein „anbrechen“ und danach um die Häuser ziehen. Als unser Laborant war er es, der mir beibrachte, wie man unter Verlustminimierung seine Produkte vom Boden, Labortisch und aus dem Trockenschrank isoliert.

Patrick, von Insidern auch Tadoo genannt, hat nicht nur bei der Betreuung der Patrickanten den Ton angegeben. Sobald seine Schallwellen meinen Abzug erreichten, begannen bei mir die Loops zu moven. Eine Frage: Wer macht mich eigentlich demnächst darauf aufmerksam, daß das Mittagessen vorbei ist?

Anke wurde eigentlich als Meß-Helfer-in eingestellt, mutierte aber langsam zur Octylstyroldestilliererin. Ihr danke ich für die vielen GPC-, TG- und T_g -Messungen, ohne die meine Arbeit nur halb soviel wert wäre. Sie hat sehr schnell gelernt, daß man in unserem AK nicht auf den Mund gefallen sein darf.

Unserem Sicherheitsbeauftragten **Manfred** danke ich einfach für die Sicherheit. Wenn man ihn nämlich suchte, fand man ihn mit ziemlicher Sicherheit entweder im Labor oder beim vernaschen eines Lungenbrötchens.

Martin danke ich für den unvergeßlichen Grillabend in D-dorf, zumindest soweit ich mich erinnern kann.

Mein Dank gilt auch **Tobias**, der auf jede noch so dumme Frage eine Antwort wußte und der mir bei Problemen, die beim NMR-Messen auftraten, immer zur Seite stand.

Antonio Krisetti für seine ständig gute Laune. Er war der erste Pizzabäcker, der seine Produkte durch Pfeifen mir unbekannter Lieder zu reinigen versuchte.

Christine, die ritterlich die Wuppertaler Festung gegen die Mainzer Übermacht verteidigte. Ob die Überlegung, ausgerechnet im regnerischen Wuppertal alles durch Komplexierung mit Cyclodextrinen wasserlöslich zu machen eine gute Idee ist, bleibt dahingestellt!

Nicole danke ich für die Hilfe bei den Synthesen.

Zu Dank bin ich auch **Erik Wischerhoff** verpflichtet. Er stellte mir nicht nur Polyelektrolyte zur Verfügung, sondern zeigte mir auch, wie man durch einfaches Dippen einen Großteil seiner Arbeit bestreiten kann.

Didier (Dippier) Cochin für den unermüdlichen Einsatz beim Aufbau von Multischichten. Oft dachte ich, er würde nach Akkord bezahlt.

Ein besonderer Dank geht an **Simona Schwarz**, die mich exzellent in Dresden betreute. Ihr habe ich die vielen Zetapotentialmessungen und somit ein weiteres Kapitel meiner Arbeit zu verdanken.

Sepas, Ralf und **Flo** danke ich für die heißen Wochenenden in Mainz. Der Abend beim Portugiesen und seine Folgen werden mir unvergeßlich bleiben!

Meinen Freunden in Haltern, die mir zeigten, daß es auch etwas anderes gibt, als nur die Chemie.

Allen **Melanies** dieser Welt!!

Zusammenfassend möchte ich mich nochmals bei **allen** (auch bei **Marcus, Georg** und **Elmar**) für das außergewöhnlich tolle AK-Klima, für die ständige Diskussionsbereitschaft, für die vielen lustigen Stunden, für die Appetit-anregenden Diskussionsthemen bei Tisch und für die Unterstützung während meiner Dr.-Arbeit bedanken!

Publikationen:

D. Cochin, M. Paßmann, G. Wilbert, R. Zentel, E. Wischerhoff, A. Laschewsky, *Layered Nanostructures with LC-Polymers, Polyelectrolytes and Inorganics*, *Macromolecules*, **30**, 4775, 1997

M. Paßmann, G. Wilbert, D. Cochin, R. Zentel, *Nematic Ionomers as Materials for the Build-up of Multilayers*, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 179, 1998

Vorträge:

M. Paßmann, D. Cochin, R. Zentel, *Synthesis and Charakterisation of Liquid Crystalline Ionomers*, Seminarvortrag im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Laschewsky, Louvain-La-Neuve (Belgien), 1996

M. Paßmann, D. Cochin, G. Wilbert, R. Zentel, *LC-Ionomers as Materials for the Build-up of Multilayers*, in: abstracts of the 17th International Liquid Crystal Conference, Strasbourg, 1998

M. Paßmann, D. Cochin, G. Wilbert, R. Zentel, *Assembly of Layered Nanostructures Containing Mesogenic Units*, in: abstracts des Doktoranden-Workshop Bioanalytik/ Mikrosensorik in Potsdam, 1999

Lebenslauf

Name: Matthias Paßmann
Anschritt: An der Landwehr 66, 45721 Haltern
e-mail: matthias@materials.uni-wuppertal.de
Geburtsdatum: 29. 09. 1969 in Marl
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Beruf: Diplom-Chemiker

Schulbildung:

1976 - 1979 Grundschule am Colégio Humboldt in São Paulo / Brasilien
1980 - 1982 Gymnasium Porto Seguro in São Paulo / Brasilien
1982 - 1989 Unter- und Oberstufe am Städtischen Gymnasium Haltern mit dem Abschluß Abitur

Wehrdienst:

06. 1989 bis 08. 1990 Kraftfahrer beim Flugabwehrraketengeschwader in Barnstorf; Erlangung des Führerscheines der Klasse 2 (jetzt CE)

Berufsausbildung:

10. 1990 bis 08. 1996 Studium der Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
27. 10. 1992 Vordiplom in Chemie
27. 08. 1996 Abschluß: Diplom
seit 09. 1996 Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz bei Prof. Dr. R. Zentel;
seit 08. 1998 am Institut für Materialwissenschaften (Fachbereich Chemie) der BUGH Wuppertal

Berufliche Tätigkeiten:

12. 1995 bis 08. 1996 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
ab 09. 1996 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz;
ab 1. 11. 1998 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Materialwissenschaften an der BUGH Wuppertal

Sprachen:

Englisch: verhandlungssicher
Portugiesisch: fließend in Wort und Schrift
Spanisch: Grundkenntnisse

EDV-Kenntnisse:

Recherche in Online-Datenbanken
Anwenderbezogene Computerkenntnisse (Apple und PC)

Persönliche Interessen:

Brasilien, Lesen, Joggen, Tennis