



# Anisotrope Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren

## Dissertation

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
im Promotionsfach Chemie

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

vorgelegt von  
Sönke Haseloh  
geboren in Wiesbaden

---

Diese Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Mai 2006 und Oktober 2009 unter der Leitung von Prof. Dr. [REDACTED] am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Mainz, im November 2009

Dekan: [REDACTED]

1. Gutachter: [REDACTED]

2. Gutachter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2009

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Grundlagen Flüssigkristalle . . . . .	2
1.1.1	Flüssigkristalline Phasen . . . . .	2
1.1.2	Chirale flüssigkristalline Phasen . . . . .	4
1.1.3	Flüssigkristalline Polymere . . . . .	8
1.1.4	Ferroelektrische LC-Polymere . . . . .	10
1.2	Darstellung von Polymerkugeln . . . . .	12
1.2.1	Suspensionspolymerisation . . . . .	13
1.2.2	Emulsionspolymerisation . . . . .	13
1.2.3	Dispersionspolymerisation . . . . .	16
1.2.4	Miniemulsionspolymerisation/Miniemulsionsprozess . . . . .	18
1.3	Anisotrope Kolloide . . . . .	20
1.4	Aufgabenstellung . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Flüssigkristalline Kolloide aus Polyacrylaten</b>	<b>29</b>
2.1	Mesogenhaltige Acrylatmonomere . . . . .	30
2.1.1	Synthese von <b>M1</b> (4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4-cyanophenylester) . . . . .	30
2.1.2	Synthese von <b>M2</b> (2-((4-(Acryloyloxy)butoxy)carbonyl)-1,4-phenylen-bis(4-butoxybenzoat)) . . . . .	32
2.1.3	Synthese von <b>M3</b> (Acryloyloxybenzoesäurecholesterylester) . . . . .	34
2.2	Flüssigkristalline Polymere aus Acrylatmonomeren . . . . .	35
2.2.1	Temperaturabhängige Polarisationsmikroskopie . . . . .	35
2.2.2	DSC – Differential Scanning Calorimetry . . . . .	36
2.2.3	Bekannte Polymere . . . . .	37

2.2.4	Cholesterische Copolymere . . . . .	37
2.3	Dispersionspolymerisation in unpolaren Lösungsmitteln . . . . .	43
2.3.1	Synthesestrategien . . . . .	44
2.3.2	Einfluss des Lösungsmittelgemisches . . . . .	46
2.4	Konfigurationen . . . . .	54
2.4.1	Mögliche Konfigurationen und ihre Identifikation . . . . .	54
2.4.2	Zuordnung der experimentellen Befunde . . . . .	60
2.4.3	Kontrolle über die Konfigurationen der dargestellten Kolloide . . . . .	62
2.4.4	Energieinhalte bei Kolloiden mit radialer Oberflächenverankerung . . . . .	67
2.4.5	Alternative Stabilisierung in unpolaren Lösungsmitteln . . . . .	70
2.4.6	Versuch einer Änderung der Oberflächenverankerung mittels Side-on-Mesogenen . . . . .	74
2.4.7	Kolloide aus cholesterischen Copolymeren . . . . .	78
2.5	Experimente in elektrischen Feldern . . . . .	81
2.5.1	Linienbildung im Gleichfeld . . . . .	82
2.5.2	Schallexperimente im Wechselfeld . . . . .	84
<b>3</b>	<b>Flüssigkristalline Kolloide aus Polysiloxanen</b>	<b>91</b>
3.1	Strategie und Simulationsergebnisse . . . . .	92
3.2	Synthese der flüssigkristallinen Polysiloxane . . . . .	98
3.2.1	Synthese der mesogenhaltigen Seitenketten . . . . .	98
3.2.2	Synthese der flüssigkristallinen Polymere . . . . .	99
3.3	Phasenverläufe der dargestellten Polysiloxane . . . . .	104
3.3.1	Röntgenbeugung an smektischen Polymeren . . . . .	104
3.3.2	Verdünnte Polysiloxane (2,9:1) mit Undecylspacer . . . . .	107
3.3.3	Verdünnte Polysiloxane (2,9:1) mit Pentyl- bzw. Propylspacer . . . . .	116
3.4	Kolloide aus flüssigkristallinen Polysiloxanen . . . . .	117
3.4.1	Vorausgegangene Arbeiten . . . . .	117
3.4.2	Kolloide aus den dargestellten, unvernetzten Polymeren . . . . .	119
3.4.3	Kolloide aus vernetzten Polymeren . . . . .	123
<b>4</b>	<b>Kolloide aus flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren</b>	<b>125</b>

4.1	Flüssigkristalline Elastomere . . . . .	125
4.1.1	Aktuatoren aus flüssigkristallinen Elastomeren . . . . .	125
4.1.2	Flüssigkristalline Elastomere in Kolloiden . . . . .	127
4.2	Synthese und Charakterisierung der Hauptkettenpolymere . . . . .	127
4.2.1	Synthese des 3-Brom-4,4'-bis-(6-hydroxyhexyloxy)-bisphenyl	128
4.2.2	Darstellung des vernetzbaren Hauptkettenpolymers . . . . .	129
4.2.3	Charakterisierung des Polymers . . . . .	133
4.3	Aktuierende Kolloide aus Hauptkettenpolymeren . . . . .	138
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>143</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>145</b>
6.1	Geräte und Chemikalien . . . . .	146
6.1.1	Chemikalien . . . . .	146
6.1.2	Spektroskopie . . . . .	146
6.1.3	Massenspektrometrie und Elementaranalyse . . . . .	146
6.1.4	optische Mikroskopie . . . . .	146
6.1.5	Elektronenmikroskopie . . . . .	146
6.1.6	Röntgenbeugung . . . . .	147
6.1.7	Ultraschallgerät . . . . .	147
6.1.8	Gelpermeationschromatographie . . . . .	147
6.2	Kolloidsynthesen/Polymerisationen . . . . .	148
6.2.1	Allgemeine Vorschrift für die polare Dispersionspolymerisa- tion . . . . .	148
6.2.2	Allgemeine Vorschrift für die unpolare Dispersionspolyme- risation . . . . .	148
6.2.3	Allgemeine Vorschrift für den Miniemulsionsprozess . . . . .	148
6.2.4	Allgemeine Vorschrift zur Polymerisation von Acrylatmono- meren (Freeze-Pump-Thaw-Verfahren) . . . . .	149
6.3	Monomersynthesen für LC-Polyacrylate . . . . .	150
6.3.1	4-(6-Hydroxyhexyloxy)benzoesäure (M1V1) . . . . .	151
6.3.2	4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (M1V2) . . . . .	152
6.3.3	4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4-cyanophenylester (M1)	153

6.3.4	2,5-Dihydroxybenzoesäurebenzylester (M2V1) . . . . .	155
6.3.5	2-(Benzyloxycarbonyl)-1,4-Phenylen-bis(4-butoxybenzoat) (M2V2)	156
6.3.6	2,5-bis(4-butoxybenzoyloxy)benzoesäure (M4V3) . . . . .	158
6.3.7	2-((4-(Acryloyloxy)butoxy)carbonyl)-1,4-phenylen-bis(4-butoxy- benzoat) (M4) . . . . .	159
6.3.8	4-Acryloyloxybenzoesäure (M3V1) . . . . .	161
6.3.9	4-Acryloyloxybenzoesäurechlorid (M3V2) . . . . .	163
6.3.10	Acryloyloxybenzoesäurecholesterylester (M3) . . . . .	164
6.4	Alternative Stabilisierung . . . . .	166
6.4.1	4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäuredichlorid) . . . . .	166
6.4.2	4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurepolydimethylsiloxan-carbinolester)	167
6.5	Polysiloxane . . . . .	168
6.5.1	4'-(Prop-2-enyloxy)biphenyl-4-ol (Sk1a) nach [76] . . . . .	169
6.5.2	4'-(Prop-2-enyloxy)biphenyl-4-ylacetat (Sk1b) . . . . .	170
6.5.3	Verdünntes Polysiloxan, 3er Spacer, acetylgeschütztes Biphe- nylmesgen (PS1g) . . . . .	171
6.5.4	Verdünntes Polysiloxan, 3er Spacer, Biphenylmesogen (PS1e)	173
6.5.5	Verdünntes Polysiloxan, 3er Spacer, 3kerniges Mesogen mit Längsdipol (PS1-1) . . . . .	174
6.5.6	Verdünntes Polysiloxan, 3er Spacer, Hexansäureester (PS1-2)	175
6.5.7	Pent-4-enyl-1-tosylat . . . . .	177
6.5.8	4'-(Pent-4-enyloxy)biphenyl-4-ol (Sk2a) . . . . .	178
6.5.9	4'-(Pent-4-enyloxy)biphenyl-4-ylacetat (Sk2b) . . . . .	179
6.5.10	Verdünntes Polysiloxan, 5er Spacer, acetylgeschütztes Biphe- nylmesgen (PS2g) . . . . .	180
6.5.11	Verdünntes Polysiloxan, 5er Spacer, Biphenylmesogen (PS2e)	182
6.5.12	Verdünntes Polysiloxan, 5er Spacer, 3kerniges Mesogen mit Längsdipol (PS2-1) . . . . .	183
6.5.13	Verdünntes Polysiloxan, 5er Spacer, Hexansäureester (PS2-2)	184
6.5.14	Undec-10-enyltosylat [109] . . . . .	185
6.5.15	4'-(Undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ol (Sk3a) [109] . . . . .	186
6.5.16	4'-(Undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylacetat (Sk3b) . . . . .	187

6.5.17	Verdünntes Polysiloxan, 11er Spacer, acetylgeschütztes Biphenylmesogen (PS3g) . . . . .	188
6.5.18	Verdünntes Polysiloxan, 11er Spacer, Biphenylmesogen (PS3e)	190
6.5.19	Verdünntes Polysiloxan, 11er Spacer, Längsdipol (PS3-1) . . .	191
6.5.20	Verdünntes Polysiloxan, 11er Spacer, Hexansäureester (PS3-2)	192
6.5.21	Verdünntes Polysiloxan, 11er Spacer, Octansäureester (PS3-3)	193

## INHALTSVERZEICHNIS

---



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Thermotrope Phasen - kristallin, $s_A$ , $s_C$ , nematisch, flüssig, gasförmig. Der rote Pfeil stellt den Direktor der flüssigkristallinen Phase dar . . .	4
1.2	Modell einer cholesterischen Phase, der rote Pfeil symbolisiert den Direktor . . . . .	5
1.3	Modell eines chiralen LC, eingeschränkte Rotation ergibt Vorzugorientierung . . . . .	7
1.4	Modell einer $s_C^*$ -Phase: Helix (links) und aufgewundene Helix (rechts)	8
1.5	Schemata des Aufbaus von flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren (a), Seitenkettenpolymeren (b) und verschiedenen kombinierten Haupt-/Seitenkettenpolymeren (c,d) . . . . .	9
1.6	Komponenten flüssigkristalliner Polymere . . . . .	10
1.7	a) erstes ferroelektrisches Polymer, b)/c) Modifikationen, d) erstes schaltbares Polymer . . . . .	11
1.8	„verdünntes“ Polysiloxan mit Variation eines Substituenten; temperaturabhängige Polarisierung und Schaltzeiten[109] . . . . .	12
1.9	Die Ausgangssituation und die drei Phasen einer Emulsionspolymerisation . . . . .	14
1.10	Mesogenanordnung in Kolloiden: bipolar (links) und radial (rechts) .	23
1.11	TEM-Bilder der Polysiloxankolloide: bipolar (links) und radial (rechts)	25
2.1	$^1H$ -NMR-Spektrum vom Acrylatmonomer <b>M1</b> . . . . .	31
2.2	NMR-Spektren der Monomere und eines Copolymers. Beispielhaft sind jeweils ein charakteristisches Signal beider Monomere im Polymerspektrum markiert. . . . .	39

2.3	„oily streak“-Texturen bei den Ansätzen <b>CPC-E</b> (links) und <b>CPC-F</b> (rechts) . . . . .	41
2.4	Abbildungen der Färbung von <b>CPC-F</b> ohne Polarisator/Analysator in Transmission (oben links) und Reflexion (oben rechts) sowie dieselbe Probe in der isotropen Phase (unten) . . . . .	41
2.5	Die für die unpolare Dispersionspolymerisation verwendeten Stabilisatoren; MAPPDMS (links) und SIPEAL (rechts) . . . . .	45
2.6	NMR-Spektrum der abzentrifugierten Kolloiddispersion. Um 0 ppm ist das Siliconöl zu sehen. Die Acrylatpeaks fehlen im Bereich um 5,5 – 6,5 ppm . . . . .	47
2.7	Aufnahmen von Kolloiden des Systems <b>M1</b> / Siliconöl / THF / BPO / MAPPDMS. Oben links: nicht abreagierte Nadels aus Monomer, oben rechts: hauptsächlich kleine, bipolare Partikel; mitte linke: beide Konfigurationen, abhängig von der Größe; mitte rechts: radiale Kugeln; unten links: Film aus Polymer . . . . .	50
2.8	Größenverteilung der flüssigkristalline Kolloide aus <b>M1</b> / Siliconöl / THF / BPO / MAPPDMS bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen . . . . .	51
2.9	Aufnahmen von Kolloiden des Systems <b>M1</b> / Siliconöl / THF / BPO / SIPEAL. Links: kleinere, monodispersere Kugeln, rechts: Kugeln in sehr unterschiedlichen Größen mit beiden Konfigurationen. . . . .	53
2.10	Größenverteilung der flüssigkristalline Kolloide aus <b>M1</b> / Siliconöl / THF / BPO / SIPEAL bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen . . . . .	53
2.11	Abbildungen der möglichen Konfigurationen von Mesogenen in Kolloiden: v.o.n.u.: bipolar, konzentrisch, radial, axial. 3-D-Abbildung links, Direktorkonfigurationen in der Seitansicht (mitte) und der Aufsicht (rechts). Defekte sind in rot dargestellt, bevorzugte Direktororientierungen in blau . . . . .	55

2.12	Texturänderungen beim Drehen eines Kolloids mit bipolarer Konfiguration. Die schwarz eingefärbten Mesogene stellen die durch die gekreuzten Polarisatoren ausgelöschten Mesogene dar (parallel zu einem der Polarisatoren) . . . . .	57
2.13	Texturenänderungen beim Drehen eines Kolloids mit axialer Konfiguration. Die schwarz eingefärbten Mesogene stellen die durch die gekreuzten Polarisatoren ausgelöschten Mesogene dar (parallel zu einem der Polarisatoren) . . . . .	57
2.14	Schema des Aufbaus (links) und der Veränderung der Doppelbrechung bei Einführung eines doppelbrechenden Materials in den Strahlengang; sich addierende Doppelbrechung sind mit einem „+“ gekennzeichnet, sich subtrahierende mit einem „-“ . . . . .	59
2.15	Schematische Darstellung der Veränderung der Doppelbrechung bei bipolaren (links) und axialen (rechts) Kolloiden . . . . .	60
2.16	Veränderte Doppelbrechung bei radialen Partikeln aus der unpolaren Dispersionspolymerisation a) ohne und b) mit zusätzlicher Doppelbrechung . . . . .	61
2.17	Rotationsserie eines bipolaren Partikels aus der klassischen Dispersionspolymerisation mit zusätzlicher Doppelbrechung . . . . .	62
2.18	Mechanismus der für unpolare Medien adaptierten Dispersionspolymerisation. Nach der Initiierung werden erst Polymerketten gestartet, die bei Verwendung von MAPPDMS als Stabilisator damit copolymerisieren, und anschließend gemeinsam ausfallen . . . . .	64
2.19	Chemische Anbindung des Stabilisators am Polymer und sich daraus ergebende Verankerung an der Kugeloberfläche in der klassischen Dispersionspolymerisation mit <b>HPC</b> als Stabilisator . . . . .	65
2.20	Chemische Anbindung des Stabilisators am Polymer und sich daraus ergebende Verankerung an der Kugeloberfläche bei dem Stabilisator <b>MAPPDMS</b> . . . . .	66
2.21	Mögliche Störungen einer nematischen Phase: Splay (links), Bend (rechts) . . . . .	67

2.22	Paralleles und Radiales Direktorfeld (links bzw. rechts) als Extremfälle – System weicht in einen Ringdefekt (roter Ring) aus, dessen Radius $\mathfrak{R}$ mit steigender Kugelgröße abnimmt. . . . .	70
2.23	Konzept zur Oberflächenverankerung chemisch und schematisch . . .	70
2.24	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (v.o.n.u.) von Säurechlorid, funktionalisiertem Polysiloxan und Makroinitiator . . . . .	72
2.25	Abbildungen der Kolloide aus <b>M1</b> und dem synthetisierten Makroinitiator . . . . .	73
2.26	Konzept für die Verwendung von Side-on-Mesogenen für die Herstellung von bipolaren Kolloiden . . . . .	75
2.27	Aufnahmen von Kolloiden aus <b>M3</b> und <b>MAPPDMS</b> . Gut zu erkennen ist bei der Aufnahme mit zusätzlicher Doppelbrechung die orthogonale Aufhängung der Mesogene . . . . .	76
2.28	Aufnahmen von Kolloiden aus <b>M3</b> und <b>SIPEAL</b> . Es sind keine definierten Texturen bei den Kolloiden zu erkennen. Links: Übersichtsbild, rechts: Detailvergrößerung mit zusätzlicher Doppelbrechung . . .	77
2.29	Nicht realisierbare (links) und reale (rechts) Anbindung von <b>MAPPDMS</b> an den Side-on-Mesogenen . . . . .	77
2.30	Kolloide aus cholesterischem Copolymer mit <b>MAPPDMS</b> als Stabilisator . . . . .	79
2.31	Kolloide aus cholesterischem Copolymer mit <b>SIPEAL</b> als Stabilisator	80
2.32	Darstellung des für die Linienbildung verwendeten Versuchsaufbaus	82
2.33	Linienbildung im elektrischen Gleichfeld beobachtet unter dem Mikroskop. Die Skalen im Bild verdeutlichen die Größenordnungen – es handelt sich sowohl um isotrope als auch anisotrope Partikel, jeweils aus <b>Acr1</b> , <b>MAPPDMS</b> stabilisiert, und aus Ansätzen $\chi_{\text{THF}}=0,5$ (links) bzw. $0,2$ (rechts) . . . . .	83
2.34	Schematische Darstellung der Messzelle für Schaltexperimente . . .	84
2.35	Schematische Darstellung der verschiedenen Verhalten von anisotropen Kolloiden im Wechselfeld . . . . .	85

2.36	Einzelpartikelverfolgung über die einzelnen Frames (jeweils von links oben nach rechts unten) in Farbe (links) und als 8-Bit-Graustufenbild (rechts) . . . . .	87
2.37	Visualisierung der Reaktion eines anisotropen Kolloids auf Sinusspannungen verschiedener Frequenzen, die angelegten Spannungsverläufe sind die gelben Kurven, die Reaktionen des Kolloids die roten . . . . .	88
2.38	Visualisierung der Reaktion eines anisotropen Kolloids auf Dreieckspannungen verschiedener Frequenzen, die angelegten Spannungsverläufe sind die gelben Kurven, die Reaktionen des Kolloids die roten . . . . .	88
2.39	Visualisierung der Reaktion eines anisotropen Kolloids auf Rechteckspannungen verschiedener Frequenzen, die angelegten Spannungsverläufe sind die gelben Kurven, die Reaktionen des Kolloids die roten	89
3.1	Schematische Darstellung der bei „verdünnten“ Polysiloxanen auftretenden Mikrophasenseparation . . . . .	92
3.2	Mesogene, die für die flüssigkristallinen Polysiloxane verwendet wurden sowie Polymere, die bereits vorhanden waren . . . . .	94
3.3	Ein beim simulierten Molekültempern entstandenes Diagramm; die Energieinhalte der ausgewählten Konformationen sind grau unterlegt	96
3.4	Berechnete Konformationen und Dipole (gelbe Balken) einiger Mesogen-Spacer-Kombinationen; a) 3-2K-Hex, b) 3-3K-CN, c) 11-2K-MCP, d) 11-3K-NO . . . . .	97
3.5	FTIR-Spektren des Verlaufs einer Hydrosilylierung am Beispiel von <b>PS3</b> . Die charakteristische Si-H-Bande im FTIR bei $2100\text{ cm}^{-1}$ wird im Verlauf der Reaktion verfolgt. Bei der Probe <b>PS3(vi)</b> (schwarze Kurve) ist keine Si-H Bande mehr erkennbar. . . . .	101
3.6	Gelpermeationschromatogramme verschiedener dargestellter flüssigkristalliner Polysiloxane. Die unterschiedlichen Spacerlängen heben sich deutlich voneinander ab. . . . .	102

3.7	Schematische Darstellungen der Messaufbauten für die Röntgenbeugung an flüssigkristallinen Polymeren; a) Bragg-Brentano-Geometrie – 1D-Messungen an unorientierten Proben, b) Debye-Scherrer-Geometrie – 2D-Messungen an orientierten Proben . . . . .	105
3.8	Schema eines idealisierten Röntgendiffraktogramms, wie es beim Röntgen einer orientierten Faser erwartet wird . . . . .	106
3.9	DSC-Kurve von <b>PS3-1</b> . . . . .	108
3.10	Texturen von <b>PS3-1</b> am Übergang in die isotrope Phase (links) und nach Tempern in der smektischen Phase (rechts) . . . . .	109
3.11	Texturen von <b>PS3-2</b> nach Tempern in der smektischen Phase (links) und am Übergang in die isotrope Phase (rechts) . . . . .	110
3.12	1D-Röntgendiffraktogramme der neu dargestellten Polysiloxane . . .	110
3.13	Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme des Polymer <b>PS3-1</b> . Der rote Ringe deutet einen Sprung in den Helligkeits-/Kontrasteinstellungen des Bildes an. . . . .	111
3.14	Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer orientierten Faser aus <b>PS3-2</b> ; Polarisatoren gekreuzt . . . . .	113
3.15	Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme des Polymer <b>PS3-2</b>	114
3.16	Auftragungen der mit dem ersten Peak korrespondierenden Perioden der smektischen Schichten der Polymer <b>PS3-1</b> (links) und <b>PS3-2</b> (rechts) . . . . .	114
3.17	2D-Röntgendiffraktogramm einer Faser aus <b>PS3-2</b> . . . . .	115
3.18	Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Polymer <b>PS1-1</b> (a/b), <b>PS1-2</b> (c), <b>PS2-1</b> (c/d) und <b>PS2-2</b> (f) in den jeweiligen flüssigkristallinen Phasen . . . . .	118
3.19	TEM-Aufnahmen von Kolloiden aus <b>PS3-1</b> (oben) und <b>PS3-2</b> (unten)	120
3.20	modifizierte Abbildung eines Kolloids aus dem Polymer <b>PS3-2</b> . . .	122
3.21	TEM-Aufnahme von Kolloiden aus <b>PS3-2</b> (links) und Intensitätsprofil entlang der gelben Linie (rechts) . . . . .	122
3.22	Kolloide aus dem Polymer <b>PS3-5</b> . . . . .	124
3.23	Kolloide aus dem Polymer <b>PS3-4</b> . Große, radiale Partikel (o.l.), verzerrte Direktorfelder (o.r.) und homogene Direktoranordnungen (u.)	124

4.1	Schema der Formumwandlung von flüssigkristallinen Elastomeren aufgrund des LC-isotrop übergangs . . . . .	126
4.2	Identifizierung der Umsetzung am Polymer über NMR-Spektroskopie. nicht funktionalisiertes (links) und funktionalisiertes (rechts) Polymer	132
4.3	Textur des funktionalisierten Polymers im Polarisationsmikroskop .	134
4.4	1D-Beugungsdiagramm des unfunktionalisierten Hauptkettenpolymers . . . . .	135
4.5	2D-Beugungsdiagramm einer orientierten Faser unfunktionalisierter Hauptkettenpolymers . . . . .	136
4.6	Querschnitte des 2D-Beugungsdiagramms entlang der x-Achse (links) und der y-Achse (rechts) . . . . .	136
4.7	Intensitätsprofil des zweidimensionalen Diffraktogramms entlang $\varphi$ bei $\theta=5,5^\circ$ . . . . .	137
4.8	TEM-Aufnahmen der verschieden vernetzten Kolloide; oben: Partikel aus <b>HK-Th</b> , links: Raumtemperatur, rechts: Hochtemperatur; unten: Partikel aus <b>HK-UV</b> , links: Raumtemperatur, rechts: Hochtemperatur . . . . .	139





# Schemataverzeichnis

1.1	Mechanismus einer klassischen Dispersionspolymerisation . . . . .	17
1.2	Prinzip einer Miniemulsion . . . . .	18
1.3	Entwicklung der Tröpfengrößen eines Miniemulsionsprozesses[70] .	19
1.4	Unterdrückung der Ostwaldreifung während einer Miniemulsion durch das Hydrophob (Hexagon) . . . . .	20
1.5	Schemata für die synthetischen Zugänge zu den gewünschten Po- lymeren; a) radikalische Polymerisation, b) polymeranaloge Umset- zung, c) Polykondensation . . . . .	28
2.1	Reaktionsschema der Synthese von 4(6Acryloyloxyhexyloxy)benzoe- säure4cyanophenylester . . . . .	31
2.2	Reaktionsschema der Synthese von 2((4(Acryloyloxy)but- oxy)carbonyl)1,4phenylenbis(4butoxybenzoat) . . . . .	33
2.3	Reaktionsschema der Synthese von Acryloyloxybenzoesäurecholes- terylester . . . . .	34
2.4	Schema zur Herstellung des verwendeten Makroinitiators und der weiteren Umsetzung zum Copolymer, das als Stabilisierung der Kol- loide dient . . . . .	73
3.1	Reaktionsschema der Synthesen der verwendeten mesogenhaltigen Seitenketten . . . . .	99
3.2	Reaktionsschema der Synthesen der verwendeten Polysiloxane . . .	103
4.1	Klassisches Syntheschema zur Darstellung von 3-Bromo-4,4'bis(6- hydroxyhexyloxy)bisphenyl nach Kapitza et al. . . . .	130

4.2	Alternatives Syntheschema zur Darstellung von 3-Bromo-4,4'bis(6-hydroxyhexyloxy)bisphenyl . . . . .	131
4.3	Syntheschema der zum fertigen Hauptkettenpolymer umgesetzten Komponenten . . . . .	132
4.4	Syntheschema der polymeranalogen Umsetzung zum vernetzbaren Polymer . . . . .	133

# Tabellenverzeichnis

2.1	Literaturphasenverläufe der Polymere aus <b>M1</b> und <b>M2</b> . . . . .	37
2.2	Copolymerisationen der Monomere <b>M1</b> und <b>M3</b> . . . . .	40
2.3	Phasenverläufe der Copolymerisationen, Vergleiche der Texturen unter dem Mikroskop mit den Daten aus der Differentialkalorimetrie .	42
2.4	Ermittlung einer geeigneten Kombination für Siliconöl/Lösungsmittel	46
2.5	Kolloidsynthese unter variiertes Lösungsmittelzusammensetzung, MAPPDMS-Stabilisator . . . . .	48
2.6	Kolloidsynthese unter variiertes Lösungsmittelzusammensetzung, SIPEAL-Stabilisator . . . . .	52
3.1	Dipole der simulierten Mesogen-Spacer-Kombinationen . . . . .	96
3.2	Phasenverläufe der Polysiloxane mit Undecylspacer nach DSC, Polarisationsmikroskop und die daraus abgeleiteten endgültigen Phasenverläufe . . . . .	109
3.3	Phasenverläufe der Polysiloxane mit Pentyl- und Propylspacer nach DSC, Polarisationsmikroskop und die daraus abgeleiteten endgültigen Phasenverläufe . . . . .	117

## TABELLENVERZEICHNIS

---

# 1 Einleitung

Flüssigkristalle (LC) wurden im Jahr 1988 vom Botaniker Friedrich Reinitzer entdeckt. Er beschäftigte sich mit der Synthese von Colesterylestern[91] und beobachtete ein „doppeltes Schmelzen“. Beim Erhitzen wurde seine Probe erst einmal zwar flüssig, blieb jedoch trüb. Bei weiterem Erhitzen trat ein „zweites Schmelzen“ auf, bei dem die Trübung verschwand. Der Kristallograph Otto Lehmann untersuchte diese Beobachtungen weiter und konnte eine optische Anisotropie der trüben Flüssigkeit nach dem ersten Schmelzen nachweisen. Er führte dieses Verhalten auf elongierte Moleküle zurück, deren Längsachsen sich parallel anordnen.[74] Hierbei war ihm aber der chemische Aufbau von Cholesterol noch nicht bekannt. Von ihm stammen auch die Begriffe „fließende Kristalle“ und „flüssige Kristalle“. Zu den so entdeckten thermotropen Flüssigkristallen, deren Phasenänderungen durch Temperatur induziert werden, kamen bald auch lyotrope Flüssigkristalle hinzu, die ihre Phasen abhängig vom Lösungsmittel bilden.

Weitere Durchbrüche zum Verständnis von Flüssigkristallen wurden in den 20er Jahren des vorigen Jahrhunderts erzielt. Genauere synthetische Arbeiten wurden von Daniel Vorländer durchgeführt,[119] um einen Zusammenhang zwischen Molekülstrukturen und dem Auftreten von flüssigkristallinen Phasen zu untersuchen. Georges Friedel konnte systematisch ein Klassifikationsschema bezüglich des strukturellen Aufbaus flüssigkristalliner Phasen aufstellen.

Weitere knappe 50 Jahre später entdeckte George H. Heilmeyer[57] den elektrooptischen Effekt bei Flüssigkristallen. Dies leitete eine Entwicklung ein, die zu LCDs (Liquid Crystal Displays) führte, die heutzutage Anwendung in technischen Geräten von Taschenrechnern bis hin zu Laptops, Projektionsgeräten oder Flachbildfernsehern finden.

In aller Regel beziehen sich die Arbeiten und Anwendungen auf niedermoleku-

lare Flüssigkristalle. Es wurde jedoch auch bald die Möglichkeit erkannt, dass auch Polymere flüssigkristalline Phasen haben könnten. Bereits Paul John Flory[47] postulierte 1956 eine Ausbildung geordneter Strukturen aus stäbchenartigen Polymeren in Lösung oberhalb einer bestimmten Konzentration. Dies wurde mit Arbeiten an konzentrierten Lösungen von Poly( $\gamma$ -methylglutamat) und Poly( $\gamma$ -benzylglutamat) erstmals experimentell bewiesen.[31][112] In den 70er Jahren wurden dann auch thermotrope flüssigkristalline Polymere gefunden.[62][94]

### 1.1 Grundlagen Flüssigkristalle

Flüssigkristalle nehmen als thermodynamisch stabile Phasen zwischen den „klassischen“ Aggregatzuständen flüssig und kristallin einen Zwischenbereich ein. Daher sind sie auch als „Mesophasen“ [66][100][110] bekannt. Flüssigkristalline Phasen zeichnen sich durch gleichzeitiges Vorliegen von Ordnung (analog zum Kristall) und molekularer Beweglichkeit (analog zur Flüssigkeit) aus. Unterschieden werden dabei thermotrope LC-Phasen, bei denen die Phasenumwandlung von thermischer Energie ausgelöst werden, und lyotrope LC-Phasen, bei denen eine Phasenumwandlung durch den Einfluss eines Lösungsmittels ausgelöst wird. Damit ein Molekül flüssigkristalline Eigenschaften zeigt, muss es einen starren Teil, genannt Mesogen, und einen flexiblen Teil aufweisen. Je nach molekularer Konfiguration des Mesogens unterscheidet man kalamitische (stäbchenförmige), diskotische (scheibenförmige) und sanidische (brettartige) Mesogene. Chemisch betrachtet sind die Mesogene in der Regel aromatische Systeme, während die flexiblen Teile zumeist Alkylketten sind.

#### 1.1.1 Flüssigkristalline Phasen

In der Abb. 1.1 werden neben den grundlegenden Aggregatzuständen kristallin, flüssig und gasförmig auch die wichtigsten kalamitischen flüssigkristallinen Phasen dargestellt. Die Ordnung nimmt dabei von links nach rechts ab. Das System mit der höchsten Ordnung stellt der Kristall dar, der – theoretisch unendlich viele – Moleküle auf festgelegten Positionen in einem periodischen Gitter enthält. Die An-

ordnung der Moleküle wird dabei von der so genannten Raumgruppe bestimmt, die sie eindeutig über Symmetrieelemente beschreibt. Die festgelegte Position der Atome untereinander im Kristallgitter bedingt auch, dass kristalline Substanzen feste Eigenschaften aufweisen und unter dem Polarisationsmikroskop Doppelbrechung zeigen.

Flüssige Phasen zeichnen sich durch statistische Anordnung der Moleküle zueinander aus, die allerdings noch attraktive Wechselwirkungen zueinander aufweisen. Daraus ergibt sich eine konstante Dichte. Gasphasen besitzen ebenfalls statistisch angeordnete Moleküle, die sich jedoch deutlich weiter voneinander entfernt befinden, und somit kaum bis gar keine Wechselwirkungen zueinander aufweisen. Beides sind isotrope Phasen und zeigen keine Doppelbrechung unter dem Polarisationsmikroskop.

Flüssigkristalle zeigen Eigenschaften, die sowohl Kristallen als auch Flüssigkeiten ähneln. Sie besitzen eine Ordnung, die allerdings nicht durch konkrete Gitterpositionen bestimmt wird. Der Ordnungsgrad ist je nach Phase unterschiedlich. Alle flüssigkristallinen Phasen weisen einen Direktor ( $\vec{n}$ ) auf, der die Richtung der Orientierungsfernordnung angibt.

Nematische Phasen sind die am wenigsten geordneten flüssigkristallinen Phasen. Sie besitzen zwar einen Direktor, der die Richtung der Orientierungsfernordnung angibt, die Schwerpunkte der Moleküle sind jedoch statistisch verteilt, es existiert also keine Positionsfernordnung. Smektische Phasen weisen sowohl eine Orientierungsfernordnung als auch eine ein- oder höherdimensionale Positionsfernordnung auf, die sich in der Anordnung in Schichten äußert. Die gebräuchlichsten smektischen Phasen sind die smektisch A ( $s_A$ )- und die smektisch C ( $s_C$ )-Phasen. Bei der  $s_A$ -Phase steht der Direktor der Flüssigkristalle orthogonal zu den smektischen Schichten, bei der  $s_C$ -Phase steht er um einen charakteristischen Winkel ( $\theta$ ) verkippt zur Normalen der Schichtebene.[100]

Die smektischen Phasen können in fünf „wahre“ smektische Phasen mit einer zweidimensionalen flüssiganalogen ( $s_A$ ,  $s_C$ ) oder hexatischen Packung ( $s_B$ ,  $s_I$ ,  $s_F$ ) innerhalb der smektischen Schicht und sechs „quasi“-smektische, kristalline Modifikationen mit typischer Fehlordnung (crystal B, crystal J, crystal G, crystal E, crystal K, crystal H) eingeteilt werden. Außerdem wird zwischen orthogonalen ( $s_A$ ,  $s_B$ ,

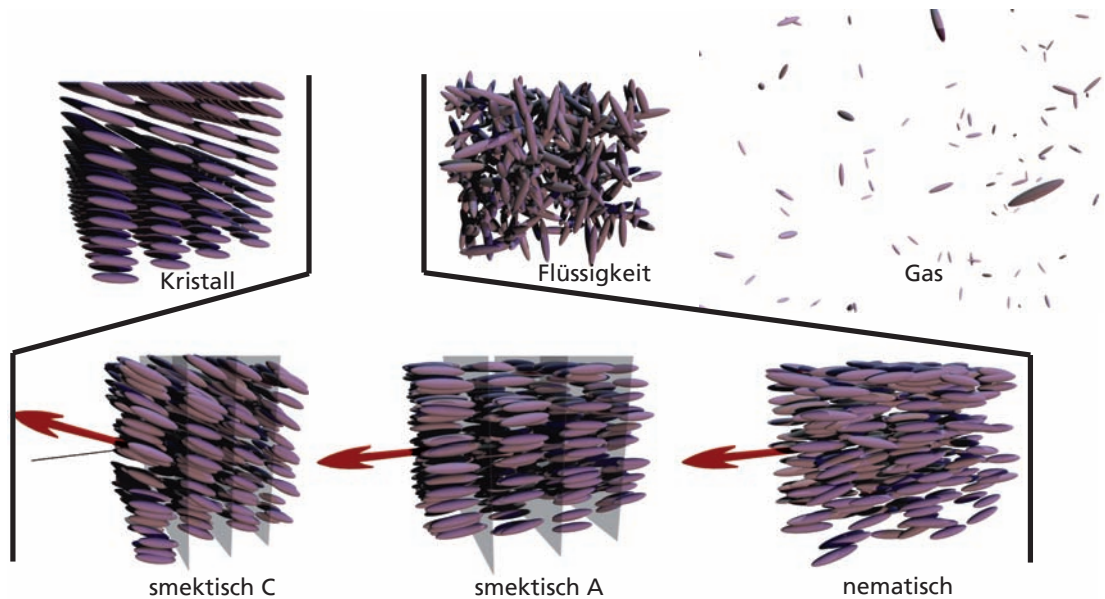


Abbildung 1.1: Thermotrope Phasen - kristallin,  $s_A$ ,  $s_C$ , nematisch, flüssig, gasförmig. Der rote Pfeil stellt den Direktor der flüssigkristallinen Phase dar

crystal B, crystal E) und gekippten ( $s_C$ ,  $s_I$ ,  $s_F$ , crystal J, crystal G, crystal K, crystal H) Phasen unterschieden.[49][23][100]

Unterschieden werden LC-Phasen über ihre charakteristischen, durch Doppelbrechung entstehenden Texturen unter dem Polarisationsmikroskop[27][52] oder über charakteristische Reflexe oder Halos in der Röntgenbeugung. Mittels der Röntgenbeugung kann auch die Schichtdicke der smektischen Schichten bestimmt werden.  $s_A$ -Phasen können auch aus isotrop gegeneinander verkippten Mesogenen bestehen, die bei entsprechenden Analysemethoden nicht einzeln unterschieden werden können und somit als im Mittel parallel scheinen.

### 1.1.2 Chirale flüssigkristalline Phasen

Nematische und gekippte smektische Phasen können, bestehen sie aus chiralen Verbindungen oder werden sie mit solchen gemischt, helikale Überstrukturen ausbilden. Es entstehen dabei so genannte cholesterische (chiral nematisch) oder chiral



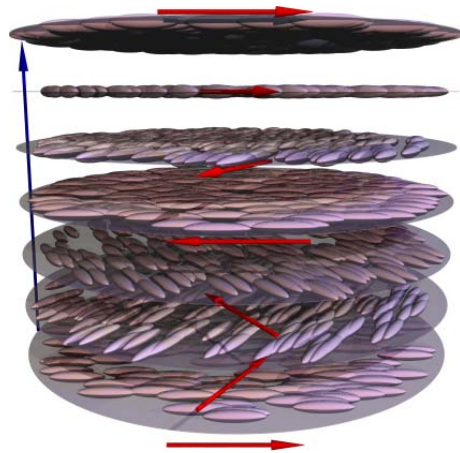


Abbildung 1.2: Modell einer cholesterischen Phase, der rote Pfeil symbolisiert den Direktor

smektische Phasen.

### Cholesterische Phasen

Bei cholesterischen Phasen bleibt lokal die nematische Ordnung der ursprünglichen Phase erhalten. Die Vorzugsrichtung der Mesogene ändert sich jedoch kontinuierlich, was einen helikalen Verlauf des Direktors der nematischen Phase bedingt. Die Gängigkeit der Helix ist dabei systemabhängig. Die Ganghöhe (engl. pitch ( $p$ )) ist als der Abstand definiert, in dem der Direktor um  $360^\circ$  gedreht hat. Bei cholesterischen Phasen liegt der in der Regel zwischen 200 nm und  $1\ \mu\text{m}$ . Mit steigender Temperatur nimmt  $p$  meist ab. Ein Modell einer cholesterischen Phase ist in Abb. 1.2 dargestellt.

### Chiral smektische Phasen und spontane Polarisation

Im Jahre 1975 konnten R. B. Meyer et al. zeigen, dass gekippte smektische Phasen, die aus chiralen Molekülen aufgebaut sind, die ein Dipolmoment quer zur Molekülachse besitzen, eine spontane Polarisation aufweisen und somit ferroelektrisch sind.[80] Von allen gekippten smektischen Phasen besitzt die  $s_C$ -Phase die geringste Ordnung und somit die geringste Viskosität. Die resultierende chirale Phase,

die  $s_C^*$ -Phase, sollte somit am besten für optoelektronische Anwendungen geeignet sein, da sie am schnellsten auf Stimuli reagieren kann.

Die spontane Polarisation steht dabei sowohl senkrecht zur Normalen der smektischen Schicht als auch senkrecht zur Kipprichtung der Mesogene. Mathematisch wird die spontane Polarisation als Dipolmoment ( $\vec{\mu}$ ) pro Volumeneinheit dargestellt, die Einheit ist hierbei  $\frac{C}{cm^2}$ . Es ergibt sich

$$P_S = \frac{\vec{\mu}}{V} = \frac{q\vec{r}}{V}$$
$$[P_S] = \frac{C}{cm^2}$$

Einer makroskopischen Polarisation stehen jedoch zwei Effekte entgegen. Einerseits zeigen kalamitische Moleküle zumeist eine sehr schnelle Rotation um ihre Längsachsen und somit eine Rotation ihrer Dipolmomente. Dies kann durch die Integration großer chiraler Gruppen über dipolare und sterische Wechselwirkungen kompensiert werden. Solche Effekte bewirken eine Einschränkung der angesprochenen Rotation und somit eine leichte Vorzugsorientierung der Dipole, was eine spontane (Rest)-Polarisation der Schichten bewirkt (s. Abb. 1.3).[97][98] Vorteilhaft für eine makroskopische Polarisation sind möglichst große Dipole möglichst nah am chiralen Zentrum, stark eingeschränkte Rotationsfreiheit des chiralen Zentrums – realisiert über große Substituenten, Verkürzung des Abstandes zwischen chiralem Zentrum und Mesogen oder Verlängerungen oder Ringbildungen der aliphatischen Reste – und starre mesogene Kerne, die mit sowohl polaren oder unpolaren Substituenten ergänzt werden können.[50]

Andererseits versucht ein solches System, seine freie Energie zu minimieren, indem es eine helikale Überstruktur ausbildet, indem die einzelnen smektischen Schichten sich kontinuierlich um ihre Normale gegeneinander verdrehen. Das bedeutet, dass eine chirale smektische Phase zwar spontan polar ist, dieser Effekt sich jedoch auf einer Größenskala, die jenseits der Ganghöhe der ausgebildeten Helix ist, dieser Effekt verschwindet, da die spontane Polarisation sich gerade aufhebt. Die Ganghöhe bei solchen Helices liegt üblicherweise im Bereich von wenigen Mikrometern[35] und im Gegensatz zu cholesterischen Helices wird die Ganghöhe

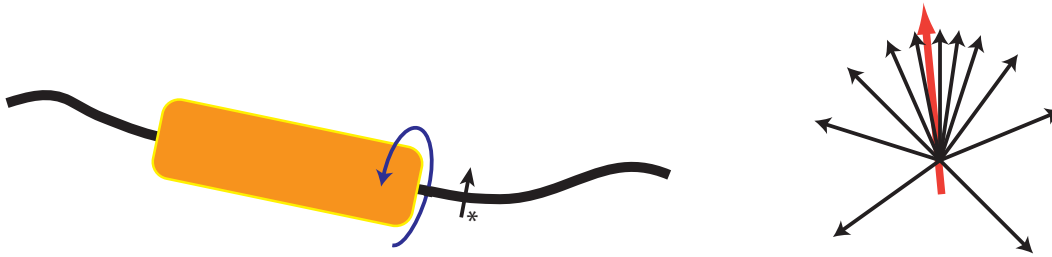


Abbildung 1.3: Modell eines chiralen LC, eingeschränkte Rotation ergibt Vorzugsorientierung

durch Verringerung der Tiltwinkels bei Temperaturerhöhung meist größer. Ein Modell einer solchen Helix ist in Abb. 1.4 dargestellt.

Eine solche Helix kann durch Anlegen elektrischer oder magnetischer Felder aufgewunden werden. Eine weitere Methode ist das Ausnutzen einer Oberfläche als Templat zur Ausrichtung der smektischen Schichten. Solche Systeme werden in der Regel als „SSFLC“ (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals)[22] bezeichnet. Dabei bedingt die Oberfläche eine gleiche Ausrichtung aller Kippwinkel, die Dipolmomente können sich addieren und die Polarisation entsteht auch makroskopisch.[23][50]

Ist die Helix aufgewunden, können die  $s_C^*$ -Phasen mittels eines elektrischen Feldes geschaltet werden. Dabei treten zwei diskrete Zusatände der Polarisation und somit des Kippwinkels auf. Ein solches Verhalten bezeichnet man als bistabiles Schalten.[111] Die Zeit, die benötigt wird, von dem einen in den anderen dieser Zustände zu wechseln, bezeichnet man als Schaltzeit ( $\tau$ ). Die Polarisierung des Endzustands bleibt auch bei Ausschalten des Schaltfeldes erhalten.

Liegen die beiden Zustände nebeneinander vor, also alterniert die Kipprichtung der Schichten, liegt ein antiferroelektrisches Verhalten vor. Ein solches System zeigt keine spontane Polarisation. Die antiferroelektrische Phase kann jedoch durch Anlegen eines Feldes in eine ferroelektrische umgewandelt werden.

Orthogonale smektische Phasen zeigen keine spontane Polarisierung, jedoch kann durch Anlegen eines elektrischen Feldes ein Tiltwinkel für die Mesogene induziert werden. Diese Verkippung verschwindet allerdings bei Ausschalten des an-

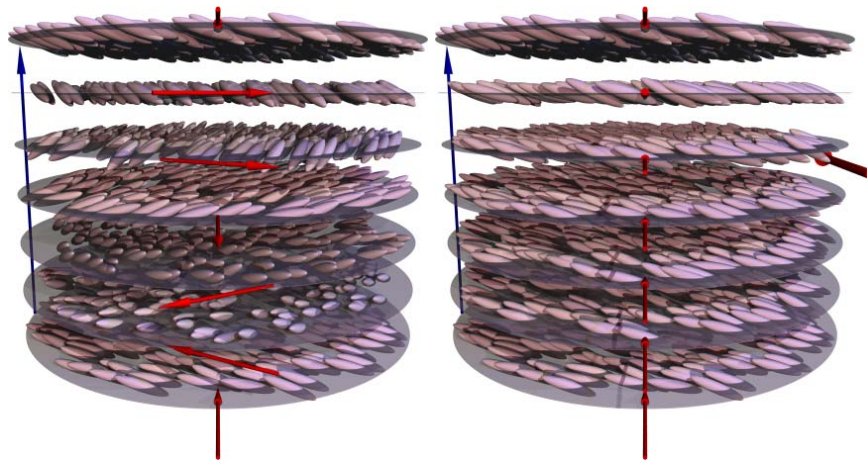


Abbildung 1.4: Modell einer  $s_C^*$ -Phase: Helix (links) und aufgewundene Helix (rechts)

gelegten Feldes wieder und wird als elektrokliner Effekt bezeichnet.[4]

### 1.1.3 Flüssigkristalline Polymere

Wie bereits erwähnt, kann das für Flüssigkristalle erforderliche sowohl starres als auch flexibles Verhalten auch durch Polymere realisiert werden.[12][20][21][79][122][128] Die intrinsische Flexibilität der meisten Polymere wird durch den Einbau von mesogenen Gruppen ergänzt. Dies kann auf verschiedene Arten erreicht werden; man unterscheidet je nach Stellung der Mesogene Hauptkettenpolymere, Seitenkettenpolymere und kombinierte Haupt-/Seitenkettenpolymere (s. Abb. 1.5).

Kalamitische Mesogene können direkt zu Ketten verknüpft werden und ergeben lineare, starre „rigid rod“-Makromoleküle. Sie bilden bevorzugt nematische Phasen aus und besitzen hohe mechanische und thermische Stabilität. Sie sind daher zwar von hohem technischen Interesse, aber auch schlecht zu verarbeiten. Der Schmelzpunkt kann erniedrigt werden, indem man Knicke oder laterale Substituenten einbaut. Auch manche Lösungsmittel haben denselben Effekt. Verwendet man stattdessen flexible Spacer im Polymer, erhält man „semiflexible“ Polymere.[128]

Flüssigkristalline Seitenkettenpolymere erhält man, indem man die mesogenen Gruppen über flexible Spacer mit einem Polymerrückgrat verbindet. Die Spacer

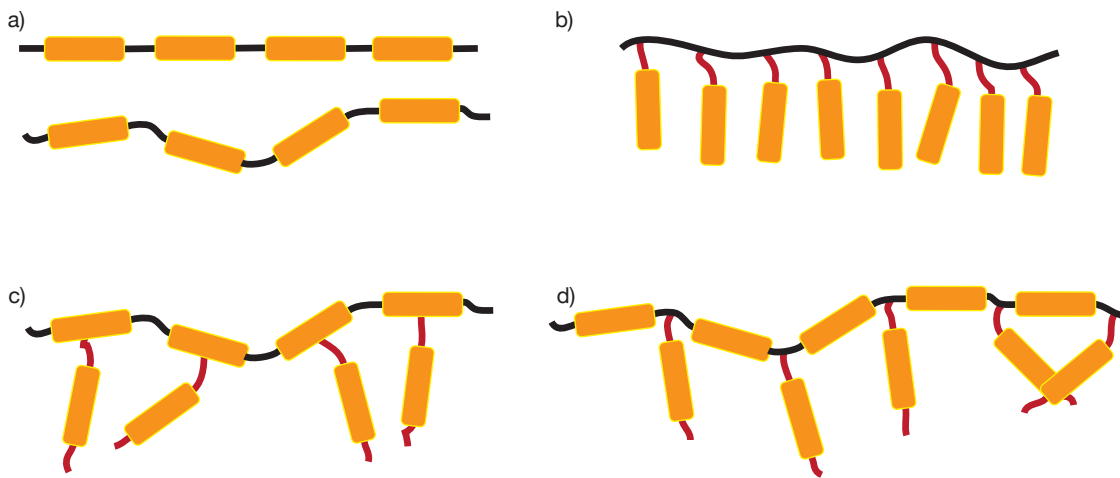


Abbildung 1.5: Schemata des Aufbaus von flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren (a), Seitenkettenpolymeren (b) und verschiedenen kombinierten Haupt-/Seitenkettenpolymeren (c,d)

dienen neben weiterer Flexibilität dazu, die flüssigkristalline Phase von der Konformation der Hauptkette zu entkoppeln. Seitenkettenpolymere werden über direkte Polymerisation von geeigneten Monomeren, die bereits die Mesogene und Spacer enthalten (für Polyacrylate und Polymethacrylate) oder durch polymeranaloge Umsetzungen (für Polysiloxane) oder Polykondensation (für Polyester) erhalten werden. [29][79][128] Die verwendeten Monomere müssen dabei nicht notwendigerweise ebenfalls flüssigkristallin sein. Polymere Flüssigkristalle besitzen im Gegensatz zu niedermolekularen LCs eine deutlich höhere Viskosität und zudem einen Glasübergang) Eine Auflistung möglicher Komponenten ist in Abb. 1.6 zu finden.[101]

Generell lässt sich über LC-Polymere sagen, dass die Phasenübergangstemperaturen grundsätzlich in der Reihenfolge Polymethacrylat  $\Rightarrow$  Polyacrylat  $\Rightarrow$  Polysiloxan abnehmen; ebenso sinken die Phasenübergangstemperaturen mit zunehmender Spacerlänge. Die Ordnung der LC-Phasen jedoch und teilweise auch die Anzahl der Phasen steigen mit zunehmender Spacerlänge. Die Art des Mesogens übt ebenso einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften der flüssigkristallinen

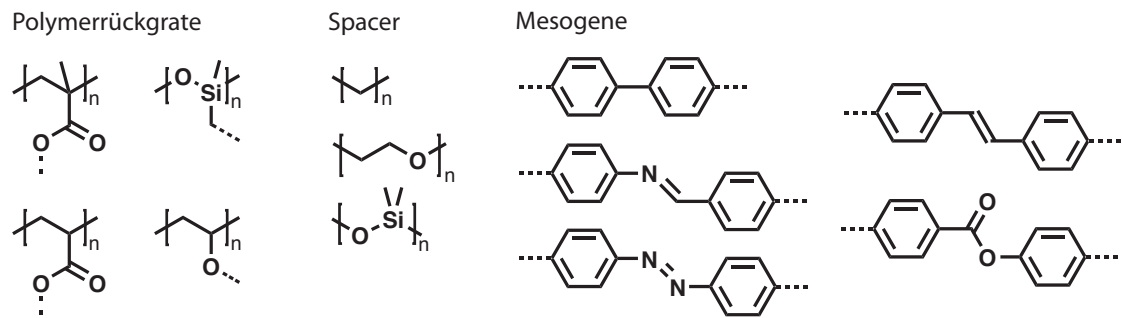


Abbildung 1.6: Komponenten flüssigkristalliner Polymere

Phasen der LC-Polymere aus.

### 1.1.4 Ferroelektrische LC-Polymere

Analog zu den niedermolekularen Flüssigkristallen gibt es auch spontane Polarisation bei flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren. Voraussetzung dafür ist hier ebenfalls das Auftreten einer gekippten smektischen Phase und ein Chiralitätszentrum sowie ein hohes Querdipolmoment in der Seitenkette.[96]

Die spontane Polarisation eines  $s_C^*$ -Seitenkettenpolymers wurde erstmals 1984 von Shibaev et al.[99] beschrieben, in der folgenden Zeit wurden viele Modifikationen des von Shibaev vorgestellten Polymers, z. B. von Decobert et al.[25] und Guglielminetti et al.[53] synthetisiert, bei denen das Chiralitätszentrum immer in die terminale Gruppe der Seitenkette integriert wurde. Variiert wurden Reste am Polymerrückgrat und Spacerlängen (vgl. 1.7). Ein tatsächliches bistabiles Schalten konnte jedoch nie beobachtet werden.

Mittels Röntgenbeugung und Differential Scanning Calorimetry (DSC) wurden die so hergestellten Polymere untersucht, in einigen Fällen konnte eine  $s_C^*$ -Phase nachgewiesen werden, allerdings trat keine spontane Polarisation auf, da das Polymer nicht ausgerichtet werden konnte. Die Ferroelektrizität konnte also nicht nachgewiesen werden.[36][37][79] Elektrooptisches Schalten eines ähnlichen Polymers wurde dann 1988 von Ushida et al.[114] beobachtet und damit der Beweis erbracht,

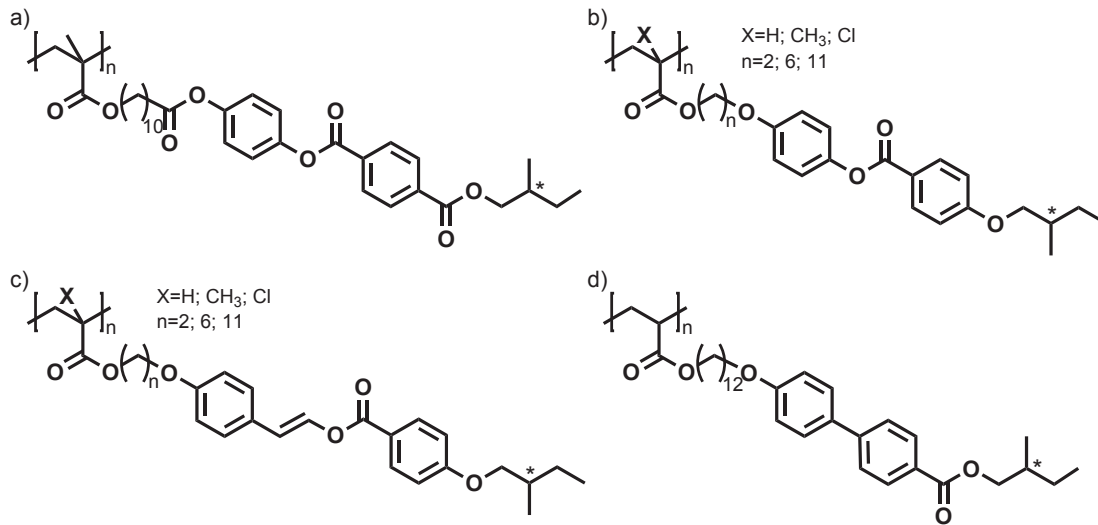


Abbildung 1.7: a) erstes ferroelektrisches Polymer, b)/c) Modifikationen, d) erstes schaltbares Polymer

dass ein ferroelektrisches Polymer vorliegt. Das Polymer wies abhängig vom Molekulargewicht eine spontane Polarisierung von maximal  $3 \frac{nC}{cm^2}$  und Schaltzeiten zwischen 3 und 50 ms bei einem Feld von 200 V auf. Da allerdings die Beweglichkeiten der Polyacrylate und -methacrylate vergleichsweise gering ist, wurde die Forschungsarbeit bald auf Polysiloxane umgestellt, da diese in der Regel niedrigere Viskositäten und Glasübergangstemperaturen besitzen.[79] Dadurch sind sie für Anwendungen mit schnellem Schalten bei moderaten Temperaturen um Raumtemperatur deutlich besser geeignet. Durch solche und weitere Modifikationen und Optimierungen konnten die Schaltzeiten vom ms-Bereich in den oberen  $\mu$ s-Bereich verringert werden und spontane Polarisierungen von über  $500 \frac{nC}{cm^2}$  erreicht werden.[30][64][81][89] Besonders positiv wirkt sich dabei das flexible Polymerrückgrat aus, zusätzlich helfen ein niedriges Molekulargewicht und lange Spacer für starke Entkopplung der Mesogene. Sehr kurze Schaltzeiten konnten mit so genannten „verdünnten“ Polysiloxanen erreicht werden; das sind Polysiloxane, die im Rückgrat zusätzlich zu den mit Spacer und Mesogen versehenen Einheiten Dimethylsiloxangruppen enthalten. Ein Beispiel und die Auswirkungen von

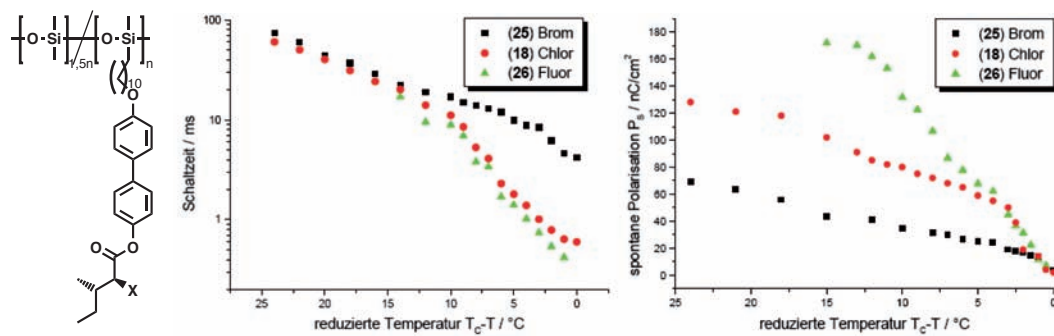


Abbildung 1.8: „verdünntes“ Polysiloxan mit Variation eines Substituenten; temperaturabhängige Polarisation und Schaltzeiten[109]

Substituentenvariation an der Seitenkette ist in Abb. 1.8 dargestellt.[109] Durch den zusätzlichen Einbau vernetzbarer Gruppen ist es möglich, die Eigenschaften flüssigkristalliner Polymere mit den elastischen Eigenschaften und der Formstabilität polymerer Netzwerke zu kombinieren. Von Vorteil ist dabei, dass die elektrooptischen Eigenschaften in den so erhaltenen ferroelektrischen Elastomeren bei der Netzwerkbildung erhalten bleiben.[15][14]

## 1.2 Darstellung von Polymerkugeln

Kugelförmige Polymerpartikel lassen sich auf verschiedene Arten darstellen. Alle hier geschilderten Methoden sind Mehrphasenreaktionen, eventuell entstehende Reaktionswärme kann einfach über das Lösungsmittel abgeführt werden. Es gibt Methoden, bei der die Polymerkugeln direkt radikalisch hergestellt werden, z.B. die Emulsions-, Miniemulsions-, Dispersions- und Suspensionspolymerisation. Per Miniemulsion können allerdings auch bereits vorpolymerisierte Systeme zu Kugeln geformt werden. Dies erlaubt den Zugang zu Polymerkugeln aus Polymeren, die nicht radikalisch erhalten werden können, z.B. aus Polyamiden, Polyestern oder Polysiloxanen. Letztere sind besonders für flüssigkristalline Polymere interessant.



### 1.2.1 Suspensionspolymerisation

Bei der Suspensionspolymerisation (auch als Perlpolymerisation bekannt) wird aus dem zu polymerisierenden Monomer und einem Lösungsmittel (zumeist Wasser) eine zweiphasige Mischung hergestellt. Der verwendete Initiator muss hierbei monomerlöslich sein. Das Monomer wird in der Folge mittels starken Rührens dispergiert. Abhängig von den Reaktionsbedingungen (Rührtechnik, Temperatur, Stöchiometrie, Dichte und Viskosität der Phasen, Grenzflächenspannung) können nach der direkten Polymerisation der Tröpfchen Kugeln in der Größenordnung von 10  $\mu\text{m}$  bis 5 mm erhalten werden.[73] Im Endeffekt handelt es sich also um eine Substanzpolymerisation in sehr kleinen Reaktoren. Die Kinetik gehorcht ebenso der der Substanzpolymerisation; der in den Kugeln entstehende Trommsdorff-Effekt wird durch den recht guten Wärmeübertrag in das Lösungsmittel abgeschwächt. Zur Kontrolle der Kugelgröße können verschiedene Stabilisatoren verwendet werden, die die Grenzflächenspannung zwischen den Tröpfchen verändern und somit die Aggregation der Partikel abzuschwächen.

### 1.2.2 Emulsionspolymerisation

Eine kontrolliertere Synthesemöglichkeit, bei der allerdings auch deutlich kleinere Partikel entstehen, ist die Emulsionspolymerisation.

Hier sollte das zu polymerisierende Monomer ebenfalls sehr schwer löslich in dem Lösungsmittel sein, jedoch darf es nicht völlig unlöslich sein. Der Initiator ist allerdings nicht monomerlöslich, sondern muss sich im Emulsionsmedium, meist demineralisiertem Wasser, lösen. Der weitere Bestandteil der Mischung ist ein Emulgator, Er besitzt in der Regel eine hydrophile Kopfgruppe und eine hydrophobe Schwanzgruppe. Dabei werden ionische oder auch nichtionische Emulgatoren verwendet (z.B. Natriumdodecylsulfat (SDS) oder Cetyltetrimethylammoniumbromid (CTAB) als ionische oder Fettalkoholethoxylate als nichtionische). Unter Rühren entsteht hier analog zur Suspensionspolymerisation Monomertröpfchen im  $\mu\text{m}$  Maßstab. Der Reaktionsmechanismus ist jedoch deutlich unterschiedlich, was die abweichende Kugelgröße erklärt.

Der allgemein anerkannte Mechanismus (Zahlenwerte gelten aber nur absolut

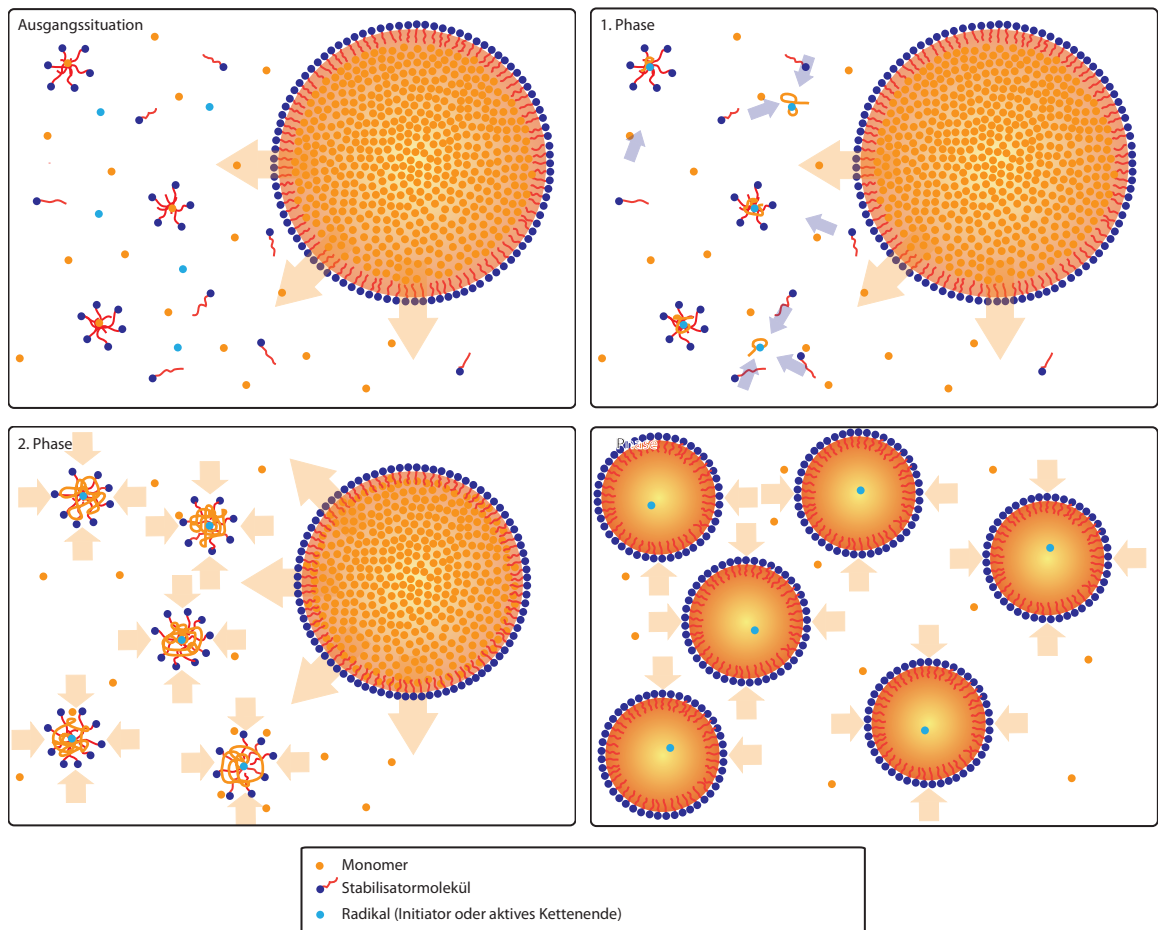


Abbildung 1.9: Die Ausgangssituation und die drei Phasen einer Emulsionspolymerisation

für die Emulsionspolymerisation von Styrol mittels Kaliumperoxodisulfat und stimmen nicht vollständig mit allen Messungen überein) für die Emulsionspolymerisation wurde von Harkins vorgeschlagen.[55] In der ersten Phase, der Teilchenbildungsphase, besteht 1 cm<sup>3</sup> Reaktionsmischung aus ca. 10<sup>10</sup> Monomertröpfchen, dazu noch etwas gelöstem Monomer und Emulgator sowie aus ca. 10<sup>14</sup>-10<sup>15</sup> Emulgatormicellen. Dazu muss die Konzentration des Emulgators die kritische Micellenkonzentration (CMC) überschritten haben. Aufgrund der sehr hohen Oberfläche der vielen Micellen dringen die gelösten Initiator-moleküle in eine solche Micelle ein und starten dort die Polymerisation. Die Micellen wachsen schnell zu so genannten Latexteilchen. Die Monomertröpfchen liefern dabei ständig Monomer in die Wasserphase nach, aus der dann Monomer in die Latexteilchen nachgeliefert wird. Weiterer Emulgator wird benötigt, um die Latexteilchen zu stabilisieren. Die Polymerisationsrate steigt. Wenn die Konzentration des Emulgators unter die CMC sinkt (nach ca. 10-20% Umsatz), werden keine neuen Latexteilchen gebildet und die 1. Phase ist beendet.

In der zweiten Phase besteht die Reaktionsmischung aus ca. 10<sup>14</sup> Latexteilchen und 10<sup>10</sup> Monomertröpfchen. Ungefähr alle 10 s dringt ein Initiator-molekül in jedes Latexteilchen ein, in dem so entweder genau ein oder kein Radikal aktiv ist. Die Latexteilchen wachsen so kontinuierlich und bestehen aus Polymerteilchen mit ähnlichem Molekulargewicht, die Diffusionsrate der Monomere und Polymerisationsgeschwindigkeit sind konstant. nach ca. 60-80% Umsatz endet die zweite Phase.

In der 3. Phase befindet sich das Monomer vollständig in den Latexteilchen, die noch fertigpolymerisieren, dabei nimmt aber stetig die Polymerisationsgeschwindigkeit ab. Die Polydispersität der durch Emulsionspolymerisation hergestellten Partikel hängt davon ab, wie kontrolliert der Nukleationsprozess ist.

Darüber hinaus unterscheidet man zwei Nukleationsarten. Bei der micellaren Nukleation dringen erst die Monomermoleküle in die Mizelle ein und werden dort von einem ebenfalls dorthin migrierten Initiator-molekül initiiert. Sobald die CMC unterschritten ist, endet diese Nukleation.

Die andere Variante ist die homogene Nukleation. Dabei geht die Initiierung in der Wasserphase vonstatten Sie tritt auf, wenn sich Initiator und Monomer-

molekül in der Wasserphase treffen. Nachdem ein gewisser Polymerisationsgrad erreicht ist, fällt die Polymerkette aus und wird von Emulgatormolekülen stabilisiert. Dies kann in allen Emulsionspolymerisationen auftreten, ist jedoch v.a. bei der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation der Hauptmechanismus. Dabei wird kein eigentlicher Emulgator zugegeben, der ionische Initiator Kaliumperoxydisulfat dient mit einigen anpolymerisierten Monomereinheiten dabei als amphiphiler Emulgator. Der kurze Zeitraum zwischen Initiierung und Latexbildung sorgt dabei für eng Größenverteilte Latizes.[18][39][51][40][68][77][87][103]

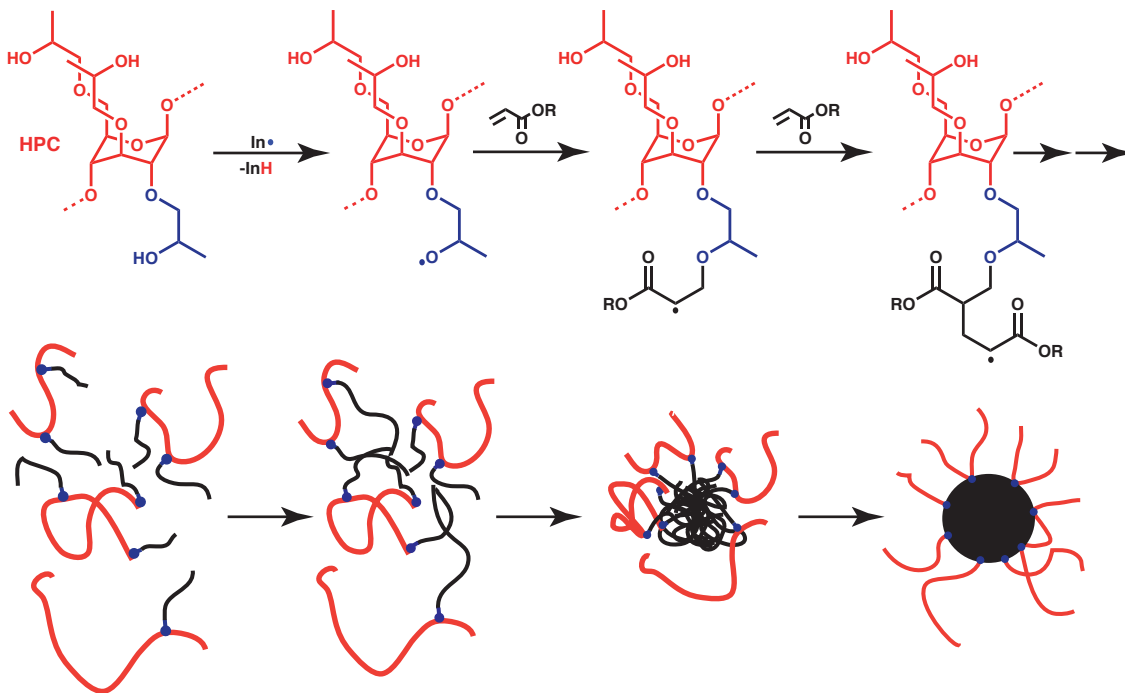
### 1.2.3 Dispersionspolymerisation

Einen wiederum anderen Ansatz als die zuvor genannten Methoden verfolgt die Dispersionspolymerisation. Mit ihr können Latizes im Bereich 0,5 – 50 µm hergestellt werden.[2][7][75][78][83][115][117]

Bei der Dispersionspolymerisation beginnt die Reaktion mit Monomer, Initiator und einem geeigneten Stabilisator, die alle in einem Lösungsmittel gelöst sind. Übliche Lösungsmittel sind hierbei verschiedene Alkohole oder Mischungen aus solchen, ein oft verwendeter Stabilisator ist Hydroxypropylcellulose (vgl. [75]).

Der Mechanismus der Reaktion wird folgenderweise erklärt: Nach der Freisetzung der initiierenden Radikale wird das Radikal teilweise über H-Abstraktion auf den Stabilisator übertragen. Dieses Radikal initiiert dann ebenfalls die Polymerisation, so dass es für manche Monomere zu einer Graft-Polymerisation vom Stabilisator aus kommt. Ab einer gewissen Kettenlänge sollte das Polymer in dem Lösungsmittel(gemisch) unlöslich werden. Es kommt zur Nukleation. Sowohl in der Lösung vorhandene Polymere als auch die gebildeten Kammpolymere lagern sich aneinander an, auch restliches Monomer kann in die Nukleationsstellen einquellen. Der Stabilisatoranteil der Kammpolymere ist allerdings immer noch im Lösungsmittel(gemisch) löslich und stabilisiert die gebildeten Polymerpartikel nach außen. So entstehen kugelförmige Partikel. Sie werden stabilisiert, da sich verschiedene Partikel, nähern sie sich einander, abstoßen. Dies geschieht bei der Annäherung zweier Partikel. Die Stabilisatorketten, durchdringen sich gegenseitig, wodurch es zu einem Konzentrationsungleichgewicht zwischen dem umge-

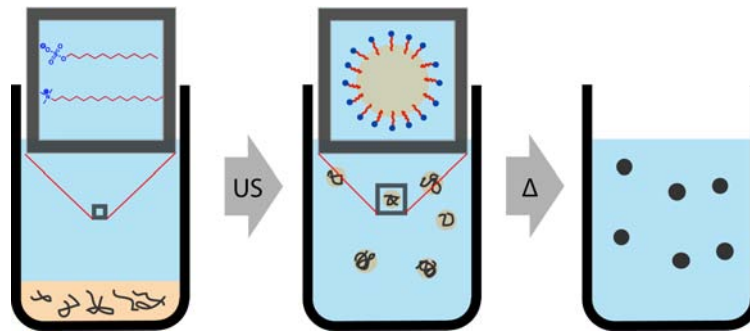
## 1.2 DARSTELLUNG VON POLYMERKUGELN



Schema 1.1: Mechanismus einer klassischen Dispersionspolymerisation

benden Medium und dem Durchdringungsvolumen kommt. Um dies auszugleichen, diffundieren Lösungsmittelmoleküle in den Durchdringungsbereich, was ein Auseinanderdriften der Partikel bewirkt, bis sich die Stabilisator Ketten nicht mehr berühren. Die Dicke der Stabilisatorschicht beträgt ca. 10 nm, was für eine Stabilisierung von Partikeln mit Durchmessern von bis zu 10  $\mu\text{m}$  ausreicht.[6] Ein Schema des geschilderten Mechanismus der Dispersionspolymerisation mit HPC als Stabilisator ist in Schema 1.1 dargestellt.

Die sterische Stabilisierung der Kugeln und ihre Größe ist das Hauptmerkmal, das die Dispersionspolymerisationsprodukte von den anderen Herstellungsmethoden unterscheidet. Es entstehen keine (zumindest nicht direkt) geladenen Partikel die somit als Kolloide nicht direkt auf elektrische Felder reagieren sollten.

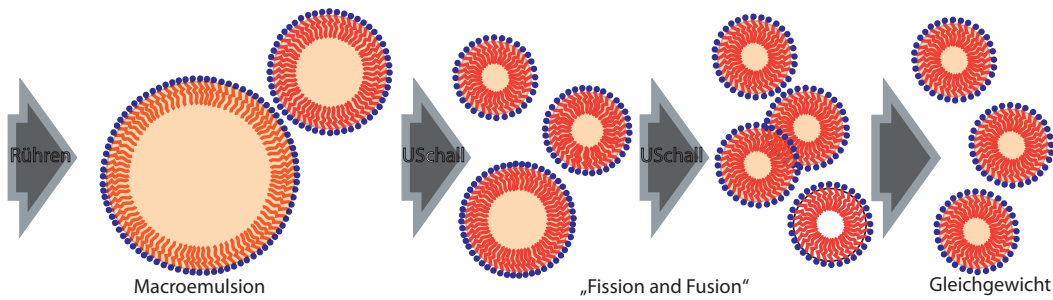


Schema 1.2: Prinzip einer Miniemulsion

### 1.2.4 Miniemulsionsspolymerisation/Miniemulsionsprozess

Bei der Miniemulsion handelt es sich um eine der Suspensionspolymerisation ähnlichen Vorgehensweise. Sie ist allerdings zur Herstellung bedeutend kleinerer Partikel geeignet und universeller einsetzbar. Ein typischer Ansatz besteht aus einer dispergierten Phase, der kontinuierlichen Phase, Tensid und einem Hydrophob. Zum Anderen müssen sehr große Scherkräfte auf das System einwirken, die durch Hochdruckhomogenisation oder Ultraschallbehandlung ausgeübt werden können. Eine Polymerisation (falls die dispergierte Phase ein Monomer ist) kann, muss aber nicht durchgeführt werden. Die Vorgehensweise ist aber für den Miniemulsionsprozess und die Miniemulsionsspolymerisation prinzipiell gleich. Die erhaltenen Kugeln sind zwischen 30 und 500 nm groß.[70][69][5] Das grundlegende Prinzip ist im Schema 1.2 dargestellt.

Bei einer Miniemulsionsspolymerisation wird anfangs das Hydrophob in der Monomerphase und das Tensid in der Wasserphase gelöst. Sowohl das Monomer als auch das Hydrophob dürfen nicht wasserlöslich sein. Nach Vereinigung der Lösungen und Voremulgierung durch Rühren wird mittels eines Hochdruckhomogenisators oder eines Sonifikators emulgiert. Die entstehenden Tröpfchen können dann polymerisiert werden, dabei können sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Initiatoren verwendet werden; die Polymerisation findet immer in den Tröpfchen statt. Da die Dichten des Monomers und des Polymers sehr ähnlich sind und die Monomere idealerweise nicht durch die Wasserphase diffundieren können,



Schema 1.3: Entwicklung der Tröpfchengrößen eines Miniemulsionsprozesses[70]

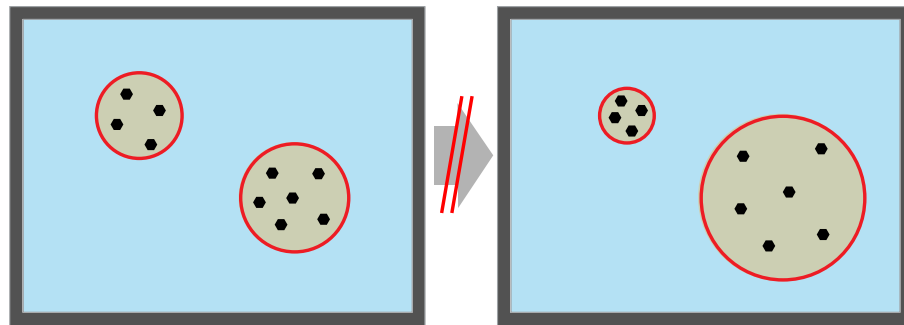
sind sie vor und nach der Polymerisation ähnlich groß.[8][71]

Die wichtigsten Faktoren der Miniemulsion bestehen im Homogenisierungsschritt und der Zugabe des Hydrophobs.[70] Im Homogenisierungsschritt (im Labormaßstab durch Ultraschall, im Industriemaßstab durch Hochdruckhomogenisierung) müssen möglichst kleine Partikel erzeugt werden. Für verschiedene Anwendungen ist es auch vorteilhaft, monodisperse Dispersionen zu erhalten. Nach der Vor-emulgierung sind sowohl Teilchen als auch Polydispersität hoch. Bei der Miniemulgierung werden diese großen Tröpfchen zu kleineren zerschlagen und diese kleineren Tröpfchen können sich wieder vereinigen („fission and fusion“). Bei konstanten Bedingungen gibt es hier einen Gleichgewichtszustand, den die meisten Teilchen einnehmen.[71] Dies ist auch im Schema 1.3 dargestellt.

Bei der Überwachung der Homogenisierung über Methoden wie Trübungsmessung oder Bestimmung der Oberflächenspannung zeigt sich, dass die Tröpfchen nur unvollständig mit dem Tensid bedeckt sind. Werden die Tropfen kleiner, steigt sich die Gesamtoberfläche der Phasengrenzen des Systems. Somit nimmt, je kleiner die Tröpfchen werden, die Bedeckung mit Tensid weiterhin ab. Das destabilisiert die Grenzfläche des Systems und dieses versucht, sich durch Verkleinerung der Gesamtoberfläche wieder zu stabilisieren.

Auch Menge und Art des Tensids beeinflussen die Kugelgröße.[9] Ionische Tenside wie SDS oder CTAB führen in der Regel zu kleineren Kugeln zwischen 30 und 200 nm, nichtionische Tenside (z.B. Blockcopolymere) führen zu etwas größeren (100 – 800 nm).

Typischerweise ist das größte Problem bei der Stabilisierung von kleinen Kol-



Schema 1.4: Unterdrückung der Ostwaldreifung während einer Miniemulsion durch das Hydrophob (Hexagon)

loiden die Ostwald-Reifung.[86] Sie bezeichnet das Phänomen, dass kleinere Teilchen auf Kosten größerer Teilchen verschwinden, und ist hauptsächlich durch die unterschiedlichen Laplace-Drücken bedingt. Um dies zu vermeiden, wird das bereits oben erwähnte Hydrophob eingesetzt. Da dies nicht durch die Wasserphase diffundieren kann, würde es zu einer unverhältnismäßigen Aufkonzentration des Hydrophobs in kleiner werdenden Tröpfchen kommen. Dies wirkt dem Laplace-Druck und somit der Ostwald-Reifung entgegen.[104] Dies ist auch im Schema 1.4 aufgezeigt. Als Hydrophob geeignet sind Verbindungen wie zum Beispiel Hexadekan, fluorierte Alkane, Silane, Siloxane sowie Polymere. Auch für bestimmte Eigenschaften wichtige Verbindungen wie Farbstoffe, Vernetzer o.ä. können so direkt in die Kugeln integriert werden. Veröffentlichte Beispiele sind Harze,[120] Pigmente[32][33] und Flüssigkeiten;[108] sogar tiefschmelzende Salze und Metalle konnten in Kolloide integriert oder überführt werden.[123]

Bei der Miniemulsion können auch andere als radikalisch polymerisierbare Monomere verwendet werden, außerdem können schon vorpolymerisierte Polymere eingesetzt werden.[72][107]

### 1.3 Anisotrope Kolloide

Kolloide werden in Wissenschaft und Technik seit langer Zeit eingesetzt.[38][59] Sie sind als Dispersionen in Kosmetik und Ernährung oder als Dispersionsfar-



ben an fast jeder Wand zu finden. Auch für Anwendungen in optischen Bauteilen als kolloide dreidimensional photonische Kristalle wird nachgedacht. Photonische Kristalle aus Kern-Schale Kolloiden werden aber auch in Form von farbändernden Elastomeren z.B. von der BASF produziert. Sie werden als Kapseln für Wirkstoffe eingesetzt. Kolloide können von 10 nm aufwärts in fast jeder Größe hergestellt werden. Die meisten Kolloide bestehen aus  $\text{SiO}_2$ [61] oder verschiedenen Polymeren.[88][125]

Anisotrope Kolloide sind jedoch ein ungewöhnlicheres Forschungsfeld. Man kann grundsätzlich zwei Arten von Anisotropie bei Kolloiden unterscheiden. Zum Einen gibt es formanisotrope Kolloide, d.h. solche, deren äußere Kugelform sich verzerrt hat (z.B. Rotationsellipsoide) und solche, die ihre innere Kugelsymmetrie durch Strukturierung des Kugelinhaltes verloren haben, dies kann in der Regel durch optische Methoden nachgewiesen werden.

Solche anisotropen Kolloide haben aber das Interesse der Forschung erweckt, da sie kontrolliert manipuliert werden können. Zum Beispiel ist es möglich, optisch anisotrope Kolloide mittels einer optischen Pinzette zu drehen, Darüber hinaus konnte durch solche Kolloide der Bahndrehimpuls und Spindrehimpuls von Licht nachzuweisen.[48] Zum anderen kann durch Drehen anisotroper Kolloide in anderen Medien die Viskosität des Mediums ermitteln („optische Mikrorheologie“ [11]). Weiterhin besitzen sie potenzielle Anwendungen als optische Mikroschalter und könnten im Bereich der Mikrofluidik als Rührer und Ventile Anwendung finden.[3][17][41]

Als mögliche Materialien wurden anfänglich Kolloide angesehen, die eine interne kristalline Struktur aufwiesen, dies war z.B. Vaterit ( $\text{CaCO}_3$ )[11] oder bestimmte Fluoropolymere, die einen hohen Kristallisationsgrad aufweisen.[26] Möglichkeiten, anisotrope Kolloide direkt mit Polymeren darzustellen, sind die so genannten Janus-Micellen. Das sind ABC-Triblockcopolymere, die eine komplexe dreiphasige Volumenphase ausbilden (Kugeln aus B zwischen Lamellen aus A und B). Nach Vernetzung des B-Blocks und Wiederauflösung kommt es zu einer Kugelstruktur mit unterschiedlichen Oberflächenhälften.[34] Eine weitere publizierte Methode ist das Mikrokontaktstempeln von isotropen, geladenen Kolloiden. Dabei werden wasserlösliche Tenside einer Ladung auf die Oberfläche entgegengesetzt geladener

Kugeld aufgebracht. nach Redispergierung ergeben sich Kolloide mit unterschiedlich geladenen Oberflächenhälften.[19]

Neben den zuvor geschilderten Methoden können auch flüssigkristalline Phasen ausgenutzt werden, um anisotrope Kolloide herzustellen. Dabei werden in der Regel Emulsionen aus niedermolekularen Flüssigkristallen hergestellt, was beispielsweise durch Extrusion der Flüssigkristalle in ein mitfließendes Dispersionsmedium geschieht.[113] Hier können allerdings keine großen Mengen an Kolloiden hergestellt werden und bei hohen Viskositäten gelingt dieser Ansatz nicht mehr. Auch durch einfaches Eintropfen der Flüssigkristalle in das Dispersionsmedium werden flüssigkristalline Tröpfchen synthetisiert. [28][95] Hier müssen allerdings die sehr hohen Polydispersitäten in Kauf genommen werden.

Über Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren ist bis vor Kurzem sehr wenig bekannt gewesen. Ursprünglich wurden wie eben beschriebene Partikel aus Mischungen von Diacrylaten und Photoinitiatoren hergestellt und die Acrylatgruppen polymerisiert, um die Stabilität der Tröpfchen zu erhöhen.[17][28][42][95] In einer dieser Arbeiten konnten so erstmalig nematische Polymerpartikel in Glycerol erhalten werden.[17] Diese Kugeln besaßen einen Durchmesser von ca. 10  $\mu\text{m}$  und ließen sich durch Anlegen eines elektrischen Multipolfeldes drehen. Aus Zeolith-basierter Forschung war auch bekannt, dass flüssigkristalline Phasen bis herunter zu ca. 50 nm großen Strukturen erhalten bleiben.[24] Daher wurden in der Folge Versuche unternommen, diese Systeme zu optimieren und miniaturisieren.

In dieser Arbeit vorangehenden wissenschaftlichen Untersuchungen wurde die Dispersionspolymerisation (vgl. Kap. 1.2.3) als äußerst geeignete Methode zur Herstellung anisotroper Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren etabliert, [115] allerdings entstanden so nur Partikel in der Größenordnung von ca. 4 – 20  $\mu\text{m}$ . [117] Sie konnten auch mit einer optischen Pinzette manipuliert und so über die Drehfrequenz verschieden großer Kugeln der Zusammenhang zwischen Kugelgröße und optischem Drehimpulsübertrag untersucht werden.

Zur Herstellung der Kolloide wurden verschiedene Monomere synthetisiert.[115] Alle diese Monomere zeigen selbst keine Flüssigkristallinität; erst durch die Polymerisation entstanden flüssigkristalline Phasen. Sowohl nematische als auch verschiedene smektische Phasen waren so realisierbar[117]. Weiterführende Variatio-



Abbildung 1.10: Mesogenanordnung in Kolloiden: bipolar (links) und radial (rechts)

nen an den Monomeren (z. B. Ethylenoxidspacer) wurden durchgeführt, um die Wasserlöslichkeit zu erhöhen oder die Phasenübergangstemperaturen zu erniedrigen.

Mittels Dispersionpolymerisation konnten so aus 14 Monomeren flüssigkristalline Kolloide mit enger Größenverteilung (meist unter 10% Polydispersität) hergestellt werden. Die Größe der Kolloide, die bei dieser Methode entstanden, lag im unteren  $\mu\text{m}$ -Bereich (0,5 bis 4  $\mu\text{m}$ ). Sie ließ sich durch die Wahl des Lösungsmittelgemisches einstellen, sowie durch Weiterpolymerisation von schon gebildeten flüssigkristallinen Saat-Kolloiden noch vergrößern.[116]

Zwei prinzipielle Anordnungen der Mesogene innerhalb der Kolloide wurden in diesem Zusammenhang diskutiert (vgl. Abb. 1.10). Zum Einen gibt es eine radiale Struktur, bei der die Direktoren der Mesogene im Schnitt von der Mitte aus zur Oberfläche hin zeigt. Hier bleibt das Kolloid - als Ganzes - rotationssymmetrisch. Meist ergab sich jedoch eine bipolare Struktur, bei der der Direktor parallel von einem Pol zum anderen zieht.

Auch diese Kolloide wurden mit Hilfe einer optischen Pinzette manipuliert, die mit zirkular polarisiertem Licht betrieben wird. Je nach Drehrichtung des Lichtes lassen sich dabei die flüssigkristallinen Kolloide mit bipolarer Struktur gegen oder mit dem Uhrzeigersinn drehen. Die Rotation der Kolloide im Laserfeld erlaubt es zudem, die Qualität der flüssigkristallinen Ordnung (Direktorkonfigurati-

on) in Abhängigkeit von der Kugelgröße zu untersuchen. Die Effizienz der Drehmomentübertragung ist abhängig von der Anisotropie der Kolloide und somit ein Maß für die Direktorkonfiguration. Zudem nimmt die Rotationsgeschwindigkeit generell mit zunehmender Kugelgröße aufgrund zunehmender Reibung ab.[116]

Durch den Miniemulsionsprozess gelang es, kleinere Kolloide mit Durchmessern im Bereich von 100 nm herzustellen.[118] Besonders die Verwendbarkeit von bereits vorgefertigten flüssigkristallinen Polysiloxanen ist hierbei interessant, da die polare ferroelektrische Phase dieser Polymere gut untersucht ist. Dabei wurden „verdünnte“ flüssigkristalline Polysiloxane verwendet, d.h. Polysiloxane, die neben den Mesogen-Seitenketten noch Dimethylsiloxangruppen enthalten.

Durch Variation der Herstellungsbedingungen (v.a. der Emulgatorkonzentration) konnten noch kleinere Kolloide mit bis zu 20 nm Durchmesser synthetisiert werden, wobei es gelang, die Polydispersität auf 10-15% zu minimieren. Für die verwendeten verdünnten Polysiloxane war schon lange indirekt aus Röntgenmessungen gefolgert worden, dass sie eine Nanophasenseparation in Siloxanhauptkette und Kohlenstoff basierten Seitenketten aufweisen, die die smektischen Schichten bilden. Diese Schichten konnten hier erstmals mittels TEM direkt abgebildet werden, da die Siliciumatome im Rückgrat deutlich stärker Elektronen streuen als die nanophasenseparierten Kohlenstoffatome in den Mesogenen (vgl. Abb. 1.11). Damit war es leicht möglich, unterschiedliche Orientierungsmuster in verschiedenen Kolloiden zu finden. Auch hier waren sowohl eine bipolare Struktur, die von den smektischen Schichten gebildet wird, als auch eine radiale Anordnung zu finden. Eine einfache Abhängigkeit der Orientierung von der Größe der Kugeln, wurde jedoch nicht gefunden. Die smektische Schichtstruktur scheint bei der radialen Konfiguration in der Mitte der Kolloide, wo die Biegung am stärksten ist, verloren zu gehen.

Auch formanisotrope Kollide wurden bereits realisiert. Fernandez-Nieves et al. berichteten von einer Methode, bei der erst Tröpfchen aus polymerisierbaren niedermolekularen Flüssigkristallen hergestellt wurden, die dann anschließend über Scherung des gesamten Systems verformt und im verformten Zustand dann polymerisiert wurden.[42] Einen direkteren Ansatz wählten Huck et al.[126], die Kugeln aus flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren herstellten, die in einem be-

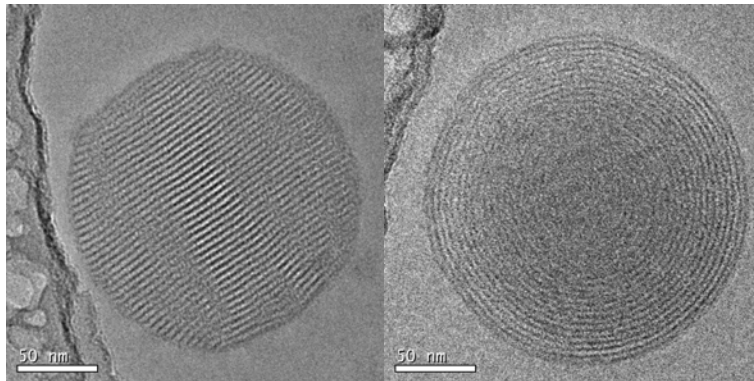


Abbildung 1.11: TEM-Bilder der Polysiloxankolloude: bipolar (links) und radial (rechts)

stimmten Größenbereich nicht kugelsymmetrisch aussahen. Durch Temperaturerhöhung konnte zwischen der unrunder Form in der LC-Phase und einer kugelsymmetrischen Form in der isotropen Phase hin- und hergeschaltet werden.

Eine neue Methode zur Herstellung von Partikeln fast beliebiger Form ist das verwenden von Mikrofluidik.[102] Durch das Ausnutzen der physikalischen Prozesse, die beim Mischen von Flüssigkeiten in sehr kleinen Kanälen entstehen, können zum einen monodisperse isotrope Kugeln synthetisiert werden,[106] zum anderen auch über die Verwendung polymerisierbarer Flüssigkeiten und Photomasken Partikel sehr verschiedener Form. Auf der Basis von Mikrofluidik sind auch in jüngerer Vergangenheit aktiverende Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren im hergestellt worden.[84]

## 1.4 Aufgabenstellung

Auf Basis der Ergebnisse der Vorarbeiten sollten mittels Dispersionspolymerisation Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren hergestellt und charakterisiert werden, die durch elektrische Felder manipuliert werden können. Da dies an der ausgeprägten Polarität des Lösungsmittelgemisches gescheitert war, sollte die Dispersionspolymerisation in einem unpolaren Milieu erfolgen. Zu diesem Zweck musste ein geeignetes Lösungsmittelgemisch gefunden werden und dazu passende neue Stabilisatoren gefunden oder synthetisiert werden. Außerdem musste eine Apparatur für die Manipulationsexperimente mittels elektrischer Felder entworfen und aufgebaut werden.

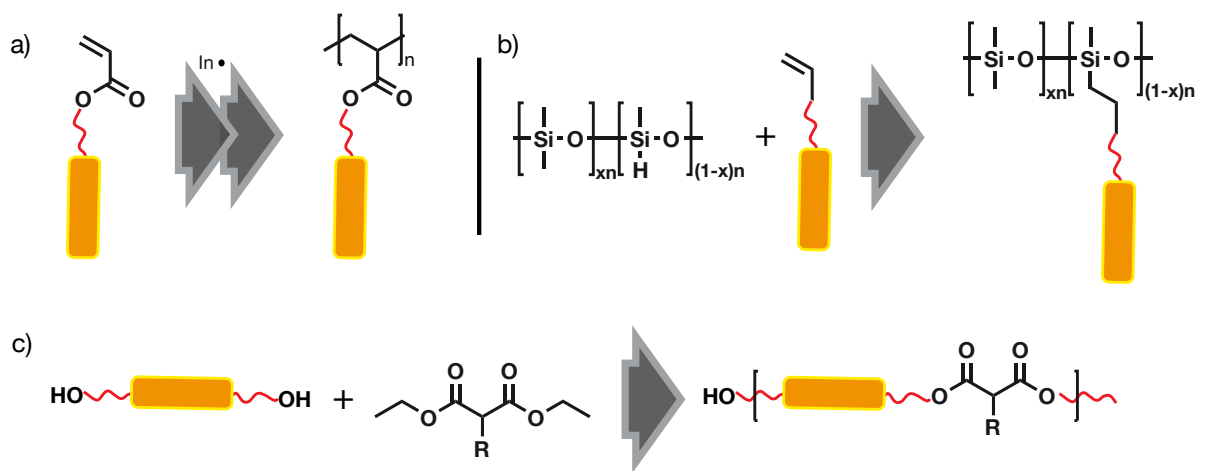
Um die Ausbildung der phasenseparierten Strukturen und die Abhängigkeit der Konfigurationen von der Struktur der eingesetzten Polymeren in den per Miniemulsionsprozess hergestellten Kolloiden aus Polysiloxanen weiterführend zu untersuchen, sollte die Bibliothek an flüssigkristallinen Polysiloxanen erweitert werden. Dazu mussten neue Polysiloxane mit variierenden Spacerlängen und Endgruppenpolaritäten dargestellt und mit geeigneten Methoden deren Phasenverhalten untersucht werden. Außerdem mussten auch sie mittels des Miniemulsionsprozessen in Kolloide überführt und unter dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden.

Zuguterletzt sollte versucht werden, die aktuiierenden Eigenschaften vernetzter flüssigkristalliner Polymere auszunutzen, um formverändernde, also unter bestimmten Bedingungen formanisotrope Kolloide herzustellen. Zu diesem Zweck mussten die entsprechenden vernetzbaren Polymere hergestellt und in Kolloide überführt und vernetzt werden. Um die akuierenden Eigenschaften zu untersuchen, mussten auch temperaturabhängige Messungen unter dem Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt werden.

## Synthetischer Zugang zu den Monomeren und Polymeren

Für den synthetischen Zugang zu flüssigkristallinen Polymeren gibt es mehrere Möglichkeiten. Einerseits muss man bedenken, ob das geeignete Zielsystem ein Hauptketten- oder ein Seitenkettenpolymer ist. Während sich für Hauptkettenpolymere generell eher eine Synthese entsprechend der Polykondensation anbietet, gibt es für Seitenkettenpolymere zwei konkurrierende Methoden. Einerseits kann das Mesogen direkt in eine polymerisierbare Einheit eingebaut werden, die dann in einer geeigneten Polymerisierungsreaktion zu dem gewünschten Polymer umgesetzt wird, andererseits kann ein schon existierendes Polymerrückgrat in einer polymeranalogen Reaktion mit einer reaktiven mesogenhaltigen Komponente zum gewünschten flüssigkristallinen Polymer umgesetzt werden. Durch diese synthetische Vielfalt sind eine große Bandbreite an unterschiedlichen Polymertypen zugänglich.

In dieser Arbeit wurden verschiedene unterschiedliche Polymersysteme verwendet. Für direkte Polymerisationen mesogenhaltiger Monomere wurden Acrylate benutzt, flüssigkristalline Polysiloxane wurden über polymeranaloge Hydrosilylierung synthetisiert und flüssigkristalline Hauptkettenpolymere wurden per Polykondensation zugänglich gemacht. Eine Darstellung dieser Synthesestrategien ist im Schema 1.5 zu finden.



Schema 1.5: Schemata für die synthetischen Zugänge zu den gewünschten Polymeren; a) radikalische Polymerisation, b) polymeranaloge Umsetzung, c) Polykondensation



## **2 Flüssigkristalline Kolloide aus Polyacrylaten**

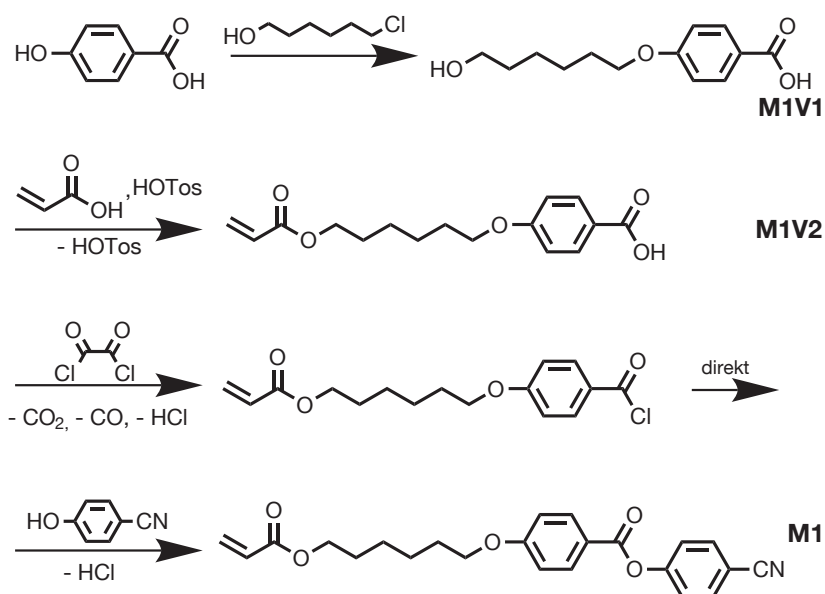
## 2.1 Mesogenhaltige Acrylatmonomere

Generell sind eine große Bandbreite von mesogenhaltigen Acrylaten für die Verwendung in flüssigkristallinen Kolloiden geeignet. In vorangegangenen Arbeiten wurde eine große Auswahl an möglichen Systemen synthetisiert und charakterisiert sowie zu flüssigkristallinen Kugeln umgesetzt.[115] Hierbei handelte es sich ausschließlich um „end-on“-Systeme, bei denen das Mesogen an den „Enden“ mit dem Spacer verknüpft ist, also die starren aromatischen Einheiten linear vom Spacer weg zeigen. Es gibt aber auch mesogenhaltige Acrylate, bei denen das Mesogen „side-on“ aufgehängt ist,[58][82] also das Mesogen in der Mitte der starren Molekülteile mit dem Spacer verknüpft wird. Für diese Arbeit sind beide Systeme interessant, daher wurden Beispiele von beiden synthetisiert.

### 2.1.1 Synthese von M1 (4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4-cyanophenylester)

Als Monomer bot sich der 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4-cyanophenylester an, da seine flüssigkristallinen Phasen in einem für die Kugelsynthese (s. Kap. 2.3) geeigneten Temperaturbereich liegen. Das Monomer selbst ist nicht flüssigkristallin, das Polymer jedoch ist es. Bei der Synthese wird von 4-Hydroxybenzoesäure ausgegangen, die mit 6-Chlorhexanol über eine Williamson-Veretherung umgesetzt wird. Die Reaktion verläuft nach Umkristallisation mit einer relativ niedrigen Ausbeute von 25%. Als Produkt entsteht die 4-(6-Hydroxyhexyloxy)benzoesäure (**M1V1**). Als nächste Stufe wird die jetzt vorhandene aliphatische Hydroxygruppe mit Acrylsäure in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure verestert, was erneut nach Umkristallisation mit 47% Ausbeute gelingt (**M1V2**). Im letzten Schritt wird die noch freie Säuregruppe der ursprünglichen 4-Hydroxybenzoesäure erst mit Oxalylchlorid in ihr Säurechlorid überführt und direkt mit 4-Hydroxybenzocyanid zum endgültigen Produkt weiter umgesetzt. Diese letzte Stufe verläuft mit einer Ausbeute von 87%. Die Reaktionsgleichungen sind in Schema 3.2 dargestellt. Ein ausgewertetes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit zugeordneten Signalen zur Charakterisierung ist Abb. 2.1 dargestellt.

## 2.1 MESOGENHALTIGE ACRYLATMONOMERE



Schema 2.1: Reaktionsschema der Synthese von 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4-cyanophenylester

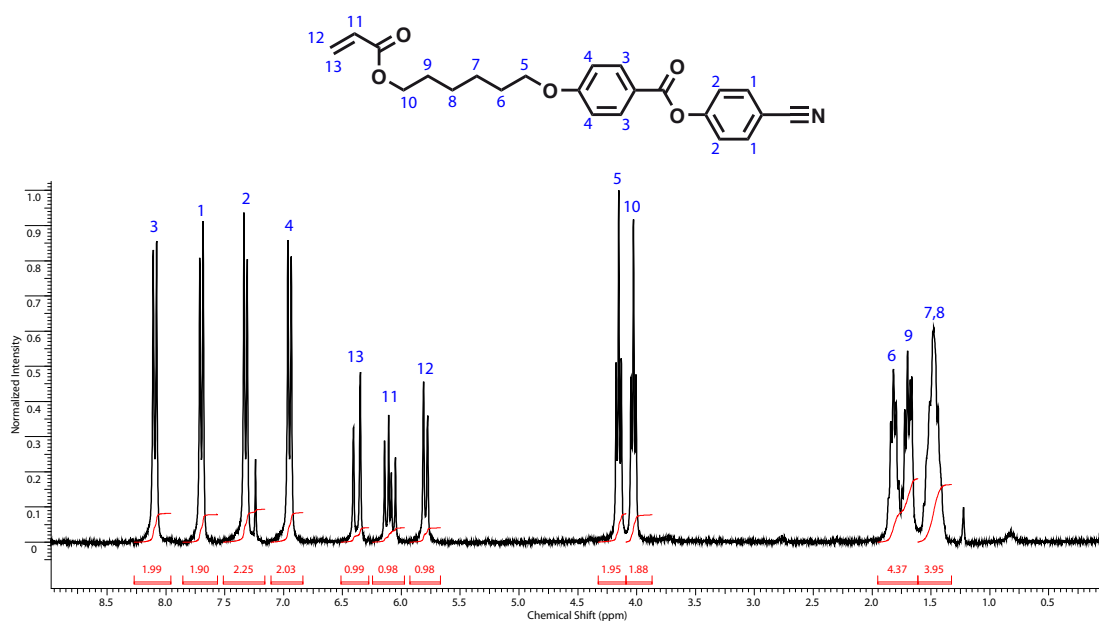
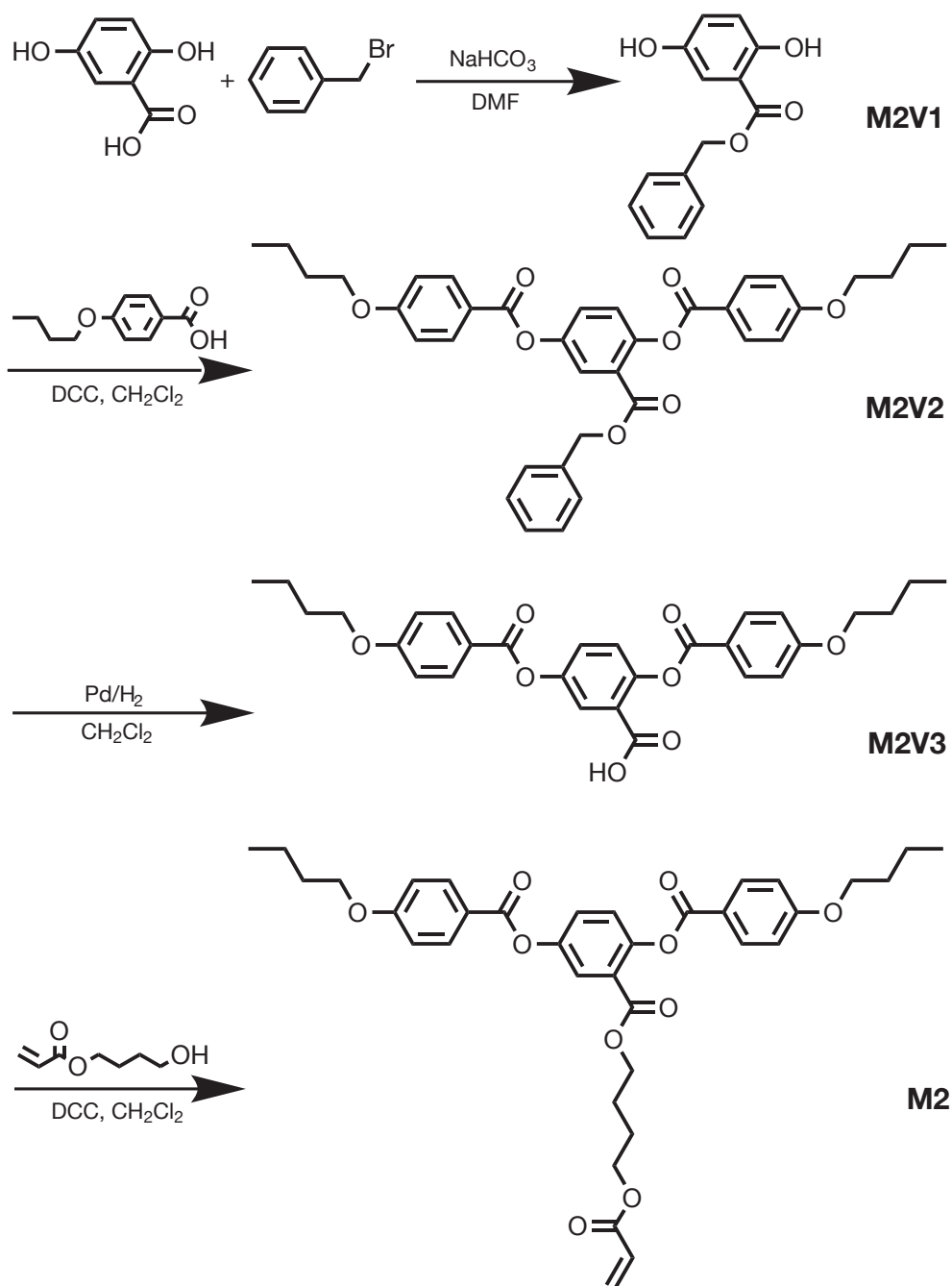


Abbildung 2.1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vom Acrylatmonomer M1

### 2.1.2 Synthese von M2 (2-((4-(Acryloyloxy)butoxy)carbonyl)-1,4-phenylen-bis(4-butoxybenzoat))

Um auch ein Monomer mit side-on-Mesogen, also ein Monomer mit quer zum Spacer angeordneten Mesogen verwenden zu können, wurde ein weiteres Acrylatmonomer synthetisiert.[60] Hierbei wird von der 2,5-Dihydroxybenzoesäure ausgegangen, deren Säurefunktion im ersten Schritt durch Benzylierung geschützt (**M2V1**). Das isolierte geschützte Produkt fällt in einer Ausbeute von 65% an. Die aromatischen Hydroxygruppen wird über eine DCC-Veresterung mit 4-Butoxybenzoesäure umgesetzt. Das Produkt, 2-(Benzyloxycarbonyl)-1,4-phenylen-bis(4-butoxybenzoat) (**M2V2**), wird mit nach säulenchromatischer Reinigung (Dichlormethan/Petrolether) und Umkristallisation quantitativ erhalten. Durch Deblockierung der Säuregruppe mit Pd/H<sub>2</sub> wird mit 86% Ausbeute 2,5-bis(4-butoxybenzoyloxy)benzoesäure (**M2V3**) erhalten. Das endgültige Produkt kann anschließend wieder über eine DCC-Veresterung dargestellt werden. Nach Aufarbeitung und säulenchromatografischer Reinigung mit Dichlormethan/Petrolether (2:1) wird das Produkt mit einer Ausbeute von 62% erhalten. Eine schematische Darstellung des Syntheseverlaufs ist in Abb. 2.2 dargestellt.

## 2.1 MESOGENHALTIGE ACRYLATMONOMERE

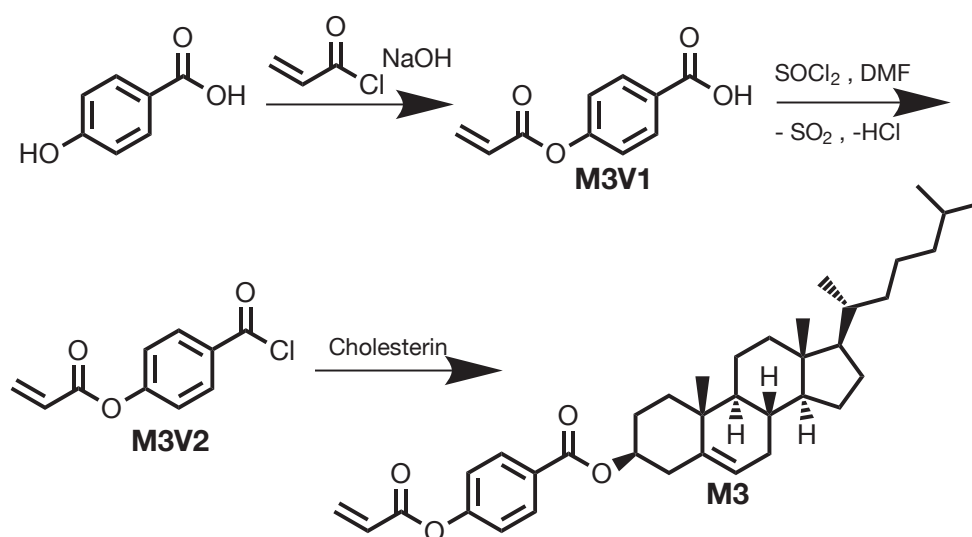


Schema 2.2: Reaktionsschema der Synthese von 2-((4-(Acryloyloxy)butoxy)carbonyl)-1,4-phenylen-bis(4-butoxybenzoat)

### 2.1.3 Synthese von M3

#### (Acryloyloxybenzoesäurecholesterylester)

Um auch das Verhalten von cholesterischen Phasen in LC-Kolloiden untersuchen zu können, wurde ein zur Ausbildung cholesterischer Phasen geeignetes Monomer synthetisiert. Hierbei wurde entsprechend der Literatur vorgegangen.[129] Auch dieses Monomer besitzt selbst eine flüssigkristalline Phase, scheint jedoch beim Erhitzen thermisch zu polymerisieren. Interessant ist es aufgrund der sehr hohen berichteten Phasenübergänge für das Homopolymer vor allem als Comonomer für Copolymere. Für den synthetischen Zugang wird zuerst 4-Hydroxybenzoesäure mit Acryloylchlorid basisch verestert. Das Produkt entsteht nach Umkristallisation und Trocknen in einer Ausbeute von über 90%. Die entstandene 4-Acryloylbenzoesäure (**M3V1**) wird anschließend mit Thionylchlorid quantitativ in ihr Säurechlorid (**M3V2**) überführt, das isoliert wird. Im letzten Schritt wird es dann mit Cholesterin verestert. Diese Reaktion verläuft mit einer Ausbeute von 74%. Das NMR bestätigt die Entstehung des Produktes.



Schema 2.3: Reaktionsschema der Synthese von Acryloyloxybenzoesäurecholesterylester

## 2.2 Flüssigkristalline Polymere aus Acrylatmonomeren

Acrylate und Methacrylate eignen sich generell für radikalische und anionische Polymerisationen. Bei der Kugelsynthese wird jedoch eine radikalisch initiierte Polymerisation verwendet, daher findet sie auch bei der hier durchgeführten Polymerisation Anwendung. Da bei der Kolloidsynthese direkt Acrylatmonomere verwendet werden, ist für die eigentliche Arbeit die Polymerisation dieser Monomere nicht erforderlich, jedoch nützlich zum Sammeln von Vergleichsdaten. Die Polymere können im Gegensatz zu den Kolloiden mit den üblichen Analysemethoden wie NMR, GPC, DSC oder Röntgenbeugung analysiert werden. Für solche Methoden sind Kolloide nicht zugänglich, da sie viel zu klein sind und sich in einem Dispersionsmedium befinden.

Zur Synthese dieser Polymere wird also eine frei radikalische Polymerisation in Lösung verwendet. Da Sauerstoff aufgrund seines Diradikalcharakters die Polymerisation stören kann, muss die Reaktion unter inerteren Bedingungen stattfinden – in diesem Fall mit Stickstoff als Schutzgas. Die gewählte Methode, um diese Bedingungen zu erreichen, ist als „Freeze-Pump-Thaw-Verfahren“ bekannt. Dazu wird eine kleine Menge Substanz in einem Schlenkrohr in trockenem THF gelöst und der Initiator zugegeben. Anschließend wird die Lösung in flüssigem Stickstoff eingefroren. Im eingefrorenen Zustand wird mittels einer Hochvakuumpumpe evakuiert und mit Stickstoff begast. Die Prozedur wird zweimal wiederholt. Danach wird die Lösung für eine geeignete Zeit auf eine für den Zerfall des Initiators nötige Temperatur erhitzt. Polymere, die auf diese Weise hergestellt werden besitzen in der Regel eine hohe Polydispersität, allerdings ist eine niedrige für die Aufgabenstellung nicht vonnöten.

### 2.2.1 Temperaturabhängige Polarisationsmikroskopie

Wie in der Einleitung schon erwähnt, kann der Phasenverlauf einer Substanz über die optische Morphologie und die doppelbrechenden Eigenschaften der Phase identifiziert werden. Eine sehr einfache, aber effektive Methode, die Phasen zu verfol-

gen, ist die temperaturabhängige Mikroskopie. Dabei wird eine Substanz auf einem Objektträger mit polarisiertem Licht bestrahlt, d.h. das Licht schwingt nur in einer Ebene. Auf der anderen Seite befindet sich ein Polarisator in einem Winkel von  $90^\circ$ , der das transmittierte Licht auslöscht, falls der Wellenvektor des Lichtes nicht von der Probe gedreht wird. Isotrope Phasen und kubische Kristalle tun dies nicht, erscheinen also schwarz. Flüssigkristalline Phasen und nichtkubische Kristalle zeigen jedoch aufgrund ihrer Doppelbrechung diese Eigenschaft, sind somit farbig zu sehen. Flüssigkristalline Phasen sind im Gegensatz zu Kristallen jedoch beweglich und können durch Druck zum Fließen gebracht werden. Bei flüssigkristallinen Polymeren bilden sich die Texturen oft schwächer aus, da die Viskosität bei Polymeren deutlich höher als bei niedermolekularen Flüssigkristallen ist, und somit die Beweglichkeit vergleichsweise gering ist. So bilden sich oftmals keine deutlichen Texturflächen aus.

### 2.2.2 DSC – Differential Scanning Calorimetry

Eine weitere Methode zur Phasencharakterisierung ist die DSC. Hier wird die mit einer Phasenänderung verbundene Enthalpieänderung einer Substanz ausgenutzt. Dabei wird eine Probe des Analyten mit einer Vergleichssubstanz in zwei gleichen Tiegel so erwärmt, dass beider dieselbe Temperatur besitzen. Dabei wird der Unterschied der zugeführten Wärmemengen  $\frac{d(\Delta Q)}{dt}$  aufgenommen. Dieser Wert ist direkt proportional der Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$ . Dabei wird die zugeführte Wärmemenge beider Öfen aufgezeichnet. Durchläuft der Analyt dabei einen Phasenübergang, bleibt der  $\frac{d(\Delta Q)}{dt}$ -Wert nicht mehr konstant. Bei einer anschließender Auftragung von  $\frac{d(\Delta Q)}{dt}$  gegen die Temperatur sieht man abhängig von der Richtung der Auftragung (endotherm oder exotherm) charakteristisch Phasenübergänge. Üblicherweise werden endotherme Übergänge nach oben aufgetragen, und so ergibt sich für einen klassischen Schmelzpunkt, einen Übergang in eine niedriger geordnete flüssigkristalline Phase oder einen Klärpunkt ein Peak, während von der anderen Seite eine Kristallisation oder ein Phasenübergang in eine höhergeordnete flüssigkristalline Phase als Tal auftritt. Dabei geht der  $\frac{d(\Delta Q)}{dt}$ -Wert wieder auf den vorherigen Wert zurück, da sich die spezifische Wärme nicht



Tabelle 2.1: Literaturphasenverläufe der Polymere aus **M1** und **M2**

Polymer	Monomer	Phasenverläufe
<b>P1</b>	<b>M1</b>	g29n127i[92]
<b>P2</b>	<b>M2</b>	g40n100i[46]

ändert und das Integral entspricht der Übergangsenthalpie. Findet man einen Phasenübergang 2. Ordnung, wie z.B. eine Glasstemperatur oder auch ein  $s_A$  nach  $s_C$ -Übergang, sieht man dies nicht als Peak sondern als Stufe. Hier ändert sich die spezifische Wärme.

### 2.2.3 Bekannte Polymere

Aus den Monomeren **M1**[92] und **M2**[60] wurden bereits in der Literatur Polymere dargestellt und ausgiebig charakterisiert. Die relevanten Informationen sind, dass beide Polymere radikalisch polymerisiert werden können und nematische Phasen besitzen. Die Phasenverläufe sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Beide Polymere zeigen breite nematische Phasen bei gut zugänglichen Temperaturen und sind bei Raumtemperatur unter ihrer Glasstemperatur. Beide sind somit hervorragend für den Einbau in flüssigkristalline Kolloide geeignet.

### 2.2.4 Cholesterische Copolymere

Um auch cholesterische Kolloide zugänglich machen zu können, wurde das Monomer **M3** sowohl zu Homo- als auch mit dem Monomer **M1** zu Copolymeren umgesetzt, um das Phasenverhalten solcher Polymere zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Mischungen der Monomere hergestellt und mittels des Freeze-Pump-Thaw-Verfahrens polymerisiert. Als Lösungsmittel wurde in Analogie zur späteren Dispersionspolymerisation THF benutzt, Initiator war AIBN. Aus der Literatur ist bereits eine Veröffentlichung mit dem cholesterischen Polymeren aus dem Monomer **M3** bekannt [129]. Auch dort wurden sowohl Homo- als auch Copolymere dargestellt, deren Phasenübergänge lagen aber deutlich zu

hoch für die hier geplanten Arbeiten. Um diese Phasenübergänge zu senken wurde mit dem Monomer **M1** ein Comonomer gewählt, das einen längeren Spacer verwendet. Die Polymerisationen wurden mittels GPC und NMR-Spektroskopie analysiert. Die Analyse der Phasenübergänge erfolgte mittels temperaturabhängiger Polarisationsmikroskopie und DSC.

Es wurden Mischungen von **M3/M1** mit den Molenbrüchen  $\chi_{M3} = 0; 0,1; \dots; 1$  polymerisiert. Die Eigenschaften der Polymere sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die Copolymere können gut per NMR-Spektroskopie analysiert werden. Die Spektren der Monomere und eines der Copolymere sind in Abb. 2.2 aufgetragen. Man sieht klar die charakteristische Verbreiterung der NMR-Signale beim Polymer, darüber hinaus sind jeweils die Peaks der olefinischen Acrylatwasserstoffatome verschwunden, die jeweils auch deutlich unterscheidbar sind. Die auftretenden Signale können Peaks von beiden Monomeren zugeordnet werden. Die Zusammensetzung des Copolymers kann durch Vergleich der Integrale der verbreiterten Peaks bestimmt werden. Die Auswertungen der gewichteten Signalverhältnisse, es muss natürlich noch die Anzahl der Protonen der jeweiligen Signale berücksichtigt werden, ist ebenfalls in Tabelle 2.2 aufgetragen. Die per GPC erhaltenen Werte des PDI der Polymere ergab für radikalische Polymerisationen unrealistisch niedrige Werte und wurde somit in der Tabelle nicht berücksichtigt.

Die meisten der Copolymere zeigten allerdings wider Erwarten keine cholesterischen Phasen, solche traten nur bei ungefähr gleichen Molverhältnissen der verschiedenen Monomere auf, genauer in den Ansätzen **CPC-E** und **CPC-F**, also bei Molenbrüchen  $\chi_{M3} = 0,4$  und  $\chi_{M3} = 0,5$ . Per NMR-Spektroskopie wurden die korrespondierenden Einbauverhältnisse ermittelt und ergaben das Verhältnis **M1:M3** als jeweils 1:1,1 und 1:1,4. Cholesterische Phasen können an charakteristischen Texturen unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert werden. Darüber hinaus besitzen sie auch eine deutliche Färbung ohne Polarisator, die von Bragg-Beugung der Pitchhöhe der periodisch helikalen Struktur der Mesogene in der cholesterischen Phase herrührt. Die Farbe kann auch Aufschluss über die Pitchhöhe der Phase erteilen. Bei den Ansätzen **CPC-E** und **CPC-F** waren so genannte „oily streak“-Texturen unter gekreuzten Polarisatoren erkennbar (vgl. Abb. 2.3), die für cholesterische Phasen sprechen. Darüber hinaus ist bei diesen zwei Ansätzen

## 2.2 FLÜSSIGKRISTALLINE POLYMERE AUS ACRYLATMONOMEREN

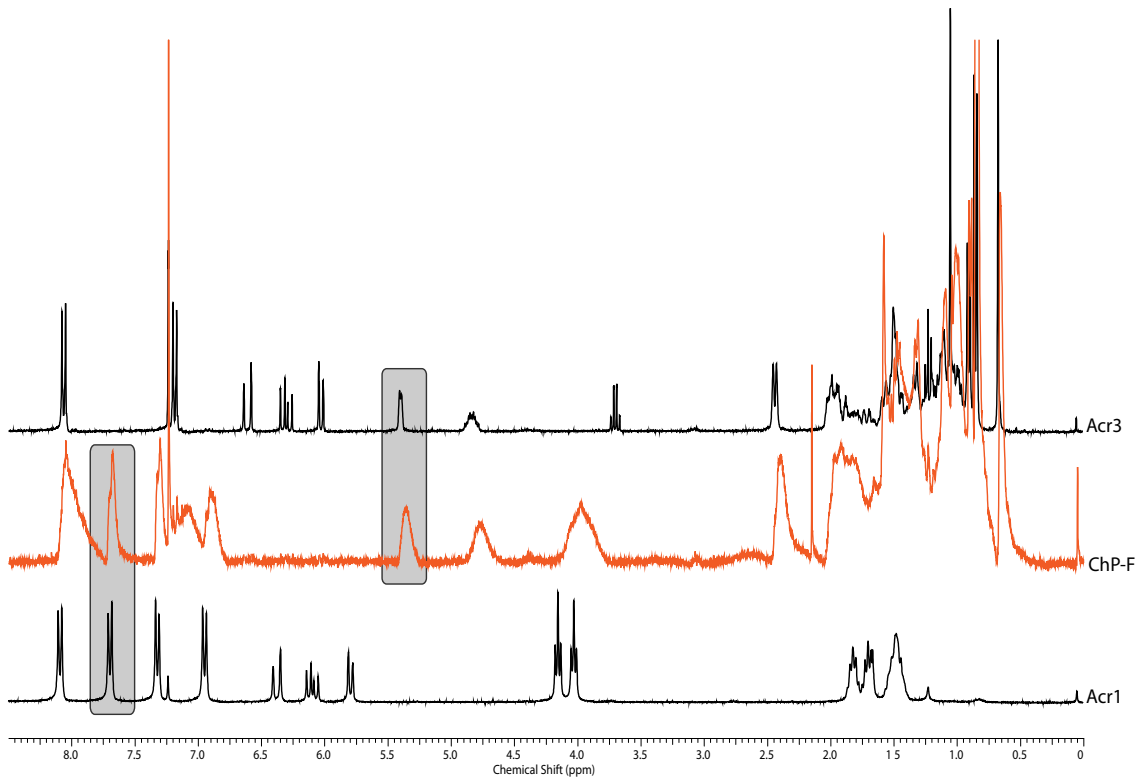


Abbildung 2.2: NMR-Spektren der Monomere und eines Copolymers. Beispielhaft sind jeweils ein charakteristisches Signal beider Monomere im Polymerspektrum markiert.

Tabelle 2.2: Copolymerisationen der Monomere **M1** und **M3**

	$\chi_{M3}$	$M_N(\text{th})$ ( $\frac{g}{mol}$ )	$M_N(\text{real})$	Verhältnis M1:M3 real
CPC-A	0	30000	12000	1:0
CPC-B	0,1	30000	9650	5:1
CPC-C	0,2	30000	10200	3:1
CPC-D	0,3	30000	12000	1,5:1
CPC-E	0,4	30000	7300	1:1,1
CPC-F	0,5	30000	8200	1:1,4
CPC-G	0,6	30000	16900	1:2,3
CPC-H	0,7	30000	17700	1:2,6
CPC-I	0,8	30000	18600	1:4,9
CPC-J	0,9	30000	18200	1:10
CPC-K	1	30000	17700	0:1

auch eine deutliche Färbung ohne Polarisator/Analysator zu erkennen, die beim Heizen in die isotrope Phase verschwindet. Zur weiteren Verdeutlichung wurden Bilder mit Durchlicht (Transmission, zeigt das emittierte weiße Licht ohne die absorbierten Wellenlängen) und Auflicht (zeigt die Reflexion der entsprechenden Wellenlängen) aufgenommen. In der Transmissionsaufnahme erscheint die Probe rötlich/violett, in der Reflexionsaufnahme in den Komplementärfarbe grün und gelb. Die besprochenen Bilder sind der Abbildung 2.4 zu entnehmen.

Die Tabelle 2.3 fasst die Phasenverläufe der Copolymere zusammen. Die DSC-Daten der Copolymere mit hohem Anteil an **M3** konnten nicht mehr ausgewertet werden, das sie kontinuierlich ausliefen.

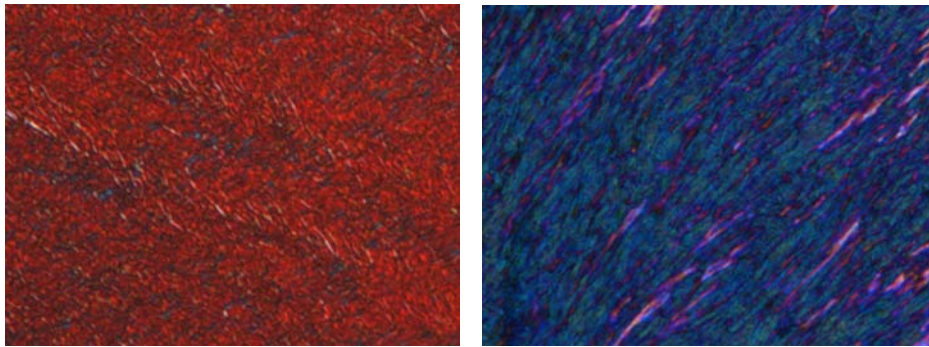


Abbildung 2.3: „oily streak“-Texturen bei den Ansätzen **CPC-E** (links) und **CPC-F** (rechts)

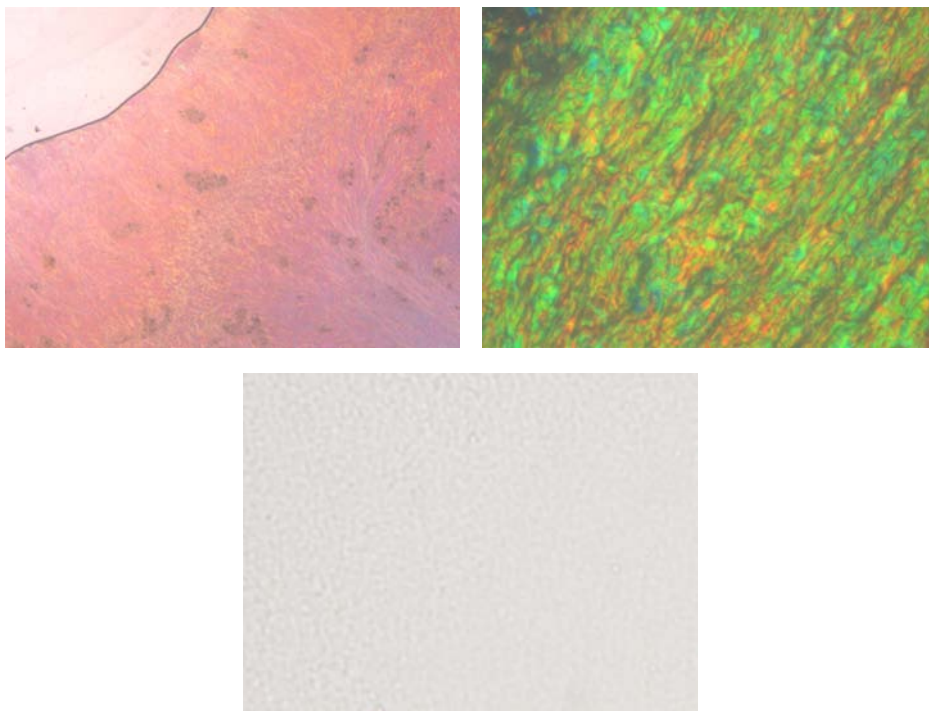


Abbildung 2.4: Abbildungen der Färbung von **CPC-F** ohne Polarisator/Analysator in Transmission (oben links) und Reflexion (oben rechts) sowie dieselbe Probe in der isotropen Phase (unten)

Tabelle 2.3: Phasenverläufe der Copolymerisationen, Vergleiche der Texturen unter dem Mikroskop mit den Daten aus der Differentialkalorimetrie

	$\chi_{M3}$	Mikroskop	DSC	Phasen
A	0	n127i	g39lc120i	g39n127i
B	0,1	n105i	g38lc95i	g38n105i
C	0,2	n150i	g38lc130i	g38n150i
D	0,3	n165i	g40lc160i	g40n20165i
E	0,4	c200i	g50lc190i	g50c200i
F	0,5	c220i	g50lc160i	g50c220i
G	0,6	lc309i	g70lc220i	g70n309i
H	0,7	n300i	g70lc?	g70n300i
I	0,8	n320i	g75lc?	g75n320i
J	0,9	n322i	g75lc?	g75n322i
K	1,0	lc150crosslink	g80?	g80c150crosslink

## 2.3 Dispersionspolymerisation in unpolaren Lösungsmitteln

Bereits in Kapitel 1.3 wurde geschildert, dass die Dispersionspolymerisation nicht nur hervorragend zur Darstellung isotroper Kolloide geeignet ist, sondern es ebenfalls bereits gelungen war, die Dispersionspolymerisation als geeignete Methode zur Herstellung anisotroper Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren zu etablieren. Dadurch war es bereits möglich, eine große Bandbreite acrylat- oder methacrylatbasierenden Monomeren in solche Kolloide einzubauen und die dadurch vorhandenen verschiedenen flüssigkristallinen Phasen zwecks Manipulation der Kolloide zu verwenden. Dies war bei optischer Manipulation des Direktors der flüssigkristallinen Phase erfolgreich, jedoch ergaben sich bei entsprechenden Versuchen im elektrischen Feld einige experimentelle Schwierigkeiten.

In der Literatur war es möglich gewesen, Kugeln aus niedermolekularen Flüssigkristallen in elektrischen Feldern zu manipulieren, z. B. durch Drehen in einer 6-Elektroden-Anordnung.[17] Dabei wird ausgenutzt, dass es in einem Kolloid mit bipolarer Orientierung eine Achse maximaler und minimaler Dielektrizitätskonstante gibt. Desweiteren sollte es möglich sein, bei Partikeln mit einem induzierten Dipol linienförmige Strukturen durch Anlegen eines elektrischen Feldes auszubilden. Das Problem bei den bisher hergestellten Kolloiden war jedoch, dass bei Anlegen eines elektrischen Feldes sich nicht die Kugeln aufgrund ihrer internen Struktur manipulieren ließen, sondern sie sich als Ganzes entweder auf eine Elektrode zubewegten (im Gleichfeld) oder sich zwischen den Elektroden hin- und herbewegten (im Wechselfeld). Bei Steigerung der Frequenz des Wechselfeldes war keinerlei Effekt zu sehen. Dieses Verhalten deutete darauf hin, dass die mittels der herkömmlichen Dispersionspolymerisation hergestellten Kolloide während der Synthese Ionen aus dem polaren Reaktionsgemisch adsorbieren und somit eine Gesamtladung erhalten. Das bedeutet gleichzeitig, dass das Syntheseprinzip ungeeignet ist, um in elektrischen Feldern manipulierbare Kolloide herzustellen.

### 2.3.1 Synthesestrategien

Generell ist aber die Dispersionspolymerisation zur Herstellung von Kolloiden im  $\mu\text{m}$ -Bereich die am besten geeignetste. Kugeln in diesem Größenbereich sind groß genug, um unter dem optischen Mikroskop betrachtet zu werden und klein genug, um einfach manipuliert werden zu können. Darüber hinaus werden in den meisten anderen Kolloidsynthesen (Miniemulsion benutzt SDS oder CTAB als ionischen Tensiden und Emulsionspolymerisation liefert Sulfat-Endgruppen an der Kolloidoberfläche) hauptsächlich ionische Stabilisierung verwendet, was ihre Verwendung von vorne herein ausschließt. In der Dispersionspolymerisation werden jedoch in der Regel nichtgeladene Stabilisatoren verwendet. Daher wurde am dem grundlegenden Prinzip festgehalten. Um jedoch dem Problem der Ladungsabsorption zu begegnen, musste dieses Prinzip von Monomeren in flüssigkristalline Kolloide auf unpolare Lösungsmittel adaptiert werden.

In der Literatur findet man einen Ansatz, der eine Dispersionspolymerisation von MMA in Hexan durchführt,[67] dies ist jedoch für das hier vorhandene System nicht direkt geeignet, da die Lösungseigenschaften der Monomere und Polymere, die zur Verfügung stehen, in Hexan ungünstig sind. Desweiteren verdampft Hexan viel zu schnell, als dass man die so hergestellten Kugeln sinnvoll charakterisieren und manipulieren könnte. Da trotzdem ein Stabilisator für Öl-in-Öl-Systeme gesucht wurde, wurde der in der erwähnten Arbeit zur sterischen Abschirmung der Kolloide verwendete Stabilisator, ein methacryloyloxypropylterminiertes Polysiloxan ( $M_N = 10000$ ), für die hier zu entwickelnde Synthese übernommen. Im weiteren Verlauf wird für diese Chemikalie die Abkürzung **MAPPDMS** verwendet. Dieser Stabilisator kann chemisch über die Methacrylgruppe während des Reaktionsverlaufs in die entstehenden Polymerkette direkt einpolymerisiert werden, wobei formal ein Copolymer entsteht. Als alternativer Öl-in-Öl-Stabilisator wurde eine kommerzielle Laborchemikalie verwendet, die freundlicherweise von der Evonik Goldschmidt GmbH, Essen, zur Verfügung gestellt wurde. Bei der Chemikalie **SIPEAL** handelt es sich um ein Polysiloxan von im Mittel 100 -Si-O- Einheiten mit statistisch verteilten 4 PEO-Ketten ( $M_W = 400$ ) und 21  $C_{16}$ -Einheiten. **SIPEAL** wirkt somit als klassisches Tensid. Es ist speziell für unpolare Umgebungen entwi-



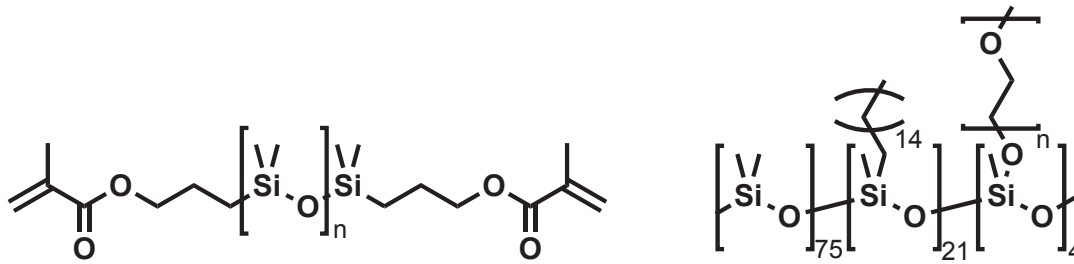


Abbildung 2.5: Die für die unpolare Dispersionspolymerisation verwendeten Stabilisatoren; MAPPDMS (links) und SIPEAL (rechts)

ckelt worden. Die beiden Stabilisatoren sind in Abb. 2.5 dargestellt.

Als nächstes stellte sich die Frage nach einem geeigneten Lösungsmittel-/Fällungsmittelgemisch. Dazu wurde eine Reihe an unpolaren Lösungsmitteln getestet (Siliconöl, Mineralöl, Hexan, THF, Methylchlorid, Chloroform, Ethylacetat (EE), Aceton und Toluol). Zuerst wurden alle Lösungsmittel pur getestet, was allerdings zu keinen Ergebnissen führte. Anschließend wurden die Öle als Fällungsmittel eingesetzt und mit den anderen Lösungsmitteln kombiniert. Generell funktionierten die Versuche mit Mineralöl schlecht, was dazu führte, dass Siliconöl als Nichtlösungsmittel ausgewählt wurde. Die einzelnen Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Für alle Systeme gilt die Mischung Siliconöl/Lösungsmittel/Monomer/Dibenzoylperoxid (radikalischer Initiator, Abk.: BPO). Ausgewertet wurden die Vorversuche mit **M1**. Ein „+“ gibt einen Versuch an, bei dem doppelbrechende Kolloide entstanden, ein „-“ gilt als gescheiterter Versuch. Dazu gehören jedoch mehrere Fälle. Zum Einen können Kugeln sichtbar sein, die jedoch nicht doppelbrechend sind. In diesem Falle hat sich das Monomer gelöst und ist nicht mehr ausgefallen. Kristalle, meist Nadeln, bedeuten, dass keine Polymerisation stattfand und das Monomer einfach umkristallisiert ist bzw. geschmolzen und wieder kristallisiert. Auch eine Phasenseparation zwischen Lösungsmittel und Fällungsmittel kann stattfinden und wird als negativ bewertet.

Wie aus der Tabelle 2.4 zu entnehmen ist, funktioniert THF als ergänzendes Lösungsmittel zum Fällungsmittel Siliconöl im Falle von **M1** für beide Stabilisatoren gut; da es auch ein gutes Lösungsmittel für viele andere mögliche Monome-

re ist, sollte es auch mit anderen gut funktionieren und THF/Siliconöl wurde als System ausgewählt.

Die analytische Charakterisierung der so dargestellten Kolloiddispersionen ist schwierig, da sie sich synthesebedingt in einem polymeren, nichtflüchtigen Dispersionsmedium befinden, das in großem Überschuss vorliegt, und somit bei den üblichen Charakterisierungsmethoden GPC und NMR selbst Signale verursacht. Außerdem wurde ein Dispersionsmedium mit ähnlicher Dichte wie das dispergierte Polymer gewählt, gerade um Sedimentation zu vermeiden. Durch Zentrifugation und Abdekantierung des Dispersionsmediums konnte allerdings eine Sedimentation der Kolloide erreicht werden, anschließend wurde das sedimentierte Polymer in Resten des Dispersionsmediums mit einer Pipette abgezogen und charakterisiert. Das NMR zeigte keine oder nur noch äußerst schwach vorhandene (<5%) Acrylatprotonensignale, was auf eine Umsetzung >95% schließen lässt. Das entsprechende GPC ergab auf Molekulargewichte von ca. 6000 g/mol. Das bestätigt die Umsetzung, die bereits aus den Phasenübergängen, die ungefähr denen der bekannten Homopolymere des Monomers entsprechen. Das NMR-Spektrum ist in Abb. 2.6 dargestellt.

### 2.3.2 Einfluss des Lösungsmittelgemisches

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass bei der Dispersionspolymerisation in der Regel hauptsächlich das Lösungsmittelgemisch einen Einfluss auf die Kugelgröße besitzt. Um dieses Verhalten auch bei der unpolaren Dispersionspolymerisation zu charakterisieren wurden einige Ansätze von Kolloiden des Monomers **M1** unter Variation des Lösungsmittelgemisches synthetisiert. Das Monomer **M1** ist hier

Tabelle 2.4: Ermittlung einer geeigneten Kombination für Siliconöl/Lösungsmittel

	THF	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	EE	Aceton	Toluol
MAPPDMS	+	–	–	+	–	–
SIPEAL	+	–	–	–	–	+

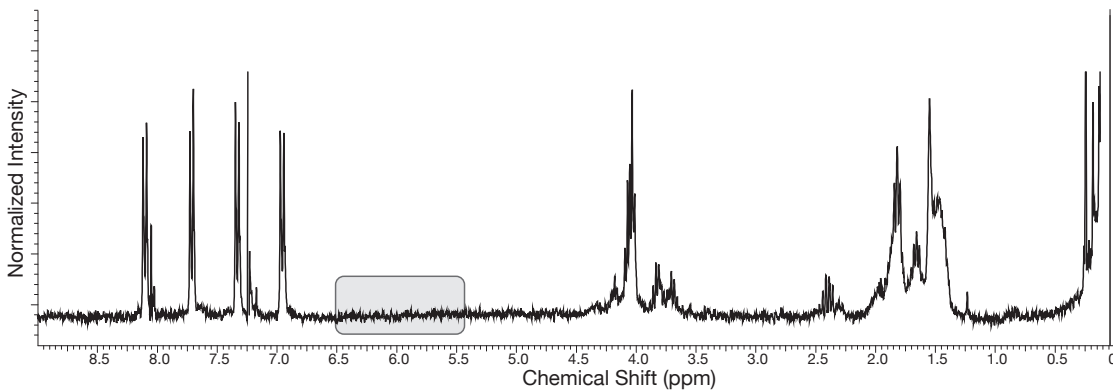


Abbildung 2.6: NMR-Spektrum der abzentrifugierten Kolloiddispersion. Um 0 ppm ist das Siliconöl zu sehen. Die Acrylatpeaks fehlen im Bereich um 5,5 – 6,5 ppm

besonders geeignet, da das entsprechende Polymer bei der Synthesetemperatur von 80 °C in seiner flüssigkristallinen Phase (nematisch) ist und kurz über Raumtemperatur (29 °C) seine Glasübergangstemperatur hat, so dass die entstehenden Kolloide sich zwar als harte Kugeln verhalten, jedoch ihre Ordnung aus der flüssigkristallinen Phase und die Konfiguration der Mesogen behalten. Die Monomer-, Initiator-, und Stabilisatorkonzentrationen wurden dabei möglichst konstant gehalten. Der Initiator war in allen Fällen BPO. Die jeweiligen Ansätze mit den entsprechenden Stabilisatoren sind in den Tabellen 2.5 und 2.6 dargestellt.

### Stabilisator MAPPDMS

Bei den Synthesen mit dem Stabilisator **MAPPDMS** konnte eine deutlich Tendenz für die Abhängigkeit der Kolloidgrößen vom Lösungsmittelgemisch festgestellt werden. Stabile Kolloiddispersionen können bei dem verwendeten System im Volumenbruchbereich von  $\chi_{\text{THF}} = 0,2$  bis  $\chi_{\text{THF}} = 0,9$  erhalten werden. Für sehr hohe Siliconölanteile scheinen das Monomer und/oder der Initiator sich nicht im Lösungsmittelgemisch zu lösen. Es bleiben nach der Reaktionsführung keine Kugeln, sondern Nadeln zurück, die denselben Phasenverlauf wie das Monomer zeigen, also kristallin (nadelförmig) mit einem Schmelzpunkt bei dem des Monomers

Tabelle 2.5: Kolloidsynthese unter variierter Lösungsmittelzusammensetzung, MAPPDMS-Stabilisator

$\chi_{\text{THF}}$	Monomer / mg	Stabilisator / mg	Initiator / mg	THF / mL	Siliconöl / mL
0	15,0	5,0	1,0	0	3
0,1	15,0	5,0	1,0	0,3	2,7
0,2	15,1	5,1	1,0	0,6	2,4
0,3	15,0	5,0	1,0	0,9	2,1
0,4	15,0	5,0	1,0	1,2	1,8
0,5	15,1	5,0	1,0	1,5	1,5
0,6	15,1	5,1	1,0	1,8	1,2
0,7	15,0	5,1	1,0	2,1	0,9
0,8	15,2	5,1	1,0	2,4	0,6
0,9	15,1	5,0	1,0	2,7	0,3
1	15,1	5,0	1,0	3	0

(73 °C). Der Initiator ist nach der Reaktion nicht mehr auffindbar. Findet die Reaktion in reinem THF statt, findet man auch keine Kugeln, sondern eine Art Film, der doppelbrechend ist. Die Phasenverläufe sind hier wie beim reinen Polymer. Diese Filmbildung deutet darauf hin, dass sich das Polymer bzw. Copolymer mit dem Stabilisator komplett in THF löslich ist und so keine Nukleation stattfinden kann. Wenn das Lösungsmittel komplett verdampft ist, bleibt einfach das ehemals gelöste Polymer zurück (vgl. Abb. 2.7, oben links bzw. unten rechts).

Betrachtet man die erfolgreich synthetisierten Kugel der Mischungen mit den Volumenbrüchen  $\chi_{\text{THF}} = 0,2$  bis  $\chi_{\text{THF}} = 0,9$ , erkennt man sehr unterschiedliches Verhalten, das vom jeweiligen Volumenbruch abhängt. Allgemein entspricht der Phasenverlauf dem des Polymers, was am Erlöschen der Doppelbrechung bei der Klärtemperatur des Polymers unter dem Polarisationsmikroskop erkennbar ist. Die Polymerisation als solche funktioniert hier also. Die Gegenprobe ohne Stabilisator ergab keine Kugeln; offensichtlich funktioniert also die Copolymerisation mit dem Stabilisator ebenfalls und Kolloide sind somit auch nur mit Stabilisator zu erhalten. Bei höheren Siliconöl-Anteilen entstehen tendenziell kleinere Kugeln, die unter dem Mikroskop blinken, was ein deutlicher Hinweis auf eine bipolare Konfi-

guration (s. Kap. 2.4) ist. Ein paar vereinzelte sehr große Kugeln entstehen, die eine komplizierte Direktorstruktur aufweisen (vgl. Abb. 2.7, oben rechts). Noch kleinere, ebenfalls bipolare Kugeln können erhalten werden, wenn man während der Polymerisation die Agglomeration der Polymerketten per Ultraschallbehandlung unterbindet. Mit steigendem THF-Gehalt des Lösungsmittelgemisches werden die Kugeln tendenziell größer und erscheinen als Malteserkreuze unter dem Polarisationsmikroskop. Diese Textur weist auf eine radiale Direktorkonfiguration hin (s. Kap. 2.4). Bleiben die Kugeln im Größenbereich bis ca.  $5\ \mu\text{m}$ , bleibt die Konfiguration radial (vgl. Abb. 2.7, mitte rechts). Sehr große Kugeln haben entweder eine kompliziertere Direktorstruktur oder bleiben radial.

In einem Übergangsbereich mit relativ polydispersen Kugelverteilungen kann man sowohl kleine, bipolare, als auch größere, radiale, Kugeln sichtbar (vgl. Abb. 2.7, mitte links). Dabei kann im bewegten Bild klar das Blinken der bipolaren Partikel ausgemacht werden. Dieser Effekt bleibt auch erhalten, wenn man die Kugeln in die isotrope Phase heizt und wieder durch die nematische Phase bis unter Glastemperatur abkühlt. Dieses Verhalten deutet klar darauf hin, dass es sich hierbei um einen thermodynamischen und nicht um einen kinetischen Effekt handelt. Eine grafische Auftragung der gefundenen Kugelgrößen und ihrer Standardabweichungen ist in Abb. 2.8 dargestellt. Auffällig dabei ist eine allgemein hohe Polydispersität, die sich bei dieser Methode jedoch nicht optimieren ließ. Auch erwähnenswert ist, dass ab  $\chi_{\text{THF}} = 0,6$  die Ansätze nicht mehr trüb wurden, sondern erst, nachdem das THF aus der Reaktionsmischung verdampft war.

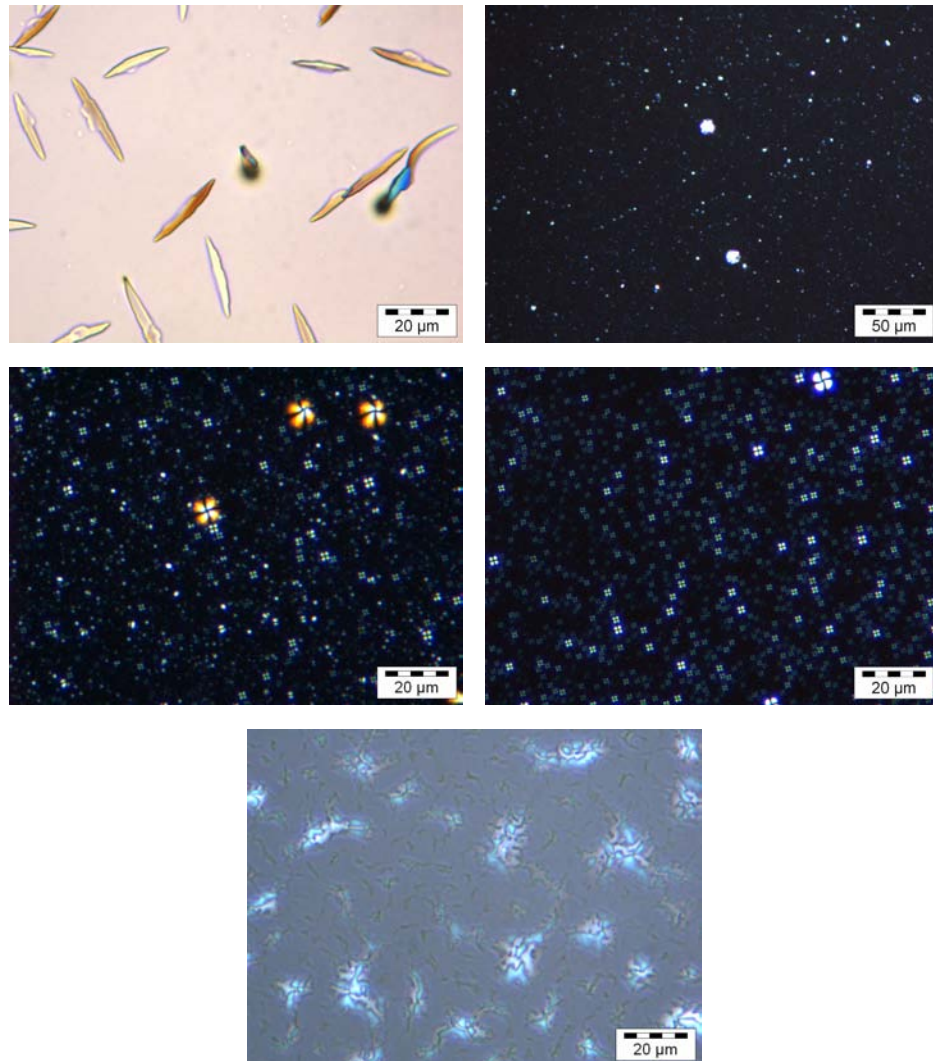


Abbildung 2.7: Aufnahmen von Kolloiden des Systems **M1** / Siliconöl / THF / BPO / MAPPDMS. Oben links: nicht abreagierte Nadeln aus Monomer, oben rechts: haupsächlich kleine, bipolare Partikel; mitte linke: beide Konfigurationen, abhängig von der Größe; mitte rechts: radiale Kugeln; unten links: Film aus Polymer

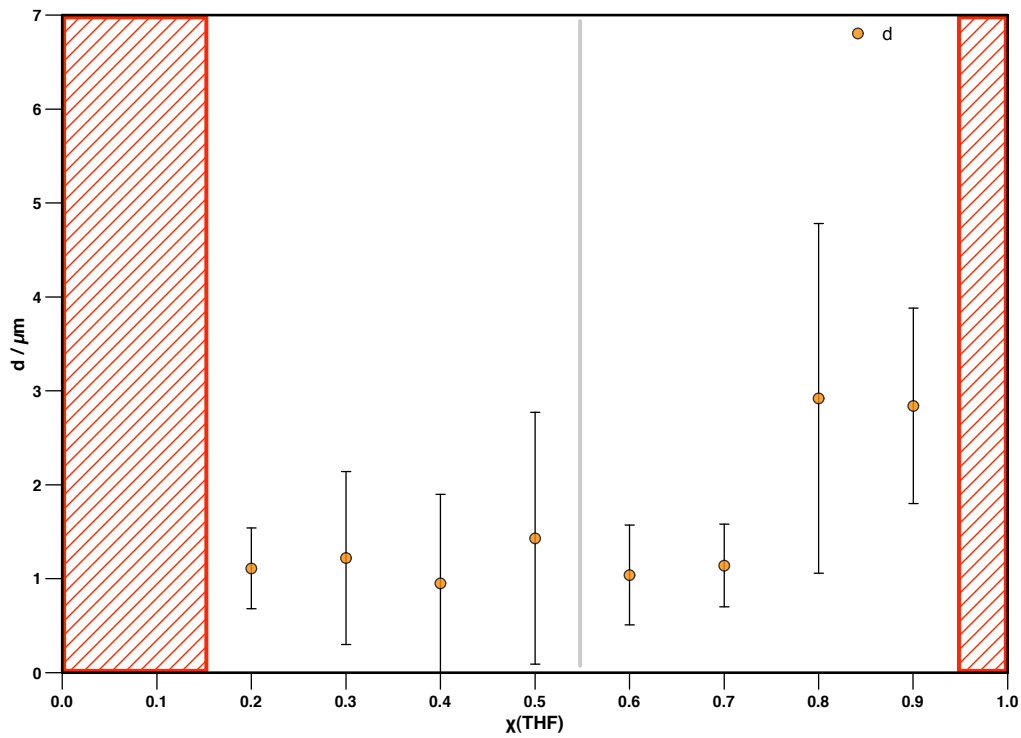


Abbildung 2.8: Größenverteilung der flüssigkristalline Kolloide aus **M1** / Siliconöl / THF / BPO / MAPPDMS bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen

### Stabilisator SIPEAL

Die mit dem Stabilisator **SIPEAL** synthetisierten Kolloide folgen dem zuvor festgestellten Trend ebenfalls. Die Synthesen mit einem der reinen Lösungsmittel misslingen. Ansonsten sind aber alle Mischungen zugänglich, d.h. von  $\chi_{\text{THF}} = 0,1$  bis  $\chi_{\text{THF}} = 0,9$ . Auch hier ergeben sich bei hohen Siliconölkonzentrationen eher kleinere Partiken, die mit steigender THF-Konzentration im Lösungsmittelgemisch größer wurden. Allgemein ergaben sich etwas größere Kugeln als mit dem MAPPDMS-Stabilisator. Interessanterweise ergaben alle Ansätze Kugeln mit beiden Konfigurationen. Sehr gut zu sehen ist dies in Abb. 2.9 rechts, wo große bipolare Kugeln direkt neben großen radialen Kugeln vorkommen.

Tabelle 2.6: Kolloidsynthese unter variiertes Lösungsmittelzusammensetzung, SIPEAL-Stabilisator

$\chi_{\text{THF}}$	Monomer / mg	Stabilisator / mg	Initiator / mg	THF / mL	Siliconöl / mL
0	15,0	5,1	1,0	0	3
0,1	15,0	5,1	1,0	0,3	2,7
0,2	15,1	5,1	1,0	0,6	2,4
0,3	15,1	5,1	1,0	0,9	2,1
0,4	15,1	5,0	1,0	1,2	1,8
0,5	15,1	5,0	1,0	1,5	1,5
0,6	15,0	5,1	1,0	1,8	1,2
0,7	15,1	5,0	1,0	2,1	0,9
0,8	15,2	5,0	1,0	2,4	0,6
0,9	15,0	5,0	1,0	2,7	0,3
1	15,0	5,0	1,0	3	0



## 2.3 DISPERSIONSPOLYMERISATION IN UNPOLAREN LÖSUNGSMITTELN

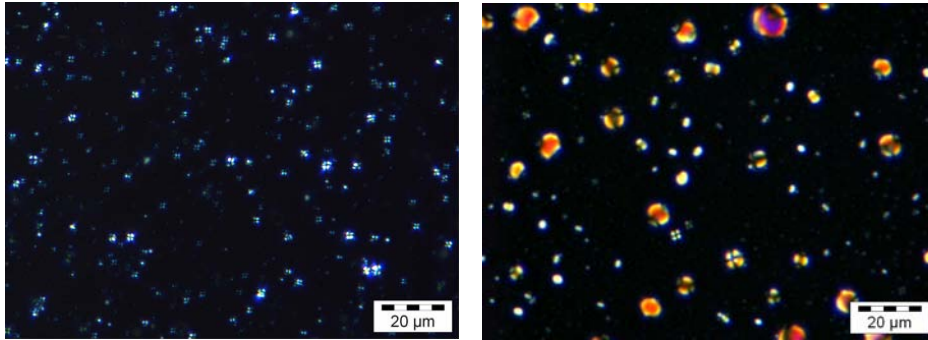


Abbildung 2.9: Aufnahmen von Kolloiden des Systems **M1** / Siliconöl / THF / BPO / SIPEAL. Links: kleinere, monodispersere Kugeln, rechts: Kugeln in sehr unterschiedlichen Größen mit beiden Konfigurationen.

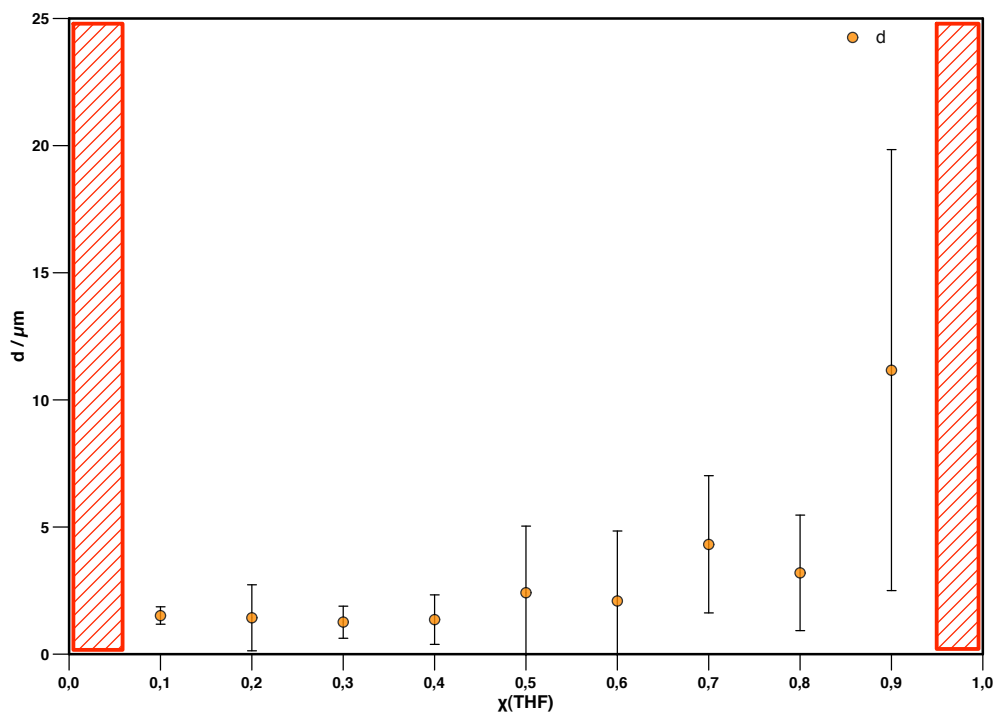


Abbildung 2.10: Größenverteilung der flüssigkristalline Kolloide aus **M1** / Siliconöl / THF / BPO / SIPEAL bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen

## 2.4 Konfigurationen

### 2.4.1 Mögliche Konfigurationen und ihre Identifikation

In der Literatur über Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren werden in der Regel nur zwei mögliche Direktor- und Mesogenkonfigurationen diskutiert, die radiale und die bipolare (vgl. Abb 1.10),[17][116][117] die auch bereits in der Einleitung erläutert wurden. Dies ist eine in den entsprechenden Veröffentlichungen gefundene experimentelles Ergebnis, allerdings ergibt sich daraus eine zu starke Vereinfachung der Möglichkeiten der Anordnung der Mesogene in der Kugel. In Publikationen, die größtenteils sphärische Partikel aus niedermolekularen Flüssigkristallen behandeln, werden weitere mögliche Konfigurationen diskutiert – die axiale und die konzentrische Konfiguration[85] (und eine „escaped“ konzentrische Konfiguration als Spezialfall).[43] Eine Aufstellung der möglichen Konfigurationen mit dreidimensionalem Modell der Mesogenorientierung, eine Aufsicht und eine Seitansicht der jeweiligen Kugeln mit den entsprechenden Direktorlinien der in der Kugel eingeschlossenen nematischen Phase sind in Abb. 2.11 zu finden.

Zur Einordnung der Konfigurationen der dargestellten Kolloide, der Charakterisierung der sich daraus ergebenden Selbstorganisationsphänomene und Ermittlung eventueller Manipulations- und Kontrollmöglichkeiten wurde es nötig, Unterscheidungsmerkmale zwischen allen diesen Konfigurationen zu finden, die im Polarisationsmikroskop eindeutige Ergebnisse liefern, denn mit anderen Methoden ist es nicht möglich, diese Kolloide zu untersuchen. Zu diesem Zweck kann man sich zunutze machen, dass die unter dem Mikroskop sichtbaren Texturen der einzelnen Partikel sich stark unterscheiden.

#### Texturanalyse

Bei radialen Partikeln findet man wie bereits vorher geschildert ein Malteserkreuz. Dieses Kreuz ergibt sich aus der Auslöschung der Doppelbrechung der senkrecht und waagrecht liegenden Mesogene der radialen Kugel. Das Malteserkreuz bleibt auch erhalten, unabhängig davon, wie das Partikel gerade unter dem Polarisationsmikroskop liegt, da die Mesogene zu jedem Zeitpunkt von außen gesehen

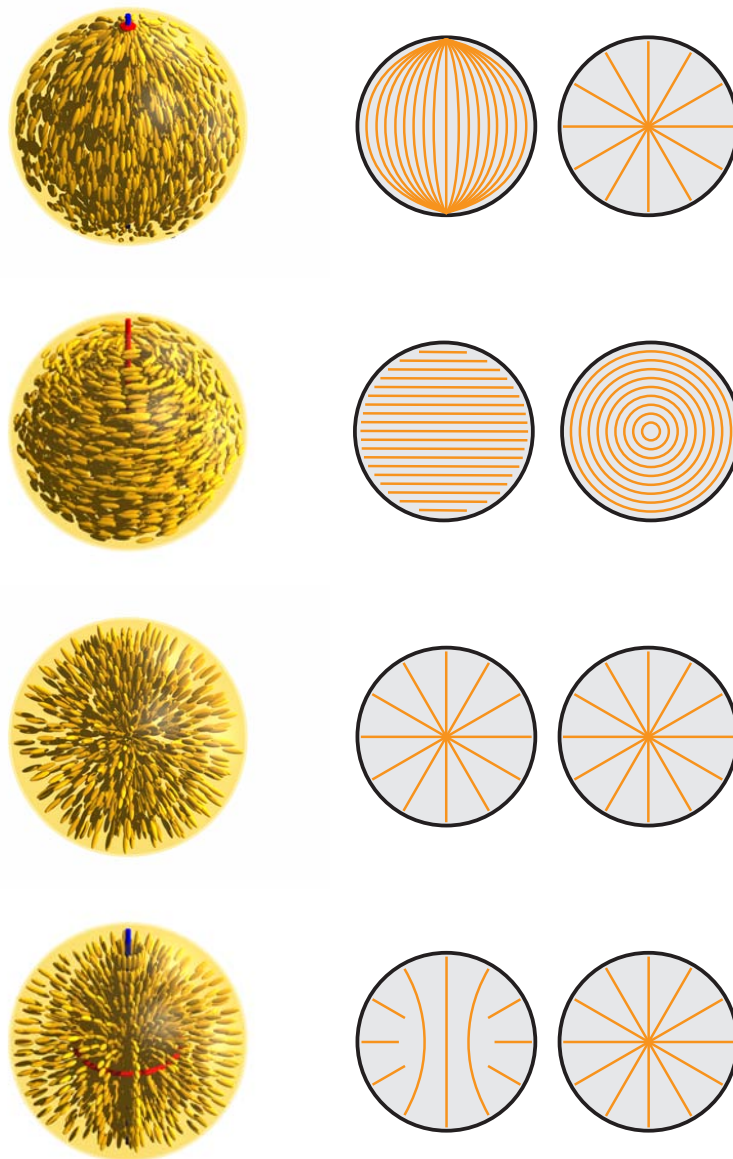


Abbildung 2.11: Abbildungen der möglichen Konfigurationen von Mesogenen in Kolloiden: v.o.n.u.: bipolar, konzentrisch, radial, axial. 3-D-Abbildung links, Direktorkonfigurationen in der Seitansicht (mitte) und der Aufsicht (rechts). Defekte sind rot dargestellt, bevorzugte Direktororientierungen in blau

identisch liegen. Dieses Verhalten ist völlig anders, wenn die anderen Partikel mit anisotropen Direktorkonfigurationen beobachtet werden. Zwar haben alle Konfigurationen mindestens eine Achse, bei der die Mesogene so stehen, dass sie unter gekreuzten Polarisatoren ein Malteserkreuz bilden (vgl. Abb 2.11 Aufsichten), jedoch müssen aus statistischen Gründen der Großteil der Kugeln in anderen Positionen zu sehen sein. An den hier auftretenden Texturen können die verschiedenen Konfigurationen unterschieden werden.

Bei der bipolaren Konfiguration stehen die Mesogene im Prinzip homogen innerhalb der Kugel, aufgrund der Orientierung der Mesogene an der Oberfläche der Kugel ergeben sich zwei Defekte an sich gegenüberliegenden Seiten der Kugel (den „Polen“). Dabei ergibt sich natürlich ein Vorzugsdirektor über die Kugel gesehen, der mit entsprechenden Feldern (Magnetfeld, elektrisches Feld, optische Pinzette) manipuliert werden kann. Betrachtet man eine Seitansicht der Kugel gibt es einige Möglichkeiten, wie die Textur der Kugel aussehen kann (vgl. Abb. 2.12). Neben einer kreuzförmigen Textur ergeben sich abhängig von der Direktorvorzugsorientierung auch eine tennisballartige Textur oder eine Textur mit leichten Auslöschungen an der Seite. Wie diese Texturen zustande kommen, ist in der Abb. 2.12 zu sehen. Die schwarzgefärbten Mesogene, stellen die die Auslöschungen dar, die entstehen, wenn die Mesogene parallel oder orthogonal zu dem Polarisator/Analysator stehen. Dreht man ein solche Kolloid unter dem Mikroskop, gehen die Texturen ineinander über (vgl. Abb. 2.12).

Bei der axialen Konfiguration, die der radialen sehr verwandt ist, stehen die Mesogene zwar ebenfalls in Richtung der Kolloidmitte, jedoch weicht der Punktdefekt in der Mitte der Kugel in einen Ringdefekt aus, der sich im Abstand  $\mathfrak{R}$  um den Mittelpunkt zieht. Dadurch ergibt sich eine durchgehende nematische Phase entlang einer Achse, die von diesem Ringdefekt umgeben ist. Von diesem Ringdefekt aus läuft der nematische Direktor auch in Richtung der Oberfläche der Kugeln. Die stabile Phase im Kolloid bedingt auch hier einen Vorzugsdirektor, der manipuliert werden kann. Die Texturen unter dem Mikroskop ähneln denen der bipolaren Kugeln sehr. Auch hier gibt es kreuzartige und tennisballartige Texturen (vgl. 2.13). Im Verhältnis zum Gesamtdirektor der Kugel entstehen diese Texturen zwar an unterschiedlichen Stellen der Kugel, jedoch ist der Gesamtdirektor einer solchen

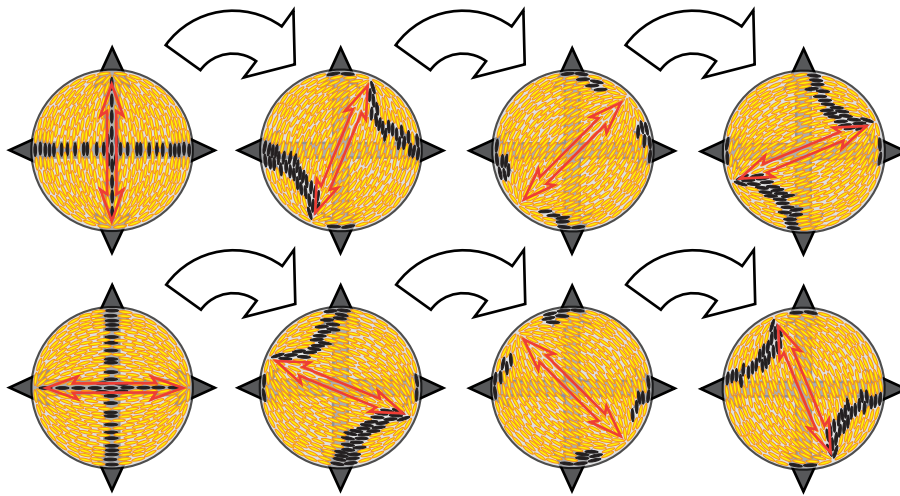


Abbildung 2.12: Texturänderungen beim Drehen eines Kolloids mit bipolarer Konfiguration. Die schwarz eingefärbten Mesogene stellen die durch die gekreuzten Polarisatoren ausgelöschten Mesogene dar (parallel zu einem der Polarisatoren)

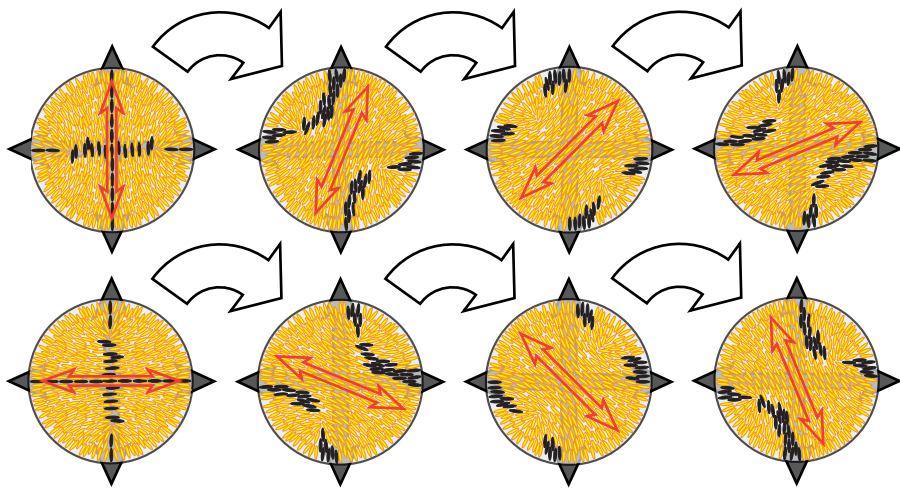


Abbildung 2.13: Texturenänderungen beim Drehen eines Kolloids mit axialer Konfiguration. Die schwarz eingefärbten Mesogene stellen die durch die gekreuzten Polarisatoren ausgelöschten Mesogene dar (parallel zu einem der Polarisatoren)

Kugel nicht als solcher direkt erkennbar. Das führt dazu, dass zu Rotationsserien zusammengefügte Bilder nicht direkt durch bloße Rotation unter dem Polarisationsmikroskop unterscheidbar sind.

Die Texturen der konzentrischen Konfiguration sehen signifikant anders aus. Bei dieser Konfiguration bilden die Mesogene konzentrische Ringe und bilden so in ihrer kollektiven Mitte eine Defektachse aus (vgl. Abb. 2.11). Das bedeutet, dass man beim Blick auf die Defektachse maltelteserkreuzförmige Texturen sieht, bei denen sich mit Drehung des Partikels um eine andere als die optische Achse der Mittelpunkt verschiebt. Blickt man direkt seitwärts auf ein solches Kolloid, sehen alle Mesogene parallel zueinander ausgerichtet aus, d. h. man sieht, abhängig von der Position der Partikel in Bezug auf die Polarisator/Analysator-Anordnung entweder komplett helle oder komplett dunkle Partikel.

Sind die Kugeln aus einem der Dispersionspolymerisationsansätze sehr klein, kann man sie nicht mehr kontrolliert auf dem Drehtisch des Mikroskops drehen, da sie in der Dispersion aufgrund der Brownschen Bewegung unkontrolliert zu rotieren und bewegen beginnen. Bei den anisotropen Konfigurationen führt dies zu einem charakteristischen Blinken, das unter dem Mikroskop zu sehen ist. Isotrope (also radiale) Kolloide blinken nicht, da sie wie oben geschildert keine Texturänderung zeigen. Allerdings können die einzelnen anisotropen Konfigurationen nicht mehr voneinander unterschieden werden, da die Ortsauflösung unter dem Polarisationsmikroskop zu schlecht ist, um die Texturen zu sehen.

### **Zusätzliche Doppelbrechung**

Für eine weitere Unterscheidung der Partikel kann ein Zusatzaufbau am Mikroskop verwendet werden. Dazu wird ein zusätzliches doppelbrechendes Material, z.B. ein  $\frac{\lambda}{4}$ - oder  $\lambda$ -Plättchen, in den Strahlengang des Mikroskops eingeführt, so dass die Achse der Doppelbrechung in einem Winkel von  $45^\circ$  zu der Anordnung von Polarisator und Analysator steht (vgl. [43]). Dabei werden die Doppelbrechungen dieses Materials und die der im Kolloid vorhandenen Mesogene miteinander interferieren. Das führt bei allen Mesogenen, die parallel (oder in einem Winkel mit einem Betrag  $<45^\circ$  verkippt) stehenden Mesogene zu einer Addition der Doppelbrechung. Analog dazu ergibt sich bei allen Mesogenen, die im Mittel senkrecht zu

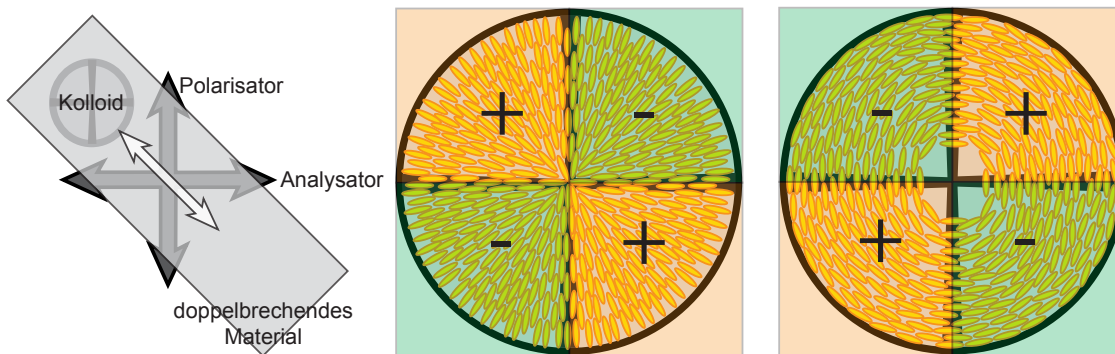


Abbildung 2.14: Schema des Aufbaus (links) und der Veränderung der Doppelbrechung bei Einführung eines doppelbrechenden Materials in den Strahlengang; sich addierende Doppelbrechung sind mit einem „+“ gekennzeichnet, sich subtrahierende mit einem „-“

der Achse der Doppelbrechung stehen, zu einer Subtraktion der Doppelbrechung. Die entstehenden Farben können mit einem Michel-Levy-Chart verglichen werden und geben somit an, welche Teile der Textur eines Kolloides Doppelbrechung addieren und welche subtrahieren.

Dieses Verhalten gibt Aufschluss über zwei wichtige Fragen. Einerseits können malteserkreuzförmige Texturen aus radialen Konfigurationen und solche aus konzentrischen Konfigurationen unterscheiden. Wie in Abb. 2.14 schematisch dargestellt, werden die doppelbrechenden Segmente eines Kolloids unterschiedlich beeinflusst. Bei Partikeln mit einer radialen Konfiguration addieren sich die Doppelbrechungen des oberen linken und unteren rechten Teils mit der zusätzlichen Doppelbrechung, während, da in diesen Segmenten die Mesogene parallel zur Achse des  $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchens liegen. Dahingegen liegen die Mesogene in den Segmenten rechts oben und links unten im Mittel orthogonal zur langen Achse im doppelbrechenden Material. Bei konzentrischen Partikeln verhält sich das genau umgekehrt. Hier werden die doppelbrechenden Segmente links oben und rechts unten abgeschwächt, während die Doppelbrechung der gegenüberliegenden Segmente verstärkt wird.

Ganz analog führt diese Methode auch bei auch für die Unterscheidung von bipolaren und axialen Partikeln zu weiteren wichtigen Informationen. Obwohl



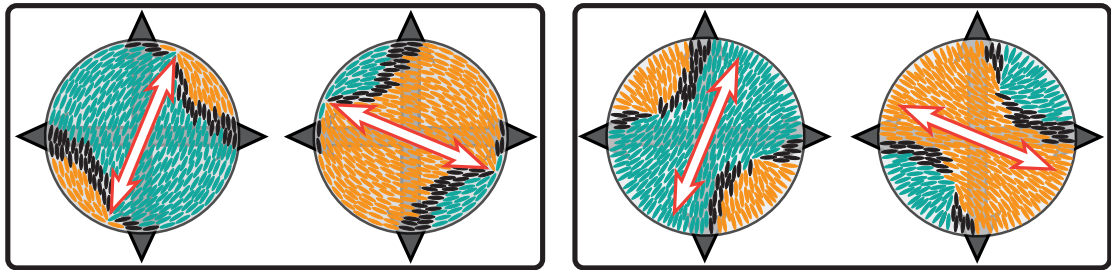


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Veränderung der Doppelbrechung bei bipolaren (links) und axialen (rechts) Kolloiden

wie weiter oben geschildert bei beiden Konfigurationen sehr ähnliche Texturen auftreten, werden sie von unterschiedlichen Mesogenpositionierungen im Kolloid bedingt. Das wiederum führt dazu, dass bei axialen und bipolaren Partikeln der durchgehende „Flicker“ der „Baseball“-Textur bei der oben geschilderten Methode bei gleicher Position unterschiedliches Verhalten aufweisen. Bei einer bipolaren Konfiguration ergibt sich bei einer solchen Untersuchung eine Verstärkung bzw. Verminderung der Doppelbrechung in den genau entgegengesetzten Fällen, da wiederum die Mesogene genau entgegengesetzt stehen, s. Abb. 2.15.

### 2.4.2 Zuordnung der experimentellen Befunde

Mit den oben geschilderten Methoden lassen sich die in den neu entwickelten Synthesemethoden hergestellten flüssigkristallinen Kolloiden in Siliconöl und die in der konventionellen Dispersionspolymerisation hergestellten flüssigkristallinen Kolloiden in Methoxyethanol/Ethanol bzw. Wasser vergleichen.

Die Eigenarten der Partikel aus der unpolaren Dispersionspolymerisation mit MAPPDMS als Stabilisator wurden bereits im Kapitel 2.3.2 erläutert. Über die Interferenz der Doppelbrechungen kann nun eine eindeutige Zuordnung zu einer Konfiguration vorgenommen werden. Beim reinen Betrachten größerer Kugeln aus dieser Methode ( $>1 \mu\text{m}$ ) unter dem Polarisationsmikroskop (s. Abb. 2.16) erscheinen grünliche Partikel mit malteserkreuzförmiger Textur. Nach Einführung des zusätzlichen doppelbrechenden Materials in den Versuchsaufbau erkennt man



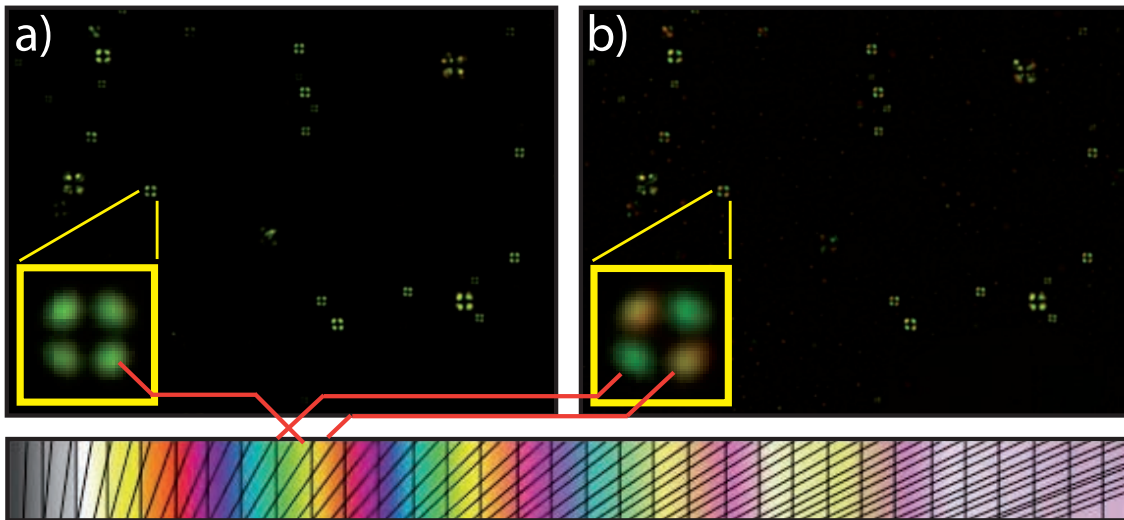


Abbildung 2.16: Veränderte Doppelbrechung bei radialen Partikeln aus der unpolaren Dispersionspolymerisation a) ohne und b) mit zusätzlicher Doppelbrechung

eine Verschiebung der Doppelbrechung in zwei Sektoren hin zu orange bzw. ins Türkisgrün. Vergleicht man diese Farben mit der Michel-Levy-Tabelle der Doppelbrechung, so ist das Orange eine Verstärkung der Doppelbrechung, das Türkis eine Abschwächung. Das entspricht verglichen mit den obigen Überlegungen (s. Abb. 2.14) einer eindeutig radialen Konfiguration. Die entsprechenden Muster würden zwar auch bei Aufsichten auf axiale und bipolare Kolloide zutreffen, jedoch müssten statistisch gesehen auch andere Texturen zu sehen sein.

Die kleineren Partikel ( $<1 \mu\text{m}$ ) sind wie oben geschildert anisotrop, jedoch sind sie zu klein, um sie zweifelsfrei im Polarisationsmikroskop untersuchen zu können. Da allerdings die Axiale Konfiguration mit der radialen sehr verwandt ist, kann davon ausgegangen werden, dass solche Kolloide axial sind.

In der unpolaren Dispersionspolymerisation mit **SIPEAL** als Stabilisator kann man diverse Texturen in allen Größenbereichen erkennen. Hier scheint es keine reproduzierbar bevorzugte Orientierung in den gebildeten Kugeln zu geben.

In der konventionellen Dispersionspolymerisation hergestellten Kolloide hatten fast ausschließlich anisotrope Eigenschaften. Damals wurde aber automatisch eine

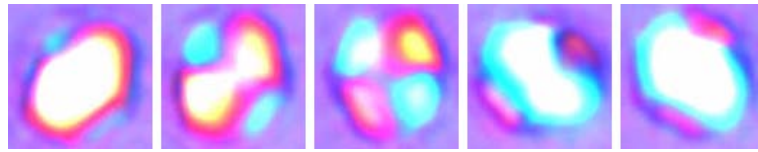


Abbildung 2.17: Rotationsserie eines bipolaren Partikels aus der klassischen Dispersionspolymerisation mit zusätzlicher Doppelbrechung

bipolare Konfiguration für alle anisotropen Kolloide angenommen. Für die Zuordnung zu einer der erweiterten Konfigurationen mussten jedoch die Ergebnisse teilweise reproduziert und weiterführend untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde das Monomer **M1**, der sterische Stabilisator Hydroxypropylcellulose und ein radikalischer Initiator in einer 1:1-Mischung aus Ethanol und Methoxyethanol gelöst, entgast und erhitzt. Die als Dispersion anfallenden Partikel wurden in Wasser redispergiert, da das Ethanol als schlechtes Dient, allerdings vor dem Methoxyethanol verdampft, was dazu führt, dass die Kolloide sich im Methoxyethanol lösen und als Filme auf den Objektträgern spreiten.

Bei der Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop kamen wiederum anisotrope Partikel zum Vorschein. Eine Rotationsserie mit zusätzlicher Doppelbrechung wurde aufgenommen, um die Konfiguration zweifelsfrei zu identifizieren. Eine solche Bildserie ist in Abb. 2.17 dargestellt. Beim Vergleich der Rotationsserie mit dem Schema in Abb. 2.15 können die farbigen Texturen eindeutig einer bipolaren Konfiguration zugeordnet werden.

### 2.4.3 Kontrolle über die Konfigurationen der dargestellten Kolloide

Somit ergaben sich mit den unterschiedlichen Stabilisatoren unterschiedliche Mesogenkonfigurationen in den dargestellten flüssigkristallinen Kolloiden. Dabei ist anscheinend, wie schon in den 3D-Modellen der Mesogenkonfigurationen zu erkennen, die Verankerung der Mesogene auf der Oberfläche von wesentlicher Bedeutung. Für bipolare und konzentrische Konfigurationen ist eine parallele Verankerung der Mesogene auf der Kugeloberfläche vonnöten, Für radiale und axiale

Partikel müssen die Mesogene orthogonal zu der Oberfläche verankert sein. In der Literatur wird in der Regel nach dem Trial- and Error-Prinzip verfahren, eine kontrollierte chemische Verankerung der Mesogene an die Oberflächen der Kolloide wurde noch nicht erreicht. Eine solche Kontrolle wäre natürlich in Bezug auf die Manipulierbarkeit der Kolloide vorteilhaft, außerdem würde dies eine langwierige Suche nach geeigneten Bedingungen in späteren Untersuchungen mit weiteren Monomeren ersparen. Die Ergebnisse von früheren Arbeiten der Forschungsgruppe (v. a. von M. Vennes (vgl. [115])) und die Ergebnisse der Adaption der Dispersionspolymerisation in unpolare Medien ergaben jedoch scheinbar sich widersprechende Ergebnisse. Während bei der in polaren Medien durchgeführten Dispersionspolymerisation bei vielen verschiedenen Monomeren fast ausschließlich die bipolare Konfiguration vorgefunden wurde, trat, wie bereits beschrieben, bei der unpolaren Dispersionspolymerisation ein unterschiedliches, von den Stabilisatoren abhängiges, Verhalten auf. Es lässt sich jedoch bei genaueren Untersuchungen von den Reaktionsbedingungen erklären und unter vorsichtiger Variation zur Kontrolle der Konfigurationen der Kolloide verwenden.

Zunächst einmal lässt sich natürlich eine Abhängigkeit der Oberflächenverankerung – und somit der Konfiguration – vom verwendeten Monomer, also den Eigenschaften der Mesogene vermuten. Dazu wurde aber in allen Fällen dasselbe verwendet, allerdings mit unterschiedlichen Ergebnissen. Desweiteren könnte auch eine Wechselwirkung des Mesogens mit dem Lösungsmittel(-gemisch) die Verankerung auf der Oberfläche kontrollieren. Dabei sollte die stark polare endständige Cyanogruppe des Mesogens sich in Richtung polarer Lösungsmittel ausrichten und sich von unpolaren Lösungsmitteln wegorientieren. Jedoch scheint genau der entgegengesetzte Fall einzutreten. In polaren Lösungsmitteln ist für die gefundene bipolare Konfiguration eine parallele Verankerung der Mesogene auf der Oberfläche der Kugel nötig, für eine radiale Konfiguration, wie für die unpolare Dispersionspolymerisation mit **MAPPDMS** ermittelt werden konnte, eine perpendikuläre. Außerdem hätte man für die unpolare Dispersionspolymerisation mit **SIPEAL** als Stabilisator eine ausschließlich bipolare (oder konzentrische) Konfiguration gefunden werden müssen. Also muss die Lösung des Problems durch die Auswahl der Stabilisatoren gefunden werden können.

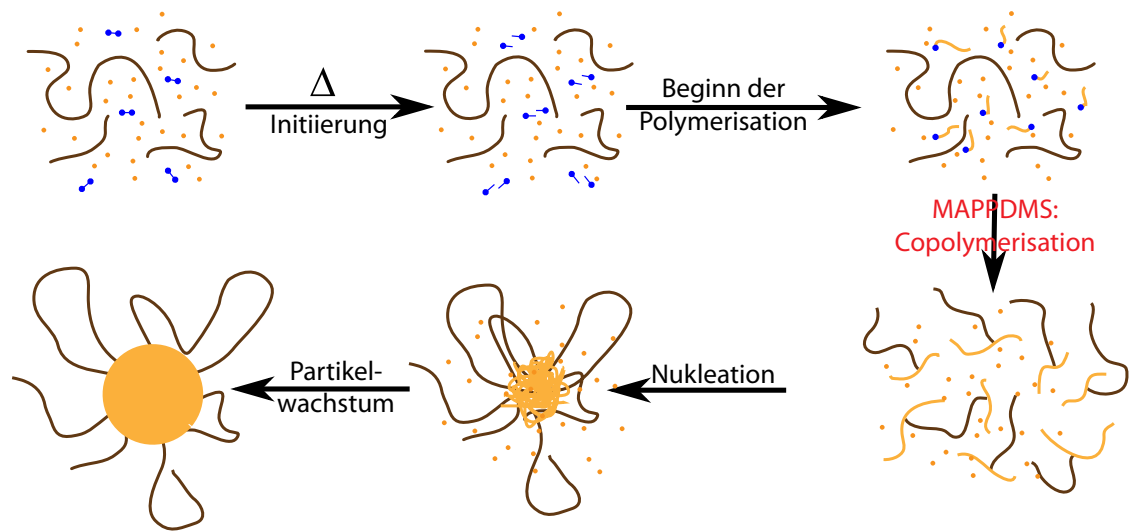


Abbildung 2.18: Mechanismus der für unpolare Medien adaptierten Dispersionspolymerisation. Nach der Initiierung werden erst Polymerketten gestartet, die bei Verwendung von MAPPDMS als Stabilisator damit copolymerisieren, und anschließend gemeinsam ausfallen

Zunächst lässt sich feststellen, dass anscheinend der Mechanismus der Dispersionspolymerisation bei der Adaption für in unpolare Medien verändert werden musste. Anstatt wie beim herkömmlichen Verfahren die Polymerisation vom Stabilisator aus zu initiieren, wurde der Stabilisator **MAPPDMS** statistisch in das flüssigkristalline Seitenkettenpolymer einpolymerisiert und der Stabilisator **SIPEAL** einfach zum grenzfächenaktiven Stabilisieren der Kolloide verwendet (vgl. Abb. 2.18). Beim **MAPPDMS** bewirkt das zwar erfolgreich eine chemisch gebundene sterische Stabilisierung des präzipitierenden Polymers, jedoch übt dieser Sachverhalt offensichtlich einen Einfluss auf die Konfiguration der Kolloide aus.

Somit muss die Lösung des Problems in der chemischen Struktur der Copolymeren, die sich letztendlich an der Grenzfläche der Kugeln bilden, liegen. Somit ergeben sich unterschiedliche Copolymerentypen an der Oberfläche der Kolloide. Zieht man Literatur über flüssigkristallin/nicht flüssigkristalline Copolymeren zu Rate[44][45][90], erkennt man deutliche Parallelen. Bei Blockcopolymeren mit LC

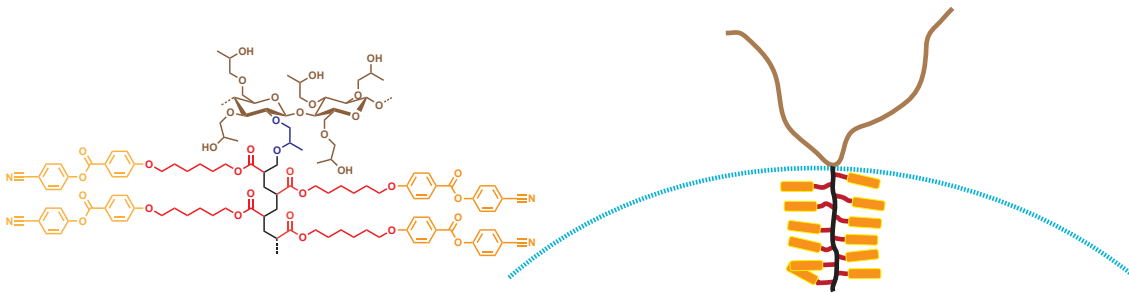


Abbildung 2.19: Chemische Anbindung des Stabilisators am Polymer und sich daraus ergebende Verankerung an der Kugeloberfläche in der klassischen Dispersionspolymerisation mit **HPC** als Stabilisator

und nicht-LC Blöcken neigen die Mesogene und die nichtflüssigkristallinen Polymerbereiche zur Phasenseparation, wobei die langen Polymerketten der nichtflüssigkristallinen Blöcke und die Mesogene generell parallel stehen. Ausnahmen gibt es für Strukturen, bei denen der nichtflüssigkristalline Block im Bulk kleine Strukturen im flüssigkristallinen Polymer ausbildet.[45] Für die mit **HPC** stabilisierten Kolloide aus der klassischen Dispersionspolymerisation bedeutet dieses Verhalten, dass das Polymerrückgrat des LC-Polymers senkrecht zur stabilisierenden HPC-Kette wächst, somit in Richtung der Kugelmitte zeigt und die Mesogene sich parallel zur Kugeloberfläche ausrichten (vgl. 2.19 sowie [45][124]). Eine parallele Verankerung der Mesogene auf der Oberfläche jedoch ergibt entweder eine konzentrische oder eine bipolare Mesogenkonfiguration. Eine konzentrische Konfiguration jedoch benötigt aufgrund ihres Liniendefektes, der energetisch ungünstig ist, einen weiteren Stimulus wie z.B. einen Fluss innerhalb des Kolloides, realisiert z. B. in mikrofluidischen Setups [43][84], die beiden Punktdefekte der bipolaren Anordnung sind wesentlich günstiger.

Analog zu den obigen Überlegungen betrachtet man nun die Copolymere aus der statistischen Copolymerisation mit dem **MAPPDMS**. Betrachtet man hier die chemische Anbindung des Stabilisators im Polymerrückgrat, so erkennt man, dass sich hier die Stabilisator-kette orthogonal zum Polymerrückgrat ausrichten sollte, wiederum parallel zu den Mesogenen, was aber in diesem Fall den umgekehrten

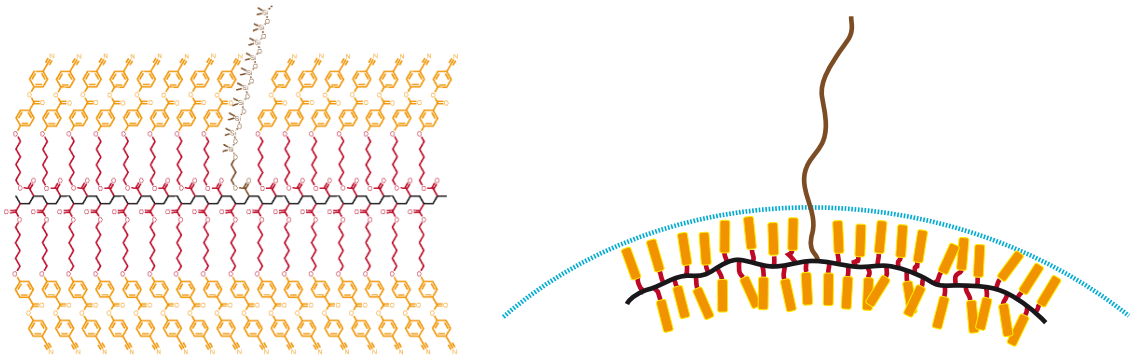


Abbildung 2.20: Chemische Anbindung des Stabilisators am Polymer und sich daraus ergebende Verankerung an der Kugeloberfläche bei dem Stabilisator **MAPPDMS**

Fall wie in der klassischen Dispersionspolymerisation hervorruft – die Mesogene werden senkrecht zu Oberfläche verankert (vgl. Abb 2.20). Eine solche orthogonale Oberflächenverankerung wird eine radiale oder eine axiale Konfiguration der Mesogene im Kolloid zur Folge haben. Die weiter vorne erwähnte Beobachtung, dass sehr kleine Kugeln eher die axiale Konfiguration und größere Kolloide eher die radiale Konfiguration bevorzugen, wird später erläutert.

Der Stabilisator **SIPEAL** ist ein grenzflächenaktives Molekül, dessen Eignung als Stabilisator darin besteht, dass es sowohl Siliconanteile als auch organische Seitenketten besitzt. Es bindet jedoch nicht chemisch am Polymer an. Daher sollte in diesem Fall keine der Konfigurationen bipolar oder radial bevorzugen und beide aufzufinden sein. Interessant zu untersuchen ist hierbei jedoch die bevorzugte Konfiguration der Mesogene frei von chemischer Verankerung auf der Oberfläche.

### 2.4.4 Energieinhalte bei Kolloiden mit radialer Oberflächenverankerung

Die energetischen Überlegungen wurden in Kooperation mit Dr. [REDACTED], durchgeführt.

Um den Übergang der Konfigurationen bei nematischen Kolloiden mit homöotroper Oberflächenverankerung zu verstehen, muss man zunächst mögliche Störungen im Direktorfeld einer flüssigkristallinen Phase betrachten. Die Anordnung der Mesogene in der Phase kann durch Biegung („bend“), Spreizung („splay“) oder Verdrehung („twist“) gestört werden. Twist tritt bei cholesterischen Phasen auf, ist also für die hier betrachteten nematischen Kolloide nicht relevant. Splay und Bend sind in Abb. 2.21 modellhaft dargestellt. Die Variablen der freien Energie des Systems besteht aus der Oberflächenenergie der Kugel und aus dem überschüssigen Energieinhalt der LC-Phase, der aus den jeweiligen Störungen resultiert.

#### Homogenes Direktorfeld

Der Anteil von Splay und Bend ist bei einem homogenen Direktorfeld nicht vorhanden. Die Oberflächenenergie  $\gamma$  besteht aus der Basisoberflächenenergie  $\tau$  und der Verankerungsenergie, die vom Winkel der Verankerung zur Oberflächennor-

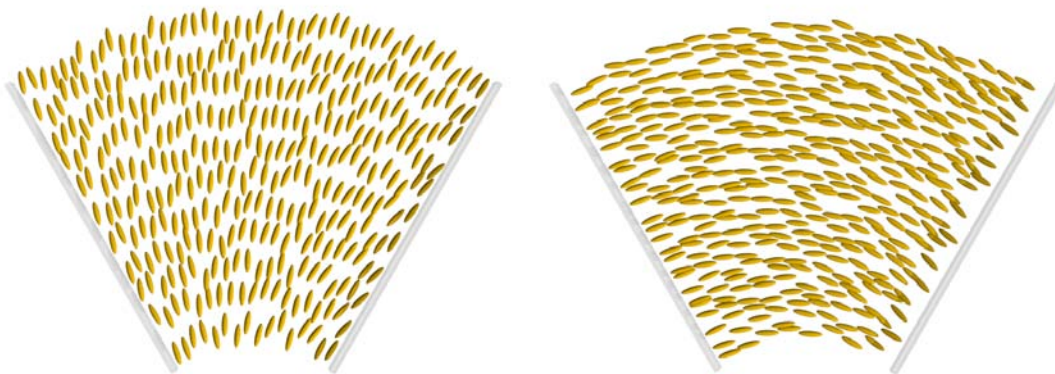


Abbildung 2.21: Mögliche Störungen einer nematischen Phase: Splay (links), Bend (rechts)

malen  $\vec{q}$  abhängt.

$$\gamma \approx \tau + \omega \sin^2 \phi \quad (2.1)$$

Die Oberflächenenergie der Kugel läuft mit der Größe der Kugeloberfläche (und somit mit  $R^2$ ). Damit ergibt sich für die freie Energie des Systems (der Sinus mittelt sich auf die Gesamtoberfläche gesehen heraus):

$$F_I = \tau R^2 + \omega R^2 \quad (2.2)$$

### Homöotrope Verankerung auf der Oberfläche

Bei dauernd senkrechter Verankerung auf der Kugeloberfläche besteht die Gesamtoberflächenenergie nur aus der Basisoberflächenenergie, da  $\sin^2 \phi = 0$ . Hinzu kommt die freie Energie der LC-Phase. Diese besteht aus dem Splay und dem Bend der Mesogene.

$$f(\vec{r}) \approx \frac{1}{2} \kappa \left[ \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2 + \left( \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

Dabei ist der Term  $\left( \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2$  (Skalarprodukt) der Splay und der Term  $\left( \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2$  (Kreuzprodukt) der Bend. Bei der vorgegebenen Konfiguration ist der Bend 0 und der Splay nur abhängig vom Radius der Kugel (genauer von  $\sqrt[3]{R^3}$ ). Somit ergibt sich für die Gesamtenergie dieser Konfiguration

$$F_{II} = \tau R^2 + \kappa R \quad (2.4)$$

### Vergleich der Energien der Fälle

Vergleicht man die Energien der Extremfälle und subtrahiert sie, ergibt sich als Differenz der freien Energien

$$F_I \approx \tau R^2 + \omega R^2 \quad (2.5)$$

$$-F_{II} \approx \tau R^2 + \kappa R \quad (2.6)$$

---


$$\Delta F \approx \omega R^2 - \kappa R \quad (2.7)$$

Ist  $\Delta F$  positiv, gilt  $F_I > F_{II}$ , und somit wird das homogene Direktorfeld energie-



tisch ungünstig. Es folgt:

$$\Delta F \approx \omega R^2 - \kappa R > 0 \quad (2.8)$$

$$\Rightarrow R \gtrsim \frac{\kappa}{\omega} \quad (2.9)$$

Dies bedeutet, dass Kugeln mit homöotroper Verankerung auf der Oberfläche ab einer gewissen Größe radialsymmetrisch werden.

### Wie gehen die beiden Konfigurationen ineinander über?

Ist nun  $R \ll \frac{\kappa}{\omega}$ , wird man Kugeln mit homogenem Direktorfeld erhalten, die Energie, die man über die Homogenität der LC-Phase gewinnt, ist größer als die, die man aufwenden muss, um die Verankerungswinkel zu verziehen. Ist im Gegensatz dazu  $R \gg \frac{\kappa}{\omega}$  gilt der umgekehrte Fall, und es herrscht eine radialsymmetrische Konfiguration vor. Betrachtet man nun den Fall, dass gilt  $R \approx \frac{\kappa}{\omega}$ , muss sich in der Kugel ein Defekt ergeben, der einen Übergang zwischen den Grenzfällen erlaubt. Dies kann durch einen Ringdefekt geschehen. Für diesen Ringdefekt kann man einen Radius  $\mathfrak{R}$  einführen. Für die Grenzfälle der möglichen Konfigurationen gilt nun:

$$\lim_{\frac{R\omega}{\kappa} \rightarrow 0} \mathfrak{R} \rightarrow \infty \quad (2.10)$$

$$\lim_{\frac{R\omega}{\kappa} \rightarrow \infty} \mathfrak{R} \rightarrow 0 \quad (2.11)$$

Der Radius  $\mathfrak{R}$  muss sich also von  $\infty$  für ein perfekt homogenes Direktorfeld in einen Punkt für ein perfekt radiales Direktorfeld zusammenziehen. Einen interessanteren Fall gibt es für  $R \approx \frac{\kappa}{\omega}$ . Hier kann gelten:  $\mathfrak{R} \lesssim R$ , abhängig von den Vorfaktoren  $\omega$  und  $\kappa$ . In einem gewissen Bereich, der in dieser Größenordnung liegt, sollte also der Ringdefekt in den Kolloiden gebildet und als bipolare Konfiguration unter dem Mikroskop sichtbar sein. Ein Schema dieses Verhaltens ist in Abb. 2.22 dargestellt. Da die Konstanten nicht numerisch bekannt sind, kann nicht genau vorausgesagt werden, in welchem Größenbereich sich dieser Ringdefekt ausbildet. Für zumindest ein System, nämlich für Kolloide aus **M1** kann jedoch

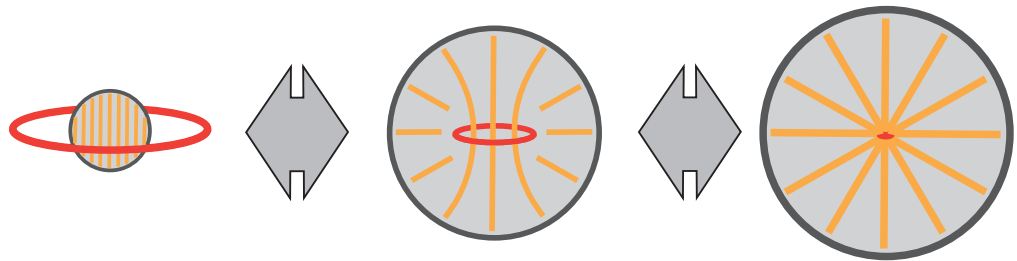


Abbildung 2.22: Paralleles und Radiales Direktorfeld (links bzw. rechts) als Extremfälle – System weicht in einen Ringdefekt (roter Ring) aus, dessen Radius  $\mathfrak{R}$  mit steigender Kugelgröße abnimmt.

aufgrund der gefundenen Ergebnisse diese Größe bei knapp unter  $1 \mu\text{m}$  bestimmt werden. Insofern passen die Theorie und das Experiment gut zusammen.

### 2.4.5 Alternative Stabilisierung in unpolaren Lösungsmitteln

Um nachzuweisen, dass die Beeinflussung der Konfigurationen mittels der verwendeten Stabilisatoren tatsächlich so wie beschrieben funktioniert, wurden zwei Konzepte entwickelt. Zum Einen musste ein Stabilisator entwickelt werden, der auch im vorliegenden unpolaren System die Mesogene parallel zur Kugeloberfläche zu verankern. Das bedeutet, man benötigt entweder eine Möglichkeit, eine Polymerkette auf einen polysiloxanhaltigen Stabilisator zu propfen oder jedoch

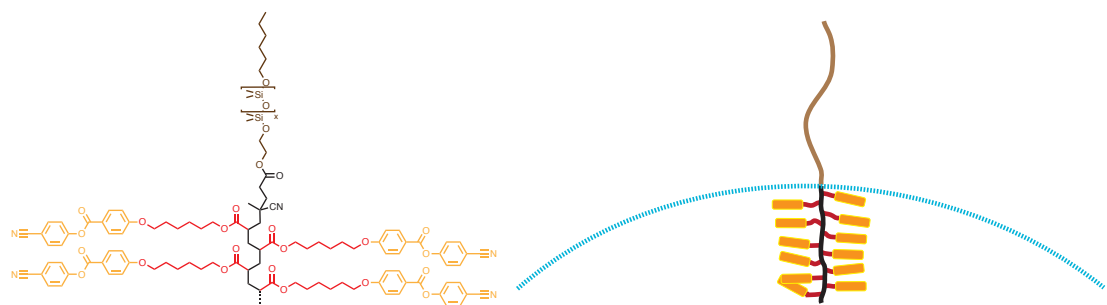


Abbildung 2.23: Konzept zur Oberflächenverankerung chemisch und schematisch

analog zur klassischen Dispersionspolymerisation vom Stabilisator aus zu starten. In beiden Fällen wird ein funktionalisiertes Polysiloxan als Ausgangssystem benötigt, um die Stabilisierung gegenüber dem Siliconöl als Dispersionsmedium zu gewährleisten. Da ein kontrolliertes Aufpropfen auf eine Polysiloxankette jedoch schwierig ist (Hydrosilylierung an ein mit Si-H - Bindungen versehenem Polydimethylsiloxan wäre eine Möglichkeit), wurde ein Konzept entwickelt, die Polymerisation direkt von einer Polysiloxankette aus zu starten. Das Konzept für diese alternative Stabilisierung ist in Abb. 2.23 dargestellt. Dabei wird ein endfunktionalisiertes Polysiloxan weiterfunktionalisiert, um einen Makroinitiator herzustellen. Zuerst wird dazu 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) mit Oxalylchlorid zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt, was quantitativ geschieht. Die Umsetzung kann mittels Infrarotspektroskopie verfolgt werden, da die Bande der OH-Streckschwingung der Säuregruppe nach der Umsetzung verschwindet. Das Säurechlorid kann isoliert werden, da nicht verbrauchtes Oxalylchlorid wie auch das Lösungsmittel im Vakuum bei niedrigen Temperaturen entfernt werden kann. Niedrige Temperaturen (Raumtemperatur reicht aus) sind nötig, damit das als thermischer Initiator gedachte Molekül nicht vorschnell zerfällt.

Das so hergestellte Säurechlorid wird entweder direkt oder nach Isolation mit einem monocarbinolterminierten Polysiloxan ( $\overline{M}_n$  ca. 10 kDa) umgesetzt. Ob die Umsetzung komplett stattfindet, ist für die Kugelsynthese als solches nicht relevant, da nicht umgesetztes Polysiloxan sich einfach mit dem Dispersionsmedium mischen sollte, während nicht umgesetzte Säuregruppen der 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) zwar sicherlich ebenso wie auch der veresterte Makroinitiator Polymerketten startet, jedoch solche Polymere sicherlich zusammen mit den Copolymeren entmischen und in die entstehenden Kugeln eingebaut werden. Das passiert völlig analog zur herkömmlichen Dispersionspolymerisation. Trotzdem wäre eine vollständige Umsetzung wünschenswert, um die Reaktionsbedingungen genau kontrollieren zu können. Diese Umsetzung kann mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden, da die Signale der Protonen neben dem gebildeten Ester sich deutlich von denen neben der terminalen Hydroxygruppe des als Ausgangssubstanz verwendeten carbinolfunktionalisierten Polysiloxans unterscheiden. Sind die Ausgangssignale verschwunden, ist die Umsetzung vollständig. Um eine sol-

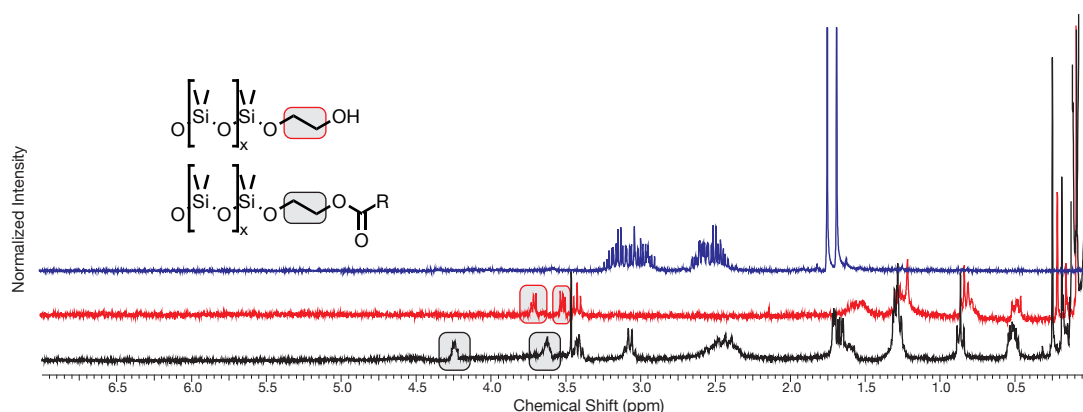
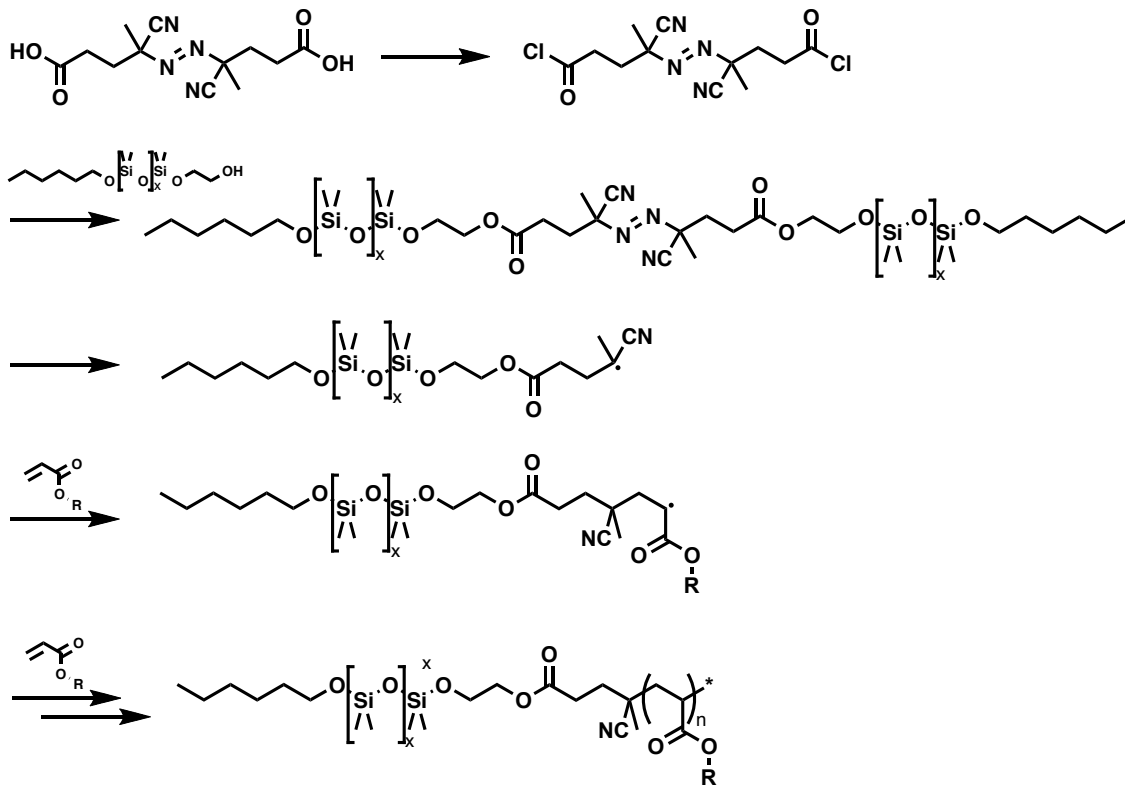


Abbildung 2.24:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (v.o.n.u.) von Säurechlorid, funktionalisiertem Polysiloxan und Makroinitiator

che hohe Umsetzung zu erreichen, wurde mit mehrfachem überschuss an Säurekomponente gearbeitet, es ist also davon auszugehen, dass einige nicht umgesetzte Säurechloridgruppen beim Stabilisator enthalten sind, die evtl. mit dem bei der Aufarbeitung verwendeten Methanol umgesetzt worden sind. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorids), des monocarbinolterminierten Polydimethylsiloxans und des Makroinitiators sind in Abb. 2.24 gegeneinander aufgetragen. Man erkennt klar die zusätzlichen, vom ABCV stammenden, Peaks beim Makroinitiator, die im Gegensatz zum bloßen endfunktionalisierten Polydimethylsiloxan erscheinen sowie auch die gegenüber den der Hydroxygruppe benachbarten Wasserstoffatomen (rot umrandet) deutlich tieffeldverschobenen der entstandenen Estergruppe benachbarten Wasserstoffatomen (schwarz umrandet).

Mit dem so dargestellten Polysiloxanen wurden mit dem Monomer **M1** Kolloide hergestellt. Die übliche Prozedur wurde verwendet, nur wurde statt des BPO und des Stabilisator der neuartige Makroinitiator zugegeben, der ja die Funktionen beider Komponenten übernehmen soll. Das Schema der Synthese des Makroinitiators und die Umsetzung zum Copolymer ist in Schema 2.4 dargestellt. Thermisch initiiert wurde bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Auswertung der unter dem Mikroskop sichtbaren Kolloide ergab, dass das



Schema 2.4: Schema zur Herstellung des verwendeten Makroinitiators und der weiteren Umsetzung zum Copolymer, das als Stabilisierung der Kolloide dient

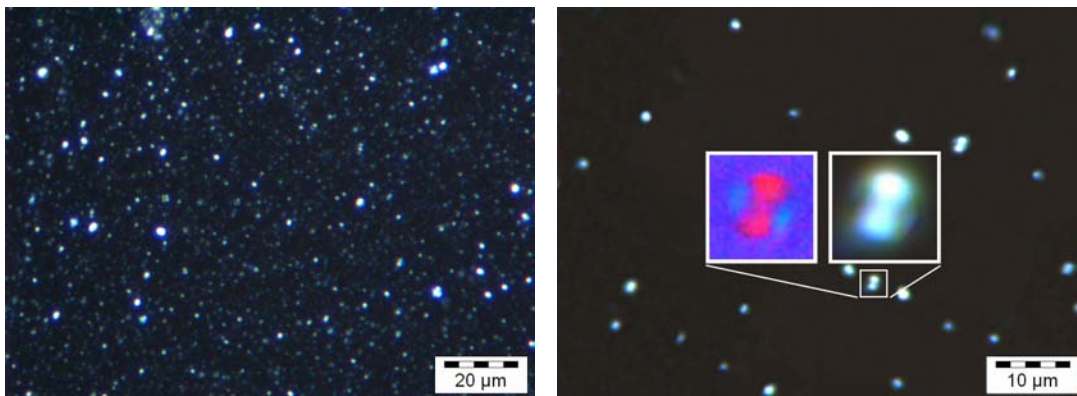


Abbildung 2.25: Abbildungen der Kolloide aus M1 und dem synthetisierten Makroinitiator

Konzept im Prinzip funktioniert. Das charakteristische Blinken der anisotropen Kolloide ist gut sichtbar, es zeigen sich kaum Malteserkreuze, die für eine radiale Konfiguration sprechen würden. Die auftretenden Malteserkreuze können allerdings darüber erklärt werden, dass man direkt auf einen der Pole der bipolaren Konfiguration schaut oder auf genau die Position schaut, bei der die Mesogenauslöschungen eine Malteserkreuzartige Textur bilden (vgl. Abb. 2.11 und 2.12). Die anisotrope Konfiguration trifft jedoch hier nicht nur wie bei der zuerst entwickelten unpolaren Dispersionspolymerisation auf extrem kleine, sondern auf alle Kolloide zu. Eine Übersicht über einen größeren Ausschnitt aus einer Probe und eine Detailvergrößerung aus derselben Probe sind in Abb. 2.25 dargestellt. Baseballartige Texturen sind aufgrund der im Vergleich zur Belichtungszeit schnellen Brownschen Bewegung und Rotation nicht sehr gut zu erkennen. Die Phasenübergänge der auf diese Weise synthetisierten Kolloide entsprechen wiederum gut denen des direkt synthetisierten Polymers und somit auch denen der in der ursprünglichen unpolaren Dispersionspolymerisation.

### **2.4.6 Versuch einer Änderung der Oberflächenverankerung mittels Side-on-Mesogenen**

Eine weitere Möglichkeit, die Oberflächenverankerung der Kolloide chemisch zu steuern, sollte die Verwendung von Side-on-Mesogenen wie bei dem Monomer **M2** sein. Side-on-Mesogene sind bekannt, dass sie in polymerisierter Form die Gückgrate der entsprechenden Polymere strecken und sich parallel dazu anordnen. Richtet sich der eincopolymerisierte **MAPPDMS**-Stabilisator also immer noch orthogonal zum Polymerrückgrat aus, sollten sich die Mesogene sich parallel zur Oberfläche anordnen und sich wieder bipolare oder konzentrische Kugeln ausbilden. Außerdem könnte die gestreckte Konformation bei nichtchemischer Anbindung sich bevorzugt längs der Kugeloberfläche anordnen. Die Darstellung der chemischen Anbindung sowie eines schematischen Aufbaus der Oberfläche eines solchen Kolloids sind in Abb. 2.26 zu finden.

Nach der Darstellung der Kolloide ergab sich jedoch ein anderes als das erwartete Verhalten. Es sind zwar Kolloide in der erwarteten Größenordnung vorhan-

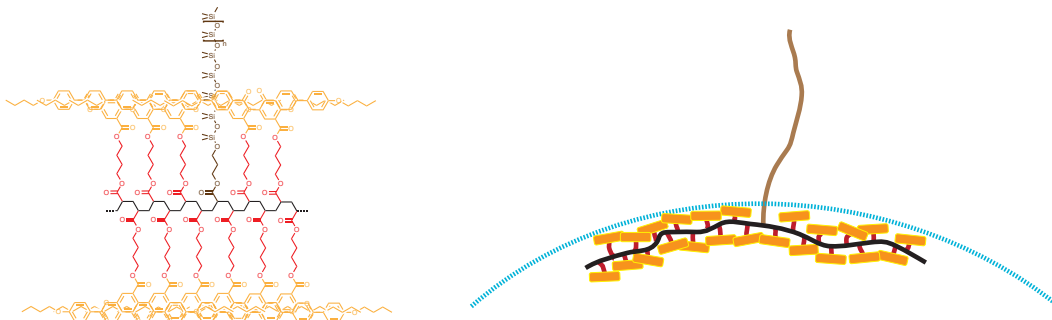


Abbildung 2.26: Konzept für die Verwendung von Side-on-Mesogenen für die Herstellung von bipolaren Kolloiden

den, jedoch sind sie nicht bipolar. Bei den mit **MAPPDMS** dargestellten Kolloiden sind noch einigermaßen gut zu erkennende Texturen zu sehen, die aber eher radial oder axial sind – die senkrechte Oberflächenverankerung ist gut in fast allen beobachteten Partikeln an der Orangefärbung der oberen linken und unteren rechten Bereiche zu erkennen (vgl. Abb. 2.27). Bei den mit **SIPEAL** hergestellten Kolloiden ist gar keine definierte Struktur mehr zu erkennen (vgl. 2.28). Das bedeutet, dass entgegen der Idee nicht die Anordnung des Stabilisators im Polymerrückgrat, sondern nur die Anordnung des Stabilisators gegenüber den Mesogenen eine Bedeutung hat. Im Fall der unpolaren Dispersionspolymerisation mit dem Monomer **M3** und dem Stabilisator **MAPPDMS** kann anscheinend die Polysiloxankette des Stabilisators nicht die Abschirmung der Polymerkette durchdringen, sondern ordnet sich mit den Mesogenen parallel zum Polymerrückgrat an. So entsteht wieder der Fall einer orthogonalen Verankerung der Mesogene auf der Oberfläche, was wie weiter vorne geschildert zu einer radialen oder axialen Konfiguration im Kolloid ergibt. Jedoch ist der Hauptteil der Kolloide nicht radial wie beim Monomer **M1**, sondern eher allgemein anisotrop. Erst ab ca.  $2\ \mu\text{m}$  Durchmesser sind sie dann radial. (vgl. Abb. 2.27). Dies erklärt sich – folgt man den theoretischen Überlegungen – aus unterschiedlichen elastischen Konstanten der nematischen Phasen der Polymere.

Betrachtet man die Kolloide, die mit dem kommerziellen Stabilisator **SIPEAL** dargestellt wurden, beobachtet man hauptsächlich Kugeln, die eine körnige Struk-

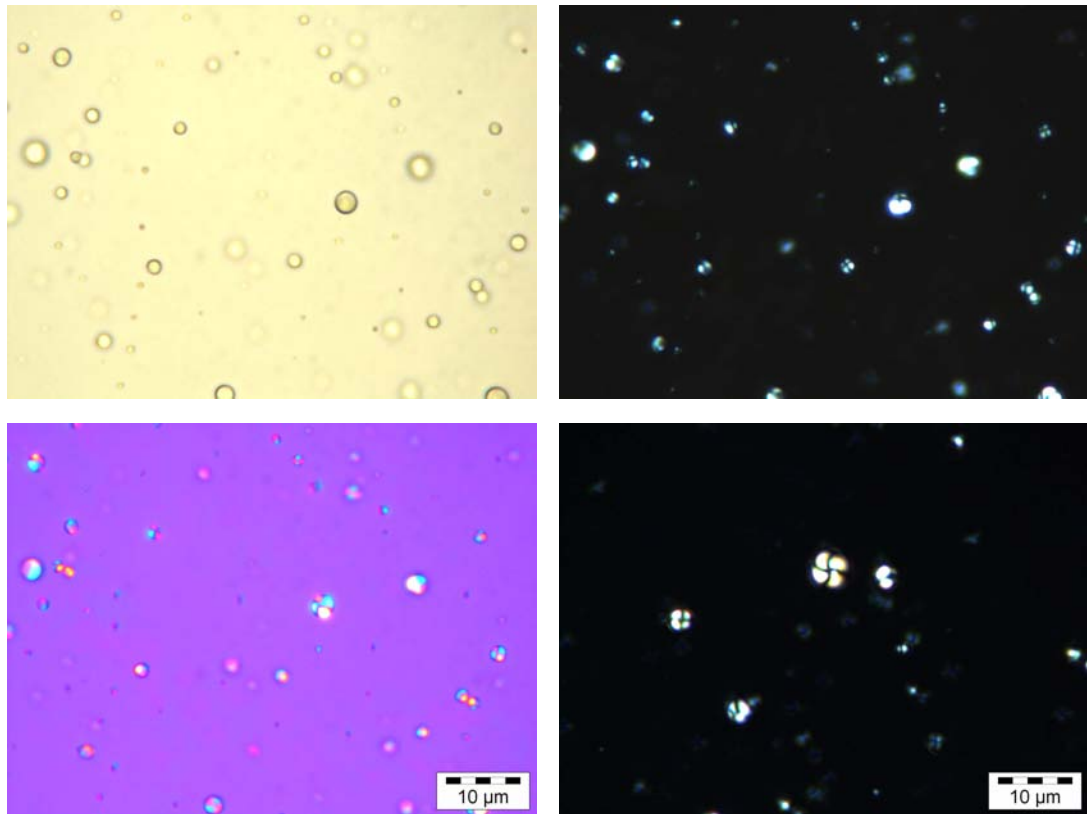


Abbildung 2.27: Aufnahmen von Kolloiden aus **M3** und **MAPPDMS**. Gut zu erkennen ist bei der Aufnahme mit zusätzlicher Doppelbrechung die orthogonale Aufhängung der Mesogene



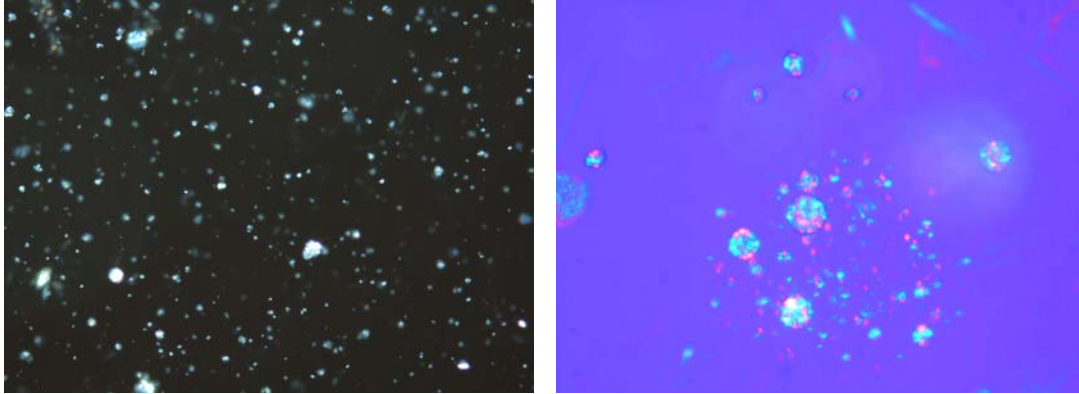


Abbildung 2.28: Aufnahmen von Kolloiden aus **M3** und **SIPEAL**. Es sind keine definierten Texturen bei den Kolloiden zu erkennen. Links: Übersichtsbild, rechts: Detailvergrößerung mit zusätzlicher Doppelbrechung

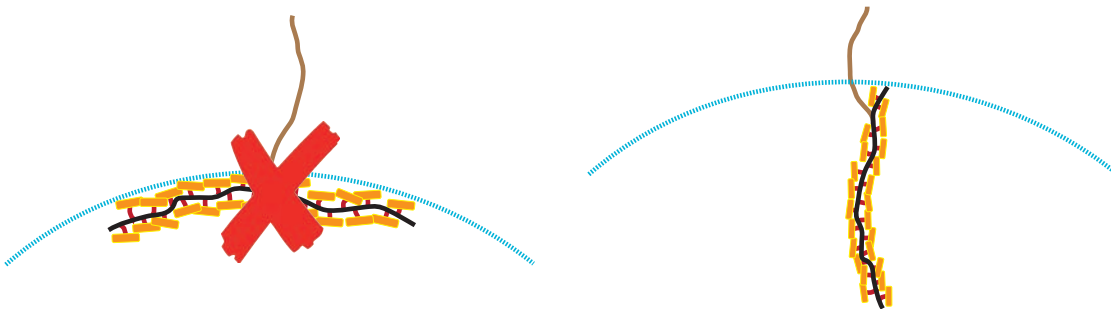


Abbildung 2.29: Nicht realisierbare (links) und reale (rechts) Anbindung von **MAPPDMS** an den Side-on-Mesogenen

tur aufweisen, was für diverse Polydomänen innerhalb der Kolloide spricht. Eine geordnete Struktur auf  $\mu\text{m}$ -Ebene kann anscheinend nicht erzeugt werden.

### 2.4.7 Kolloide aus cholesterischen Copolymeren

Analog zu den dargestellten cholesterischen Copolymeren wurden auch die Monomeren **M1** und **M2** gemeinsam einer Dispersionspolymerisation unterzogen, um cholesterische Kolloide zu erhalten. Dazu wurde die als am erfolgversprechendste Monomerkombination **CPC-E** verwendet und mittels der unpolaren Dispersionspolymerisation und den Stabilisatoren **MAPPDMS** und **SIPEAL** in Kolloide eingebaut.

Bei beiden Methoden wurden auch flüssigkristalline Kolloide erhalten, deren Klärpunkte dem des entsprechenden cholesterischen Copolymers entspricht. Man kann also davon ausgehen, dass auch das entsprechende Copolymer in den Kolloiden realisiert wurde. Bei den mittels **MAPPDMS** stabilisierten Kolloiden (Siliconöl/THF 1:1) erkennt man definierte Kolloide, die zwischen gekreuzten Polarisatoren generell die von der unpolaren Dispersionspolymerisation schon bekannten malteserkreuzförmigen Texturen ausbildet, die in diesem speziellen Fall jedoch stark verzerrt sind. Die Abbildung dieser Kolloide mit zusätzlicher Doppelbrechung zeigt auch hier wieder die senkrechte Verankerung der Mesogene auf der Oberfläche. Bildet man jedoch die Kugeln ohne Polarisator unter dem Mikroskop ab (alles s. Abb. 2.30), zeigt sich keine Farbigekeit in den Kolloiden, also keine cholesterische Phase. Hier scheint also die Aufhängung an der Oberfläche wiederum die Konfiguration der Kolloide zu dominieren, nicht die Ausbildung der Phase. Allerdings bilden sich keine perfekten Malteserkreuze aus, was dafür spricht, dass eine weitere Komponente außer dem normalen Splay und Bend auf die Ausbildung der inneren Struktur der Kolloide wirkt – der Twist der cholesterischen Phase.

Wie zuvor geschildert, ist die unpolare Dispersionspolymerisation mit **SIPEAL** die Methode, bei der am wenigsten Kontrolle über die Mesogenkonfiguration von außen her ausgeübt wird. Daher wurden auch Kolloide aus demselben Copolymer auf diese Weise hergestellt. Wie zuvor stimmte auch hier der Klärpunkt mit dem

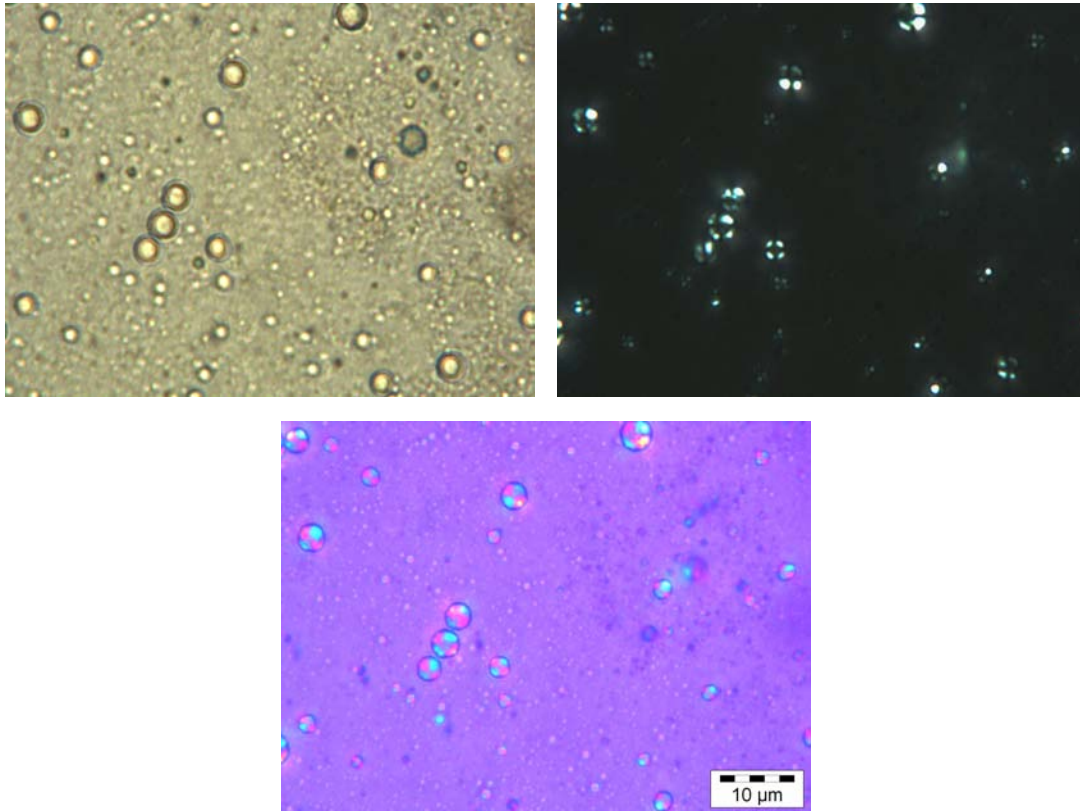


Abbildung 2.30: Kolloide aus cholesterischem Copolymer mit **MAPPDMS** als Stabilisator

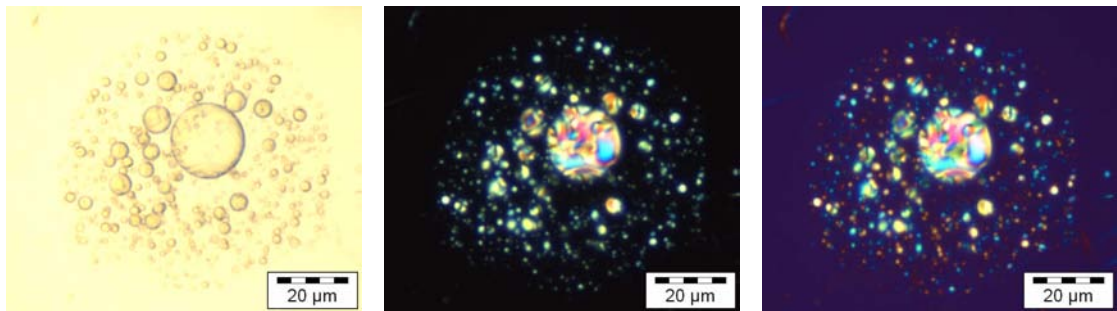


Abbildung 2.31: Kolloide aus cholesterischem Copolymer mit **SIPEAL** als Stabilisator

des cholesterischen Ausgangspolymers gut überein. In Abb. 2.31 sind Kolloide aus diesem Ansatz dargestellt. Hier sind Kolloide in sehr verschiedenen Größen sichtbar, allerdings zeigen auch sie keine cholesterischen Eigenschaften, also keine Farbigkeit ohne Polarisatoren. Zwischen gekreuzten Polarisatoren ist auch hier wie in dem Ansatz mit dem reinen Monomer **M1** verschiedene Texturen, ohne dass eine Konfiguration bevorzugt wäre, dasselbe gilt auch für die Aufhängung der Mesogene an der Oberfläche, wie die Abbildung mit zusätzlichem doppelbrechenden Material im Strahlengang zeigt.

Im Allgemeinen bleibt zu diesen Kolloiden zu sagen, dass keine cholesterischen Eigenschaften erreicht werden konnten. Die beste Erklärung ist, dass wohl die räumliche Ausdehnung der über die vorhandenen Synthesemethoden zugänglichen Kolloide (in der Regel  $<10\ \mu\text{m}$ ) zu klein ist, um regelmäßige cholesterische Strukturen auszubilden, die typischerweise temperaturabhängig im Bereich von 500 nm bis  $1\ \mu\text{m}$  liegen. Darüber hinaus ist auch die Richtung entscheidend, von der man auf die helikale Struktur der cholesterischen Phase blickt. Die Wellenlänge der reflektierten bzw. absorbierten Strahlung verschiebt sich mit dem Winkel, zudem nimmt auch die Intensität ab. Keine sichtbare Färbung könnte also auch an einer falschen Blickrichtung liegen.

## 2.5 Experimente in elektrischen Feldern

Der ursprüngliche Sinn, die Synthese von Kolloiden aus flüssigkristallinen Polymeren überhaupt in unpolare Lösungsmittel zu übertragen, war die Möglichkeit einer Manipulation in elektrischen Feldern. Zum Einen ist dabei eine Rotation interessant, da auf diese Art und Weise eventuell Mikromotoren realisierbar sein könnten, zum anderen ist auch eine gezielte Aggregation in linienförmige Aggregate wünschenswert, da über eine solche Linienbildung zum Beispiel elektrorheologische Flüssigkeiten ihre Eigenschaften erhalten.[54]

Diese beiden Phänomene werden von durchaus unterschiedlichen Eigenschaften ausgelöst. Während das Schalten/Rotieren von solchen flüssigkristallinen Kolloiden eine anisotrope Gesamtdirektorkonfiguration voraussetzt, da mit dem elektrischen Feld der Gesamtdirektor der Kolloide beeinflusst werden soll, ist für eine Linienbildung die Bedingung, dass die Dielektrizitätskonstante der dispergierten Partikel höher sein muss als die des umgebenden Mediums. Bei elektrorheologischen Flüssigkeiten wird dies in der Regel über die Verwendung anorganischer Partikel in Ölen realisiert. Die Dielektrizitätskonstante von Siliconöl bewegt sich typischerweise zwischen 2 und 3.[63] Die Dielektrizitätskonstanten von flüssigkristallinen Phasen sind aufgrund deren Anisotropie anisotrop, bewegen sich aber für Nematene sowohl parallel als auch orthogonal des Direktors typischerweise über einem Wert von 4,[66] wobei sie parallel in der Regel etwas höher sind. Damit sind anisotrope Partikel zwar für diese Art von Manipulation von Vorteil, jedoch nicht zwingend erforderlich, da sich die Dielektrizitätskonstanten der Phase in einer radialen Konfiguration zwar nicht ideal addieren, sich aber eben im Gegensatz zum Direktor auch nicht gegenseitig aufheben.

Aus diesen Voraussetzungen folgt, dass für die mittels der unpolaren Dispersionspolymerisation dargestellten Kolloiden verschiedene Experimente in Betracht kommen. Die kleinen, anisotropen Kolloide können entweder in ein Gleichfeld gebracht werden, um eine Linienbildung zu überprüfen oder in einem Wechselfeld auf Rotation/Schalten hin untersucht werden. Die großen, radialen und damit isotropen Kolloide können ebenfalls auf Linienbildung hin untersucht werden. Im folgenden wurden dazu zwei Versuchsaufbauten realisiert.

## 2.5.1 Linienbildung im Gleichfeld

### Versuchsaufbau

Der folgende Versuchsaufbau wurde zur Untersuchung von Linienbildung von flüssigkristallinen Kolloiden verwendet. Zwei Aluminiumelektroden wurden in ein geschraubtes Gehäuse aus Polycarbonat eingebettet, wobei sie mittels Plastikschrauben immer noch bewegbar blieben. Die Glätte der Kontaktflächen zur Dispersion und somit die Inhomogenitäten im elektrischen Feld sind dabei von der Genauigkeit der Fräsung abhängig, diese beträgt ca. 10  $\mu\text{m}$ . In der oberen Abdeckung bleibt eine Aussparung frei, durch die die Dispersion in den Versuchsaufbau getropft werden kann. An die Elektroden wird ein Spannungsgenerator angeschlossen, der mit einem Verstärker verbunden ist, so können recht hohe Spannungen bis zu einigen 100 V angelegt werden.

Der Spaltenabstand wurde, um ein homogenes Feld zu sichern auf etwa 0,5 mm bis 1 mm eingestellt, dabei wurde eine Spannung von bis zu 200 V angelegt. Eine schematische Darstellung dieses Aufbaus ist in Abb. 2.32 gezeigt. Mit diesem Aufbau wird eine Beobachtung mittels eines Durchlichtmikroskops bei angelegtem Feld in der Ebene des Mikroskoptischs gewährleistet, jedoch kann kein Polarisator/Analysator verwendet werden, da das Polycarbonat selber doppelbrechend ist und somit eine direkte Beobachtung der konfigurationsbedingten Texturen der

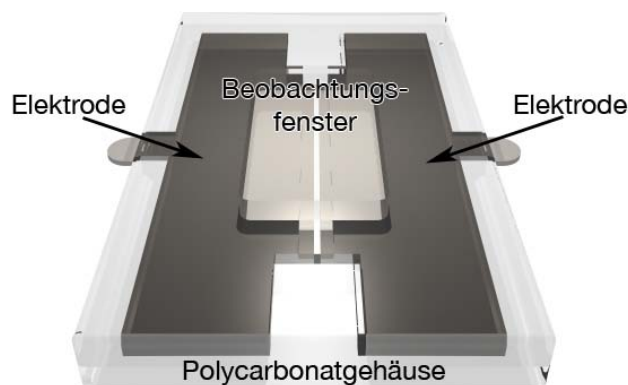


Abbildung 2.32: Darstellung des für die Linienbildung verwendeten Versuchsaufbaus

Kolloide verhindert. Ein ähnlicher Aufbau mit einer Aussparung, um direkt auf einem Objektträger zu messen, wurde zwar gebaut, die Messung scheiterte jedoch an anhaltenden Dichtigkeitsproblemen. Heizen ist in einem solchen Versuchsaufbau nicht möglich.

### Ergebnisse

Nachdem die Dispersion von flüssigkristallinen Kolloiden in Siliconöl in den Versuchsaufbau eingebracht wurde, wurde das Feld angelegt. Die Feldstärke wurde von ca. 100 V/mm bis ca. 500 V/mm variiert, höhere Spannungen wurden aus Sicherheitsgründen nicht verwendet und ein niedrigerer Abstand der Elektroden konnte nicht gewählt werden, da sonst die Möglichkeit eines Kurzschlusses bestanden hätte und der von den Elektroden verursachte Schatten auf den mittels des Mikroskops verursachte Schatten die Beobachtung und Aufnahme des Experimentes signifikant erschwert hätte. Wohlgedenkt sind die angelegten Felder immer noch deutlich niedriger als die üblichen für solche Versuche, die sich im Bereich von mindestens 1 kV/mm bewegen.

Bei angelegten Feldern bewegten sich die mittels unpolarer Dispersionspolyme-

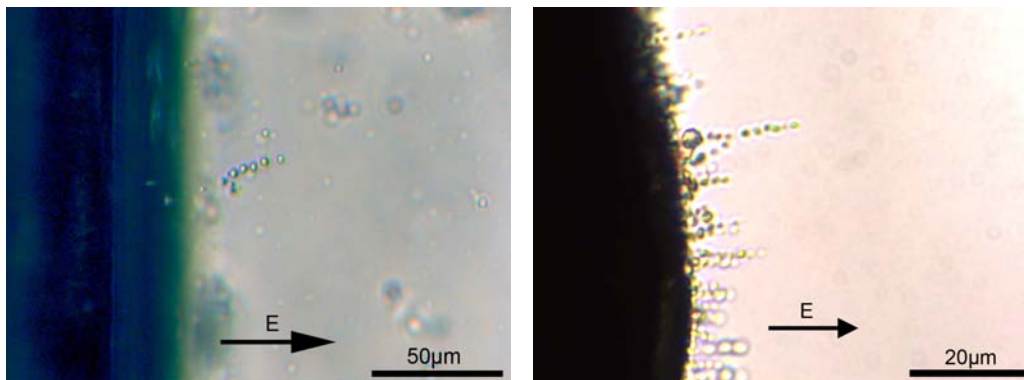


Abbildung 2.33: Linienbildung im elektrischen Gleichfeld beobachtet unter dem Mikroskop. Die Skalen im Bild verdeutlichen die Größenordnungen – es handelt sich sowohl um isotrope als auch anisotrope Partikel, jeweils aus Acr1, MAPPDMS stabilisiert, und aus Ansätzen  $\chi_{\text{THF}}=0,5$  (links) bzw. 0,2 (rechts)

risation aus **M1** dargestellten Kugeln nicht als Gesamtheit auf die Elektroden zu, sondern zeigten eine deutliche Bewegung aufeinander zu und ordnen sich in linienförmigen Aggregaten an. Dieser Prozess verläuft bei größeren (radialen) Partikeln deutlich langsamer ab als bei kleineren (anisotropen) Partikeln, ist aber in beiden Fällen zu beobachten. Diese Experimente zeigen die generelle Validität des Konzepts, für eine Anwendung als elektrorheologische Flüssigkeit jedoch ist der Linienbildungseffekt wesentlich zu schwach und zu langsam. Zwei Bilder von gebildeten Linien sind in Abb. 2.33 dargestellt.

### 2.5.2 Schaltexperimente im Wechselfeld

Für das andere Experiment, das in einem elektrischen Feld durchgeführt wurde, wurden in Siliconöl dispergierte, möglichst kleine Kolloide in einer EHC-Zelle untersucht. Eine EHC-Zelle besteht aus zwei Glasplatten, die mittels Spacern in einem definierten Abstand von einigen  $10\ \mu\text{m}$  gehalten werden. Auf einer Fläche von  $4\ \text{mm} \times 4\ \text{mm}$  ist diese Zelle mit Indiumzinnoxid (ITO) besputtert, diese Flächen sind an den Rändern der Zelle kontaktiert. Aufgrund des geringen Abstands der Kontaktflächen kann eine solche Zelle nur über Kapillarkräfte befüllt werden. Außerdem werden aufgrund des geringen Elektrodenabstands recht geringe Spannungen benötigt, um mit dem Versuch zur Linienbildung vergleichbare Feldstärken zu erhalten. Die Spannungsquelle war ein Funktionsgenerator, der für Wechselfelder mit Sinus-, Dreieck- oder Rechteckspannungen sorgte. Dabei waren sowohl die Amplitude (Spannung) als auch die Frequenz variabel. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abb. 2.34 dargestellt.

Beobachtet wurde das Experiment wiederum über das Polarisationsmikroskop.

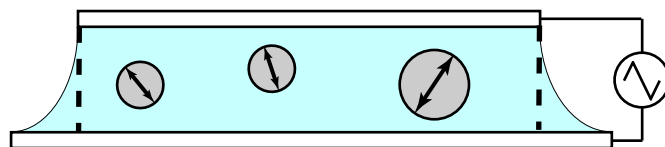


Abbildung 2.34: Schematische Darstellung der Messzelle für Schaltexperimente



Dabei ist zu beachten, dass in diesem Falle die Beobachtungsrichtung Versuchsaufbaubedingt parallel zur Richtung des elektrischen Feldes ist. Außerdem wurden zur Beobachtung die Polarisatoren nicht gekreuzt, da in diesem Fall zu wenig Licht an die Kamera oder das Auge gelangte, um sinnvolle Bilder oder Aussagen zu machen. Ein Polarisator blieb jedoch im Strahlengang, um einen sichtbaren Kontrast bei einer Veränderung der Lage der Kolloide über die Änderung der Doppelbrechung direkt verfolgen zu können.

Bei allen angelegten Wellenformen und Frequenzen (von 0,5 Hz bis ca. 8 Hz) konnte bei den meisten beobachteten Kolloiden eine periodische Farb- und Kontraständerung beobachtet werden. Dabei fiel allerdings auf, dass die Frequenz der Änderung anscheinend mit der doppelten Frequenz der angelegten Spannung vorstatten ging. Dieses Verhalten ist jedoch durchaus gut zu erklären und eigentlich auch zu erwarten, da der Direktor der eingefrorenen flüssigkristallinen nematischen Phase zwar einen bipolaren Charakter erzeugt, aber keine permanente unterschiedliche elektrische Polarität an den Polen der flüssigkristallinen Struktur erzeugt. Die Kolloide „spüren“ so nur den Betrag des Feldes, jedoch nicht die Richtung. Somit wird der Direktor der flüssigkristallinen Phase sowohl von jedem Wellenberg wie auch jedem Wellental ausgerichtet und ergibt so einen periodischen Farb- und Kontrastwechsel bei einem Großteil der beobachteten Kolloide. Dieser Farbwechsel ist bis zu einer Feldfrequenz von ca. 8 – 9 Hz mit dem Auge zu verfolgen, danach ist bei die beobachtete Frequenz zu schnell für das Auge und eine übliche Videokamera und kann nicht mehr aufgelöst werden.

Einige der Kolloide zeigen jedoch keine Reaktion auf das elektrische Feld. Das ist auf verschiedene Weisen zu erklären. Zum Einen können trotz der vorherrschen-

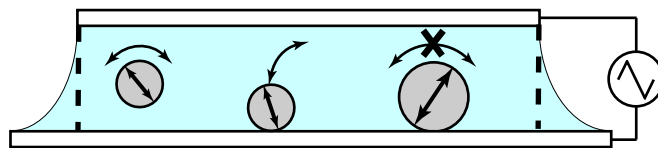


Abbildung 2.35: Schematische Darstellung der verschiedenen Verhalten von anisotropen Kolloiden im Wechselfeld

den anisotropen Konfiguration der kleinen Kugeln einige größere, radiale Kolloide in der Dispersion vorhanden sein, die aufgrund ihrer Isotropie nicht auf ein Wechselfeld reagieren. Zum Anderen muss man auch drei Zustände der anisotropen Kolloide unterscheiden. Hier gibt es dispergierte Partikel, die sich frei bewegen können und so sehr leicht zu manipulieren sind. Allerdings sind die dargestellten Kolloide natürlich nicht interaktionsfrei zu den Oberflächen der Elektroden, so dass einige daran mehr oder weniger stark haften. Leicht haftende Partikel sind immer noch beweglich, auch hier sind periodische Kontraständerungen möglich. Zusätzlich dazu ist hier eine auf Abrollen an der Oberfläche zurückzuführende periodische Bewegung mit der üblichen doppelten Frequenz zu beobachten. Kolloide, die zu stark an der Oberfläche haften, werden vom elektrischen Feld nicht beeinflusst. Eine schematische Darstellung dieser drei Möglichkeiten ist in Abb. 2.35 zu finden.

In einem Heizexperiment zur Kontrolle wurde mittels eines modifizierten Mettler-Heiztischs die Dispersion über den Klärpunkt der nematischen Phase geheizt, um zu zeigen, dass das hier beobachtete Verhalten durch die flüssigkristalline Phase und nicht durch andere Effekte bedingt ist. Wie erwartet verschwand sowohl der periodische Farb-/Kontrastwechsel als auch die Bewegung der leicht haftenden Partikel nach Übergang in die isotrope Phase. Die Partikel als solche blieben auch hier stabil.

### **Visualisierung der Experimente**

Um die gesehenen und aufgenommenen bewegten mikroskopischen Bilder auch analytisch darstellen zu können, wurde folgende Vorgehensweise herangezogen: Die aufgenommenen Filme wurden in einzelne Frames zerlegt, ein einzelnes Partikel wurde in allen diesen Frames identifiziert und ausgeschnitten. Nach Konvertierung der Farbbilder in 8-Bit-Graustufenbilder (Grauwerte von 0 bis 255) wurde über die Kugeln integriert und wiederum durch die Anzahl der verwendeten Pixel geteilt und somit ein Durchschnittswert für jedes Frame dieser Kugel ermittelt. Dabei kann es sich natürlich nur um eine grobe qualitative Beschreibung handeln. Trägt man nun die auf diese Art ermittelten Graustufenwerte gegen die einzelnen Frames auf, ergibt sich ein zeitabhängiger Kontrastverlauf des untersuchten

Partikels. Eine Abbildung einer Einzelpartikelverfolgung (in diesem Fall Dreiecksspannung, 1 Hz) in Farbe und 8-Bit-Graustufen ist in Abb. 2.36 dargestellt. Die periodische Farb-/Kontraständerung ist gut zu erkennen. Die Abbildungen 2.37 bis 2.39 zeigen die ausgewerteten Kurven für die oben geschilderte Auftragung. Dabei ist die angelegte Spannung in den gelben Kurven dargestellt, die „Antworten“ der Kolloide in den roten. Bei allen Auftragungen ist die Abhängigkeit der Reaktionen von der doppelten Frequenz der angelegten Felder erkennbar, wobei die schnellsten aufgenommenen Kurven (2 Hz) schon deutliches Aliasing zeigen, was durch die recht langsame Bildrate der Kamera bedingt wird. Noch schnellere Schaltprozesse auf diese Art darzustellen, ist somit nicht sinnvoll.

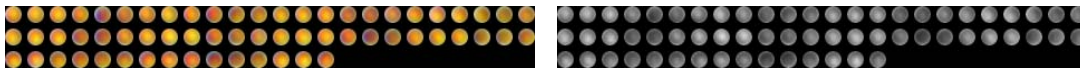


Abbildung 2.36: Einzelpartikelverfolgung über die einzelnen Frames (jeweils von links oben nach rechts unten) in Farbe (links) und als 8-Bit-Graustufenbild (rechts)

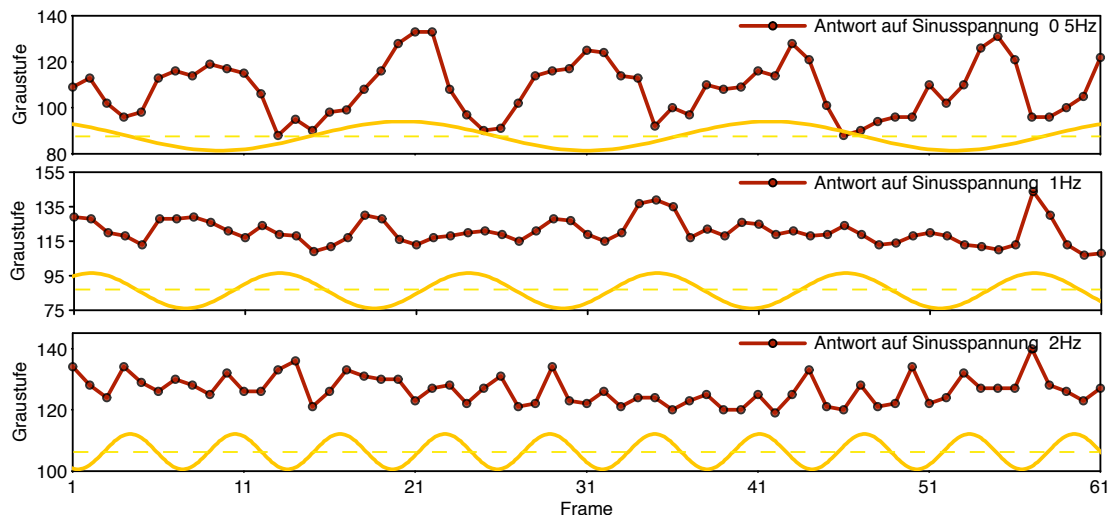


Abbildung 2.37: Visualisierung der Reaktion eines anisotropen Kolloids auf Sinusspannungen verschiedener Frequenzen, die angelegten Spannungsverläufe sind die gelben Kurven, die Reaktionen des Kolloids die roten

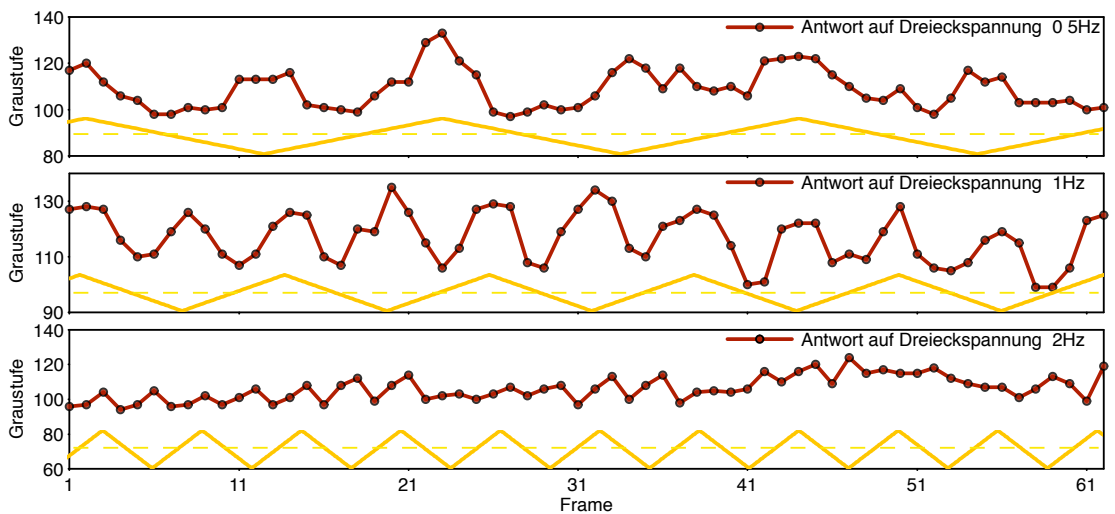


Abbildung 2.38: Visualisierung der Reaktion eines anisotropen Kolloids auf Dreieckspannungen verschiedener Frequenzen, die angelegten Spannungsverläufe sind die gelben Kurven, die Reaktionen des Kolloids die roten

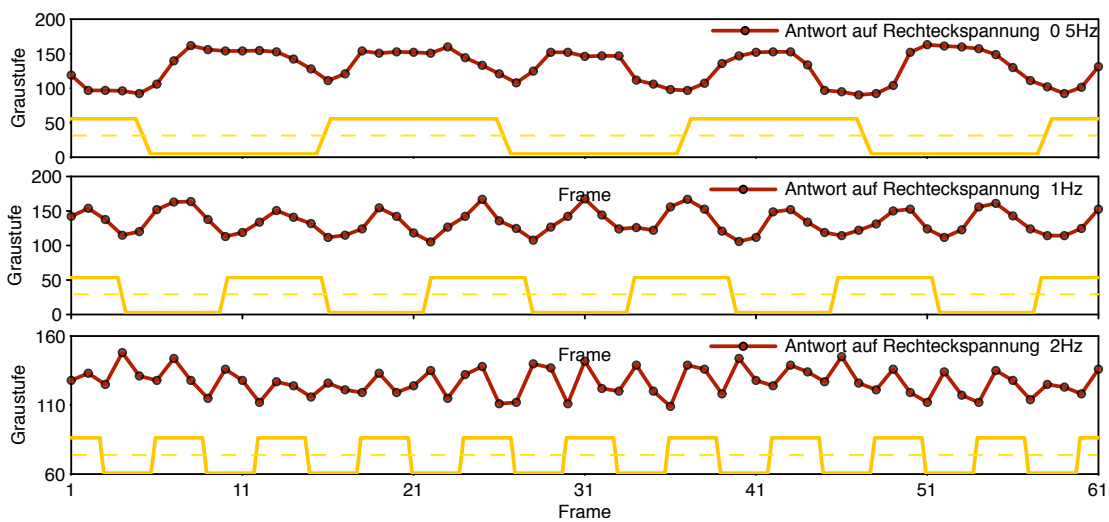


Abbildung 2.39: Visualisierung der Reaktion eines anisotropen Kolloids auf Rechteckspannungen verschiedener Frequenzen, die angelegten Spannungsverläufe sind die gelben Kurven, die Reaktionen des Kolloids die roten



## 3 Flüssigkristalline Kolloide aus Polysiloxanen

Im Gegensatz zu den im vorigen Kapitel behandelten flüssigkristallinen Kolloiden aus Polyacrylaten sind Partikel aus Polysiloxanen nicht direkt in situ aus Monomeren herstellbar, da diese Verfahren immer auf direkter Polymerisation von mit polymerisierbaren Gruppen versehenen Monomeren und anschließender Nukleation der darzustellenden Kolloide beruhen. Die Synthese von flüssigkristallinen Polysiloxanen geschieht jedoch in der Regel über polymeranaloge Umsetzungen, bei denen zuerst die Polymere komplett hergestellt werden. Erst anschließend können die Polymere in Kolloide überführt werden. Flüssigkristalline Polysiloxane sind schon seit längerer Zeit bekannt und ausgiebig charakterisiert worden. Sie bestehen zumeist aus einem Polysiloxanrückgrat, das mit Seitenketten versehen ist, die einen Spacer und das Mesogen enthalten. Dabei sind besonders sogenannte „verdünnte“ mesogenhaltige Polysiloxane aufgefallen. Sie bilden in der Regel smektische Phasen,[93] deren Schichtstruktur über eine Mikrophasenseparation der siloxanhaltigen Rückgrate und der organischen Seitenketten entsteht (schematische Darstellung in Abb. 3.1). Aus solchen Polymeren konnten auch mittels des Miniemulsionsprozesses Kolloide mit Durchmessern im Größenbereich von ca. 20 nm bis ca. 250 nm hergestellt werden. Kugeln dieser Größenordnung können nicht mehr im Lichtmikroskop über ihre charakteristischen Texturen, also optischer Auslöschungssphänomene charakterisiert werden, jedoch erlaubt die Mikrophasenseparation eine Differenzierung der polysiloxanhaltigen Teile von den organischen Bereichen, da der Elektronenkontrast von Silicium im Transmissionselektronenmikroskop wesentlich höher als der von Kohlenstoff ist. Falls die Dicke der zu untersuchenden Substanz also gering genug ist, können phasenseparierte

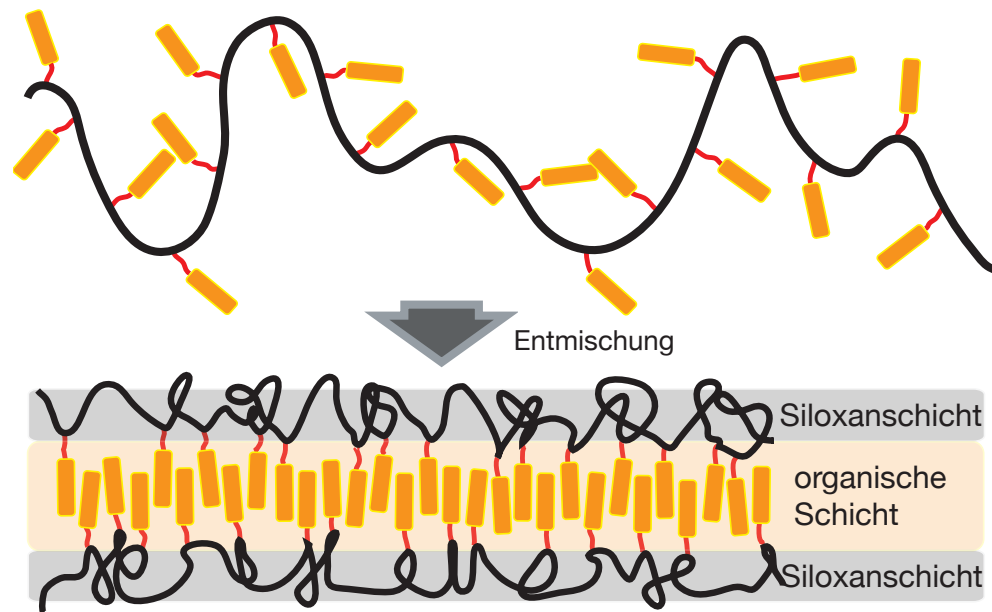


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der bei „verdünnten“ Polysiloxanen auftretenden Mikrophasenseparation

Bereiche voneinander unterschieden werden. In der Regel ist diese Probendicke ca. 50 – 100 nm. Die meisten mittels Miniemulsion hergestellten Kolloide sind somit zumindest in weiten Teilen elektronentransparent und können mit dem TEM direkt untersucht werden. Die smektischen Schichtstrukturen der untersuchten Kolloide kann direkt abgebildet werden und dabei Schichtdicken und Konfigurationen in den Kolloiden auf vorher nicht mögliche Art untersucht werden.[118] Jedoch blieben in den vorhergegangenen Arbeiten einige Fragen unbeantwortet und so wurden weitere Untersuchungen nötig.

## 3.1 Strategie und Simulationsergebnisse

Aus den vorangegangenen Arbeiten war bekannt, dass anscheinend die Konfigurationen der auf diese Art dargestellten Kolloide ebenso wie bei den aus flüssigkristallinen Polysiloxanen bestehenden Kolloiden entweder radial (zwiebelförmig verlaufende smektische Doppelschichten) oder homogen (abrupt endende smekti-



sche Doppelschichten) sein kann. Es wurden jedoch nur zwei Systeme verwendet, jeweils verdünnte Polysiloxane (jeweils eins mit einem dreikernigen und eins mit einem zweikernigen Mesogen), wobei das dreikernige Mesogen nur Schichtstrukturen ausbildete und das zweikernige bei größeren Kolloiden Zwiebelstrukturen, die in der Mitte des Kolloids verloren gingen.[118]

Anders als bei den polyacrylatbasierten Kolloiden kann die Verankerung der Mesogene auf der Kugeloberfläche nicht über den Stabilisator kontrolliert werden, da sie nicht chemisch gebunden werden, sondern wie bei dem **SIPEAL**-Stabilisator nur rein physikalisch stabilisieren. Die verwendeten Stabilisatoren sind die ionischen Tenside Natriumdodecylsulfat (**SDS**) oder Cetyltrimethylammoniumbromid (**CTAB**), somit sind die sich ergebenden Kolloide ladungsstabilisiert. Versuche, nichtionische Stabilisatoren für einen Miniemulsionsprozess mit flüssigkristallinen Polysiloxanen zu verwenden, schlugen fehl. Die Eigenschaften der unpolaren Bereiche der Stabilisatormoleküle sind identisch, daher kann hier ebenfalls keine Kontrolle ausgeübt werden. Einzig beeinflussbar ist die Struktur der flüssigkristallinen Polymere; nämlich zum Einen das Einbauverhältnis der Seitenketten, die die Flüssigkristallinität der Polymere bestimmen und zum Anderen die Struktur der Seitenketten. Die kontrollierbaren Parameter sind dabei die Polarität der Mesogene, die Anzahl der aromatische Kerne, die die Länge des Mesogens bestimmen und daher einen Einfluss auf den Biegemodul der smektischen Schichten haben können sowie die Länge der Spacer, die ebenfalls einen Einfluss auf die Eigenschaften der smektischen Schichten ausüben können.

Um die Auswirkungen dieser Eigenschaften der smektischen Schichten zu untersuchen, wurde ein Katalog an Verbindungen gesucht, deren Polaritäten, Mesogenlängen und Spacerlängen sich möglichst unterscheiden sollten. Dazu wurde jeweils von einem Bisphenolmonoalkylether mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen als spätere Spacerlängen (Undecyl-, Pentyl- und Propylether) ausgegangen, der mit einer Carbonsäure verestert wurde. Um möglichst unterschiedliche Polaritäten zu erhalten wurden Hexansäure, Octansäure, (S,S)-2-Chlor-3-methylpentansäure, 4-Cyanobenzoesäure und (R)-3-Nitro-4-(Octyl-2-oxy)-benzoesäure ausgewählt. Die Auswahl ist in Abb. 3.2 dargestellt.

Um die Polaritäten der Strukturen zu ermitteln und vergleichen zu können,

### 3 FLÜSSIGKRISTALLINE KOLLOIDE AUS POLYSILOXANEN

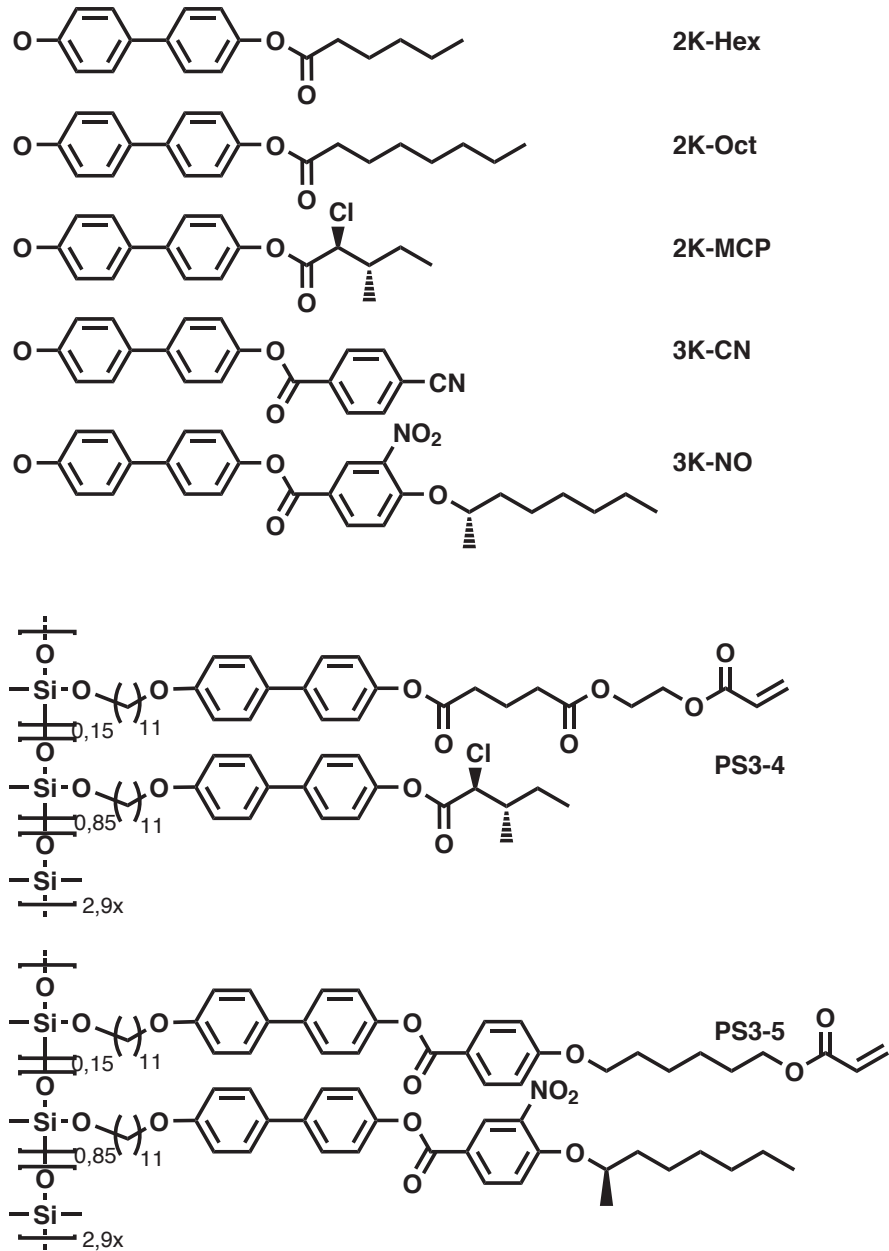


Abbildung 3.2: Mesogene, die für die flüssigkristallinen Polysiloxane verwendet wurden sowie Polymere, die bereits vorhanden waren

wurden mit geeigneten Simulationsmethoden die wahrscheinlichsten Konfigurationen der Mesogene und Spacer berechnet und anschließend die Dipole der aus Spacer und Mesogen bestehenden Seitenketten berechnet. Die Simulationen wurden mit dem Softwarepaket MATERIALS STUDIO und CHEM3D durchgeführt. Zuerst wurde mit einem speziell für kondensierte Phasen erstellten Kraftfeld mit Namen COMPASS eine möglichst energiearme Struktur berechnet, als Ladungen dabei kamen dem Kraftfeld zugeordnete Parametrisierungen zum Einsatz. Diese Kraftfeld-Ladungs-Kombination hatte in einer früheren Evaluierung hervorragende Übereinstimmungen bei ähnlichen Molekülen mit entsprechenden Röntgenstrukturen ergeben.[56] Um dabei ein möglichst optimales Minimum zu finden, wurde softwareseitig eine wiederholte Erwärmung und Abkühlung des Moleküls simuliert (100 Zyklen), was einen Satz von möglichen Strukturen mit einem relativen Energieinhalt generiert. Das ist sinnvoll, damit nicht eine als Ausgangskonfiguration vorgeschlagene Konformation zur Bildung eines lokalen Energieminimums führt. Ein typisches so entstandenes Energie-Frame-Diagramm ist in Abb. 3.3 gezeigt. Die fünf Konformationen mit den niedrigsten Energien wurden ausgewählt und auf Ähnlichkeit überprüft. Sind die Konformationen sehr ähnlich, wird die mit der niedrigsten Energie als korrekt angenommen, fällt eine Konformation aus der Reihe, die den anderen ähnlichste Konformation mit der niedrigsten Energie.

Für alle auf diese Weise simulierten Mesogen-Spacer-Kombinationen wurde mittels des Programms MOPAC der Dipol berechnet. Dazu wurde die XZ-Ebene des Koordinatensystems durch den dem Polymerrückgrat nächsten Phenylring gelegt. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Systeme wurden so gewählt, dass jeweils ein recht starker Längsdipol, ein recht starker Querdipol, und ein unpolares System zur Verfügung standen. Betrachtet man die Beträge der errechneten Dipole, fällt auf, dass die Werte der einfach carboxyesterterminierten Mesogen-Spacer-Kombinationen erwartungsgemäß jeweils ca. 1 Debye unter dem der Cyanobenzoessäureester liegen, deren Dipole sind außerdem in Richtung der Cyanoendgruppe gerichtet. Die Simulationen der zuvor verwendeten Polymere ergaben jeweils starke Querdipole in Richtung des Chloratoms in der Seitenkette bzw. des Nitrosubstituenten am 3. Aromaten. Einige Beispiele der

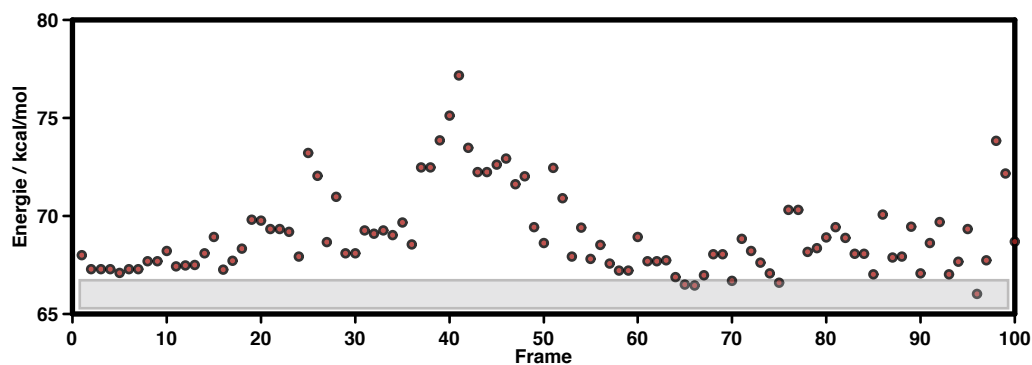


Abbildung 3.3: Ein beim simulierten Molekültempern entstandenes Diagramm; die Energieinhalte der ausgewählten Konformationen sind grau unterlegt

Tabelle 3.1: Dipole der simulierten Mesogen-Spacer-Kombinationen

Kombination	Dipol <sub>X</sub>	Dipol <sub>Y</sub>	Dipol <sub>Z</sub>	Dipol <sub>Betrag</sub> /Debye
3-2K-Hex	0,435	-0,075	0,102	0,453
3-2K-Oct	0,608	0,486	-0,185	0,800
3-3K-CN	-2,458	-0,131	0,331	2,483
5-2K-Hex	0,536	-0,246	-2,314	2,388
5-2K-Oct	0,714	-1,926	-1,019	2,293
5-3K-CN	-2,572	0,775	-1,141	2,919
11-2K-CMP	-0,238	1,638	-2,574	3,060
11-2K-Hex	0,538	0,417	2,191	2,294
11-2K-Oct	0,434	1,339	-1,372	1,966
11-3K-CN	-2,476	0,559	-2,185	3,349
11-3K-NO	0,539	-4,725	0,500	4,782

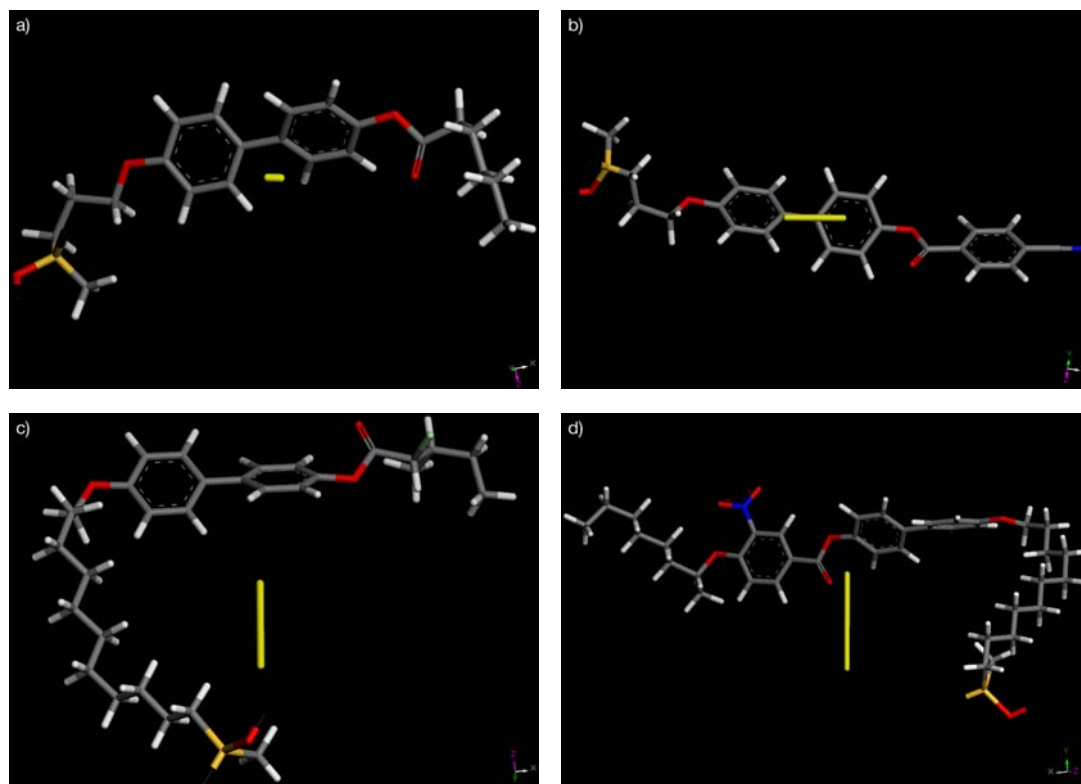


Abbildung 3.4: Berechnete Konformationen und Dipole (gelbe Balken) einiger Mesogen-Spacer-Kombinationen; a) 3-2K-Hex, b) 3-3K-CN, c) 11-2K-MCP, d) 11-3K-NO

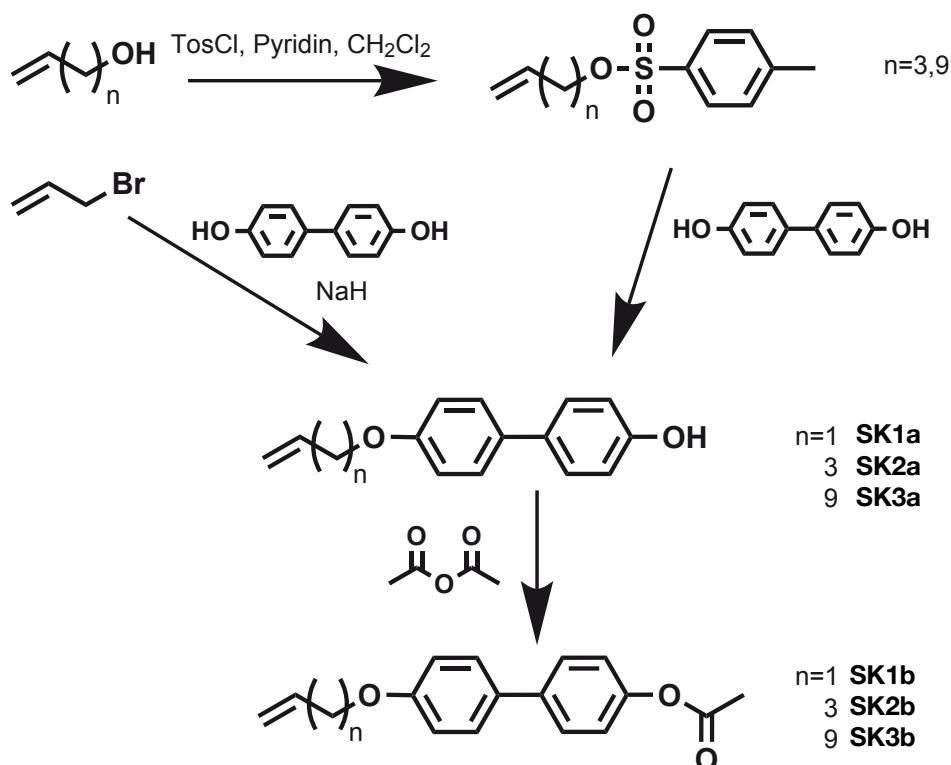
berechneten Konformationen sind in Abb. 3.4 mit den entsprechenden Dipolen abgebildet. Die Länge der gelben Zylinder stellt den Betrag des jeweiligen Dipols dar und ist untereinander skaliert. Da die Spacer in der flüssigkristallinen Phase jedoch nicht wie berechnet geknäuelt sind sondern eher gestreckt, wurde der Dipol zur Kontrolle auch mit elongierten Spacern berechnet. Die Ergebnisse wichen nicht signifikant ab.

## 3.2 Synthese der flüssigkristallinen Polysiloxane

### 3.2.1 Synthese der mesogenhaltigen Seitenketten

Da die Seitenketten für die flüssigkristallinen Polysiloxane über eine Hydrosilylierung an das teilhydrierte Polysiloxanrückgrat addiert werden soll, brauchen die Seitenketten eine endständige Doppelbindung. Eines der Ziele dieser Arbeit war die Untersuchung der Konfigurationen der Mesogene verschiedener verdünnter Polysiloxane in Abhängigkeit von Polarität und Länge des Spacers, daher wurde eine modulare Synthese von verschiedenen flüssigkristallinen Polysiloxanen gesucht. Dazu wurde eine von Chr. Tolksdorf entwickelte[109] Methode adaptiert bei der erst ein geschütztes, zur Weiterreaktion geeignetes verdünntes Biphenylmesogen aufgebaut wird. Die Spacerlänge muss aber direkt bei der Synthese der Seitenketten variiert werden. Dazu werden zuerst 4'-(Prop-2-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**Sk1a**), 4'-(Pent-4-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**Sk2a**) und 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**Sk3a**) dargestellt. Für die Pentenyl- und Undecenyl-derivate wurde dies über eine nucleophile Substitution mit einem Tosylat als Abgangsgruppe realisiert, die für den Propenylspacer nicht in ausreichender Menge zum gewünschten Ergebnis führte.

Das **Sk1a** wurde daher direkt aus Allylbromid und 4,4'-Dihydroxybiphenyl synthetisiert werden, wobei mit Natriumhydrid eine sehr starke und harte Base verwendet werden musste. Die Synthese erfolgte nach chromatografischer Aufreinigung mit einer ebenfalls nicht hohen Ausbeute von 16%. **Sk2a** und **Sk3a** wurden nach einer vorgelagerten Tosylierung von Pent-4-en-1-ol bzw. Undec-10-en-1-ol mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in trockenem Pyridin und trockenem Methylenchlorid in Ausbeuten von 84% bzw. 94% über eine nucleophile Substitution mit 4,4'-Dihydroxybiphenyl in Methanol/KOH mit Ausbeuten von 34% bzw. 20% erhalten. Alle auf diese Weise synthetisierten Seitenketten mussten anschließend durch Acetylierung geschützt werden. Dies erfolgte durch einfaches Kochen in Acetanhydrid mit Schwefelsäure als Katalysator. Diese Reaktionen erfolgten in Ausbeuten von 83% (**Sk1b**), 90% (**Sk2b**) und 89% (**Sk3b**). Nun gegen unerwünschte Nebenreaktionen an der freien Hydroxygruppe geschützt, konnten die Seiten-



Schema 3.1: Reaktionsschema der Synthesen der verwendeten mesogenhaltigen Seitenketten

ketten zur modularen Weiterreaktion an das jeweilige Polysiloxanrückgrat angebracht werden. Die einzelnen Syntheseschritte sind auch in Schema 3.1 dargestellt.

### 3.2.2 Synthese der flüssigkristallinen Polymere

Die modularen Vorstufen der eigentlichen flüssigkristallinen Polymere wurden über eine Hydrosilylierung der Seitenketten **Sk1b**, **Sk2b** und **Sk3b** an einem statistischen Polydimethylsiloxan/Polyhydromethylsiloxan-Copolymer der Zusammensetzung 2,9:1 synthetisiert. Dies geschieht in trockenem Toluol mittels eines Karsted-Katalysators. Die Reaktion kann dabei gut mittels FTIR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Si-H-Bindung besitzt eine im Spektrum deutlich erkennbare Bande (s. Abb. 3.5, rote Kurve) bei ca.  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Kann im Laufe der Reaktion nun

diese Bande im Spektrum der Reaktionsmischung nicht mehr nachgewiesen werden, gilt die Reaktion als vollständig und abgeschlossen. Einzelne eventuell doch nicht reagierte Si-H-Bindungen werden durch Addition von Hexen abgetötet. Eine vollständige Umsetzung ist erforderlich, da sich bei nicht vollständiger Umsetzung das flüssigkristalline Verhalten der einzelnen Ketten unterscheiden kann und so die Eigenschaften unkontrollierbar und nicht reproduzierbar werden können, daher wurde das Mesogen in 1,2fachem überschuss eingesetzt. Die Polymere **PS1g**, **PS2g**, und **PS3g** wurden mit 40%, 67% und 63% erreicht.

Ist die Hydrosilylierung abgeschlossen, können die Polymere zur Vorbereitung der Weiterreaktion mittels  $N_2H_2 \cdot H_2O$  wieder entschützt werden. Nach der Deblockierung können die synthetisierten Polymere polymeranalog durch eine DCC-Veresterung mit den mit den gewünschten Endprodukten korrespondierenden Carbonsäuren umgesetzt werden (Hexansäure, Octansäure oder 4-Cyanobenzosäure), um einen Katalog an potentiell flüssigkristallinen Polymeren zu erhalten. Im Gel-permeationschromatogramm sind die hydrodynamischen Radien der Polymere und somit das Verhältnis der Molmassen gut zu erkennen. Die Polysiloxane mit dem Undecylspacer eluieren bei den geringsten Retentionszeiten, haben also erwartungsgemäß die größten Molekulargewichte, gefolgt von den Penylspacern und Propylspacern. Die Eluationsmaxima der Polysiloxane mit gleichen Spacern liegen ebenso erwartungsgemäß sehr nah zusammen, nur bei der Probe **PS1-1** ist ein deutlicher 2. Peak mit einem dem nicht umgesetzten Polysiloxanrückgrat entsprechenden Molekulargewicht zu erkennen.



### 3.2 SYNTHESE DER FLÜSSIGKRISTALLINEN POLYSILOXANE

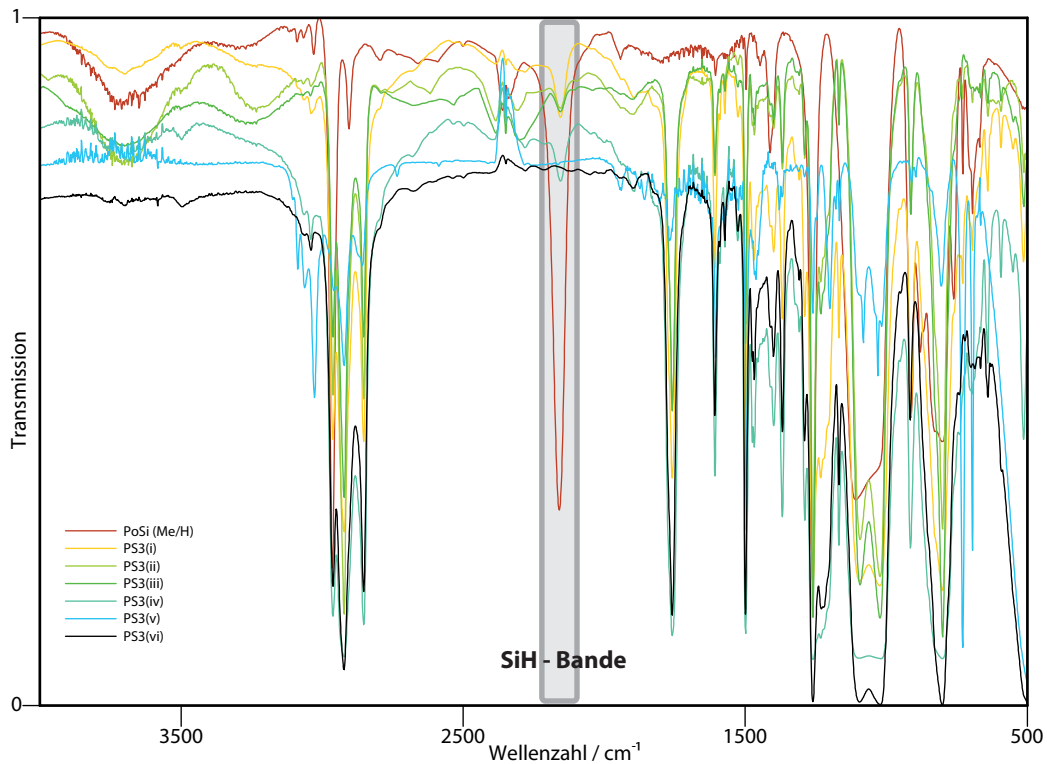


Abbildung 3.5: FTIR-Spektren des Verlaufs einer Hydrosilylierung am Beispiel von **PS3**. Die charakteristische Si-H-Bande im FTIR bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  wird im Verlauf der Reaktion verfolgt. Bei der Probe **PS3(vi)** (schwarze Kurve) ist keine Si-H-Bande mehr erkennbar.

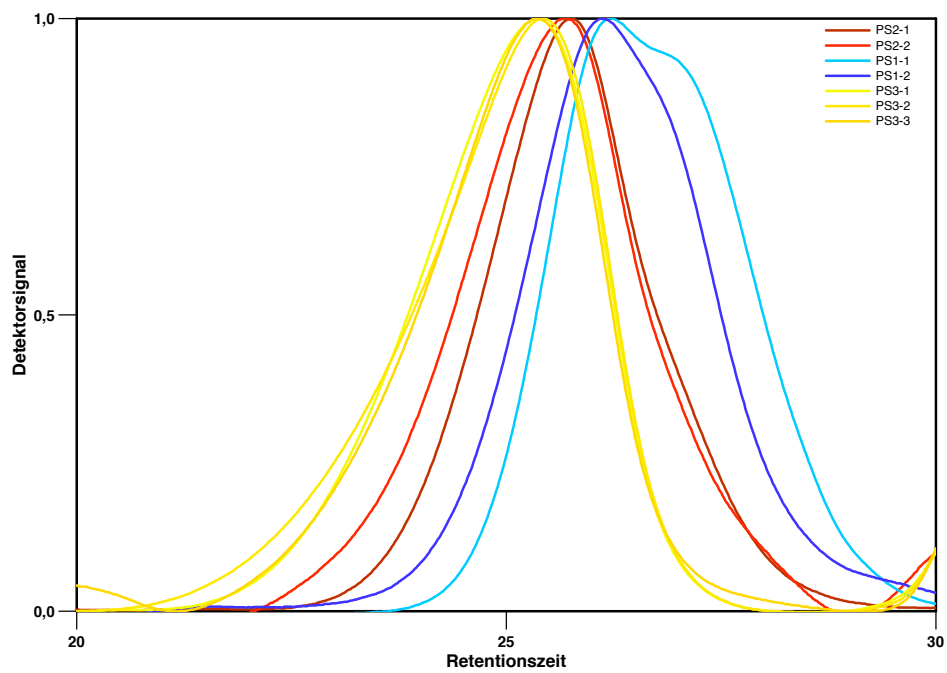
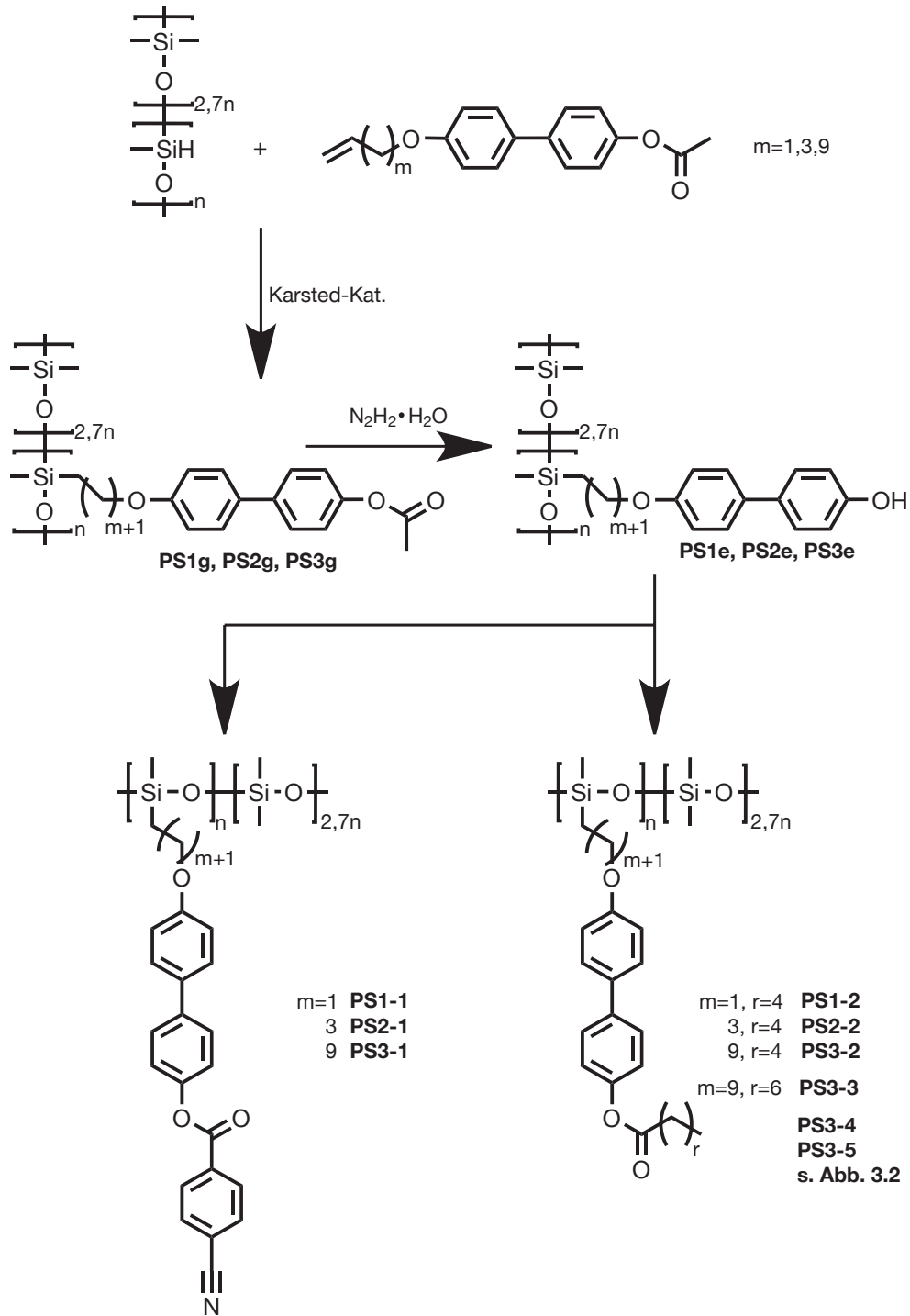


Abbildung 3.6: Gelpermeationschromatogramme verschiedener dargestellter flüssigkristalliner Polysiloxane. Die unterschiedlichen Spacerlängen heben sich deutlich voneinander ab.

### 3.2 SYNTHESE DER FLÜSSIGKRISTALLINEN POLYSILOXANE



Schema 3.2: Reaktionsschema der Synthesen der verwendeten Polysiloxane

### 3.3 Phasenverläufe der dargestellten Polysiloxane

Die Phasenverläufe der flüssigkristallinen Polysiloxane wurden wie auch die der Polyacrylate mit DSC und temperaturabhängiger Polarisationsmikroskopie charakterisiert, zusätzlich wurden auch Röntgenstreuungsmethoden verwendet.

#### 3.3.1 Röntgenbeugung an smektischen Polymeren

Die Röntgenstreuung oder -beugung kann sehr gut zur Charakterisierung von Strukturen im Å- oder nm-Bereich verwendet werden, vor allem werden die molekularen Strukturen von Einkristallen per Röntgenbeugung gelöst. Dabei wird ausgenutzt, dass periodische Strukturen, wie zum Beispiel das Kristallgitter einer kristallinen Verbindung elektromagnetische Strahlung geeigneter Wellenlänge beugen können. Obwohl, wie in der Einleitung beschrieben, flüssigkristalline Strukturen nicht die nötige Periodizität aufweisen, die für eine komplette Strukturaufklärung nötig wäre, können dennoch sehr informative Informationen aus den Röntgenbeugungsdaten gewonnen werden.

Die durch Mikrophasenseparation gebildeten smektischen Phasen verdünnter Polysiloxane, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, bilden periodische Schichten, die als scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich eines Röntgendiffraktogrammes wahrgenommen werden können, da sie regelmäßig sind. Die obere Grenze der nachweisbaren Abstände liegt bei ungefähr 10 nm, da bei größeren Abständen die Winkel der gemessenen Reflexe so klein sind, dass sie effektiv nicht mehr vom Nullstrahl des Messaufbaus unterschieden werden können. Die Abstände der einzelnen Mesogene können, da sie sich in derselben Größenordnung wie die Gitterkonstanten kristalliner Verbindungen befinden (Å), wie diese im Weitwinkelbereich eines Diffraktogramms wahrgenommen werden.

Für die Röntgenstreuung wurden zwei Messaufbauten verwendet. Zum Einen wurden an unorientierten Proben in einem eindimensionalen Experiment Messungen analog zu Pulverdiffraktogrammen vorgenommen. Dazu wurde ein Röntgendiffraktometer D500 der Firma SIEMENS verwendet. Dabei kommt eine  $\theta/2\theta$ -Geometrie zur Anwendung, bei der der Röntgenstrahl im Winkel  $\theta$  auf die Pro-

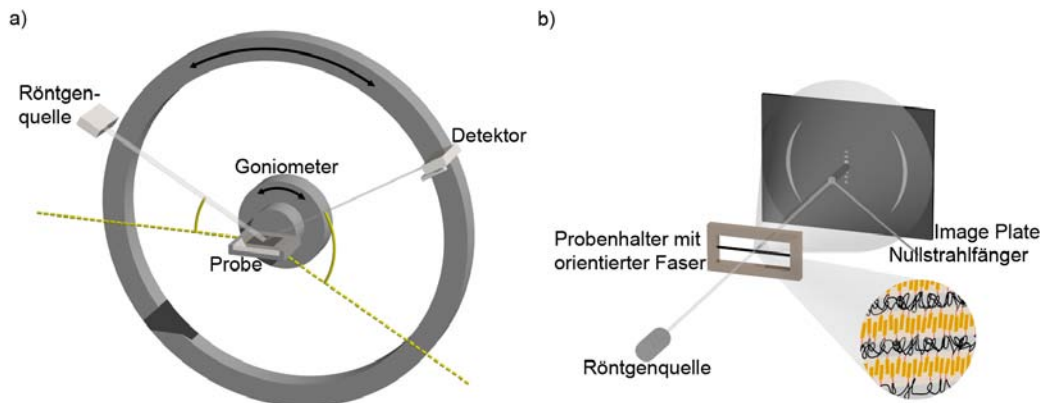


Abbildung 3.7: Schematische Darstellungen der Messaufbauten für die Röntgenbeugung an flüssigkristallinen Polymeren; a) Bragg-Brentano-Geometrie – 1D-Messungen an unorientierten Proben, b) Debye-Scherrer-Geometrie – 2D-Messungen an orientierten Proben

be eingestrahlt wird und ein Detektor im Winkel  $2\theta$  in Reflexion positioniert wird (Bragg-Brentano-Geometrie). Tritt der Beugungsfall auf (Bragg-Bedingungen), fällt der gebeugte Strahl so auf den Detektor und die Intensität wird gemessen. (vgl. Abb. 3.7). Dabei kann eine sehr gute Beugungswinkelauflösung erreicht werden.

Um weitere Informationen zu gewinnen, kann man aber auch zweidimensionale Messungen an orientierten Proben durchführen. Dazu wird in der Regel in Transmission, also in Debye-Scherrer-Geometrie gemessen. Das bedeutet, dass mit einer Röntgenquelle eine Probe direkt von vorne bestrahlt wird und das Beugungsmuster in der einfachen Verlängerung der Bestrahlungsrichtung auf einmal detektiert wird. Dabei wird auf jeden Fall ein flächiger Detektor verwendet, das kann ein mehrdimensionaler CCD-Detektor sein, ein Polaroidfilm oder eine Image Plate (vgl. Abb. 3.7 b)). Auf einem zweidimensionalen Detektor müssen zwei verschiedenen Winkel betrachtet werden. Zum Einen gibt es den Beugungswinkel  $\theta$  (vgl. Abb 3.8), der die Streuung vom Mittelpunkt angibt und dem  $2\theta$ -Signal der eindimensionalen Röntgenbeugung entspricht und einen Raumwinkel  $\varphi$ , der auf konzentrischen Kreisen eine räumliche Verteilung des Beugungssignals angibt.

Um auch zweidimensionale Informationen zu erhalten, kann nicht die unori-

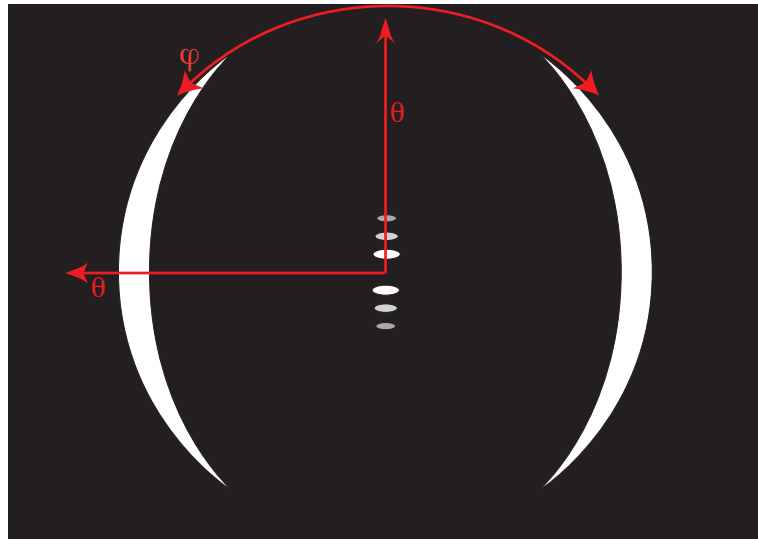


Abbildung 3.8: Schema eines idealisierten Röntgendiffraktogramms, wie es beim Röntgen einer orientierten Faser erwartet wird

enterte Probe verwendet werden, die in der eindimensionalen Röntgenbeugung zum Einsatz kam. Die Orientierung von flüssigkristallinen Polymeren kann durch einen externen Stimulus erreicht werden, zum Beispiel ein angelegtes Feld oder Scherung. Für Polymere, wie sie hier verwendet wurden, bietet sich besonders Orientierung durch Streckung an. Dafür wird aus der viskosen Polymerschmelze mittels einer Pinzette eine Faser gezogen. Durch die so angelegte Streckspannung orientieren sich die flüssigkristallinen Strukturen, in diesem besonderen Fall die flüssigkristallinen Schichten entlang der Faserrichtung. Die Orientierung der Faser kann nun unter dem Polarisationsmikroskop kontrolliert werden, stehen die Mesogene parallel zu einem der gekreuzten Polarisatoren, wird wie bei den  $\mu\text{m}$  großen Kolloiden die Doppelbrechung ausgelöscht – die Faser erscheint dunkel. Im  $45^\circ$ -Winkel hingegen erscheint die Faser durch die nicht ausgelöschte Doppelbrechung sehr hell. Wird eine solche Faser in die Probenhalterung im Strahlengang eingespannt, kann nun am Beugungsbild die Phase bestimmt werden, da smektische Schichten geben diskrete punktförmige Reflexe, die Anordnung der Mesogene und somit der Direktor ergibt durch die statistische Abstandsverteilung der Mesogene ein in  $\theta$ -Richtung verbreitertes und durch die statistische Winkel-

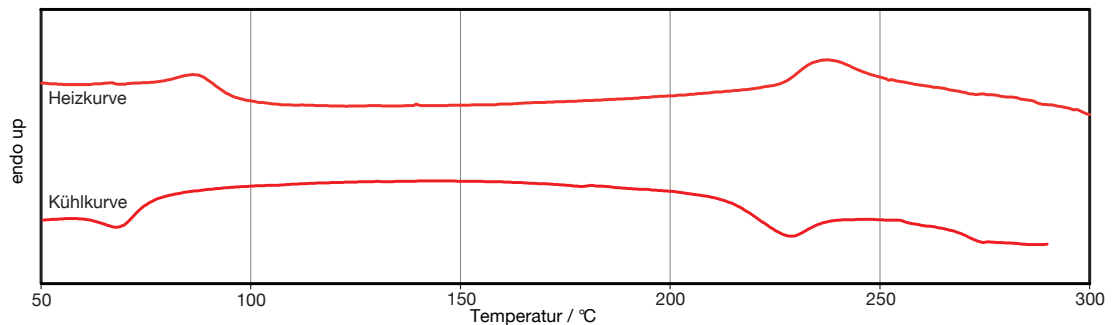
verteilung ein in  $\varphi$ -Richtung sehr breites, diffuses Halo. Durch die  $\varphi$ -Verteilung der Schichtreflexe und des Direktorhalos kann zudem die smektische Phase spezifiziert werden – smektisch A-Phasen zeigen  $90^\circ$ -Winkel, smektisch C-Phasen einen anderen Winkel zwischen einem Schicht- und einem Direktorreflex, der dem Kippwinkel des Direktors gegenüber den smektischen Schichten entspricht.

#### 3.3.2 Verdünnte Polysiloxane (2,9:1) mit Undecylspacer

Die den bisher in flüssigkristalline Kolloide eingebauten Polysiloxanen am ähnlichsten sind die verdünnten Polysiloxane mit Undecylspacer. Zwei dieser Systeme wurden erfolgreich mittels Miniemulsion in Kolloide eingebaut und zeigten phasenseparierte smektische Schichten in 30 – 200 nm große Partikeln. Die Phasenübergänge solcher Polymere lagen deutlich unter  $100^\circ\text{C}$ , was eine Phasenseparation in wässriger Miniemulsion erlaubte, indem die Polymerpartikel einfach in ihrer flüssigkristallinen Phase getempert und vernetzt wurden. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten auch alle Proben flüssigkristallines Verhalten. Anhand von DSC-Kurven alleine kann man in aller Regel Phasenübergänge von einer kristallinen in eine flüssigkristalline Phase bzw. eine Glas temperatur als ersten Phasenübergang gut erkennen, auch der Übergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase ist gut sichtbar. Nicht oder zumindest nicht gut erkennbar sind jedoch Übergänge zwischen flüssigkristallinen Phasen. Da man in der Polarisationsmikroskopie jedoch in der Regel die flüssigkristallinen Phasen anhand ihrer charakteristischen Texturen unterscheiden kann, ist sie für solche Systeme ebenfalls von wesentlicher Bedeutung.

Die DSC-Kurven aller undecylgespacerten Polysiloxane zeigten zwei deutliche Phasenübergänge – ob Glas temperatur oder Kristallisationspunkt konnte dabei nicht genau unterschieden werden. Die Klärtemperaturen waren dabei sehr breit, was allerdings unter Berücksichtigung der Polydispersität der Polymere nicht weiter verwunderlich ist. Als Beispiel ist eine Heiz- und eine Kühlkurve des Polymers **PS3-1** aufgetragen, dabei sind endotherme Phasenübergänge nach oben aufgetragen (Abb. 3.9)

Bereits bei dieser Auftragung fällt auf, dass die Phasenübergänge unerwartet

Abbildung 3.9: DSC-Kurve von **PS3-1**

hoch liegen, was bei der nachfolgenden Untersuchung per Thermomikroskopie bestätigt werden konnte. Bei allen Polymeren konnten smektische Phasen unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert werden. Die Phasenübergänge sind in Tab. 3.2 dargestellt. Bei dem cyanoterminierten dreikernigen Polysiloxan **PS3-1** ist dabei eine breite flüssigkristalline Phase zwischen 90 und 240 °C (DSC) zu erkennen. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen zeigen zwar teilweise fächerförmige Texturen, die für eine  $s_A$ -Phase typisch sind, allerdings ist die Textur an vielen Stellen nicht vollständig ausgebildet, es kann also nicht zwischen Fächertexturen und gebrochenen Fächertexturen unterschieden werden (vgl. Abb. 3.10). Das heißt, dass prinzipiell eine  $s_C$ -Phase ebenso möglich ist. Ebenfalls thermomikroskopisch lässt sich beobachten, dass die Phasenübergänge sehr breit sind, es sind kurz vor dem Klärpunkt sowohl flüssigkristalline als auch isotrope Bereiche stabil zu sehen.

Die Polarisationsmikroskopiebilder der Polymere **PS3-2** und **PS3-3** sehen wie auch die DSC-Kurven fast identisch aus. Beide zeigen unterhalb von 134 °C eine flüssigkristalline Phase. Optisch ist weiter unten kein Phasenübergang mehr auszumachen. Sie zeigen eine körnige, für smektische Polysiloxane typische Textur und einen stark verbreiterten Übergang in die isotrope Phase, der an deutlichen flüssigkristallinen „Inseln“ in einer ansonsten isotropen Flüssigkeit zu erkennen ist (vgl. jeweils Abb. 3.11).

Aufgrund dieser nicht eindeutigen Ergebnisse muss die genaue Konfiguration also per Röntgenbeugungsmethoden ermittelt werden. Das Röntgendiffrakto-



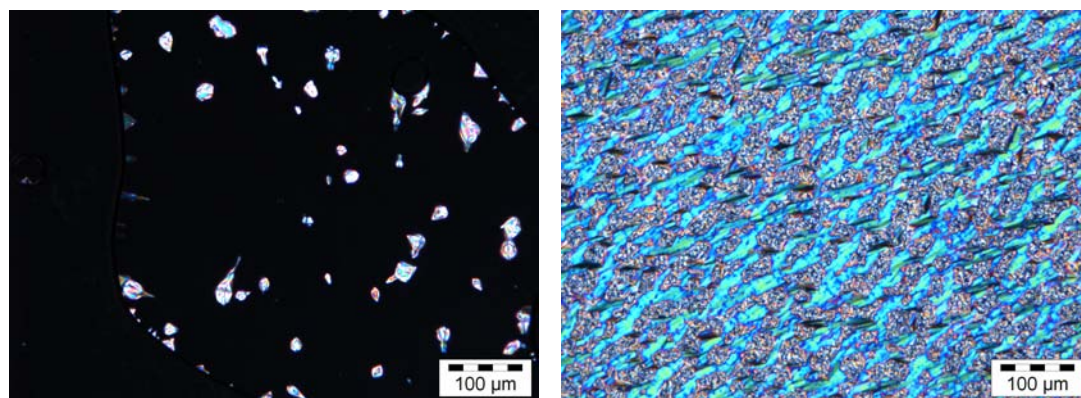


Abbildung 3.10: Texturen von **PS3-1** am Übergang in die isotrope Phase (links) und nach Tempern in der smektischen Phase (rechts)

Tabelle 3.2: Phasenverläufe der Polysiloxane mit Undecylspacer nach DSC, Polarisationsmikroskop und die daraus abgeleiteten endgültigen Phasenverläufe

Polymer	DSC	Polarisationsmikroskop	endgültig
<b>PS3-1</b>	g/k90lc240i	g/k?s255i	g90s <sub>C</sub> 115s <sub>A</sub> 255i
<b>PS3-2</b>	g60lc130i	g/k?s134i	k60s <sub>A</sub> 134
<b>PS3-3</b>		identisch zu <b>PS3-2</b>	

gramm über einen weiten Winkelbereich zeigt bei kleinen Winkeln klare Peaks, die den smektischen Schichten zuzuordnen sind, was endgültig die smektische Phase nachweist. Anhand der Reflexe im Weitwinkelbereich (ca.  $20^\circ$ , was ca.  $4,3 - 4,8 \text{ \AA}$  entspricht), kann die Kristallinität oder Glasartigkeit der Phase bei Raumtemperatur abgeschätzt werden. Sind die Peaks sehr verwaschen, ist die Probe eher glasig, sind sie ausgeprägt, eher kristallin. Wie den Diffraktogrammen in Abb. 3.12 zu erkennen ist, sind im Vergleich mit den anderen Polysiloxanen die Reflexe in dem angesprochenen Bereich sehr verwaschen. Das deutet auf eine Glasartigkeit bei Raumtemperatur hin.

Zusätzlich zu den Weitwinkelaufnahmen wurden auch temperaturabhängige Messungen bei kleinen Winkeln durchgeführt. Dabei wurde im Winkelbereich zwi-

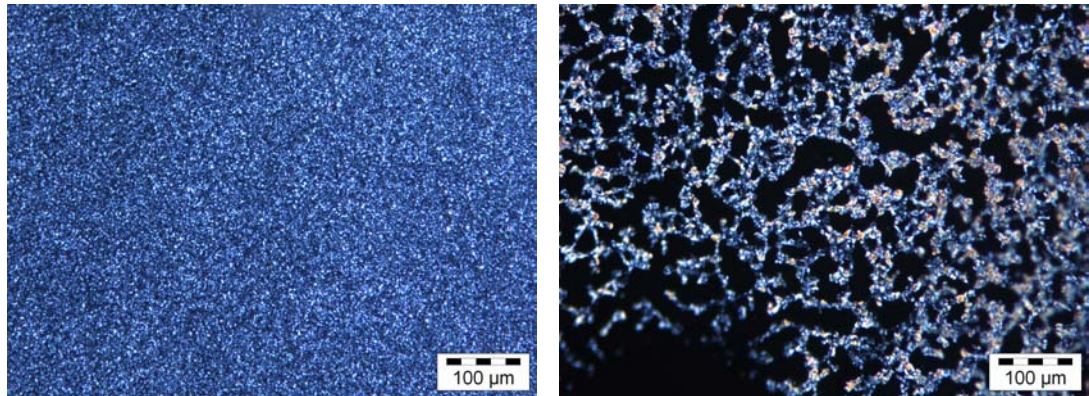


Abbildung 3.11: Texturen von **PS3-2** nach Tempern in der smektischen Phase (links) und am Übergang in die isotrope Phase (rechts)

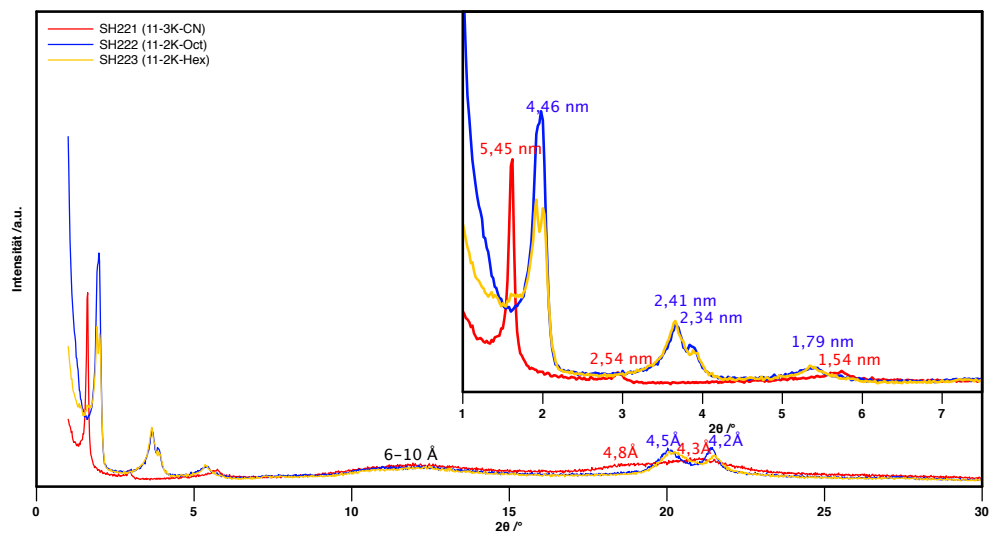


Abbildung 3.12: 1D-Röntgendiffraktogramme der neu dargestellten Polysiloxane

### 3.3 PHASENVERLÄUFE DER DARGESTELLTEN POLYSILOXANE

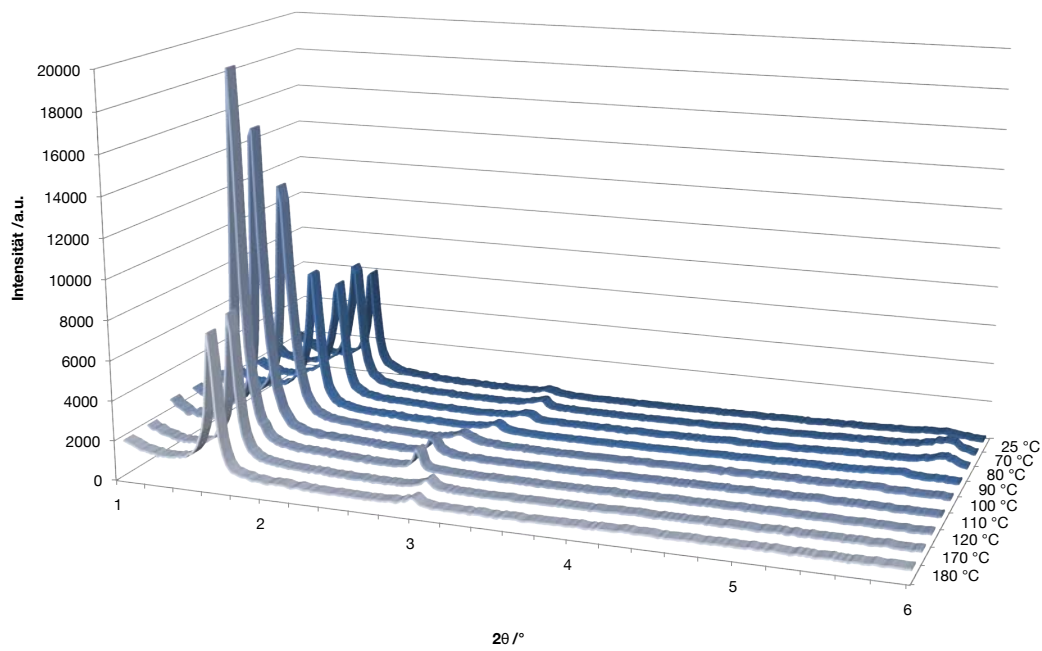


Abbildung 3.13: Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme des Polymers **PS3-1**. Der rote Ring deutet einen Sprung in den Helligkeits-/Kontrasteinstellungen des Bildes an.

schen  $0, 5^\circ$  und  $6^\circ$  gemessen. Anhand der Veränderung der Schichtdicken der smektischen Schichten abhängig vom Temperaturverlauf kann man dabei auf den Phasenverlauf des flüssigkristallinen Polymers schließen (vgl. [93]). Bei den gemessenen Diffraktogrammen fallen folgende Dinge auf: Die Schichtreflexe bleiben bis  $80^\circ\text{C}$  konstant und verschieben sich danach zu kleineren Winkeln, also zu größeren Abständen. Bei ca.  $110^\circ\text{C}$  kehrt sich dieser Prozess wieder um und die Schichtdicken werden geringer. Dies setzt sich fort, bis die Signale zu schwach werden (vgl. Abb. 3.15). Vergleicht man diese Ergebnisse mit ähnlichen Untersuchungen ([93]), spricht dieses Verhalten dafür, dass hier anfänglich oberhalb der Glasstemperatur eine  $s_C$ -Phase vorliegt, die in eine  $s_A$ -Phase übergeht. Dabei richten sich die Mesogene aus ihrem gekippten Zustand auf, was dazu führt, dass erst einmal die gemessene Schichtdicke steigt. Ist die  $s_A$ -Phase erreicht, kehrt sich das Bild um, die Mesogene fangen an, mobiler zu werden, bewegen sich statistisch. Dabei werden die Abstände wieder kleiner und undefinierter. Das ist auch bei den Röntgendiffraktogrammen gut zu erkennen, da die Winkel wieder größer und die Signale undefinierter werden. Je näher man dabei dann dem Übergang in die isotrope Phase kommt, desto schlechter werden die Signale.

Betrachtet man im Vergleich dazu die Weitwinkeldiffraktogramme der Polymere **PS3-2** und **PS3-3**, fällt auf, dass diese zwei fast identisch und sehr unterschiedlich zu **PS3-1** sind (vgl. Abb. 3.12). Der erste Peak erscheint bei wesentlich größeren Winkeln als bei dem eben besprochenen **PS3-1**, was einer deutlich kleineren Schichtdicke entspricht ( $4,46\text{ nm}$  statt  $5,45\text{ nm}$ ). Der zweite und 3. Peak entsprechen den Reflexen 200 und 300 der Schicht, was für hohe Periodizität der Schichten spricht. Auch hier sind neben dem klassischen Halo bei  $10\text{-}15^\circ$  noch weitere Reflexe korrespondierend zu  $4,2$  und  $4,5\text{ \AA}$ . Diese Reflexe sind relativ definiert, was eher für eine kristalline Phase als eine reine Glasstemperatur spricht.

Zur weiteren Charakterisierung wurden Fäden aus der Polymerschmelze gezogen. Die Orientierung der Fäden wurde unter dem Polarisationsmikroskop kontrolliert; wird die Doppelbrechung der Faser bei paralleler bzw. senkrechter Ausrichtung der Faser zu den Polarisatoren ausgelöscht und bei  $45^\circ$  maximal, ist die Faser orientiert. Winkelabhängige Aufnahmen einer der gezogenen Fasern aus **PS3-2** sind in Abb. 3.14 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die Intensitäten des

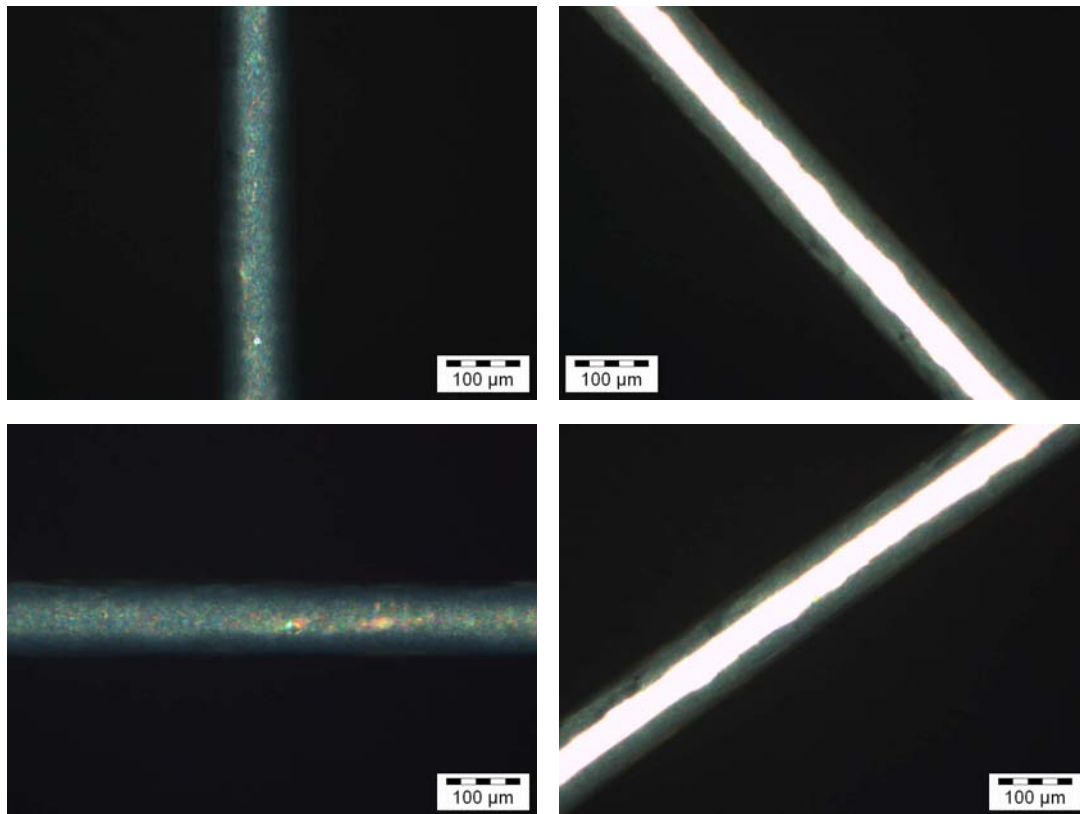


Abbildung 3.14: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer orientierten Faser aus **PS3-2**; Polarisatoren gekreuzt

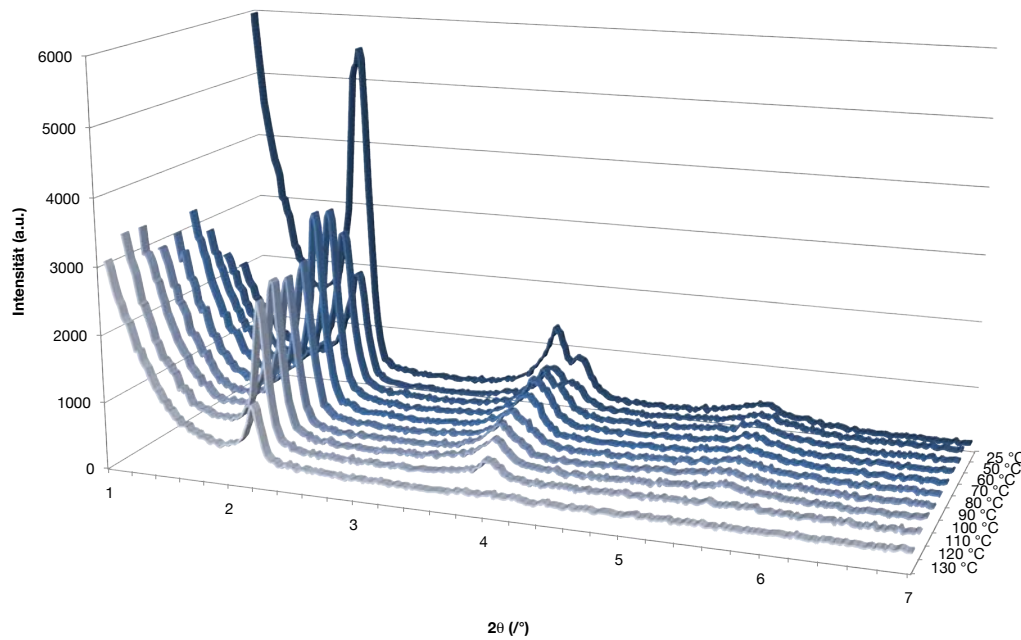


Abbildung 3.15: Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme des Polymer **PS3-2**

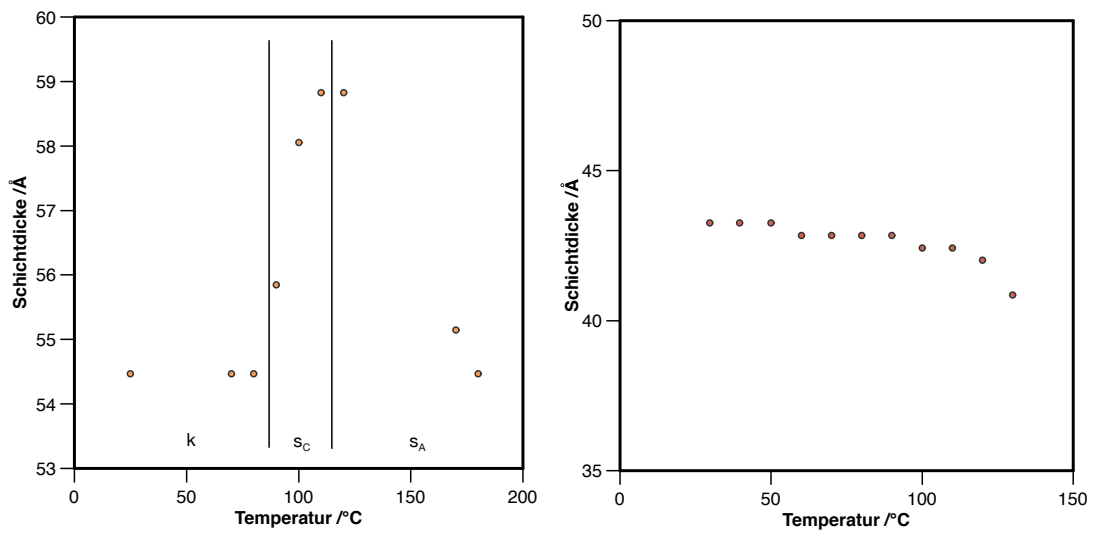


Abbildung 3.16: Auftragungen der mit dem ersten Peak korrespondierenden Perioden der smektischen Schichten der Polymer **PS3-1** (links) und **PS3-2** (rechts)

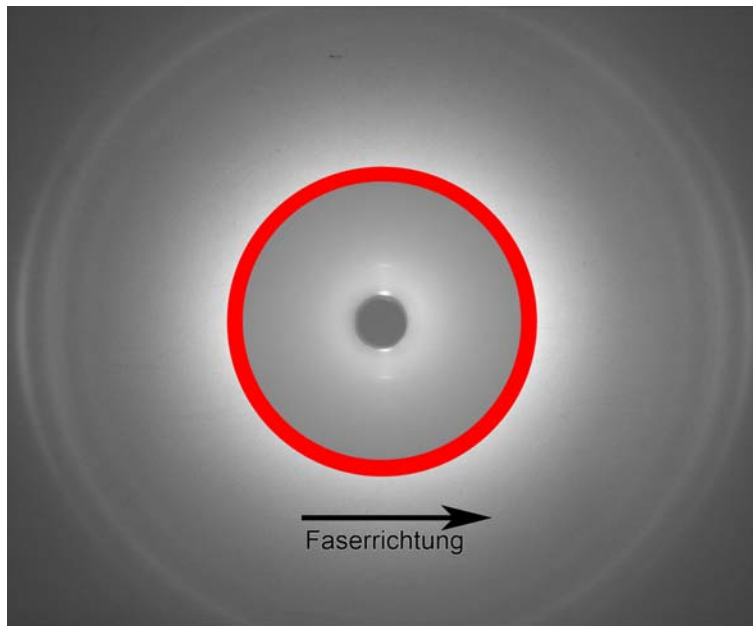


Abbildung 3.17: 2D-Röntgendiffraktogramm einer Faser aus **PS3-2**

durchgelassenen Lichtes – fast keine bei 0 bzw. 90° Rotation des Tisches, starke Intensität bei 45 bzw. 135°. Dieses Verhalten bestätigt die Orientierung der gezogenen Faser. An einer solchen Faser wurde anschließend zweidimensionale Röntgenbeugung durchgeführt. Aus dem Polymer **PS3-1** konnte keine orientierte Faser ausreichender Länge und Ordnung gezogen werden, was aber auch nicht unbedingt nötig ist, da die anderen Methoden bereits ausreichend Daten zur Charakterisierung der vorliegenden Polymere liefern konnten.

Das aufgenommene Röntgendiffraktogramm (Abb. 3.17) zeigt deutliche Reflexe im Kleinwinkelbereich, die von den smektischen Schichten stammen und in 90° zur Ausrichtung der Faser stehen, was darauf hinweist, dass die Schichten parallel zur Achse der Faser stehen. Die relativ hohe Ordnung wird durch die vorhandene zweite Beugungsordnung und zu erahnende 3. Beugungsordnung bestätigt. 90° zu den Schichtreflexen gedreht findet man weitere starke Signale im Weitwinkelbereich. Sie sind in  $\theta$ -Richtung relativ scharf, in  $\varphi$ -Richtung jedoch deutlich ausgeweitet und zeigen eine Öffnung von ca. 30° und zeigen so die im statistischen Mittel

orthogonale Anordnung der Mesogene zu den Schichten. Somit ergibt sich eine  $s_A$ -Phase für dieses Polymer. Das stimmt mit der Beobachtung aus den temperaturabhängigen eindimensionalen Röntgenmessungen überein.

Die Tatsache, dass die smektischen Schichten von **PS3-1** deutlich größere Schichtdicken aufweisen als die von **PS3-2**, lässt sich über die Cyanoendgruppe des Mesogens erklären. Geht man von einer gekippten Anordnung der Space und Mesogene in der  $s_C$ -Phase aus, müssen sich die stark dipolaren Gruppen aneinander ausrichten und eine Interpenetration der Mesogene verhindern, was eine Doppelschicht organischer Seitenketten bedingt. Eine grobe Abschätzung der Abstände zwischen den Spacerenden ergibt ca. 5 nm. Zieht man den Verlust durch die Kippung ab und berücksichtigt die 1 – 2 nm, die noch von der Polysiloxanschicht hinzukommen, ergeben sich 5 – 6 nm Schichtdicke, was zu den Röntgendaten passt.

#### **3.3.3 Verdünnte Polysiloxane (2,9:1) mit Pentyl- bzw. Propylspacer**

Um die Verbindungsbibliothek für flüssigkristalline Polymere zu erweitern, waren auch Polysiloxane mit kleinerem Spacer dargestellt worden, nämlich mit Pentyl- und mit Propylspacern. Da die Phasen der hexylester- und octylesterterminierten Polysiloxane bei den undecylgespacerten Polysiloxanen identisch waren, wurden die octylesterterminierten Polymere nicht mehr synthetisiert.

Die Phasenübergänge der dargestellten Polysiloxane wurden wie auch die der undecylgespacerten Polysiloxane mittels DSC und Polarisationsmikroskopie charakterisiert. Generell verhalten sich die Phasenübergänge, zu erkennen anhand der Texturen unter dem Polarisationsmikroskop, sehr ähnlich denen der undecylgespacerten Polysiloxane. Die Phasenübergänge waren jedoch sehr breit, sogar noch ausgeprägter als bei den anderen Polysiloxanen. Das erschwerte eine Identifikation mittels der DSC wesentlich, da die Übergänge hier kaum sichtbar sind. Allerdings wurde aufgrund der Texturen, die unter dem Polarisationsmikroskop sichtbar waren (s. Abb. 3.18) eine Analogie zu den schon bestimmten Polysiloxanen angenommen. Das heißt, dass die cyanobezooesäureesterterminierten Polysiloxane, die mehrere Texturen aufweisen, einen  $s_C$ - $s_A$ -Übergang zeigen, während die



Tabelle 3.3: Phasenverläufe der Polysiloxane mit Pentyl- und Propylspacer nach DSC, Polarisationsmikroskop und die daraus abgeleiteten endgültigen Phasenverläufe

Polymer	DSC	Polarisationsmikroskop	endgültig
PS1-1	g <sup>90</sup> lc <sup>205</sup> lc <sup>255</sup> i	s <sup>?</sup> s <sup>256</sup> i	g <sup>90</sup> s <sub>C</sub> <sup>205</sup> s <sub>A</sub> <sup>256</sup> i
PS1-2	k <sup>70</sup> lc <sup>?</sup>	?lc <sup>120</sup> i	k <sup>70</sup> s <sub>A</sub> <sup>120</sup> i
PS2-1	g <sup>?</sup> lc <sup>175</sup> lc <sup>215</sup> i	?s <sup>159</sup> s <sup>210</sup> i	g <sup>?</sup> s <sub>C</sub> <sup>159</sup> s <sub>A</sub> <sup>210</sup> i
PS2-2	k <sup>49</sup> ?i	?lc <sup>145</sup> i	k <sup>49</sup> s <sub>A</sub> <sup>145</sup> i

hexansäureesterterminierten Polysiloxane nur eine s<sub>A</sub>-Phase besitzen. Allerdings liegen die Phasenübergänge (vgl. Tab 3.3) wesentlich über denen der Polymere mit längeren Spacern.

Diese deutlich höheren Phasenübergänge bei gleichem Polymerisationsgrad und gleichen Mesogenen ist auf die geringere Flexibilität der Seitenketten aufgrund kürzerer Spacer zurückzuführen. TGA-Messungen deuten auf Zersetzungstemperaturen unwesentlich über dem Klärpunkt hin, also muss beim Heizen vorsichtig verfahren werden. Zudem sind unter dem Polarisationsmikroskop weite Bereiche mit Koexistenz der flüssigkristallinen mit der isotropen Phase erkennbar (vgl. Abb. 3.18 c), d)).

## 3.4 Kolloide aus flüssigkristallinen Polysiloxanen

### 3.4.1 Vorausgegangene Arbeiten

Kolloide aus flüssigkristallinen Polysiloxanen sind in der Arbeitsgruppe bereits früher dargestellt worden.[118] Dabei konnten für vernetzte verdünnte Kolloide aus den Polymeren PS3-4 und PS3-5 sehr geordnete Strukturen gefunden werden (vgl. Einleitung).

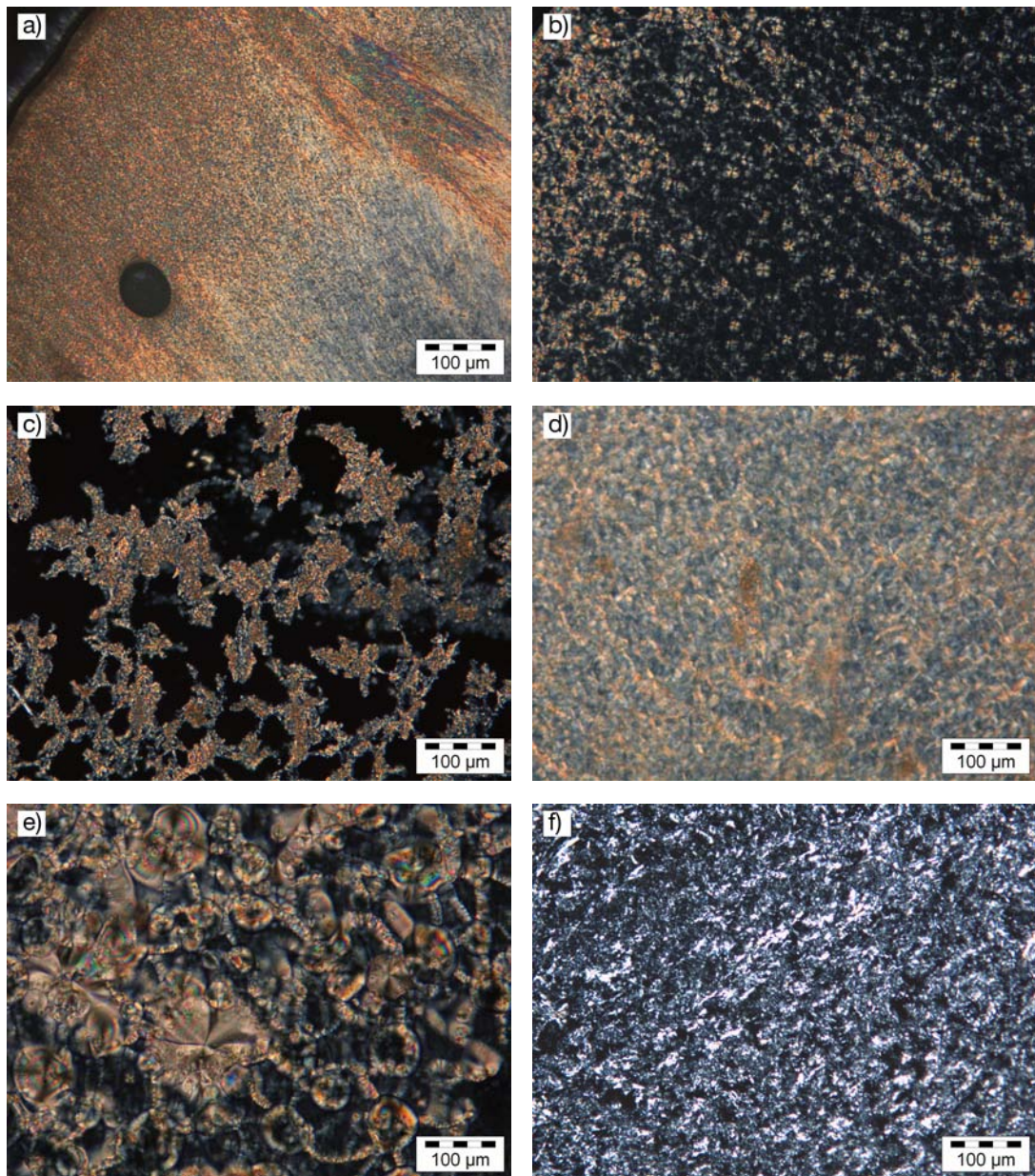


Abbildung 3.18: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Polymers **PS1-1** (a/b), **PS1-2** (c), **PS2-1** (c/d) und **PS2-2** (f) in den jeweiligen flüssigkristallinen Phasen

### 3.4.2 Kolloide aus den dargestellten, unvernetzten Polymeren

Um die Bibliothek an verschiedenen Systemen zu erweitern, wurden die im vorigen Kapitel beschriebenen Polymere mittels des Miniemulsionsprozesses zu Kolloiden weiterverarbeitet. Dabei wurde das Polymer in Chloroform gelöst, zusammen mit Wasser und Natriumdodecylsulfat (SDS) 2 h gerührt und anschließend 5 Minuten mit dem Ultraschallgerät beschallt. Das Chloroform wird anschließend unter Einleitung von  $N_2$  bei ca. 60 °C abgedampft, so dass dispergierte Kolloide zurückbleiben.

Die einzige Möglichkeit, die Konfigurationen der Kolloide direkt abzubilden, ist die Beobachtung der Mikrophasenseparation des Siloxanrückgrats von den organischen Seitenketten, die zur Ausbildung der smektischen Schichtstruktur führt. Da bei solchen Kolloiden aber eine chemische Oberflächenverankerung nicht vorgegeben werden kann, und die smektischen Schichtstrukturen eine innere Struktur der Kolloide vorgeben, bleiben bei diesen Kolloiden nur die radiale und eine komplett homogene Struktur als idealisierte Mesogenkonfigurationen übrig. Dabei bilden die smektischen Schichten zwiebelartige Lagen entlang der Oberfläche oder Querschnitte durch die Kugeln. Diese Ausrichtung der smektischen Schichten und Mesogene sollte eigentlich in der oder einer der smektischen Phasen geschehen. Die Zwiebelstrukturen sollten bei ausreichenden kleinen Kolloiden (die für den Elektronenstrahl transparent sind) von allen Richtungen aus sichtbar sein. Die Schichtstrukturen können allerdings nur beobachtet werden, wenn die Kolloide entsprechend zum Elektronenstrahl ausgerichtet sind.

Aus den entsprechenden Miniemulsionsansätzen entstehen große Mengen Kolloide, die sich trotz der Ladungsstabilisierung in größeren Clustern aneinanderlagern. Betrachtet man nun die auf diese Weise in diversen Größen anfallenden Nanokugeln (vgl. 3.19) im Detail, so fällt auf, dass bei den Kugeln aus **PS3-1** keinerlei Strukturen zu erkennen sind. Auch wenn man annimmt, dass man nicht unbedingt auf die smektischen Schichten schaut, sollte sich bei der hohen Menge an sichtbaren Kolloiden auf dem TEM-Netzchen bei zumindest einem kleinen Teil der Partikel eine Struktur abzeichnen, da sich die Größe der Kolloide mit Durchmessern im zwei- bis dreistelligen Nanometerbereich genau in der geeigneten Größenordnung

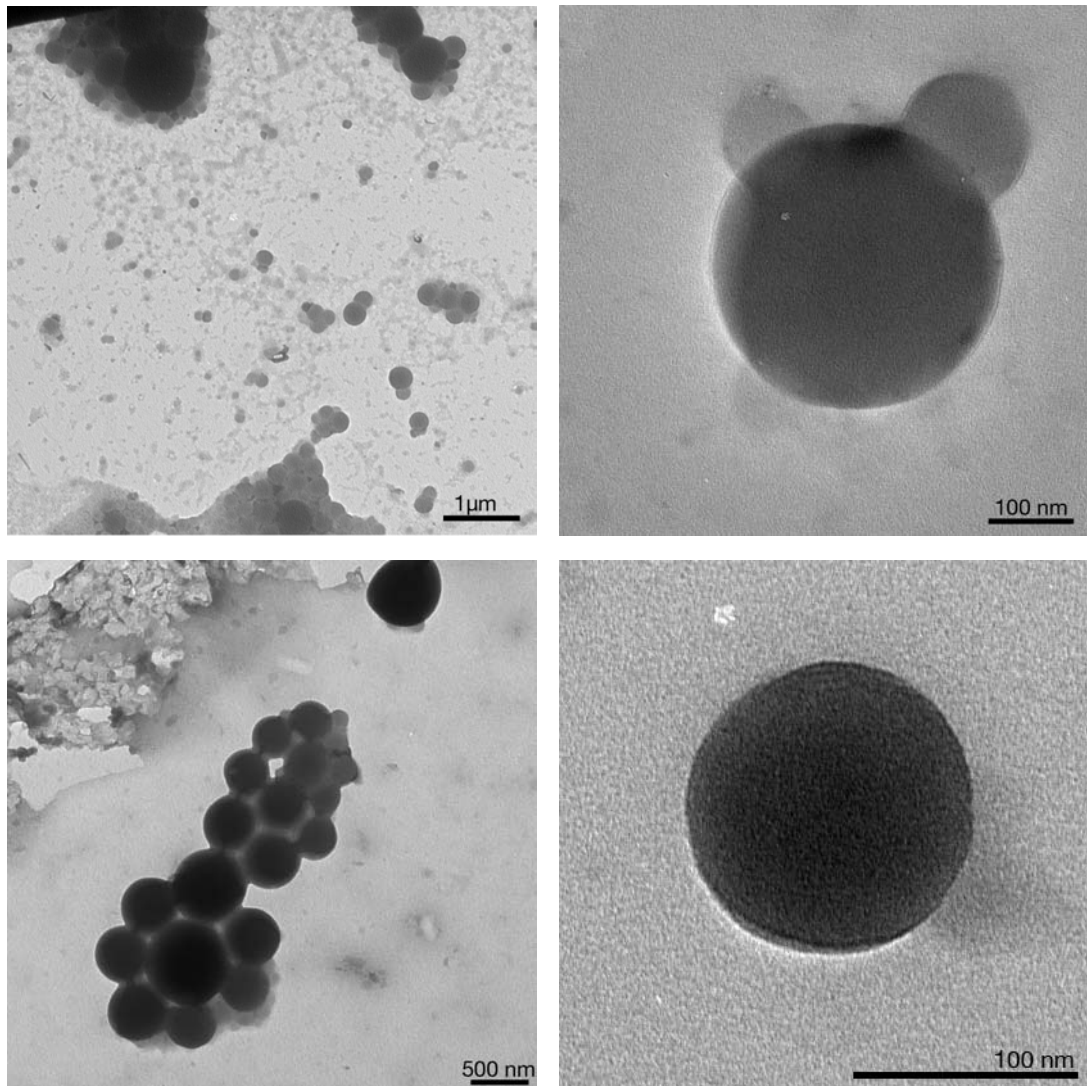


Abbildung 3.19: TEM-Aufnahmen von Kolloiden aus **PS3-1** (oben) und **PS3-2** (unten)

bewegen. Das kann jedoch nicht beobachtet werden.

Bei den Kolloiden aus dem Polymer **PS3-2** sieht die Situation auf den ersten Blick ähnlich aus, auch hier fallen recht polydisperse Polymerkugeln an, die zunächst keine Struktur aufweisen. Es wurde davon ausgegangen, dass die Probleme bei den Ansätzen darin bestanden, dass die Phasenübergänge im Vergleich zu den verwendeten Temperaturen zu hoch liegen und so, obwohl in jedem Fall die flüssigkristalline Phase erreicht ist (was Kontrollversuche mit aus chloroformiger Lösung abgeschiedenem Polymer unter dem Mikroskop ergaben), die Polymerketten nicht genug Beweglichkeit besaßen, sich zu orientieren. Daher wurde die Temperatur, die zum Abdampfen des Chloroforms verwendet wurde, auf 95°, also kurz unter den Siedepunkt des Wassers, erhöht.

Vergrößert man nun eine Aufnahme eines Kolloids aus **PS3-2**, das bei höheren Temperaturen in Miniemulsion getempert wurde und modifiziert Helligkeit und Kontrast kann man an den Rändern Kontrastunterschiede erkennen, die auf phasenseparierte Strukturen hinweisen. Eine solche modifizierte Darstellung ist in Abb. 3.20 gezeigt und deutet auf eine radiale Konfiguration innerhalb des Kolloids hin. Zusätzlich können Intensitätsprofile auf zur Kugelmitte hinlaufenden Schnitten aufgenommen werden. Ein solcher Schnitt (vgl. Abb. 3.21) zeigt zwar schwache, aber doch vorhandene periodische Verläufe, die als Phasenseparation interpretiert werden können. Auch die Periode, die auf ca. 4,5 nm-Strukturen hinweist, passt zu den per Röntgenbeugung gemessenen Ergebnissen.

Trotz der erhöhten Temperatur, die zur Synthese verwendet wurde, konnten auch hier keine strukturierten Kolloide aus **PS3-1** dargestellt werden. Anscheinend wären dafür noch höhere Temperaturen benötigt. Auch das Tempern auf dem TEM-Netzchen (führte zu verlaufenen Polymerflecken auf dem Netzchen) und das Erhitzen in einer Autoklave (führte zum Aufbrechen der Emulsion und Ausfällen des Polymers) führte nicht zum gewünschten Erfolg. Dadurch, dass die Polymere mit kurzkettingeren Spacern noch höhere Phasenübergänge aufweisen als die mit den längerkettingeren Spacern, wurden auch hier keine Strukturen festgestellt.



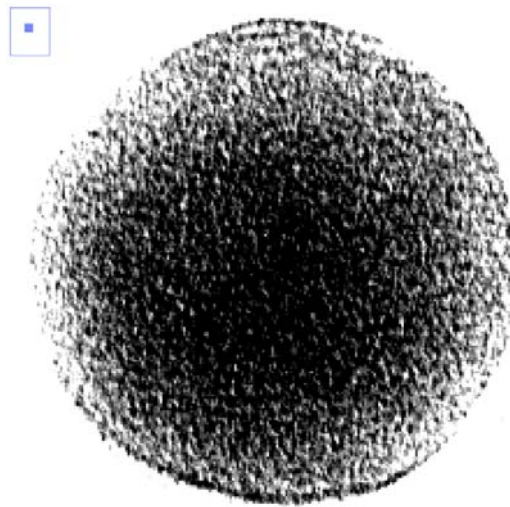


Abbildung 3.20: modifizierte Abbildung eines Kolloids aus dem Polymer **PS3-2**

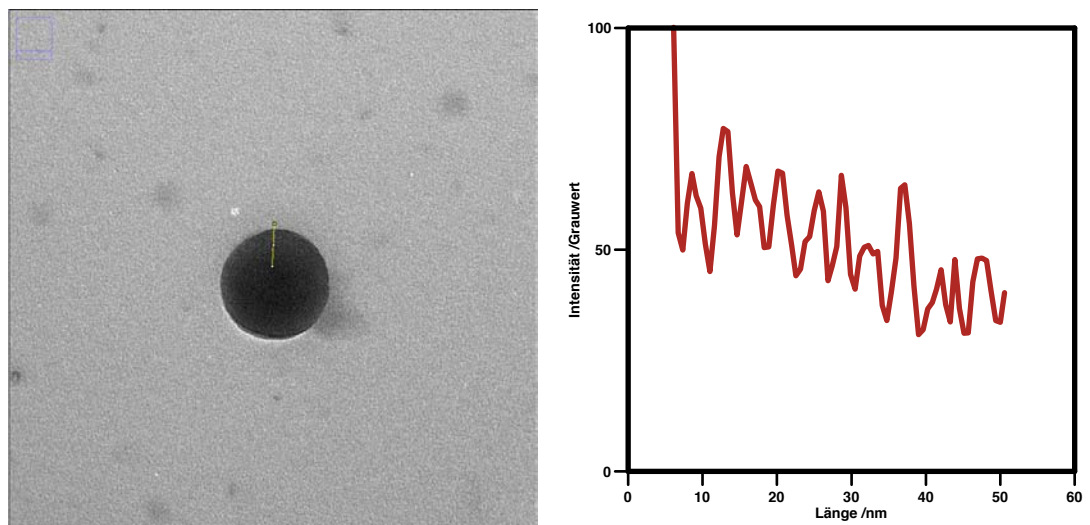


Abbildung 3.21: TEM-Aufnahme von Kolloiden aus **PS3-2** (links) und intensitätsprofil entlang der gelben Linie (rechts)

### 3.4.3 Kolloide aus vernetzten Polymeren

Zusätzlich wurden noch weitere Daten über die bereits vorher dargestellten Kolloide aus **PS3-4** und **PS3-5** (jeweils vernetzt) gesammelt, um mehr über die Kontrolle der Konfigurationen der ladungsstabilisierten Kolloide aus flüssigkristallinen Polysiloxanen zu lernen. Wertet man die vielen vorhandenen Bilder aus, so fällt auf, dass die dreikernigen Kolloide aus **PS3-5** immer Schichtstrukturen aufweisen, was von der Kugelgröße unabhängig ist (vgl. Abb. 3.23). Das ist bei den zweikernigen Kolloiden aus **PS3-4** anders. Hier findet man in den meisten Kolloiden radiale Konfigurationen, was jedoch abhängig von der Kugelgröße ist. Bei kleiner werdenden Kolloiden erkennt man ab ca. 100 nm, dass die radiale Konfiguration zusammenbricht und inhomogene Strukturen entstehen. Bei noch kleiner werdenden (ca. 80 nm) Kolloiden erkennt man dann eine homogene Orientierung der Schichten im Kolloid. Da beide Polymere ungefähr gleiche Dipolmomente besitzen (starker Querdipol), liegt die Vermutung nahe, dass der Unterschied rein von der Anzahl der Kerne abhängt. Bei mehr Kernen scheint der „Biegemodul“ der smektischen Schichten größer zu sein und die Energie, die man durch die homöotrope Verankerung der Mesogene auf der Oberfläche gewinnt, reicht nicht mehr aus, um die Energie, die man benötigt, um die smektischen Schichten zu biegen, aufzuwiegen. Das wird auch durch die radiale Struktur der Kolloide aus **PS3-2** bekräftigt. Im Prinzip wird also das im Kapitel 2.4.4 theoretisch erläuterte Verhalten hier auch gefunden.

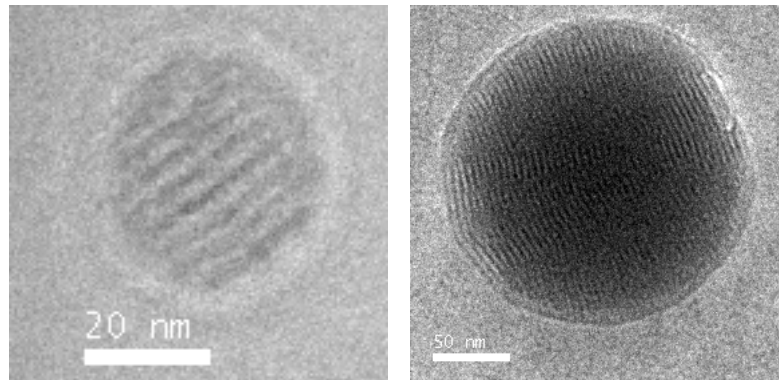


Abbildung 3.22: Kolloide aus dem Polymer **PS3-5**

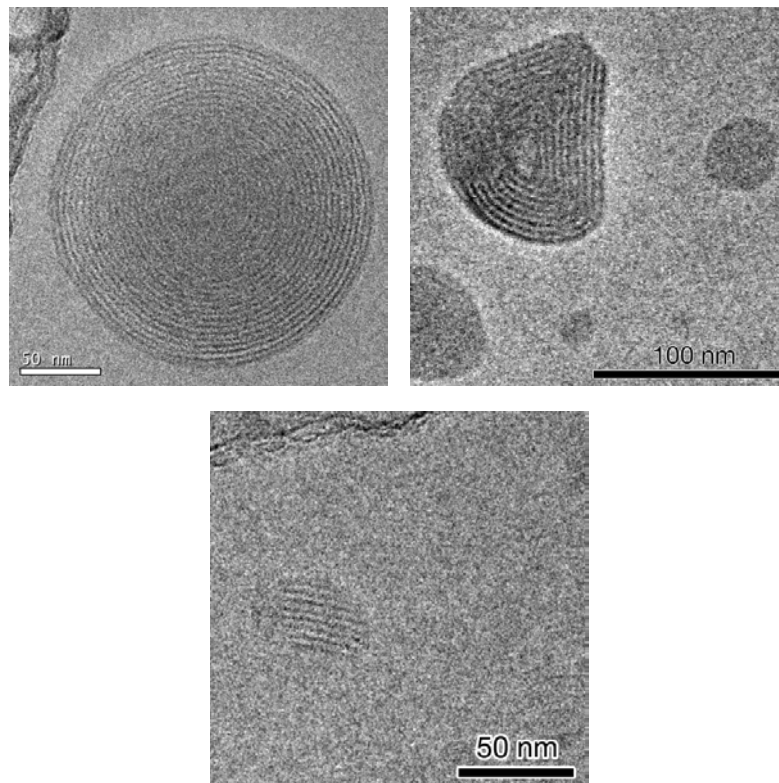


Abbildung 3.23: Kolloide aus dem Polymer **PS3-4**. Große, radiale Partikel (o.l.), verzerrte Direktorfelder (o.r.) und homogene Direktoranordnungen (u.)



# 4 Kolloide aus flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren

Flüssigkristalline Hauptkettenpolymere sind bereits als Ausgangsmaterialien zur Herstellung anisotroper Kolloide bekannt. Besonders erwähnenswert ist dabei die Arbeit der Gruppen von Huck und Terentjev,[126] bei der die Durchführung eines Miniemulsionsprozesses mit einem flüssigkristallinen Polyether im Größenbereich zwischen ungefähr 100 und 200 nm zur Ausbildung ellipsoider Kolloide mit Aspektverhältnissen von bis zu 1,5 führte.

Versuche, ein im Arbeitskreis etabliertes System in Miniemulsion ebenso umzusetzen, waren jedoch nicht erfolgreich,[115] es entstanden in allen Größenbereichen sphärische Kolloide, die jedoch nicht weiter untersucht wurden, da sie typischerweise zu klein für Polarisationsmikroskopie waren und keinen geeigneten intrakolloidären Kontrast für Transmissionselektronenmikroskopie boten.

In anderer Hinsicht bieten flüssigkristalline Hauptkettenpolymere jedoch ein sehr interessantes System: als Basis für flüssigkristalline Elastomere und damit verbunden formverändernde Materialien („nanoactuator“ bzw. „artificial muscles“).

## 4.1 Flüssigkristalline Elastomere

### 4.1.1 Aktuatoren aus flüssigkristallinen Elastomeren

Elastomere sind generell vernetzte Polymere, die durch ihre vernetzte Struktur besondere Eigenschaften gewinnen (z. B. reversible Verformbarkeit, Entropieelastizität etc.). Werden flüssigkristalline Polymere vernetzt, erhält man durch die Anisotropie der flüssigkristallinen Teile des Polymers Eigenschaften, die sich von den

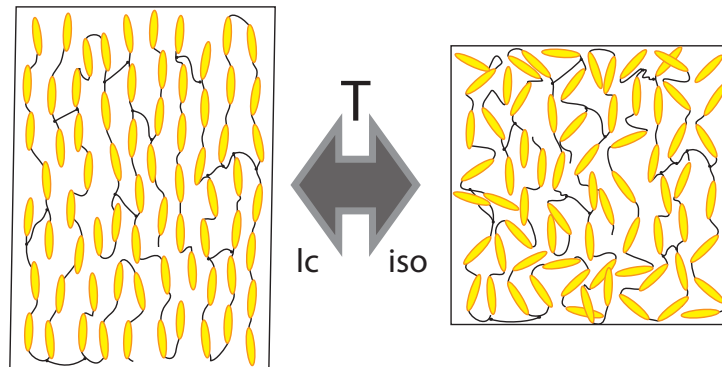


Abbildung 4.1: Schema der Formumwandlung von flüssigkristallinen Elastomeren aufgrund des LC-isotrop Übergangs

Eigenschaften von isotropen Elastomeren deutlich abheben.[13][105][127] Elastomere sind sowohl aus flüssigkristallinen Seitenketten- (SCLC) als auch aus Hauptkettenpolymeren (MCLC) bekannt.[121] Bei solchen Elastomeren begrenzt sich aber der Direktor – in Abwesenheit externer Kräfte – auf bestimmte Bereiche, so genannte Domänen, deren Vorzugsorientierungen sich über das gesamte Material gesehen aufheben und die der Probe ein trübes Aussehen geben. Um einen gemeinsamen Direktor zu bekommen, müssen diese Polydomänen zu einer Monodomäne ausgerichtet werden. Solche Monodomänen, oder „Single Liquid Crystal Elastomers“ sind optisch transparent und weisen anisotrope Eigenschaften auf. Die nötige Orientierung kann erreicht werden, indem entweder unvernetztes Polymer oder Monomer orientiert und anschließend vernetzt wird oder eine mechanische Spannung an ein Elastomer angelegt wird, was zu einer Rotation der Monodomänen führt. Dadurch dass bei solchen Polymeren keine oder nur wenig Änderung der möglichen Polymerkonformationen auftritt, kann man bei Spannungs/Dehnungs-Experimenten ein Plateau (keine Zunahme der Spannung bei Formänderung) beobachten. Solchen Monodomänen zeigen auch eine reversible Formänderung beim Übergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase.

Sie tritt sowohl bei MCLC als auch bei SCLC auf, sie ist jedoch bei Hauptkettenpolymeren und Seitenkettenpolymeren mit side-on-Mesogenen deutlich höher,[1][16]

da die Kopplung zwischen den Mesogenen und der Polymerkette in diesen Fällen wesentlich höher als bei end-on-Seitenkettenelastomeren ist. Für die Formänderung sind die Eigenschaften eines polymeren Netzwerks verantwortlich. Dadurch, dass die Vernetzungspunkte an den Polymerketten sowohl in der flüssigkristallinen Phase als auch in der isotropen Phase dieselben sind, werden an diesen Punkten die Polymerketten zusammengehalten, egal, in welcher Phase sie sind. Die in der isotropen Phase eintretende Unordnung zwingt jedoch die Mesogene auseinander, das System muss ausweichen und seine Gesamtform ändern. Das sich so verändernde System bleibt allerdings in seinen Grundstrukturen vorhanden, sodass bei einer Wiederherstellung der flüssigkristallinen Phase auch die ursprüngliche Form wiederhergestellt wird. Eine solche reversible Formänderung kann bis zu 500% betragen.[1]

### 4.1.2 Flüssigkristalline Elastomere in Kolloiden

Das Hauptproblem um eine solche Formveränderung und somit Aktuierung auch in Kolloiden zu beobachten, war die Tatsache, dass auf den erreichbaren Längenskalen mit den verfügbaren Methoden keine Streckung der flüssigkristallinen Elastomere möglich ist. Das Problem konnte inzwischen mit der Polymerisation von flüssigkristallinen Side-on-Mesogenen mittels Mikrofluidik gelöst werden. Dabei wird das anisotrope Flussprofil eines solchen mikrofluidischen Gerätes genutzt, um die Mesogene auszurichten. Es entstehen flüssigkristallin-elastomere Kugeln, die sich beim Erwärmen verformen. Allerdings sind so nur vergleichsweise sehr große Kugeln ( $>100\ \mu\text{m}$ ) herstellbar, es wäre allerdings immer noch interessant, mit aktuierenden Systemen in wesentlich kleinere Größenbereiche vorzudringen.

## 4.2 Synthese und Charakterisierung der Hauptkettenpolymere

Teile der nachfolgenden Arbeiten wurden in Kooperation mit [REDACTED], zum Großteil im [REDACTED]

Rahmen einer betreuten Masterarbeit von [REDACTED] durchgeführt.

Das Basissystem ist ein Polyester, der aus Phenylmalonsäure als Säurekomponente und 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-bisphenyl als Hydroxykomponente besteht. Um ein Arbeiten bei moderaten Temperaturen zu ermöglichen, müssen diese Komponenten teilweise modifiziert werden. Zunächst wird statt Malonsäure Phenylmalonsäure eingesetzt, die zwecks späterer Vernetzung teilweise durch p-Hydroxyphenylmalonsäure ersetzt wird. Das 4,4'-Bis-(6-hydroxyhexyloxy)-bisphenyl wird teilweise durch 3-Brom-4,4'-bis-(6-hydroxyhexyloxy)-bisphenyl ersetzt.

### 4.2.1 Synthese des 3-Brom-4,4'-bis-(6-hydroxyhexyloxy)-bisphenyl

Das 3-Brom-4,4'-bis-(6-hydroxyhexyloxy)-bisphenyl, das die Diolkomponente des späteren Polyesters darstellt, kann auf zwei verschiedene Arten hergestellt werden.

#### Route 1

Die generelle Syntheseroute folgt mit einigen Modifikationen einer Vorschrift von Kapitza und Zentel[65] und beinhaltet eine 4-Stufen-Synthese. In einer ersten Umsetzung wird 4,4'-Dihydroxybiphenyl (**D1**) mit einer äquimolaren Menge an 6-Chlorhexanol und KOH in Methanol 20 h umgesetzt. Die Reaktion wird stöchiometrisch kontrolliert und so wird hauptsächlich nur eine Hydroxyhexoxyfunktion gebildet. Das Produkt ist 4-Hydroxy-4'-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl (**D2**). Trotz Optimierung der Aufreinigung geschieht diese Umsetzung nur mit 19% Ausbeute. Im nächsten Schritt wird die aliphatische Hydroxyfunktion zuerst mit Acetanhydrid in Eisessig blockiert, um direkt weiter mit flüssigem Brom bei Raumtemperatur zu 3-Brom-4-hydroxy-(6-acyloxy-hexyloxy)-biphenyl (**D3**) mit 84% Ausbeute zu reagieren. Anschließend wird die zweite aromatische Hydroxyfunktion mit einem Überschuss an 6-Chlorhexanol und doppeltem Überschuss Kaliumcarbonat umgesetzt, als Produkt entsteht mit 37% Ausbeute 3-Brom-4-(6-hydroxyhexyloxy)-4'-(6'-acyloxyhexyloxy)-biphenyl (**D4**). Als letzter Schritt wird noch die Schutzgruppe mittels KOH/Ethanol abgespalten und das bromfunktionalisierte Diol mit

46% Ausbeute erhalten. Das Syntheschema dieser Komponente ist als Schema 4.1 dargestellt.

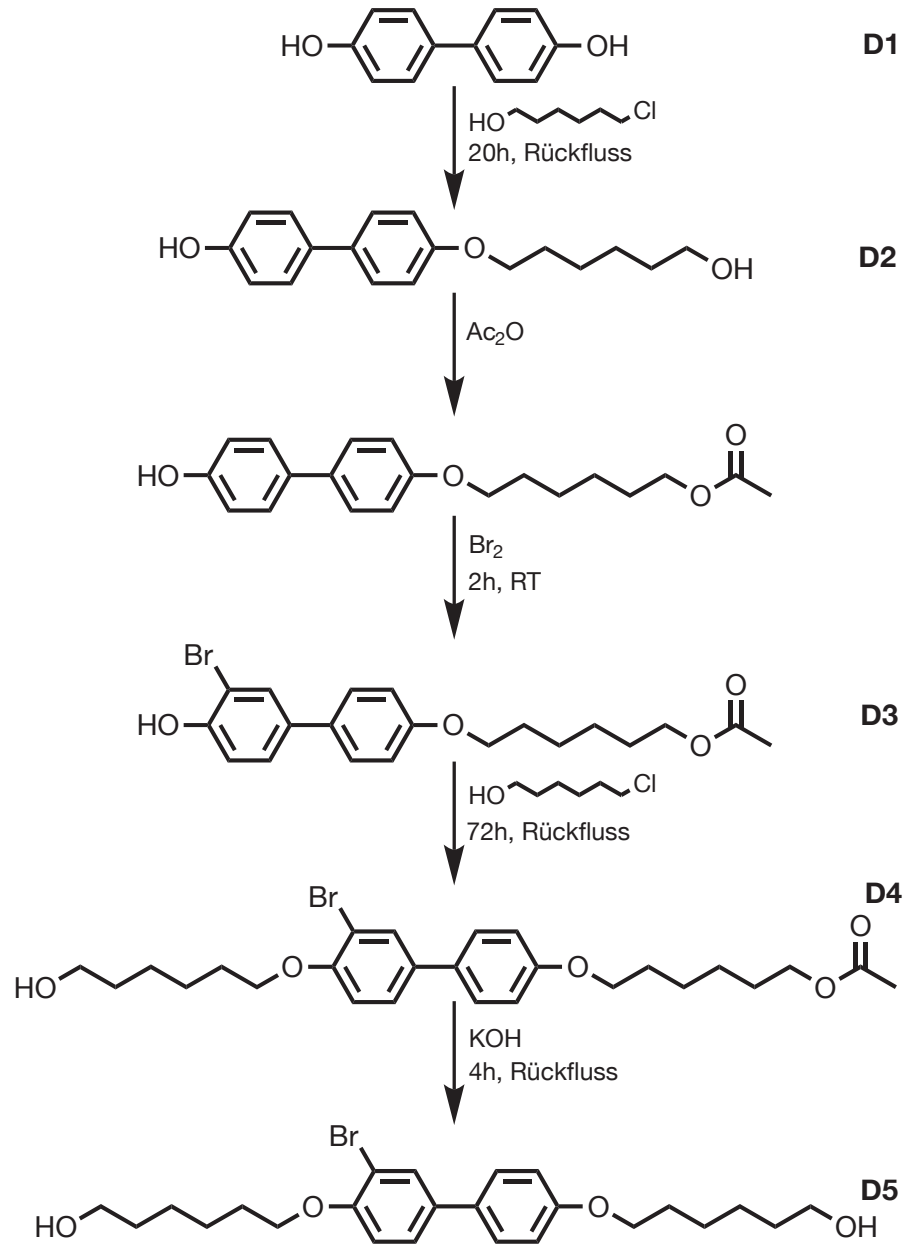
### Route 2 und Darstellung von 4,4'-Dihydroxyhexyloxybiphenyl

Aus dem ebenfalls für die Polykondensation zum endgültigen Produkt benötigten Diol 4,4'-Dihydroxyhexyloxybiphenyl (**D6**), das analog des ersten Schrittes unter deutlichem Überschuss an 6-Chlorhexanol dargestellt wird (65%). Durch vorsichtiges Zugeben von flüssigem Brom sollte selektiv nur eine der aktivierten 3-Positionen der Biphenylgruppen substituiert werden, da der entstandene Bromsubstituent den Ring desaktivieren sollte. Dies war jedoch nicht sehr selektiv der Fall – ein Gemisch entstand – und das Produkt konnte nur in 5% Ausbeute erhalten werden; die erste Route wurde weiterverwendet. Der Vollständigkeit halber ist die Synthese dem Syntheschema des unbromierten Diols (Schema 4.2) angefügt.

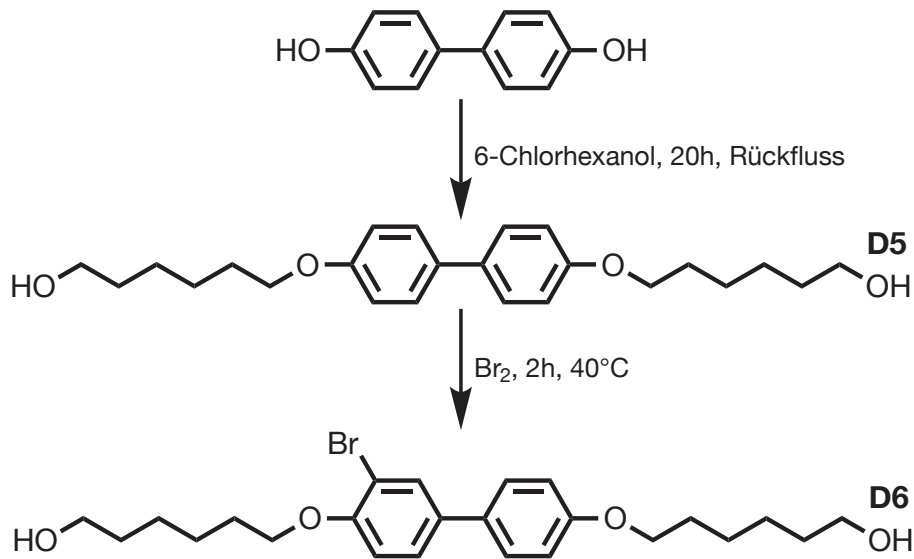
### 4.2.2 Darstellung des vernetzbaren Hauptkettenpolymers

#### Polymerisation

Das Hauptkettenpolymer muss nun über eine Polykondensation dargestellt werden. Eine Polykondensation eliminiert immer ein kleines Molekül, in diesem Falle Ethanol (Malonsäureester und Diole sind die Ausgangsmaterialien). Um relativ hohe Molekulargewichte zu erhalten, müssen sowohl stöchiometrisch sehr kontrollierte Verhältnisse eingesetzt werden – um zu vermeiden, dass die alle Ketten mit derselben Endgruppe terminiert werden und dadurch eine Fortsetzung der Polymerisation unterbunden würde – als auch das Ethanol aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden, um eine Rückreaktion zu vermeiden und nach LE CHATELIER das Gleichgewicht in Richtung Polymer zu treiben. Dazu ist ein Hochvakuum nötig. Zu der Polykondensation zum anvisierten vernetzbaren Polymer wurde eine 50/50-Mischung der Diole **D5** und **D6** und eine 90/10-Mischung der Diester Phenylmalonsäurediethylester **E1** und p-Hydroxyphenylmalonsäurediethylester **E2** sehr genau in einen trockenen Kolben eingewogen und mit N<sub>2</sub> gespült. Die Komponenten werden bei 150 °C zusammengeschmolzen, 15 min gerührt, mit



Schema 4.1: Klassisches Syntheschema zur Darstellung von 3-Bromo-4,4'-bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl nach Kapitza et al.

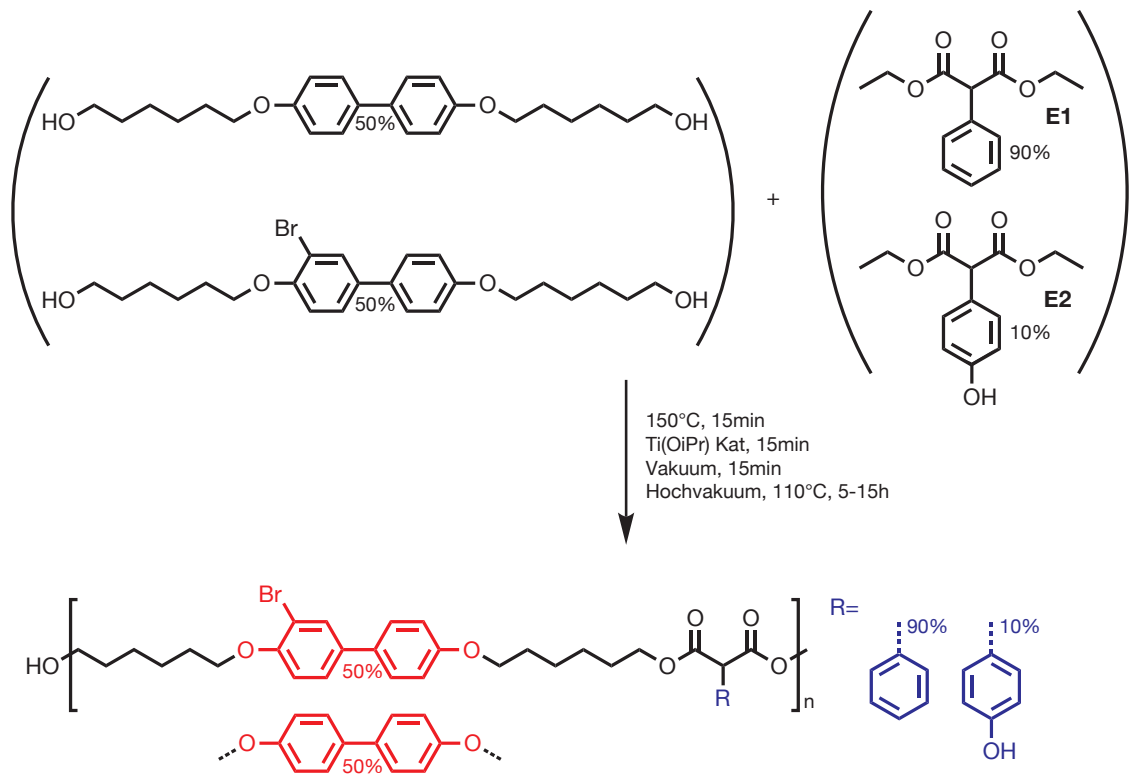


Schema 4.2: Alternatives Syntheseschema zur Darstellung von 3-Bromo-4,4'-bis(6-hydroxyhexyloxy)bisphenyl

Ti(OiPr)<sub>4</sub> als Katalysator versetzt, weitere 15 min gerührt und erst mit geringem Vakuum (ca. 10<sup>-2</sup> bar) und anschließend im Hochvakuum bei gesenkter Temperatur von 110 °C fertiggpolymerisiert.

### Funktionalisierung

Die Funktionalisierung des hergestellten Polymers dient der Einführung einer vernetzbaren Gruppe in das Polymer, im dieses System als Elastomer zugänglich zu machen. Dabei dienen die während der Polymerisation eingeführten Hydroxyphenylgruppen als Ausgangspunkt. Sie werden mit zwei Äquivalenten Acryloylchlorid in trockenem Dichlormethan umgesetzt, wobei zwei Äquivalente Triethylamin als Säurefänger eingesetzt werden und etwas Diterbutylkresol, das als Stabilisator dient. Nach Aufreinigung und Fällung aus Methanol kann die Umsetzung über NMR-Spektroskopie gezeigt werden, da beim Produkt leicht erkennbare, von ungesättigten Wasserstoffatomen stammende Peaks zwischen 5,5 und 6,5 ppm entstehen (vgl. Abb. 4.2).



Schema 4.3: Syntheschema der zum fertigen Hauptkettenpolymer umgesetzten Komponenten

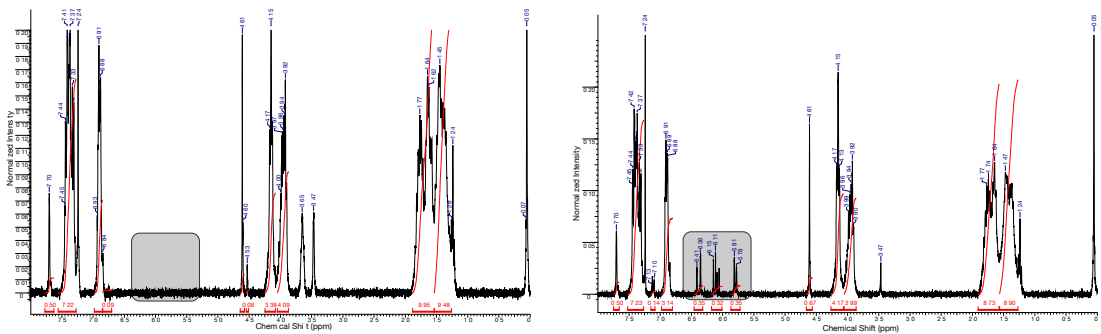
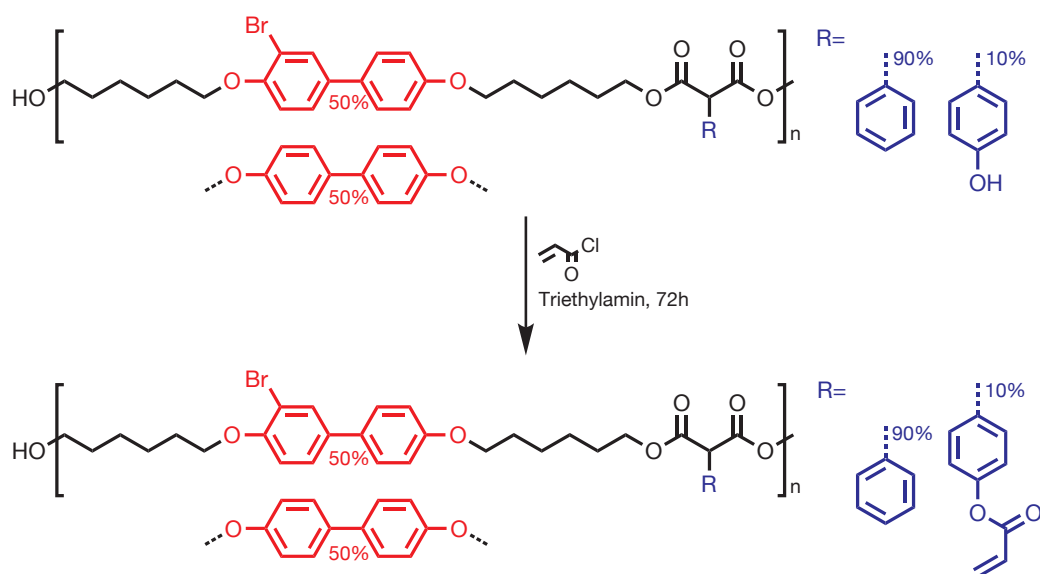


Abbildung 4.2: Identifizierung der Umsetzung am Polymer über NMR-Spektroskopie. nicht funktionalisiertes (links) und funktionalisiertes (rechts) Polymer





Schema 4.4: Syntheschema der polymeranalogen Umsetzung zum vernetzbaren Polymer

### 4.2.3 Charakterisierung des Polymers

Das Polymer wurde mit GPC, DSC und Thermomikroskopie charakterisiert. Außerdem wurden Röntgenbeugungsversuche durchgeführt. Die GPC-Auswertung ergab ein polystyrolanalogenes Molekulargewicht von ca. 6500 g/mol bei einer Polydispersität von 1,5, was zwar auf keine besonders hohe Umsetzung hindeutet, allerdings bedeutet auch hohe Molekulargewichte hohe Phasenübergänge, was für die gewünschten Ergebnisse allerdings eher unvorteilhaft wäre. Da der Zweck dieser Synthesen die Bildung von aktiveren Kolloiden war, musste der Phasenverlauf des gebildeten Polymers bestimmt werden. Dies wurde mit DSC und Thermomikroskopie durchgeführt. Das DSC zeigte eine Glas temperatur von 25 – 30 °C, die Thermomikroskopie einen Klärpunkt ab ca. 40 °C. Die Texturen der beobachteten flüssigkristallinen Phase deuten auf eine smektische Phase hin. Eine unter dem Mikroskop bei gekreuzten Polarisatoren entstandene Aufnahme ist in Abb. 4.3 gezeigt.

Röntgenbeugungsdiagramme zur näheren Bestimmung der flüssigkristallinen

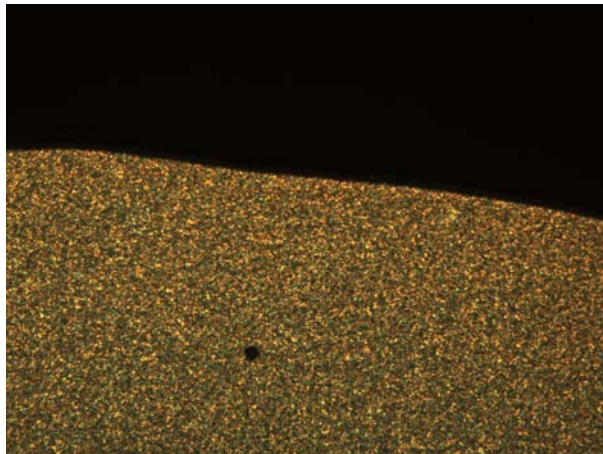


Abbildung 4.3: Textur des funktionalisierten Polymers im Polarisationsmikroskop

Phase konnten sowohl eindimensional an einem erstarrten Film als auch zweidimensional an einer aus der Schmelze gezogenen Faser aufgenommen werden.

Bei der Betrachtung des eindimensionalen Beugungsdiagramms (vgl. Abb. 4.4) fällt zunächst einmal ein sehr verbreiteter Reflex mit einem Maximum  $2\theta \approx 21,4^\circ$  ( $\hat{=} 4,2 \text{ \AA}$ ) auf, was in etwa dem typischen Abstand aromatischer intermolekularer  $\pi$ - $\pi$ -Anordnungen entspricht. Das ist aufgrund der vielen Aromaten in der Kette auch nicht verwunderlich. Da aufgrund früherer Untersuchungen eine smektische Phase vermutet wurde,[10] sollten sowohl ein deutlicher smektischer Schichtreflex und wie in vorigen Kapiteln gesehen auch die Reflexe höherer Ordnungen existieren. Zu erkennen ist aber nur ein verhältnismäßig kleiner Reflex bei  $2,9^\circ$  ( $\hat{=} 30,4 \text{ \AA}$ ), der zwar eine höhere Ordnung andeutet, aber nicht ausreichend groß war, um eine smektische Struktur zweifelsfrei zu identifizieren. Ein weiterer Peak existiert bei  $11,38^\circ$  ( $\hat{=} 7,8 \text{ \AA}$ ). Der scharfe Peak bei ca.  $39^\circ$  korrespondiert zu ca.  $2 \text{ \AA}$  und ist aufgrund seiner Schärfe und der Größe der Gitterkonstante eher dem Probenträger (Aluminium) zuzurechnen.

Betrachtet man das zweidimensionale Beugungsdiagramm (Abb. 4.5), so erhält man wieder Informationen, die sich auf die x-Achse (parallel zur Faserrichtung) und die y-Achse (orthogonal zur Faserrichtung) erstrecken. Querschnitte über die Beugungsintensitäten auf beiden Achsen sind in Abb. 4.6 aufgetragen. Auf dem

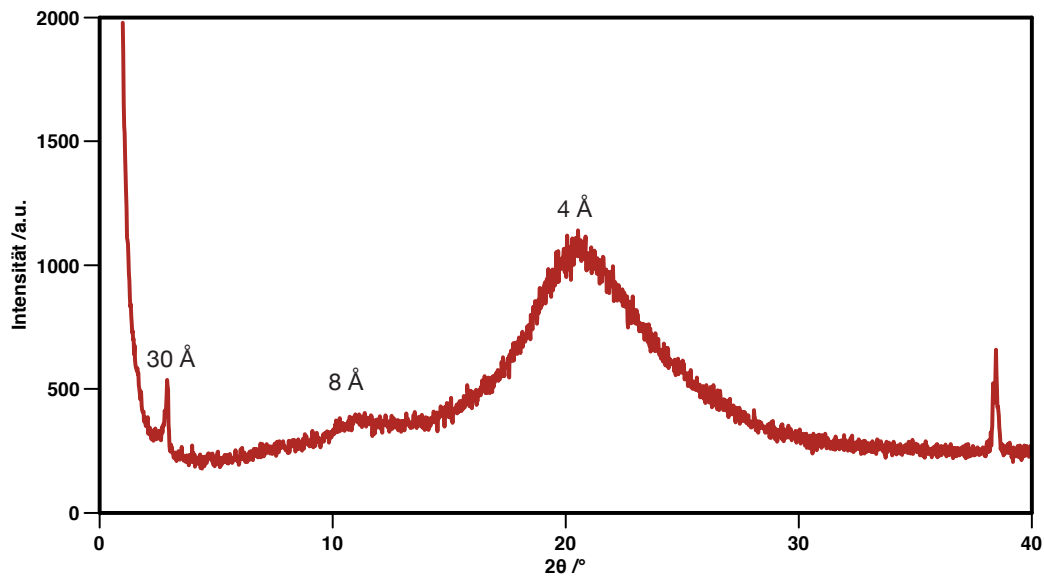


Abbildung 4.4: 1D-Beugungsdiagramm des unfunktionalisierten Hauptkettenpolymers

Querschnitt der Beugungsintensitäten auf der  $x$ -Achse sind nur relativ schwache, scharfe Reflexe zu sehen, die symmetrisch bei einem Winkel von je  $\theta = 5,54^\circ$  ( $\hat{=} 7,9 \text{ \AA}$ ) liegen. Das bedeutet eine gute Übereinstimmung zu dem entsprechenden Peak des eindimensionalen Beugungsdiagrammes.

Auf der  $y$ -Achse verhält sich das Intensitätsprofil etwas komplizierter. Man kann wiederum auf beiden Seiten einen recht breiten Peak mit einem Maximum bei  $10,0^\circ$  ( $\hat{=} 4,4 \text{ \AA}$ ) erkennen. Auch dieser Peak entspricht gut dem Hauptpeak des eindimensionalen Beugungsdiagrammes ( $\pi$ - $\pi$ -Stacking). Folgt man weiter der Intensitätsverteilung Richtung Nullstrahl, ist ein weiterer recht breiter Peak zu erkennen (bei dem Intensitätsquerschnitt in Abb. 4.6 scheint er Untergrund zu sein), der sein Maximum bei ca.  $4,5^\circ$  ( $\hat{=} 9,8 \text{ \AA}$ ) hat. Er ist im eindimensionalen Diffraktogramm nicht gut zu erkennen, und überlagert mit dem senkrecht dazu auf der  $x$ -Achse stehenden Peak. Die Intensität ist aber deutlich stärker als die des senkrecht  $90^\circ$  versetzten Peaks, was an einem radialen Intensitätsprofil entlang  $\varphi$  bei  $\theta = 5,5^\circ$  zu erkennen ist (vgl. Abb. 4.7). Die ausgewerteten Abstände repräsentieren eine Struktur, die dem doppelten  $\pi$ - $\pi$ -Stacking-Abstand entspricht. Die starke Ver-

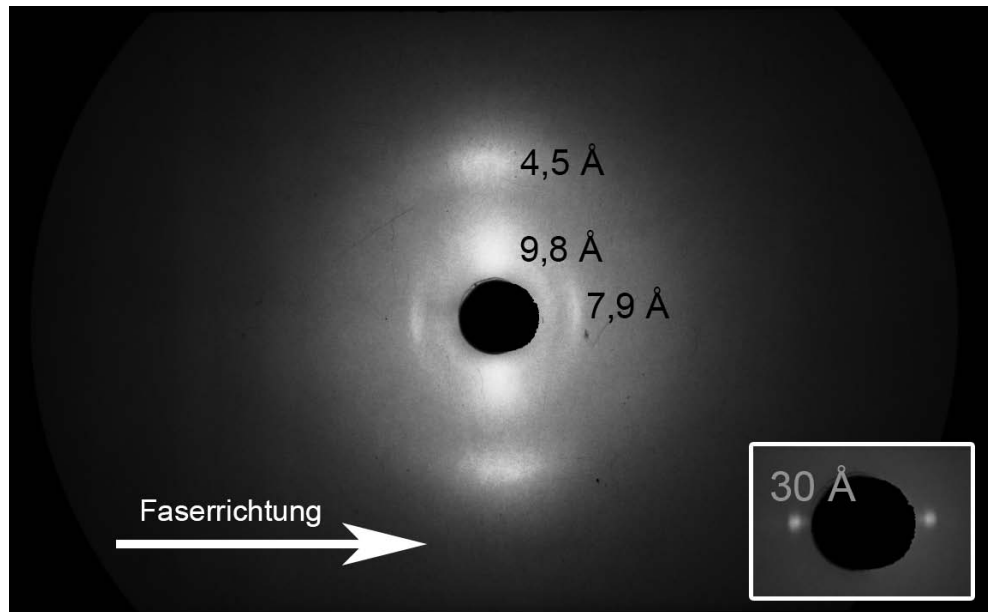


Abbildung 4.5: 2D-Beugungsdiagramm einer orientierten Faser unfunctionalisierter Hauptkettenpolymers

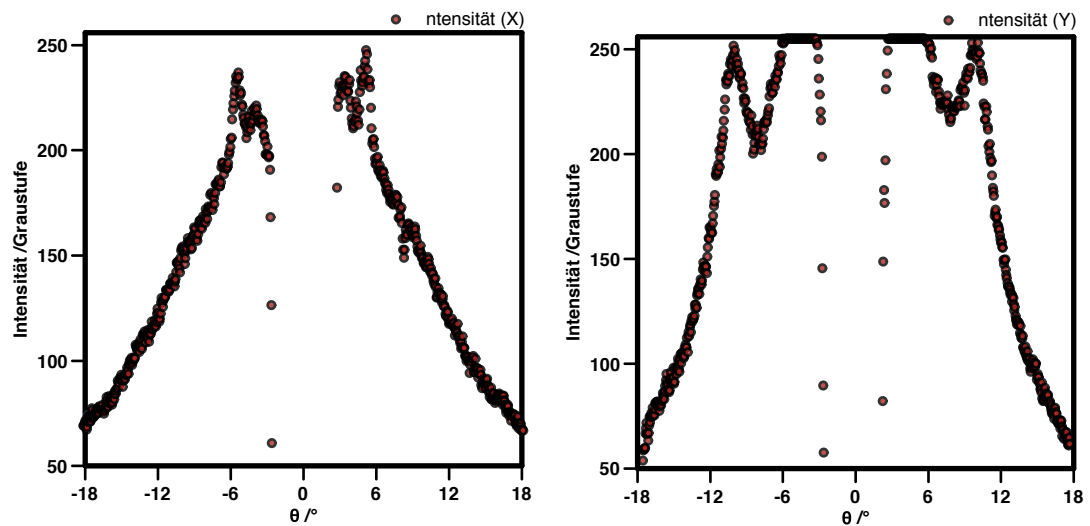


Abbildung 4.6: Querschnitte des 2D-Beugungsdiagramms entlang der x-Achse (links) und der y-Achse (rechts)

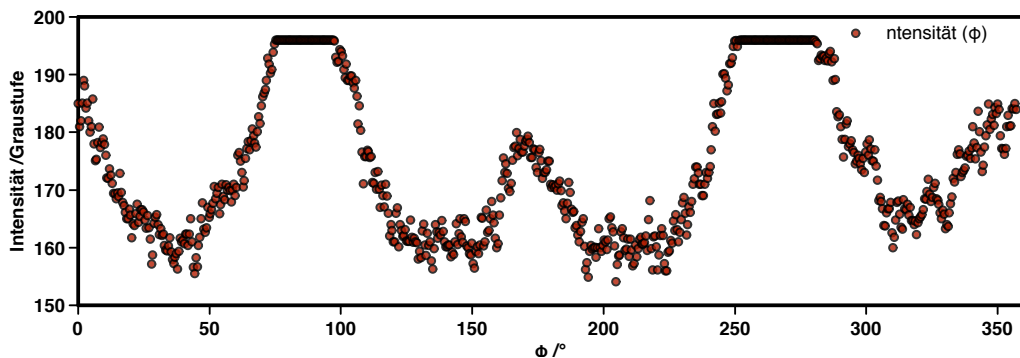


Abbildung 4.7: Intensitätsprofil des zweidimensionalen Diffraktogramms entlang  $\varphi$  bei  $\theta=5,5^\circ$

breiterung dieses Reflexes spricht für eine eher unregelmäßige Struktur, die eine recht starke Streuintensität. Das deutet darauf hin, dass die Bromatome, mit denen Teile der Biphenyleinheiten substituiert sind, sich in nicht sehr regelmäßigen, aber vorhandenen periodischen Strukturen abwechselnd mit unsubstituierten Biphenyleinheiten anordnen.

Der Peak im eindimensionalen Diffraktogramm, der eine smektische Schicht andeuten könnte, ist im zweidimensionalen Diffraktogramm aufgrund seines kleinen Winkels nicht erkennbar. Nochmalige Messung bei einem längeren Probenabstand (s. Abb. 4.5 Fenster) offenbart diesen Reflex senkrecht zu den  $\pi$ - $\pi$ -Stacking-Reflexen. Sie sind sehr scharf ausgeprägt, was für eine definierte Struktur spricht, also einer smektischen Schicht zuzuordnen ist. Darüber hinaus deutet die Anordnung der Reflexe darauf hin, dass die Mesogene entlang der Faserrichtung stehen, da die  $\pi$ - $\pi$ -Stacking-Reflexe senkrecht zur Faserrichtung angeordnet sind. Somit dürften die Reflexe auf der  $x$ -Achse bei  $5,54^\circ$  die Biphenyleinheiten repräsentieren und die bei kleineren Winkeln von sich ausbildenden smektischen Schichten von ca. 3 nm Dicke stammen.

### 4.3 Aktuierende Kolloide aus Hauptkettenpolymeren

Das – bereits erwähnte – Hauptproblem, um eine Aktuierung in kleinen Kolloiden zu erreichen, ist die fehlende Möglichkeit der Ausrichtung von Polydomänen zu einer Monodomäne, da solch kleine Kugeln keinem kontrollierten mechanischem Stress ausgesetzt werden können, bei dem zudem noch die runde Form erhalten bleiben soll. Um dieses Problem zu umgehen, kam die Idee auf, die Kugeln klein genug zu machen, dass kein statistisches Auftreten von Polydomänen möglich ist, und so sich die Domänen nur teilweise mit ihrer Formänderung gegenseitig aufheben können. Ein System, das klein genug ist, sollte sich mit Hilfe eines Emulsionsprozesses herstellen lassen können. Ein weiterer Vorteil dieses Ansatzes ist, dass dort die zwei entscheidende Prozesse (Kugelbildung und Vernetzung) in separaten Schritten ablaufen können und die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase nicht gestört wird.

Die Vernetzung kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten erreicht werden. Zum Einen kann die Reaktion mittels eines thermischen Initiators wie AIBN gestartet werden, zum Anderen kann auch ein mittels UV-Licht startender Initiator wie Lucirin TPO (phosphinoxidbasierter Photoinitiator) verwendet werden. Das Vorgehen ist jeweils dasselbe. Der Initiator wird zusammen mit dem Polymer in der hydrophoben Phase gelöst und durch den Miniemulsionsprozess mitgeschleppt. Im vorliegenden Fall wurde wiederum SDS als Tensid und Chloroform als hydrophobes Lösungsmittel verwendet, Initiatoren waren wie erwähnt AIBN (**HK-Th**) bzw. Lucirin TPO (**HK-UV**).

Nach der Voremulgierung wurde wie auch bei den Polysiloxanpartikeln 5 min mit einem Ultraschallgerät mit Mikrospitze bestrahlt. Für die thermische Vernetzung konnte natürlich nicht das Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur entfernt werden, da ansonsten direkt in der isotropen Phase vernetzt worden wäre, was nicht der Synthesestrategie entsprochen hätte. Vernetzt man in der isotropen Phase, wird die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase verhindert, was dazu führt, dass keine Formänderung eintritt. Für die mit UV-Licht zu vernetzenden Kolloide konnte wie üblich weiterverfahren werden.

Um sicherzugehen, dass die Kolloide in der flüssigkristallinen Phase vernetzt

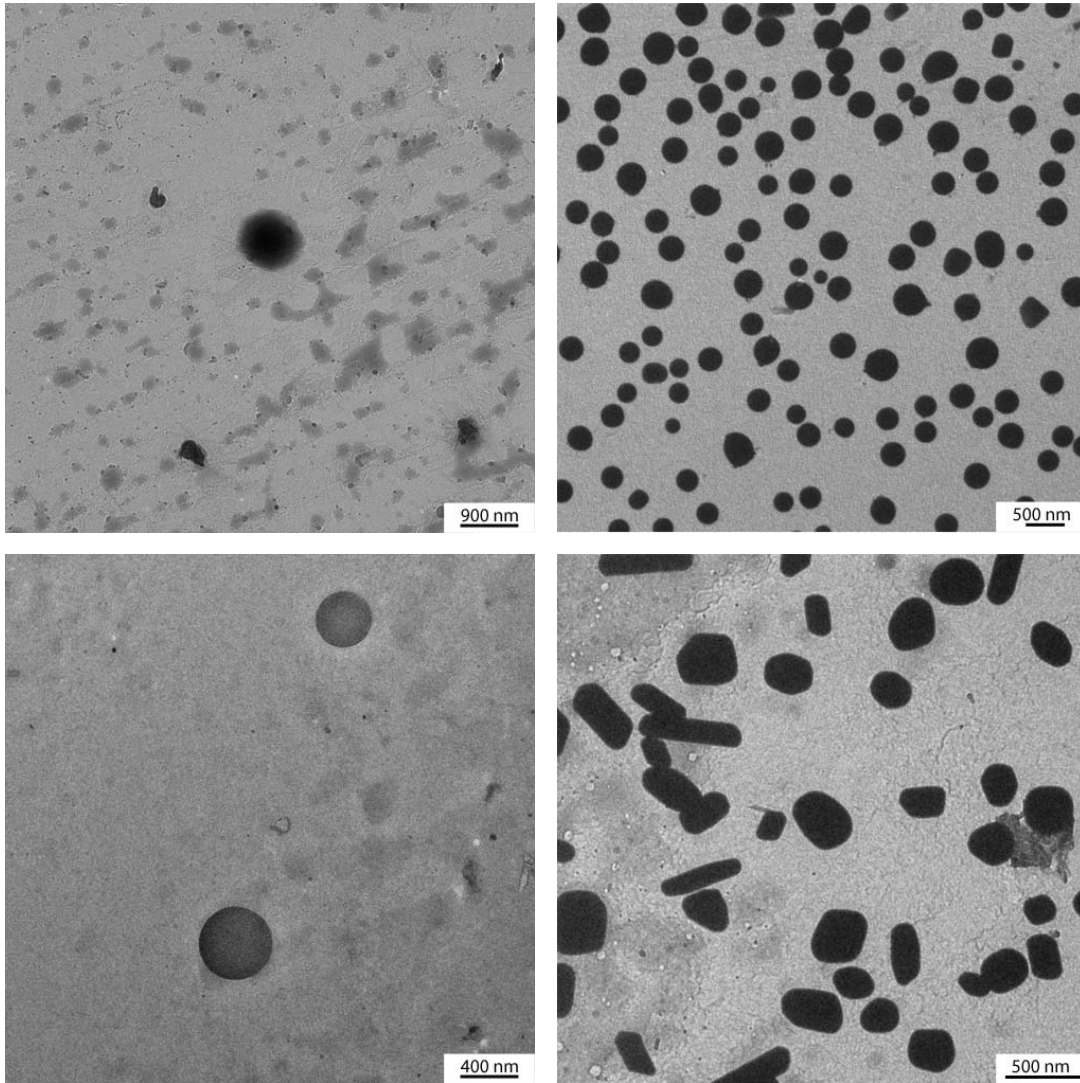


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen der verschieden vernetzten Kolloide; oben: Partikel aus **HK-Th**, links: Raumtemperatur, rechts: Hochtemperatur; unten: Partikel aus **HK-UV**, links: Raumtemperatur, rechts: Hochtemperatur

werden, wurde die Temperatur bei der Vernetzung auf 35 °C konstant gehalten, gerührt und zusätzlich N<sub>2</sub> durchgeblasen, um das Lösungsmittel zu entfernen. Für die thermische Vernetzung wurde die Reaktion über Nacht geführt, damit trotz der relativ niedrigen Temperaturen die thermische Initiierung auch stattfinden kann. Mit UV-Licht wurde eine Stunde bestrahlt. Die hergestellten Ansätze wurden unter dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht (vgl. Abb. 4.8). Dabei wurde über einen speziellen Heizhalter die Temperatur der Probe gesteuert. Aufgrund des fehlenden direkten Kontakts der Probe zum Heizelement und der kniffligen Bedienung der Heizvorrichtung konnte allerdings die Temperatur nicht genau eingestellt werden. In der Folge wird von Raumtemperaturmessungen bei ausgeschaltetem Heizhalter bzw. von Hochtemperaturmessungen bei eingeschaltetem Heizhalter mit signifikant erhöhten Temperaturen gesprochen.

#### **Kolloide aus HK-Th**

Bei der Untersuchung des Ansatzes **HK-Th** fielen neben sphärischen Partikeln auch größere Bereiche mit unförmigen Rückständen auf, die dem Elektronenkontrast und der Morphologie zufolge aus Polymer bestand, das nicht in Kolloidform vorlag. Das kann durchaus auf die Herstellungsmethode der Kolloide zurückzuführen sein, da um eine vorschnelle Initiierung der Kolloide zu vermeiden, hohe Temperaturen vermieden worden waren.

Bei Erhitzen kann man keine Formänderung erkennen. Dies kann entweder mit zu schwacher Vernetzung erklärt werden, die durch die bereits erwähnten recht niedrigen Temperaturen bedingt werden. Alternativ kann auch die Temperatur zu hoch gestiegen sein, was eine Vernetzung in der isotropen Phase bedeuten würde. Dies führt der Theorie zufolge ebenfalls zu sich nicht verformenden Kolloiden. (vgl. Abb. 4.8, oben)

#### **Kolloide aus HK-UV**

Die Kolloide aus dem Ansatz **HK-UV** ergaben ermutigendere Ergebnisse. Unter dem TEM waren die aus der Miniemulsion entstandenen Kugeln gut erkennbar, die jedoch einen recht großen Größenbereich überspannten. Beim Heizen der Pro-



be verformten sich die Kolloide deutlich (s. Abb 4.8). Dabei konnte man jedoch diverse Morphologien erkennen, von Plättchen bis hin zu Stäbchen. Diese verschiedenen Varianten können auf zwei verschiedene Arten erklärt werden. Zum Einen besteht die Möglichkeit, dass keine flüssigkristallinen Monodomänen in den Kolloiden entstanden sind, sondern nur Polydomänen, die sich jedoch statistisch nicht aufheben. Dabei würde die Morphologie der Systeme davon abhängen, wie die Domänen in den Kolloiden in den Kugeln verteilt sind. Zum Anderen besteht auch die Möglichkeit, dass über die gesamte Kugeln Monodomänen ausgebildet werden, deren Konfigurationen sich jedoch voneinander unterscheiden. Die einzige Möglichkeit, diese zwei Möglichkeiten zu unterscheiden, bestände darin, ortsabhängig an den flüssigkristallinen Kolloiden in erstarrtem Zustand Elektronenbeugung zu betreiben, da hier, wie auch in der Röntgenbeugung über die Lage der Halos der Direktor bestimmt werden kann. Es konnte jedoch keine ausreichende Beugungsintensität gefunden werden. So kann diese Frage nicht abschließend geklärt werden.



## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren dargestellt und untersucht.

Die Methode der Dispersionspolymerisation zur Darstellung von Kolloiden aus flüssigkristallinen Polyacrylaten wurde in unpolare Lösungsmittel adaptiert, um eine Manipulierbarkeit anisotroper Kolloide durch elektrische Felder zu erreichen. Dazu wurden ein Gemisch aus THF und Siliconöl als Reaktionsmischung gewählt und polysiloxanbasierte Polymere und Copolymere als Stabilisatoren eingesetzt. Dabei auftretende unerwartete Auswirkungen auf die Mesogenkonfiguration führten zu einer Untersuchung der Abhängigkeit der Mesogenkonfigurationen von der Oberflächenverankerung der Mesogene. Schließlich wurde eine Kontrolle der Oberflächenverankerung der Mesogene und somit eine Kontrolle der Mesogenkonfigurationen unter Ausnutzung der Eigenschaften flüssigkristallin/nicht flüssigkristalliner Blockcopolymere erreicht. Zu diesem Zweck wurde auch ein neuer Makroinitiator entwickelt. Kleine Kolloide konnten mittels eines elektrischen Feldes gedreht bzw. zu Linien angeordnet werden.

Einige neue Polysiloxane wurden zum Einbau in flüssigkristalline Kolloide via Miniemulsion synthetisiert. Sie wurden charakterisiert und in Kolloide überführt. Aufgrund zu hoher Übergangstemperaturen konnten bei den meisten jedoch keine Strukturen aus phasenseparierten Polysiloxane gefunden werden. Die Ausbildung der Strukturen in solchen Kolloiden konnte aber trotzdem verstanden werden.

Aus vernetzten Hauptkettenpolymeren sollten aktiver Kolloide hergestellt werden. Dazu wurde das entsprechende Hauptkettenpolymer hergestellt, charakterisiert und per Miniemulsion in Kolloide überführt. Die dargestellten Kolloide wurden unter dem TEM geheizt und zeigten Formänderungen, die jedoch nicht kontrolliert und noch irreversibel waren.



## **6 Experimenteller Teil**

## 6.1 Geräte und Chemikalien

### 6.1.1 Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Chemikalien bei den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, Fluka und Lancaster „zur Synthese“ bezogen.

### 6.1.2 Spektroskopie

FT-IR-Spektren wurden mit dem FTIR-Spektrometer Vector22 von Bruker i.d.R. über eine ATR-Einheit (Harrick) verwendet. Als Software zur Auswertung kam OPUS zum Einsatz.

NMR-Spektren wurden mit einem 400 MHz-Spektrometer der Firma Bruker gemessen und mittels ACDLabs 10.0 1D NMR Manager ausgewertet.

### 6.1.3 Massenspektrometrie und Elementaranalyse

Die massenspektrometrie und elementaranalytischen Messungen wurden von den entsprechenden Labors der Johannes Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt.

### 6.1.4 optische Mikroskopie

Es kam ein Polarisationsmikroskop BX-51 der Firma Olympus zum Einsatz, als Heiztisch wurden entweder ein Mettler FP 82 HAT-Heiztisch oder eine Linkam THMS 600-Heiz-/Kühlkammer. Für die Aufnahmen wurde eine CCD-Kamera ColorView III von SIS verwendet.

### 6.1.5 Elektronenmikroskopie

Es wurden Transmissionselektronenmikroskope Phillips EM 420, Phillips CM 12 und FEI Tecnai 30 verwendet. die Phillips-Geräte wurden jeweils mit LaB<sub>6</sub>-Kathoden bei 120 kV betrieben, das Tecnai 30 mit einer Feldemissionskanone bei 300 kV. Zur Auswertung wurden CCD-Kameras der Firmen Gatan, SIS und TVIPS verwendet.

### 6.1.6 Röntgenbeugung

Die eindimensionalen Messungen wurden an einem SIEMENS D-500 aufgenommen, für die zweidimensionalen Messungen kam eine Röntgenflachkammer zum Einsatz. Dabei wurde mit einer Image Plate das Bild aufgenommen und digitalisiert.

### 6.1.7 Ultraschallgerät

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

### 6.1.8 Gelpermeationschromatographie

Die Molekulargewichtsbestimmung der Polymere erfolgte in einer chromatographischen Anlage von Jasco. Die Trennung erfolgte in einer MZ-Gel SD plus Vorsäule und in drei MZ-Gel SD plus Hauptsäulen (8 mm x 300 mm, Porengröße 102/104/106 Å) der Firma MZ Analysetechnik, die mit einem Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol gepackt sind. Für jede Messung wurden 100 µL Lösung des Polymers in THF p.a. (2 mg/ml) eingespritzt.

Die Detektion wurde mit Brechungsindex- und Ultraviolett-Detektoren der Firma Jasco und mit einem viskosimetrischen und einem Lichtstreu-Detektor der Firma Viskotek durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit der Software Astra ausgewertet.

## 6.2 Kolloidsynthesen/Polymerisationen

### 6.2.1 Allgemeine Vorschrift für die polare Dispersionspolymerisation

50 mg des zu verwendenden Monomers und 5 mg fraktionierte Hydroxypropylcellulose werden in einer Mischung aus insgesamt 0,8 mL Ethanol und 2-Methoxyethanol gelöst (wenn nötig dabei erwärmen). Die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches kann entsprechend der gewünschten Kugelgröße variiert werden. 5 mg des Initiators (Dibenzoylperoxid) wird in 0,2 mL der Lösungsmittelmischung gelöst. Beide Lösungen werden 30 min mit N<sub>2</sub> überblasen. Anschließend werden beide Lösungen vereinigt und über Nacht polymerisiert.

Die trübe Reaktionsmischung wird mehrmals durch Zentrifugation getrennt und anschließend die Kolloide in Ethanol redispergiert.

### 6.2.2 Allgemeine Vorschrift für die unpolare Dispersionspolymerisation

20 mg des zu polymerisierenden Monomers oder der Monomermischung, 5 mg des Stabilisators (SIPEAL, MAPPDMS oder des synthetisierten Macroinitiators), und 1 mg Dibenzoylperoxid als Initiator (außer in den Ansätzen mit dem Makroinitiator) werden in einer entsprechenden Mischung aus insgesamt 3 mL Siliconöl und trockenem THF gelöst. Die Mischung wird wiederholt eingefroren, evakuiert, mit N<sub>2</sub> begast und aufgetaut. über Nacht wird anschließend bei 80 °C polymerisiert.

Nach der Polymerisation wird die Abdeckung der Reaktionsmischung entfernt und das THF abgedampft.

### 6.2.3 Allgemeine Vorschrift für den Miniemulsionsprozess

35 mg des Polymers (Polysiloxan oder Hauptkettenpolymer) werden in 0,7 mL Chloroform gelöst. Gleichzeitig werden 5 mg des Stabilisators SDS in 5 mL volentionisiertem (Millipore) Wasser gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt und



1 h gerührt (Voremulgierung). Anschließend wird 5 min mit dem Ultraschallgerät beschallt.

Nach der Beschallung wird zur Entfernung des Chloroforms die Lösung auf 60 °C erhitzt und mit N<sub>2</sub> durchblasen. Abweichungen von dieser Prozedur sind in den jeweiligen Kapiteln beschrieben und begründet.

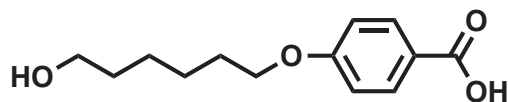
### **6.2.4 Allgemeine Vorschrift zur Polymerisation von Acrylatmonomeren (Freeze-Pump-Thaw-Verfahren)**

Das Monomer oder die Monomermischung und der Initiator (AIBN) wird entsprechend des errechneten Molekulargewichtes in trockenem THF oder Toluol gelöst. Die Lösung wird in einem Schlenkrohr mit einem Septum verschlossen und mit flüssigem N<sub>2</sub> eingefroren und am Hochvakuum evakuiert. Diese Prozedur wird dreimal wiederholt. Anschließend wird bei 50 °C über Nacht polymerisiert.

Nach der Polymerisation wird die Lösung in ein Fällungsmittel (typischerweise Hexan) getropft, um das Polymer zu fällen. Nach Absaugen wird das Polymer bei Bedarf wieder gelöst und erneut gefällt.

## **6.3 Monomersynthesen für LC-Polyacrylate**

### 6.3.1 4-(6-Hydroxyhexyloxy)benzoesäure (M1V1)



#### Ansatz:

- 217 mmol (30 g) 4-Hydroxybenzoesäure
- 239 mmol (32,64 g) 6-Chlorhexanol

#### Durchführung:

Die 4-Hydroxybenzoesäure wird zusammen mit 30,41 g KOH und einer Spatelspitze KI in 70 mL Ethanol p.a. und 30 mL vollentionisiertem Wasser gelöst. In die heiße Lösung wird das 6-Chlorhexanol langsam zugetropft, anschließend zum Sieden erhitzt und unter N<sub>2</sub> für 2,5 h gerührt. Über Nacht wird unter weiterem Rühren abgekühlt. Die flüssige Phase der Mischung wird abdekantiert und einrotiert, anschließend in Wasser aufgenommen und zweimal gegen jeweils 100 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und langsam mit 3N Salzsäure versetzt.

Der entstehende weiße Niederschlag wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

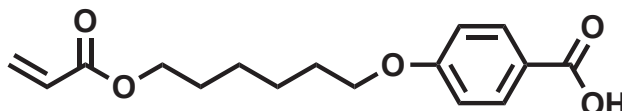
#### Ausbeute

13 g (55 mmol) weißes Pulver (25% d. Th.), Smp.: 131,7 °C

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm)=7.69 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -COOH); 6.81 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -OR); 3.90 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-Ar); 3.49 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-OH); 1.70 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ar); 1,48-1,34 (m, 6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-)

### 6.3.2 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (M1V2)



#### Ansatz:

- 55 mmol (13 g) **M1V1**
- 336 mmol (23 mL) Acrylsäure

#### Durchführung:

Die 4-(6-Hydroxyhexyloxy)benzoesäure, die Acrylsäure, 4,3 g (25 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure und 1,1 g Hydrochinon werden in 150 mL Chloroform am inversen Wasserabscheider unter N<sub>2</sub> unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet (ca. 3 h). Die Mischung wird zur Neutralisation warm in ca. 300 mL NaHCO<sub>3</sub>-Lösung getropft. Die Phasen werden getrennt, die organische gegen NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach erneuter Phasentrennung wird die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Diethylether/Isopropanol umkristallisiert.

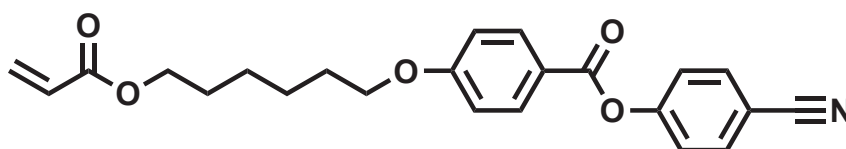
#### Ausbeute

6,71 g (22,4 mmol) weißes Pulver (41,9% d. Th.), Smp.: 94,6 °C

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm)=8.03 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -COOH); 6.91 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -OR); 6.39 (d, 1H, *E*-HHC=CH-R), 6.10 (dd, 1H, H<sub>2</sub>C=CH-R); 5.80 (d, 1H, *Z*-HHC=CH-R); 4.16 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-OAr); 4.01 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O(CO)R); 1.81 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OAr); 1.81 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O(CO)R); 1.47 (m, 4H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-)

### 6.3.3 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4-cyanophenylester (M1)



#### Ansatz:

- 23 mmol (6,71 g) **M1V2**
- 58 mmol (5 mL) Oxalylchlorid
- 23 mmol (2,74 g) 4-Hydroxybenzonnitril

#### Durchführung:

Im ersten Schritt wird das Säurechlorid hergestellt, indem das **M1V2** und das Oxalylchlorid zusammen mit einem Tropfen DMF in 25 mL Diethylether gelöst und solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und ein gelbes Öl bleibt zurück.

Das Säurechlorid wird ohne Aufreinigung in 30 mL Diethylether gelöst und anschließend in eine Lösung aus dem 4-Hydroxybenzonnitril und 3,4 mL Triethylamin in 70 mL Diethylether bei 0 °C getropft. Über Nacht wird gerührt.

Der Diethylether wird durch Blasen mit N<sub>2</sub> aus der Mischung entfernt und der Rückstand in 300 mL Dichlormethan aufgenommen. Anschließend wird zweimal mit H<sub>2</sub>O und einmal mit NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingeengt. Zur Aufreinigung wird mit Dichlormethan als Laufmittel gesäult.

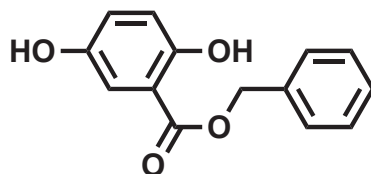
#### Ausbeute

7,91 g (19,3 mmol) weißer Feststoff (87,4% d. Th.), Smp.: 79,5 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta(ppm)$ =8.11 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -COOR); 7.70 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -CN);  
 $\delta(ppm)$ =7.33 (d, 2H, Ar-H, meta zu -CN); 6.95 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -OR); 6.38 (d,  
1H, E-HHC=CH-R), 6.10 (dd, 1H, H<sub>2</sub>C=CH-R); 5.80 (d, 1H, Z-HHC=CH-R); 4.15 (t,  
2H, -CH<sub>2</sub>-OAr); 4.03 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O(CO)R); 1.82 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OAr); 1.70 (m,  
2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O(CO)R); 1,48 (m, 4H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-)

### 6.3.4 2,5-Dihydroxybenzoesäurebenzylester (M2V1)



#### Ansatz:

- 64,9 mmol (10 g) 2,4-Dihydroxybenzoesäure
- 64,9 mmol (7,8 g) Benzylbromid
- 195 mmol (16,4 g) NaHCO<sub>3</sub>

#### Durchführung:

Die Dihydroxybenzoesäure wird in 150 mL trockenem DMF gelöst. Das NaHCO<sub>3</sub> wird ausgeheizt und dazugegeben. nach 1 h Rühren unter N<sub>2</sub> bei 70 °C wird das Benzylbromid in die nun türkis-blaue Suspension eingespritzt und 3 Tage gerührt.

Nach beendeter Reaktion wird gegen eine 1:1-Mischung aus Hexan und Ethylacetat dreimal ausgeschüttelt. nach Phasenseparation wird die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bei 40 °C eingeengt

#### Ausbeute

10,3 g hellgelber Feststoff (65 % der Theorie), Smp: 105,6 °C

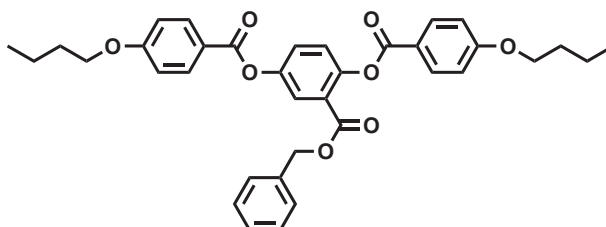
#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta(\text{ppm}) = 13,31(\text{s}, 1\text{H}, \text{-OH meta zu -COOR}); 7,40\text{-}7,35(\text{m}, 5\text{H}, \text{O-Me-Ph-H}); 7,3(\text{d}, 1\text{H}, (\text{dd}, 1\text{H}, \text{Ar-H}); 6,99(\text{dd}, 1\text{H}, \text{Ar-H}); 6,87(\text{d}, 1\text{H}, \text{Ar-H}); 5,4(\text{s}, 2\text{H}, \text{O-CH}_2\text{-Ph})$

#### Elementaranalyse:

- ber: C=68,85%, H=4,95%
- gef: C=68,63%, H=4,92%

### 6.3.5 2-(Benzyloxycarbonyl)-1,4-Phenylen-bis(4-butoxybenzoat) (M2V2)



#### Ansatz:

- 45 mmol (8,75 g) 4-Butoxybenzoesäure
- 20,5 mmol (5 g) **M2V1**

#### Durchführung:

Die 4-Butoxybenzoesäure wird in 100 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 4,5 mmol (0,67 mg) 4-Pyrrolidopyridin als Katalysator versetzt. Anschließend wird in 100 mL trockenem Dichlormethan gelöstes DCC (N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid) zugetropft und weitere 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das **M2V1** in 100 mL trockenem Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur zugetropft. 24 h rühren.

Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Diethylether versetzt. Nach Absaugen der Mischung über Celite (zum Entfernen des entstandenen Harnstoffs) wird die Lösung mit 5% Essigsäurelösung, danach mit gesättigter NaCl-Lösung und mit etwas Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausgeschüttelt bis pH 7 erreicht ist. Anschließend wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Petrolether 1:1 gesäult und, da die entsprechende Fraktion noch nicht ganz rein war, umkristallisiert.

#### Ausbeute

16,22 g (20,5 mmol) hellgelber Feststoff (quantitativ)



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta(ppm)$  = 8.13-8.04 (m, 4H, Ar-H, meta zu -OBu); 7.88 (d, 1H, Ar-H, meta zu COOBz); 7.44 (dd, 1H, Ar-H, para zu COOBz); 7.26 (s, 1H, Ar-H, ortho zu COOBz); 7.22 (s, 5H, Ar-H BOC); 6.97-6.88 (m, 4H, Ar-H, ortho zu -OBu); 5.17 (s, 2H, -COO-CH<sub>2</sub>-Ph); 4.04 (t, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.83-1.78 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.55-1.49 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.99 (dt, 6H, -CH<sub>3</sub>)

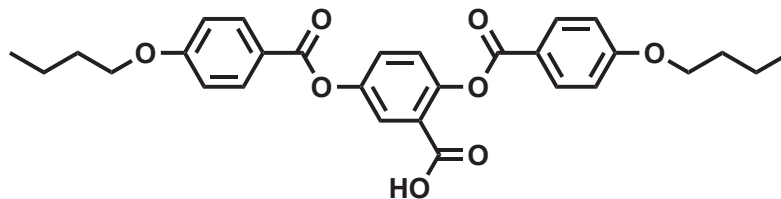
**F<sub>D</sub>-MS**

595, 7 g (ber: 596, 2 g)

**Elementaranalyse:**

	%C	%H
ber:	72,47	6,08
gef:	72,54	6,15

### 6.3.6 2,5-bis(4-butoxybenzoyloxy)benzoesäure (M4V3)



#### Ansatz:

- 8,4 mmol (5 g) **M2V2**
- 1,34 g Pd/C 10%

#### Durchführung:

Das Pd/C wird unter N<sub>2</sub> in 50 mL trockenem Dichlormethan suspendiert, anschließend wird aus einem H<sub>2</sub>-Ballon Wasserstoff unter Rühren durch die Lösung geblubbert. Nach 10 min wird eine Lösung aus dem **M2V2** und 150 mL in die Mischung getropft. Über Nacht weiterrühren.

Suspension über Celite absaugen, anschließend mit warmem Dichlormethan waschen. Im Vakuum Lösungsmittel abziehen

#### Ausbeute

3,67 g (7,25 mmol) (86,5% d. Th.)

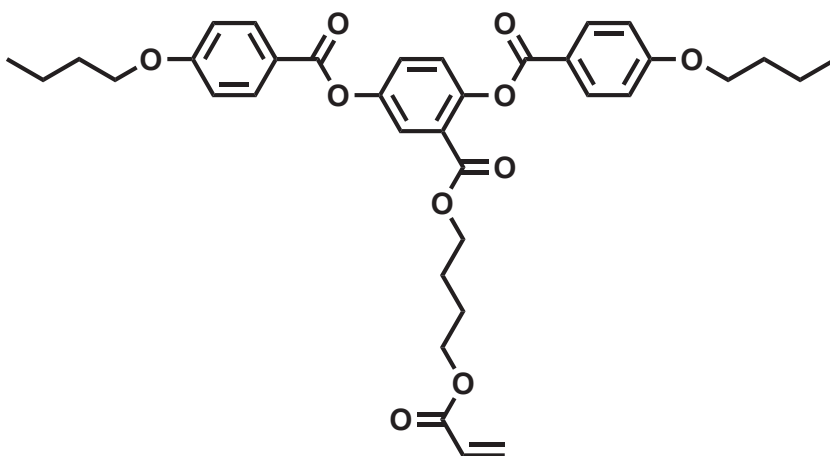
#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm) = 8.13-8.09 (m, 4H, Ar-H, meta zu -OBu); 7.90 (d, 1H, Ar-H, meta zu COOH); 7.48 (dd, 1H, Ar-H, para zu COOH); 7.28 (s, 1H, Ar-H, ortho zu COOH); 6.94 (t, 4H, Ar-H, ortho zu -OBu); 4.04 (dt, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.83-1.74 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.55-1.47 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.98 (dt, 6H, -CH<sub>3</sub>)

#### F<sub>D</sub>-MS/Elementaranalyse:

	M	%C	%H
ber:	506,2 g	68,76	5,97
gef:	505,7 g	68,80	6,09

### 6.3.7 2-((4-(Acryloyloxy)butoxy)carbonyl)-1,4-phenylen-bis(4-butoxybenzoat) (M4)



#### Ansatz:

- 4 mmol (2 g) **M2V3**
- 4.4 mmol (0,7 mL) 4-Hydroxybutylacrylat

#### Durchführung:

Das **M2V3** wird in 70 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 30 mg (0,2 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin und 1,22 g (5,93 mmol) DCC (Dicyclohexylcarbodiimid) in 70 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur zugespritzt. Nach 30 min Rühren wurde die Prozedur wiederholt. Wiederum wird 30 min gerührt. Das 4-Hydroxybutylacrylat wird in 70 mL trockenem Dichlormethan gelöst und zugespritzt. Über Nacht wird weiterhin gerührt.

Das Lösungsmittel wird mit N<sub>2</sub> größtenteils abgeblasen, die restliche Suspension mit Diethylether verdünnt und die Mischung über Celite abgesaugt, um Harnstoffreste abzutrennen. Filtrat gegen 5% Essigsäure und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausgeschütteln. Organische Phase mit MgO<sub>4</sub> trocknen und bis zur Trockene einengen.

Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan/Petrolether 2:1 säulenchromatografisch aufgereinigt.

**Ausbeute**

1,60 g (2,44 mmol) (61,67% d. Th.), Smp: 61,1 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ (ppm)=8.15-8.11 (dd, 4H, Ar-H, meta zu -OBu); 7.87 (d, 1H, Ar-H, meta zu COOR); 7.44 (dd, 1H, Ar-H, para zu COOH); 7.24 (d, 1H, Ar-H, ortho zu COOR); 6.94 (t, 4H, Ar-H, ortho zu -OBu); 4.04 (dt, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.83-1.74 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.55-1.47 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.98 (dt, 6H, -CH<sub>3</sub>)

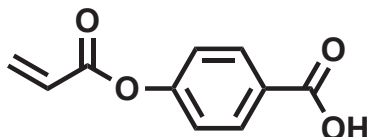
**F<sub>D</sub>-MS**

stark fragmentiert (ber: 656,3 g)

**Elementaranalyse:**

	%C	%H
ber:	68,34	6,37
gef:	68,46	6,38

### 6.3.8 4-Acryloyloxybenzoesäure (M3V1)



#### Ansatz:

- 0,11 mol (15,4 g) 4-Hydroxybenzoesäure
- 0,25 mol (10 g) NaOH
- 0,132 mol (10 mL) Acryloylchlorid

#### Durchführung:

Die 4-Hydroxybenzoesäure wird in einem 250 mL-Dreihalskolben vorgelegt und mit 25 mL Dichlormethan versetzt. Eine Lösung aus 10 g NaOH in 60 mL vollentionisiertem Wasser wird zugegeben. Die Reaktion wird in einem Eisbad gekühlt und mittels eines Tropftrichters das Acryloylchlorid zügig zur Reaktionsmischung zugegeben. Es wird 6 h gerührt.

Zur Aufarbeitung werden 200 mL 1N Salzsäure zugegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit warmem H<sub>2</sub>O gewaschen. Der Rückstand wird aus technischem Ethanol und Ethanol/Wasser umkristallisiert.

#### Ausbeute

5,6 g (0,029 mol) (26,13% d. Th.), Smp: 173 °C

#### <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta(\text{ppm}) = 13.03$  (s, 1H, -COOH); 8.00 (d, 2H, Ar-H ortho zu -COOR); 7.3 (d, 2H, Ar-H, meta zu -COOH); 6.56 (d, 1H, E-HHC=CH-COOAr); 6.42 (dd, 1H, H<sub>2</sub>C-CH-COOAr); 6.18 (d, 1H, Z-HHC=CH-COOAr)

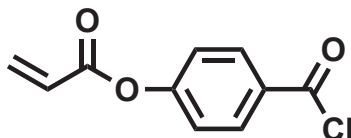
#### F<sub>D</sub>-MS

191,9 g (ber: 192 g)

**Elementaranalyse:**

	%C	%H
ber:	62,50	4,20
gef:	61,93	4,07

### 6.3.9 4-Acryloyloxybenzoesäurechlorid (M3V2)

**Ansatz:**

- 26 mmol (5 g) **M3V1**
- 338 mmol (25 mL) Thionylchlorid
- 1 Tropfen DMF

**Durchführung:**

Das **M3V1** wird in einem Rundkolben vorgelegt und das Thionylchlorid und DMF zugegeben. Der Rundkolben wird mit einem Dimrothkühler mit Trockenrohr mit Blaugel versehen. Im Wasserbad wird bei 50 °C gerührt und eine Gasentwicklung beobachtet. Nach 3 h ist eine klare gelbe Lösung entstanden.

Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum entfernt. Beim Abkühlen wird der Rückstand fest.

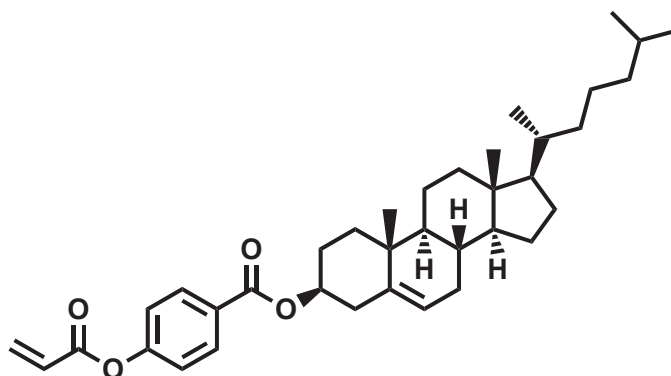
**Ausbeute**

5,48 g (quantitativ);

**FT-IR:**

relevante Banden:  $\nu$  ( $cm^{-1}$ )=1758 (CO-Cl), keine OH-Bande, 1597, 1499, 1409, 1296, 1213, 1166, 980, 893, 875, 843, 795, 643

### 6.3.10 Acryloyloxybenzoesäurecholesterylester (M3)

**Ansatz:**

- 26 mmol (5,5 g) **M3V2**
- 23 mmol (8,97 g) Cholesterin

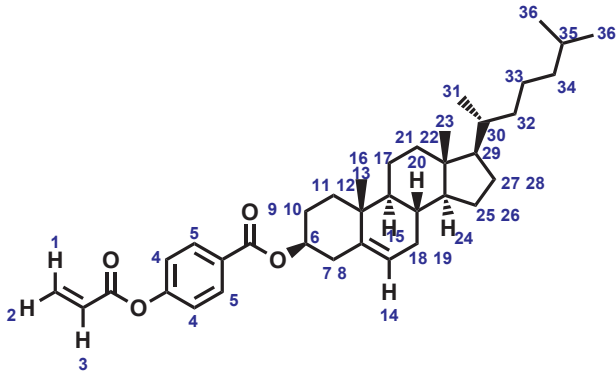
**Durchführung:**

Das **M3V2** wird in 50 mL absolutiertem Dichlormethan gelöst. Eventueller Niederschlag wird abfiltriert. Diese Lösung wird unter  $N_2$  und Rühren zu einer Lösung aus dem Cholesterin mit 2,1 mL Pyridin in 50 mL absolutiertem Dichlormethan über 3 h zugetropft. über Nacht wird weitergerührt. Das Dichlormethan wird mit  $N_2$  abgeblasen. Ein weißer Sumpf bleibt zurück, der mit Ethanol p.a. versetzt wird. Die Mischung wird erwärmt und die noch warme Suspension wird noch zweimal mit warmem Ethanol zur Entfernung von Pyridiniumsalz und Cholesterin gewaschen. Danach der Rückstand wieder in warmem Ethanol unter kräftigem Rühren dispergiert. Bei Raumtemperatur wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen.

**Ausbeute**

10 g (18 mmol) (76,9% d. Th.) Smp: 122,6 °C



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

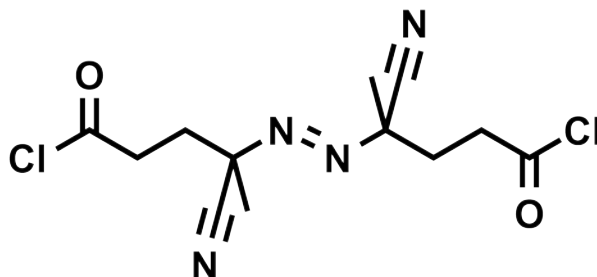
$\delta(\text{ppm})=8.06$  (d, 2H,  $\text{H}_5$ );  $7.18$  (d, 2H,  $\text{H}_4$ );  $6.62$  (d, 1H,  $\text{H}_2$ );  $6.32$  (dd, 1H,  $\text{H}_3$ );  $6.03$  (d, 1H,  $\text{H}_1$ );  $5.40$  (d, 1H,  $\text{H}_{14}$ );  $4.83$  (m, 1H,  $\text{H}_8$ );  $2.44$  (d, 2H,  $\text{H}_{7,8}$ ;  $2.02\text{-}0.89$  (m, 29H,  $\text{H}_{\text{restl.}}$ );  $0.91$  (d, 3H,  $\text{H}_{31}$ );  $0.85$  (d, 6H,  $\text{H}_{36}$ );  $0.67$  (s, 3H,  $\text{H}_{23}$ )

**Elementaranalyse:**

	%C	%H
ber:	79,24	9,35
gef:	78,93	9,04

## 6.4 Alternative Stabilisierung

### 6.4.1 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäuredichlorid)

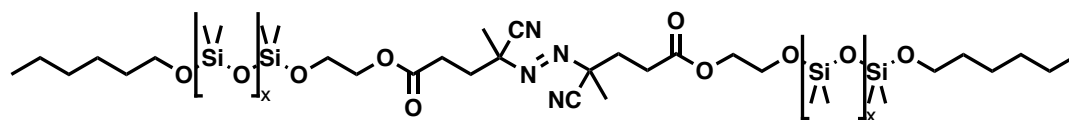
**Ansatz:**

- 5 mmol (140 mg) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure)
- 10,1 mL (15,1 g bzw. 12 mmol) Oxalylchlorid

**Durchführung:**

Die 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) und Oxalylchlorid werden mit einem Tropfen DMF in trockenem THF unter N<sub>2</sub> 2 h gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel und nicht abreagiertes Oxalylchlorid im Vakuum entfernt. Das IR zeigt keine OH-Bande und bestätigt so die Umsetzung. Das Produkt wird unter N<sub>2</sub> gelagert und ohne weitere Aufreinigung wieder eingesetzt.

### 6.4.2 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurepolydimethylsiloxan-carbinolester)



#### Ansatz:

- 3 mmol (948 mg) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorid)
- 1 mmol (10 g) Polydimethylsiloxan monocarbinolterminiert

#### Durchführung:

Das Polysiloxan und ein Überschuss Triethylamin werden in 50 mL trockenem THF gelöst. Das Säurechlorid wird ebenfalls in wenig trockenem THF gelöst und langsam zugespritzt. Das Ganze wird 1 Stunde bei 0 °C und anschließend bei Raumtemperatur 3 Tage gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert. Anschließend wird ein Großteil des Lösungsmittels im Vakuum entfernt.

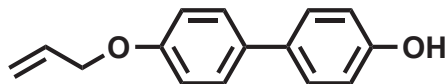
Das Polymer in Resten des Lösungsmittels wird in Methanol getropft. Es fällt nicht, sondern phasensepariert. Nach Zentrifugation erhält man v. u. n. o. eine leicht trübe, eine weiße und eine klare Phase, die das Methanol mit überschüssigem gelösten ABCV enthält. Das Methanol wird abpipettiert und der Vorgang mehrmals wiederholt. Das Methanol wird im Membranpumpenvakuum abgezogen und anschließend die Reste im Ölpumpenvakuum entfernt. Zum letztenmaligen Entfernen des Lösungsmittels wird wiederholt im Hochvakuum ausgefroren und aufgetaut.

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)

$\delta(ppm)$ =0,25 (m, Si-CH<sub>3</sub>), 0,5-1,6 (m, polysiloxane end functionalization alkyl groups), 1,65-1,75 (2s, 6H, H<sub>3</sub>C-C(CN)(NR)-R<sub>2</sub>), 2,4 (bs, 4H, (RN)(Me)(CN)C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOR), 3,1 (bs, 4H, (RN)(Me)(CN)C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOR), 3,45 (t, 2H, Si-O-CH<sub>2</sub>-R), 3,65 (bs 2H, Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCOR) 4,25 (bs, 2H, Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCOR)

## **6.5 Polysiloxane**

### 6.5.1 4'-(Prop-2-enyloxy)biphenyl-4-ol (Sk1a) nach [76]



#### Ansatz:

- 215 mmol (40 g) 4,4'-Dihydroxybiphenyl
- 192 mmol (5,76 g) NaH, 80% in Mineralöl
- 180 mmol (19,5 g) Allylbromid

#### Durchführung:

Das 4,4'-Dihydroxybiphenyl wird in 500 mL trockenem THF gelöst und anschließend im Eisbad gekühlt. Das Natriumhydrid wird zugegeben und die Mischung wird aufgetaut und dabei 1 h gerührt. Nach der Zugabe des Allylbromids durch eine Spritze wird die Mischung über Nacht gerührt.

Die Reaktionsmischung wird abgesaugt, das Filtrat im Vakuum eingeeengt, in Methanol gelöst und mit Methanol als Eluent über Kieselgel chromatografisch gereinigt. Die entsprechende Produktfraktion wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

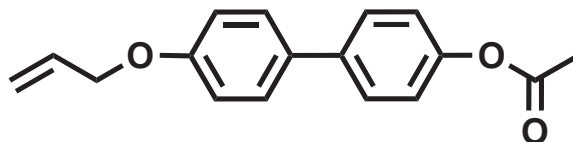
#### Ausbeute

6,55 g (28,9 mmol) (16% d. Th.)

#### <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta(\text{ppm})=9.43$  (s, 1H, -OH); 7.47 (d, 2H, Ar-H, meta zu -OR); 7.40 (d, 2H, Ar-H, meta zu -OH); 6.97 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -OR); 6.80 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -OH); 6.03 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O-); 5.39 (d, 1H, Z-HCH=CH-CH<sub>2</sub>-O-); 5.25 (d, 1H, E-HCH=CH-CH<sub>2</sub>-O-); 4.57 (d, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O-)

### 6.5.2 4'-(Prop-2-enyloxy)biphenyl-4-ylacetat (Sk1b)

**Ansatz:**

- 18,7 mmol (4,24 g) 4'-(Prop-2-enyloxy)biphenyl-4-ol **Sk1a**
- 40 mL Acetanhydrid

**Durchführung:**

Das Acetanhydrid wird mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Anschließend wird das 4'-(Prop-2-enyloxy)biphenyl-4-ol **Sk1a** darin gelöst und die Reaktionsmischung 2 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung in Eiswasser gegossen. Das Lösungsmittel und Wasser wird im Vakuum abdestilliert.

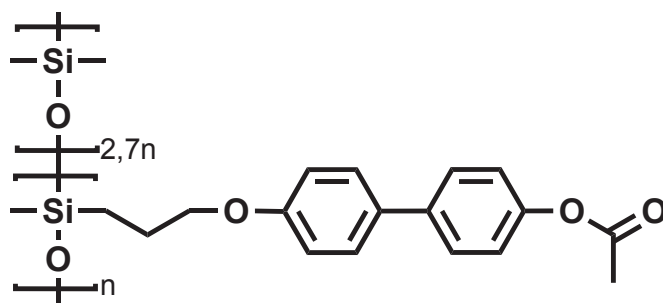
**Ausbeute**

4,16 g (15,5 mmol) (82,9% d. Th.)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ (ppm)=7.53 (d, 2H, Ar-H, meta zu -OAc); 7.47 (d, 2H, Ar-H, meta zu -OR); 7.12 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -OAc); 6.97 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -OR); 6.05 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O-); 5.43 (d, 1H, Z-HCH=CH-CH<sub>2</sub>-O-); 5.30 (d, 1H, E-HCH=CH-CH<sub>2</sub>-O-); 4.57 (d, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O-); 2.27 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 6.5.3 Verdünntes Polysiloxan, 3er Spacer, acetylgeschütztes Biphenylmesgen (PS1g)



#### Ansatz:

- 7,8 mmol (2 g) 4'-(Prop-2-enyloxy)biphenyl-4-ylacetat (**Sk1b**)
- 2,15 g (ca. 0,215 mmol) PDMS/PHMS (2,9:1)

#### Durchführung:

Ein Rundkolben wird ausgeheizt und mit einem mit N<sub>2</sub> befülltem Ballon bestückt. Das 4'-(Prop-2-enyloxy)biphenyl-4-ylacetat (**Sk1b**) wird in 80 mL absolutiertem Toluol gelöst und in der trocknen Apparatur vorgelegt. Das PDMS/PHMS Copolymer wird zugegeben und die Mischung mit einer Lösung aus 30 mg Karstedt-Katalysator in 10 mL trockenem Toluol versetzt. Über Nacht wird die Reaktionsmischung bei 80 °C gerührt und anschließend evtl nicht umgesetzte Si-H-Bindungen mit Penten abreagiert.

Das Polymer wird mit Methanol gefällt und abgesaugt. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und zur Entfernung des Katalysators durch eine Chromatographiesäule mit aktiviertem Aluminiumoxid filtriert.

#### Ausbeute

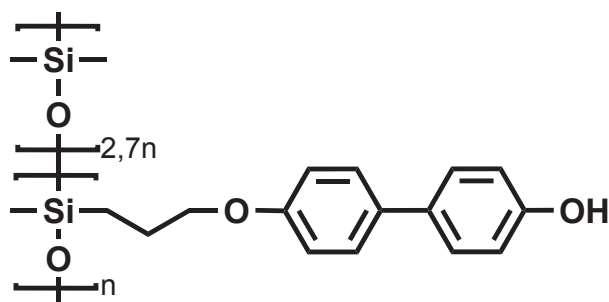
1,7 g (40% d. Th., es wird aber von vollständiger Umsetzung der Si-H-Bindungen ausgegangen)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta(ppm)$ =7.47-7.40 (m, 4H, Ar-H, meta zu -OAc/-OR); 7.08 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OAc); 6.88 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OR); 3.89 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-); 2.29 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.81 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.63 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.2-(-0.1) (m, 20H, alle Si-CH)



### 6.5.4 Verdünntes Polysiloxan, 3er Spacer, Biphenylmesogen (PS1e)



#### Ansatz:

- 1,7 g geschütztes verdünntes Polysiloxan, 3er Spacer (**PS1g**)
- 6,25 mL Hydrazinhydrat, 80%

#### Durchführung:

Das geschützte Polymer **PS1g** wird in 190 mL trockenem THF gelöst und das Hydrazinhydrat zugefügt. Nach einer Stunde auf 1 h auf 100 °C bis zum Rückfluss erhitzen. Die Umsetzung wird per IR-Spektroskopie (Carbonylbande) verfolgt.

Nach erfolgter Umsetzung wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser extrahiert, die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

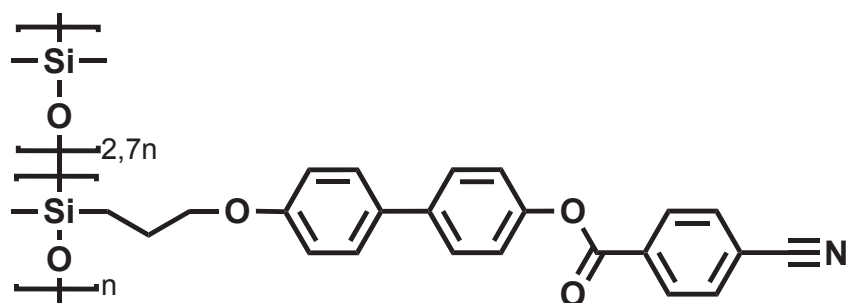
#### Ausbeute

1,55 g (mmol) (98% d. Th., es wird von vollständiger Umsetzung ausgegangen)

#### $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta(\text{ppm})=7.5-7.2$  (m, 4H, Ar-H, meta zu -OH/-OR);  $7.0-6.8$  (bm, 4H, Ar-H, ortho zu -OH/-OR);  $3.89$  (bs, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ );  $1.84$  (bs, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ );  $0.64$  (bs, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ );  $0.2-(-0.1)$  (m, 20H, alle Si-CH)

### 6.5.5 Verdünntes Polysiloxan, 3er Spacer, 3kerniges Mesogen mit Längsdipol (PS1-1)



#### Ansatz:

- 0,47 g entschütztes verdünntes Polysiloxan mit 3er Spacer (**PS1e**)
- 2,5 mmol (365 mg) 4-Cyanobenzoesäure

#### Durchführung:

Das Polysiloxan **PS1e** wird in 20 mL absolutiertem THF gelöst und vorgelegt. Die Cyanobenzoesäure und 37 mg 4-Pyrollidinopyridin als Katalysator werden zugeetzt und die gesamte Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt. 500 mg DCC in 5 mL Dichlormethan werden zugetropft. Anschließend werden weitere 3 h bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der ausgefallene Harnstoff wird über Celite abfiltriert und das Polymer mit Methanol gefällt. Mit Chloroform lösen und wiederum fällen.

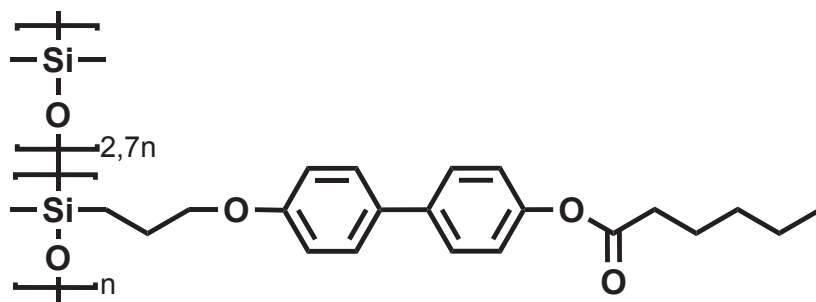
#### Ausbeute

50 mg (0,25 mmol) (10% d. Th.)

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm)=8.27 (bs, 2H, Ar-H, meta zu -CN); 7.83 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -CN); 7.6-7,4 (bm, 4H, Ar-H, meta zu -OR, -OOCR); 7.23 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OR); 6.93 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OOCR); 3.93 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-); 1.84 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.64 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.2-(-0.1) (m, 20H, alle Si-CH)

### 6.5.6 Verdünntes Polysiloxan, 3er Spacer, Hexansäureester (PS1-2)



#### Ansatz:

- 0,78 g entschütztes verdünntes Polysiloxan mit 3er Spacer **PS1e**
- 2,35 mmol (0,32 g) Hexansäure

#### Durchführung:

Das Polysiloxan **PS1e** wird in 20 mL absolutiertem THF gelöst und vorgelegt. Die Hexansäure und 37 mg 4-Pyrrolidinopyridin als Katalysator werden zugesetzt und die gesamte Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt. 500 mg DCC in 5 mL Dichlormethan werden zugetropft. Anschließend werden weitere 3 h bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der ausgefallene Harnstoff wird über Celite abfiltriert und das Polymer mit Methanol gefällt. Mit Chloroform lösen und wiederum fällen.

#### Ausbeute

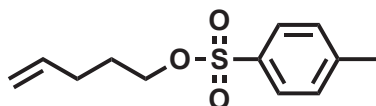
30 mg (0,15 mmol) (6% d. Th.)

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm)=7.55-7.35 (bs, 4H, Ar-H, meta zu -OR, -OOCpent); 7.07 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OOCpent); 6.89 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OR); 3.89 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-); 2.54 (bt, 2H, CH<sub>2</sub>-COOR); 1.82 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 1.75 (bt, 2H, -COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-);

1.38 (m, 4H, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-); 0.9 (bt, 3H, -CH<sub>3</sub>); 0.64 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.2-(-0.1) (m, 20H, alle Si-CH)

### 6.5.7 Pent-4-enyl-1-tosylat



#### Ansatz:

- 0,11 mmol (20,4 g) p-Toluolsulfonsäurechlorid (Tosylchlorid)
- 0,11 mmol (10 g) Pent-4-en-1-ol

#### Durchführung:

Das Pentenol und 19,2 mL über Molekularsieb getrocknetem Pyridin werden unter  $N_2$  in einem 100 mL Rundkolben vorgelegt und mit 25 mL trockenem Methylenchlorid versetzt. Das Tosylchlorid wird in wenig absolutem Methylenchlorid gelöst und zur in ein Eisbad gestellten Reaktionsmischung zugetropft. über Nacht wird gerührt.

Die Reaktionsmischung wird mit 40 mL Wasser versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt und gegen  $NaCl/H_2O$  dreimal ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Eine Flüssigkeit bleibt zurück.

#### Ausbeute

22,1 g (92 mmol) (83,7% d. Th.) schwach gelbe Flüssigkeit

#### $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

$\delta(ppm)$ =7.73 (d, 2H Ar-H, ortho zu  $-SO_3R$ ); 7.31 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -Me; 5.63 (m, 1H,  $-CH_2-CH=CH_2$ ); 4.93-4.88 (m, 2H,  $H_2C=CHR$ ); 3.98 (t, 2H,  $-CH_2-O-$ ); 2.40 (s, 3H,  $H_3-Ar$ ); 2,03 (2H, dt,  $=CH-CH_2C-CH_2-$ ); 1,69 (m, 2H,  $-CH_2-CH_2-CH_2OR$ )

### 6.5.8 4'-(Pent-4-enyloxy)biphenyl-4-ol (Sk2a)



#### Ansatz:

- 92 mmol (22,1 g) Pent-4-enyl-1-tosylat
- 92 mmol (17,0 g) 4,4'-Dihydroxybiphenyl

#### Durchführung:

Das Dihydroxybiphenyl wird in 200 mL Methanol suspendiert. Zum Lösen werden 5,6 g (95 mmol) KOH zugegeben. Die Reaktionsmischung wird zum Refluxieren gebracht und anschließend das Pent-4-enyl-1-tosylat langsam zugetropft und mit 30 mL nachgespült. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Das Filtrat enthält das einfach und das doppelt substituierte Produkt, nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Essigester gelöst und mit Petrolether versetzt. Das ausfallende Produkt wird abgesaugt und getrocknet.

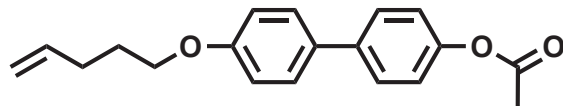
#### Ausbeute

6,55 g (25,4 mmol) (34% d. Th.) farbloses Pulver

#### <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta$ (ppm)=9,43 (bs, 1H, OH); 7,46, (d, 2H, Ar-H, meta zu -OR); 7,39 (d, 2H, Ar-H, meta zu -OH); 6,93 (d, 2H Ar-H, ortho zu OR); 6,80 (d, 2H, Ar-H, ortho zu -OH); 5,85 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 5,07-4,96 (m, 2H, H<sub>2</sub>C=CHR); 3,97 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-); 2,17 (m, 2H, =CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1,79 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OR)

### 6.5.9 4'-(Pent-4-enyloxy)biphenyl-4-ylacetat (Sk2b)



#### Ansatz:

- 25,4 mmol (6,55 g) 4'-(Pent-4-enyloxy)biphenyl-4-ol (Sk2a)
- 0,55 mol (53 mL) Acetanhydrid

#### Durchführung:

Das Acetanhydrid wird mit ein paar Tropfen Schwefelsäure versetzt. Anschließend wird das 4'-(Pent-4-enyloxy)biphenyl-4-ol (Sk2a) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 100 °C erhitzt und 2 h gerührt. Anschließend wird sie abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt im Vakuumofen getrocknet.

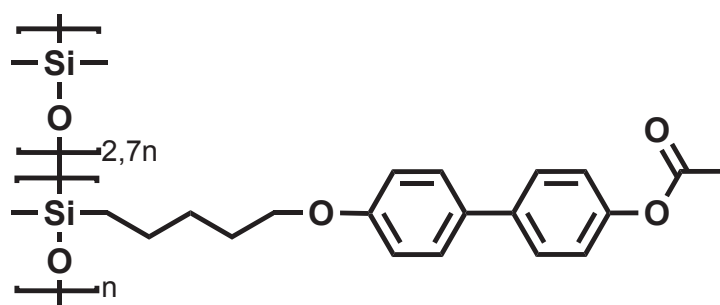
#### Ausbeute

6,77 g (22,9 mmol) (90% d. Th.) farbloses Pulver

#### <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta(\text{ppm})=7.62$ , (d, 2H, Ar-H, meta zu -OAc);  $7.56$  (d, 2H, Ar-H, meta zu -OR);  $7.16$  (d, 2H Ar-H, ortho zu -OAc);  $7.00$  (d, 2H, Ar-H, ortho zu -OR);  $5.87$  (m, 1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>);  $5.08-4.96$  (m, 2H, H<sub>2</sub>C=CHR);  $3.99$  (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-);  $2.27$  (s, 3H, -OOC-CH<sub>3</sub>);  $2,18$  (m, 2H, =CH-CH<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-);  $1,80$  (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OR)

### 6.5.10 Verdünntes Polysiloxan, 5er Spacer, acetylgeschütztes Biphenylmesgen (PS2g)



#### Ansatz:

- 3,38 mmol (1,04 g) 4'-(Pent-4-enyloxy)biphenyl-4-ylacetat (**Sk2b**)
- 0,93 g PDMS/PHMS (2,9:1) Copolymer

#### Durchführung:

Ein Rundkolben wird ausgeheizt und mit einem mit N<sub>2</sub> befülltem Ballon bestückt. Das 4'-(Pent-4-enyloxy)biphenyl-4-ylacetat (**Sk2b**) wird in 30 mL absolutiertem Toluol gelöst und in der trocknen Apparatur vorgelegt. Das PDMS/PHMS-Copolymer wird zugegeben und die Mischung mit einer Lösung aus 13 mg Karstedt-Katalysator in 3 mL trockenem Toluol versetzt. Über Nacht wird die Reaktionsmischung bei 80 °C gerührt und anschließend evtl nicht umgesetzte Si-H-Bindungen mit Penten abreagiert.

Das Polymer wird mit Methanol gefällt und abgesaugt. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und zur Entfernung des Katalysators durch eine Chromatographiesäule mit aktiviertem Aluminiumoxid filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

#### Ausbeute

3,96 g (67,5% d. Th.)

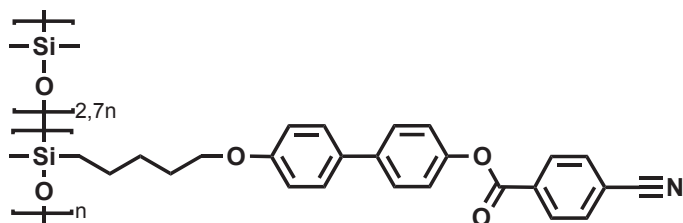


**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta(ppm)$ =7.5-7.3 (bm, 4H, Ar-H, meta zu -OAc/-OR); 7.07 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OAc); 6.89 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OR); 3.93 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-); 2.29 (s, 3H, -OOC-CH<sub>3</sub>); 1.76 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 1.44 (bs, 4H, -Si-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OR), 0.53 (bs, 2H, Si-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-); 0.2-(-0.1) (m, 20H, alle Si-CH)



### 6.5.12 Verdünntes Polysiloxan, 5er Spacer, 3kerniges Mesogen mit Längsdipol (PS2-1)



#### Ansatz:

- 0,87 g entschütztes verdünntes Polysiloxan, 5er Spacer (**PS2e**)
- 4,90 mmol (720 mg) 4-Cyanobenzoesäure

#### Durchführung:

Das Polysiloxan **PS2e** wird in 35 mL absolutiertem THF gelöst und vorgelegt. Die Cyanobenzoesäure und 65 mg 4-Pyrollidinopyridin als Katalysator werden zugesetzt und die gesamte Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt. 500 mg DCC in 5 mL Dichlormethan werden zugetropft. Anschließend werden weitere 3 h bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der ausgefallene Harnstoff wird über Celite abfiltriert und das Polymer mit Methanol gefällt. Mit Chloroform lösen und wiederum fällen.

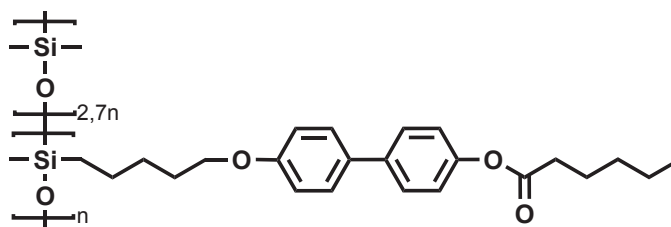
#### Ausbeute

600 mg (50% d. Th.)

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm)=8.27 (bs, 2H, Ar-H, meta zu -CN); 7.80 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -CN); 7.55 (bs, 2H, Ar-H, meta zu -OOCR); 7.45 (bs, 2H, Ar-H, meta zu -OAr); 7.20 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OOCR); 6.92 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OAr); 3.93 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-); 1.78 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 1.45 (bs, 4H, -Si-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OR), 0.54 (bs, 2H, Si-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-); 0.2-(-0.1) (m, 20H, alle Si-CH)

### 6.5.13 Verdünntes Polysiloxan, 5er Spacer, Hexansäureester (PS2-2)



#### Ansatz:

- 800 mg entschütztes verdünntes Polysiloxan, 5er Spacer (**PS2e**)
- 3,45 mmol (400 mg) Hexansäure

#### Durchführung:

Das Polysiloxan **PS2e** wird in 29 mL absolutiertem THF gelöst und vorgelegt. Die Hexansäure und 80 mg 4-Pyrrolidinopyridin als Katalysator werden zugesetzt und die gesamte Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt. 1 g DCC in 10 mL Dichlormethan werden zugetropft. Anschließend werden weitere 3 h bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der ausgefallene Harnstoff wird über Celite abfiltriert und das Polymer mit Methanol gefällt. Mit Chloroform lösen und wiederum fällen.

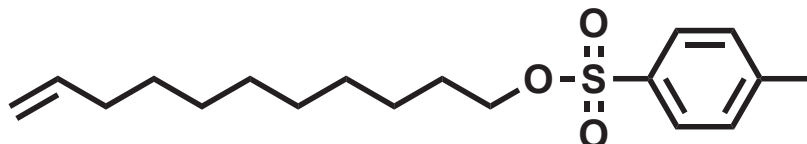
#### Ausbeute

100 mg (15% d. Th.)

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta(\text{ppm})=7.55\text{-}7.3$  (bm, 4H, Ar-H, meta zu -OR, -OOCpent); 7.08 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OOCpent); 6.90 (bs, 2H, Ar-H, ortho zu -OR); 3.93 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-); 2.54 (bt, 2H, CH<sub>2</sub>-COOR); 1.75 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 1.5-1.2 (bm, 10H, andere aliphatische H); 0.9 (bt, 3H, -CH<sub>3</sub>); 0.64 (bs, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.2-(-0.1) (m, 20H, alle Si-CH)

### 6.5.14 Undec-10-enyltosylat [109]



#### Ansatz:

- 0,6 mol (100 g) Undec-10-en-1-ol
- 0,63 mmol (106 g) Toluensulfonsäurechlorid (Tosylchlorid)

#### Durchführung:

Das Undecenol wird mit 50 mL Pyridin und 50 mL abs. Dichlormethan im Eisbad vorgelegt. Eine Suspension aus dem Tosylchlorid und 200 mL abs. Dichlormethan wird schnell zugegeben (endotherme Reaktion). Unter Rühren und N<sub>2</sub> wird das Eisbad aufgetaut, anschließend über Nacht bei Raumtemperatur unter N<sub>2</sub> weitergerührt.

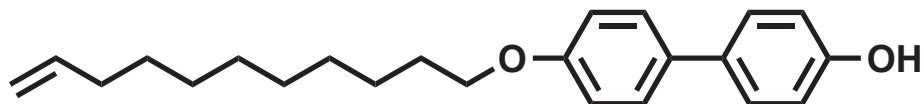
Zur Aufarbeitung wird mittels Eis gekühlt und anschließend das entstandene Pyridiniumsalz durch Absaugen abgetrennt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan gewaschen. Die Mischung wird mit 1N HCl angesäuert, die Phasen werden getrennt und dreimal gegen NaCl/H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration im Vakuum das Lösemittel entfernt.

#### Ausbeute

178,12 g (0,549 mol) (93,54% d. Th.) schwach gelbliche Flüssigkeit

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm)=7.76 (d, 2H, Ar-H ortho zu -SO<sub>3</sub>R); 7.32 (d, 2H, d, 2H, Ar-H meta zu -SO<sub>3</sub>R); 5.78 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 4.99-4.88 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 3.99 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-); 2.42 (s, 3H, H<sub>3</sub>C-Ar); 2.00 (m, 2H, H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-); 1.60 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 1.35-1.20 (m, 12H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-)

**6.5.15 4'-(Undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ol (Sk3a) [109]****Ansatz:**

- 0,55 mol (178,12 g) Undec-10-enyltosylat
- 0,6 mol (102,23 g) Dihydroxybiphenyl

**Durchführung:**

Das Dihydroxybiphenyl wird in 800 mL Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 34 g (0,604 mol) KOH löst sich das Dihydroxybiphenyl. Die Reaktionsmischung wird zum Sieden gebracht und anschließend eine Lösung aus dem Undec-10-enyltosylat und 200 mL Methanol langsam zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und der Rückstand mit Methanol gewaschen. Der Rückstand wird zwecks Entfernung des diveretherten Produktes in Ethanol aufgenommen, erhitzt und warm abgesaugt. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird im Eisbad abgekühlt, ausfallendes Produkt wird abgesaugt und mit 600 mL Petrolether/Essigester (5:1) ausgekocht. Die Suspension wird abgesaugt.

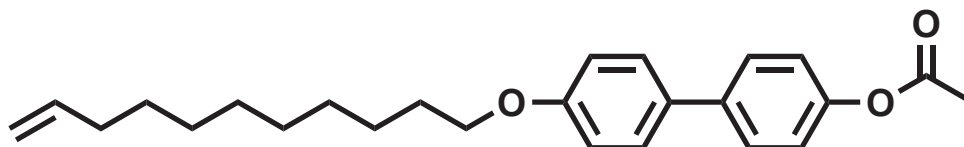
**Ausbeute**

37,58 g (0,111 mol) (20,22% d. Th.) cremefarbene schimmernde Plättchen, Smp.: 138,3 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta(ppm)$ =7.41 (d, 2H, Ar-H meta zu -OR); 7.37 (d, 2H, Ar-H meta zu -OH); 6.90 (d, 2H, Ar-H ortho zu -OR); 6.84 (d, 2H, Ar-H ortho zu -OH); 5.77 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 4.99-4.88 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 3.94 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-); 2.02 (t, 2H, H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-); 1.76 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 1.45-1.27 (m, 12H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-)

## 6.5.16 4'-(Undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylacetat (Sk3b)

**Ansatz:**

- 59 mmol (20 g) **Sk3a**
- 1,25 mol (120 mL) Acetanhydrid

**Durchführung:**

Die Reaktanden werden mit wenigen Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und unter  $\text{N}_2$  2 h gerührt. Von den entstehenden Phasen wird die obere, klare, dekantiert und zur Hydrolyse des Acetanhydrids auf eine Mischung aus Eis und deionisiertem Wasser gegossen und 30 mingerührt. Anschließend wird der ausfallende Niederschlag abgesaugt, wiederum in Wasser aufgenommen und erneut abgesaugt. Mit Toluol wird bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  dreimal codestilliert. An der Ölpumpe trocknen.

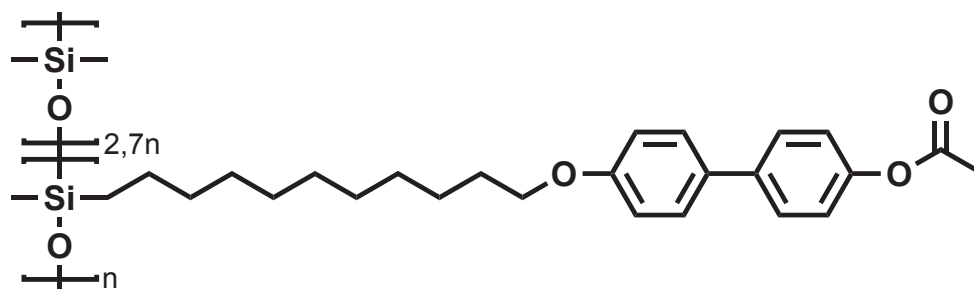
**Ausbeute**

20,16 g (53 mmol) (89,64% d. Th.) weißer Feststoff, Smp.:  $90,6\text{ }^\circ\text{C}$

 **$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta(\text{ppm})=7.52$  (d, 2H, Ar-H meta zu -OAc);  $7.37$  (d, 2H, Ar-H meta zu -OR);  $6.90$  (d, 2H, Ar-H ortho zu -OAc);  $6.84$  (d, 2H, Ar-H ortho zu -OR);  $5.80$  (m, 1H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ );  $5.01-4.90$  (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ );  $3.97$  (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ );  $2,30$  (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ );  $2.03$  (t, 2H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ );  $1.78$  (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ );  $1.45-1.30$  (m, 12H,  $-(\text{CH}_2)_6-$ )

### 6.5.17 Verdünntes Polysiloxan, 11er Spacer, acetylgeschütztes Biphenylmesogen (PS3g)



#### Ansatz:

- 0.03 mmol (10 g) **Sk3b**
- 7 g PDMS/PHMS (2,7:1)

#### Durchführung:

Ein 500 mL-Kolben wird ausgeheizt, evakuiert und mit N<sub>2</sub> befüllt. Das Siloxan-Copolymer und das **Sk3b** werden eingefüllt, und mit 300 mL Toluol versetzt. Nach Zugabe von 0,7 mL Karstedt-Katalysator wird die nun gelbe Lösung bei Raumtemperatur unter N<sub>2</sub> gerührt. Per FTIR wird die Umsetzung überprüft; bei Nichtverschwinden der Si-H-Bande bei 2160 cm<sup>-1</sup> kann weiteres **Sk3b** zugegeben werden. Über Nacht rühren.

Ist keine Si-H-Bande mehr erkennbar, werden 5 mL Hexen zugegeben, um evtl. noch nicht umgesetzte Wasserstoffatome abzutöten.

Die Mischung wird anschließend mit Aktivkohle aufgekocht und über Celite abgesaugt.

#### Ausbeute

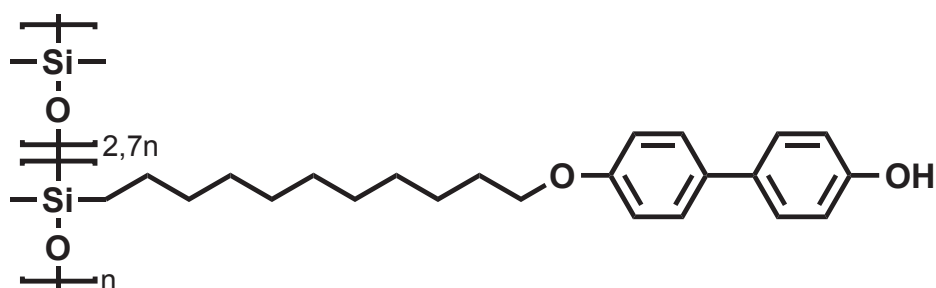
10,77 g (16,61 mmol) (63,22% d. Th.) hellgrauer Feststoff



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta(ppm)$ =7.50 (d, 2H, Ar-H meta zu -OAc); 7.44 (d, 2H, Ar-H meta zu -OR); 7.10 (d, 2H, Ar-H ortho zu -OAc); 6.93 (d, 2H, Ar-H ortho zu -OR); 3.95 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-); 2.30 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>-); 1.77 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 1.44-1.26 (m, 16H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-); 0.49 (m, 2H, -Si-CH<sub>2</sub>-); 0.06-0.04 (m, 20H, Si-CH<sub>3</sub>)

### 6.5.18 Verdünntes Polysiloxan, 11er Spacer, Biphenylmesogen (PS3e)



#### Ansatz:

- 10,7 g PS3g

#### Durchführung:

Das PS3g wird in 600 mL THF gelöst. Zur klaren dunkelbraunen Lösung werden 33,2 mL Hydrazinhydrat unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Nach einer Stunde wird die Mischung kurz zum Sieden erhitzt und wieder abgekühlt. Per FTIR wird die Umsetzung kontrolliert (keine Acetyl-C=O-Bande).

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Methanol versetzt und zentrifugiert. Nach kurzer Trocknung wird das Rohprodukt wieder in THF gelöst und mit der 10fachen Menge Methanol gefällt. Anschließend trocknen.

Das Produkt wird in Chloroform gelöst und mit Aluminiumoxid, aktiviert, Brockmann<sup>1</sup>, gesäult. Anschließend wieder mit Methanol fällen.

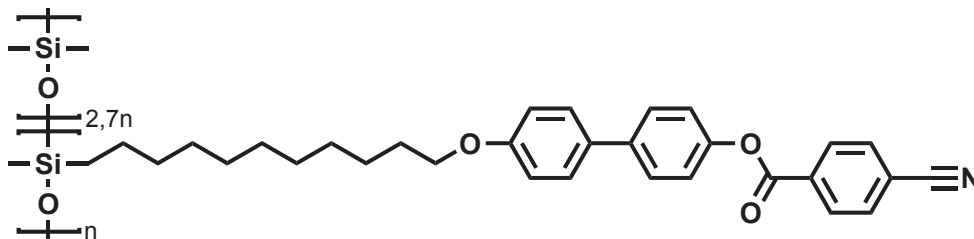
#### Ausbeute

4,38 g (43% d. Th.) schwarzes Polymer

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm)=7.39 (s, 4H, Ar-H meta zu -OH und -OR); 6.87 (m, 4H, Ar-H ortho zu -OH und -OR); 3.93 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-); 1.75 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 1.42-1.24 (m, 16H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-); 0.48 (m, 2H, -Si-CH<sub>2</sub>-); 0.06-0.04 (m, 20H, Si-CH<sub>3</sub>)+Katalysatorreste

### 6.5.19 Verdünntes Polysiloxan, 11er Spacer, Längsdipol (PS3-1)



#### Ansatz:

- 1 g (1,67 mmol) entschütztes Polysiloxan **PS3e**
- 365 mg (2,5 mmol) 4-Cyanobenzoesäure

#### Durchführung:

Das entschützte Polysiloxan **PS3e** wird in 20 mL THF gelöst. Nach Zugabe der Cyanobenzoesäure und von 37 mg (0,25 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin als Katalysator wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 516 mg (2,5 mmol) DCC in 5 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung in die Reaktionsmischung getropft. Weitere 3 h bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Der ausgefallene Harnstoff wird abfiltriert, die Lösung eingeengt und das Polymer mit Methanol gefällt. Lösen und über 5 µm-Poren mikrofiltrieren, anschließend einmal aus Methanol umfällen.

Das so erhaltende Rohprodukt wird in Chloroform gelöst und durch einen 0,2 µm Spritzenfilter filtriert. Wiederum wird mit Methanol gefällt.

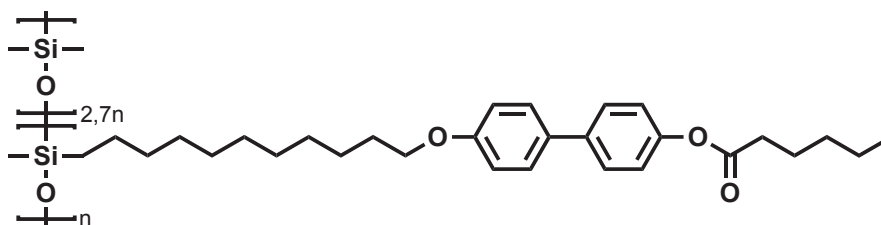
#### Ausbeute

1,044 g grauer Feststoff (quantitativ)

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta(\text{ppm})=8.28-6.92$  (m, 12H, Ar-H); 3.94 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-); 1.75-1.26 (m, 16H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-); 0.48 (s, 2H, -Si-CH<sub>2</sub>-); 0.06-0.04 (s, ca, 20H, Si-CH<sub>3</sub>)

### 6.5.20 Verdünntes Polysiloxan, 11er Spacer, Hexansäureester (PS3-2)



#### Ansatz:

- 1 g (1,67 mmol) entschütztes Polysiloxan **PS3e**
- 295 mg (2,5 mmol) Hexansäure

#### Durchführung:

Das entschützte Polysiloxan **PS3e** wird in 20 mL THF gelöst. Nach Zugabe der Hexansäure und von 37 mg (0,25 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin als Katalysator wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 516 mg (2,5 mmol) DCC in 5 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung in die Reaktionsmischung getropft. Weitere 3 h bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Der ausgefallene Harnstoff wird über Celite abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Anschließend wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen, über Watte filtriert und aus Methanol gefällt.

Das so erhaltende Rohprodukt wird erneut in Chloroform gelöst und durch einen 0,2 µm Spritzenfilter filtriert, anschließend eingeeengt und wiederum mit Methanol gefällt.

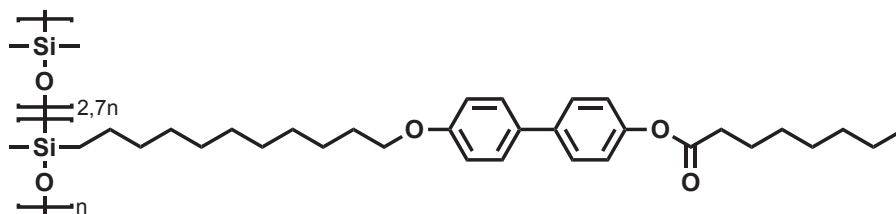
#### Ausbeute

1,086 g hellgraues Pulver (quantitativ)

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm)=7.48-6.91 (m, 8H, Ar-H); 3.93 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-); 2.53, 2H, -CH<sub>2</sub>-COOR); 1.75-0,91 (m, 25H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-); 0.48 (s, 2H, -Si-CH<sub>2</sub>-); 0.06-0.04 (s, ca, 20H, Si-CH<sub>3</sub>)

### 6.5.21 Verdünntes Polysiloxan, 11er Spacer, Octansäureester (PS3-3)



#### Ansatz:

- 1 g (1,67 mmol) entschütztes Polysiloxan **PS3e**
- 366 mg (2,5 mmol) Octansäure

#### Durchführung:

Das entschützte Polysiloxan **PS3e** wird in 20 mL THF gelöst. Nach Zugabe der Octansäure und von 37 mg (0,25 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin als Katalysator wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 516 mg (2,5 mmol) DCC in 5 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung in die Reaktionsmischung getropft. Weitere 3 h bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Der ausgefallene Harnstoff wird über Celite abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Anschließend wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen, über Watte filtriert und aus Methanol gefällt.

Das Rohprodukt wird erneut in Chloroform gelöst und durch einen 0,2 µm Spritzenfilter filtriert, anschließend eingeeengt und wiederum mit Methanol gefällt.

#### Ausbeute

1,056 g hellgraues Pulver (quantitativ)

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta(\text{ppm})=7.48\text{-}6.91$  (m, 8H, Ar-H); 3.93 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-); 2.53 (a, 2H, OOC-CH<sub>2</sub>-); 1.75-1.26 (m, 29H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>- und -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.48 (s, 2H, -Si-CH<sub>2</sub>-); 0.06-0.04 (s, ca, 20H, Si-CH<sub>3</sub>)



# Danksagungen

Ich möchte mich bei einigen Menschen bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

- [REDACTED] für die Überlassung des Themas und des Arbeitsplatzes und der Bezahlung
- [REDACTED], Inst. für Physikalische Chemie, für den immer offenen Zugang zu den Elektronenmikroskopen und der wissenschaftlichen Software
- [REDACTED] für die Messung der Röntgenbeugungsexperimente
- [REDACTED] und [REDACTED] für Hilfe bei den theoretischen Betrachtungen
- der „Flüssigkristallfraktion“ im AK [REDACTED] für die Diskussionen zum Thema und die tollen Flüssigkristalltagungen
- [REDACTED] für viel Synthese
- dem Rest des [REDACTED] für das tolle Arbeitsklima und besonders [REDACTED] für die Kochabende
- meinen Austauschstudentinnen, [REDACTED] für Teilprojekte sowie meinen Modulanten [REDACTED]
- der DFG für die Finanzierung
- [REDACTED]





# Literaturverzeichnis

- [1] AHIR, Samit V. ; TAJBAKHSI, Ali R. ; TARENTJEV, Eugene M.: Self-Assembled Shape-Memory Fibers of Triblock Liquid-Crystal Polymers Self-Assembled Shape-Memory Fibers of Triblock Liquid-Crystal PolymersU L. In: *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006), Nr. 4, S. 556
- [2] ALMOG, Yaacov ; REICH, Shimon ; LEVY, Moshe: Monodisperse polymeric spheres in the micron size range by a single step process. In: *Brit. Polym. J.* 14 (1982), Nr. 4, S. 131–136
- [3] AMIMORI, Ichiro ; PRIETZJEV, Nikolai V. ; PELCOVITZ, Robert A. ; CRAWFORD, Gregory P.: Optomechanical properties of stretched polymer dispersed liquid crystal films for scattering polarizer applications. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), Nr. 6, S. 3248–3252
- [4] ANDERSSON, G. ; DAHL, I. ; LAGERWALL, S. T. ; SKARP, K. ; STEPLER, B.: Device physics of the soft-mode electro-optic effect. In: *J. Appl. Phys.* 66 (1989), Nr. 10, S. 4983–4955
- [5] ASUA, José M.: Miniemulsion Polymerization. In: *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002), S. 1283–1346
- [6] BARRETT, K. E. J.: Dispersion polymerisation in organic media. In: *Brit. Polym. J.* 5 (1973), Nr. 4, S. 259–271
- [7] BARRETT, K. E. J. ; THOMAS, H. R.: Kinetics of dispersion polymerization of soluble monomers. I. Methyl methacrylate. In: *J. Polym. Sci. A* 7 (1969), Nr. 9, S. 2621–2650

- [8] BECHTHOLD, Nina ; LANDFESTER, Katharina: Kinetics of Miniemulsion Polymerization As Revealed by Calorimetry. In: *Macromolecules* 33 (2000), S. 4682–4689
- [9] BECHTHOLD, Nina ; TIARKS, Franca ; WILLERT, Mirjam ; LANDFESTER, Katharina ; ANTONIETTI, Markus: Miniemulsion Polymeization: Applications and New Material. In: *Macromol. Symp.* 151 (2000), S. 549–555
- [10] BEYER, Patrick: *Photovernetzbare flüssigkristalline Polymere unterschiedlicher Kettentopologien*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2007
- [11] BISHOP, Alexis I. ; NIEMINEN, Timo A. ; HECKENBERG, Norman R. ; RUBINSZTEIN-DUNLOP, Halina: Optical Microrheology Using Rotating Laser-Trapped Particles. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), Nr. 19, S. 198104
- [12] BLUMSTEIN, A.: *Polymeric Liquid Crystals*. Plenum Press, New York, 1985
- [13] *Kapitel Physical Properties of Liquid Crystalline Elastomers*. In: BRAND, H. R. ; FINKELMANN, H.: *Handbook of Liquid Crystals*. Bd. Vol. 3. Wiley VCH, Weinheim, 1998
- [14] BREHMER, Martin ; ZENTEL, Rudolf: Ferroelectric liquid-crystalline elastomers with short switching times. In: *Macromol. Rap. Commun.* 16 (1995), Nr. 9, S. 659–662
- [15] BREHMER, Martin ; ZENTEL, Rudolf ; WAGENBLAST, Gerhard ; SIEMENSMEYER, Karl: Ferroelectric liquid-crystalline elastomers. In: *Macromol. Chem. Phys.* 195 (1994), Nr. 6, S. 1891–1904
- [16] BUGUIN, Axel ; LI, Min-Hui ; SILBERZAN, Pascal ; LDOUX, Benoit ; KELLER, Patrick: Micro-Actuators: When Artificial Muscles Made of Nematic Liquid-Crystal Elastomers Meet Soft Lithography. In: *JACS* 128 (2006), Nr. 4, S. 1088–1089
- [17] CAIRNS, Darran R. ; SIBULKIN, Merwin ; CRAWFORD, Gregory P.: Switching dynamics of suspended mesogenic polymer microspheres. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), Nr. 18, S. 2643–2645

- [18] CASEY, Brendan S. ; MORRISON, Bradley R. ; GILBERT, Robert G.: The role of aqueous-phase kinetics in emulsion polymerizations. In: *Prog. Polym. Sci.* 18 (1993), Nr. 6, S. 1041–1096
- [19] CAYRE, Olivier ; PAUNOV, Vesselin N. ; VELEV, Orlin D.: Fabrication of Dipolar Colloid Particles by Microcontact Printing. In: *Chem. Comm.* (2003), Nr. 18, S. 2298
- [20] CHAPOY, L. L. (Hrsg.): *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*. Elsevier, London, 1985
- [21] CIFERRI, A. (Hrsg.): *Liquid Crystallinity in Polymer: Principles and Fundamental Properties*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991
- [22] CLARK, Noel A. ; LAGERWALL, Sven T.: Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals. In: *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980), Nr. 11, S. 899
- [23] COLLINGS, P. J. ; HIRD, M. ; GRAY, G. W. (Hrsg.) ; GOODBY, J. W. G. (Hrsg.) ; FUKURA, A. (Hrsg.): *Introduction to Liquid Crystals*. Taylor & Francis, London, 1997 (The Liquid Book Series)
- [24] CRAWFORD, Gregory P. (Hrsg.) ; ZUMER, S. (Hrsg.): *Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymer and Porous Networks*. Taylor & Francis, London, 1996
- [25] DECOBERT, G. ; DUBOIS, S. ; ESSELIN, S. ; NOEL, C.: Some Novel Smectic\* Liquid-Crystalline Side-Chain Polymers. In: *Liq. Cryst.* 1 (1986), Nr. 4, S. 307–317
- [26] DEGIORGIO, Vittorio ; PIAZZA, Roberto ; BELLINI, Tommaso: Static and dynamic light scattering study of fluorinated polymer colloids with a crystalline internal structure. In: *Adv. Coll. Int. Sci.* 48 (1994), S. 61–91
- [27] DEMUS, D. ; RICHTER, L.: *Textures of Liquid Crystals*. Verlag Chemie, Weinheim and New York, 1978

- [28] DÍAZ-LEYVA, Pedro ; PÉREZ, Elías ; ARAUZ-LARA, José Luis: Dynamic light scattering by optically anisotropic colloidal particles in polyacrylamide gels. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), Nr. 18, S. 9103–9110
- [29] DUBOIS, J. C. ; BARNY, P. L. ; MAUZAC, M. ; NOEL, C.: Behavior and properties of side chain thermotropic liquid crystal polymers. In: *Acta Polymer.* 48 (1997), Nr. 3, S. 47–87
- [30] DUMON, M. ; NGUYEN, H. T.: Mesomorphic and ferroelectric properties of FLC/FLC binary mixtures. In: *Polym. Adv. Technol.* 3 (1992), Nr. 5, S. 197–203
- [31] ELLIOTT, A. ; AMBROSE, E. J.: Evidence of chain folding in polypeptides and proteins. In: *Discuss, Farad. Soc.* 9 (1050), S. 246
- [32] ERDEM, Bedri ; SUDOL, E. D. ; DIMONIE, Victoria L. ; EL-AASSER, Mohamed S.: Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization. I. Dispersion of Titanium Dioxide Particles in Organic Media Using OLOA 370 as Stabilizer. In: *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 38 (2000), Nr. 24, S. 4419–4430
- [33] ERDEM, Bedri ; SUDOL, E. D. ; DIMONIE, Victoria L. ; EL-AASSER, Mohamed S.: Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization. II. Preparation and Characterization of Styrene Miniemulsion Droplets Containing  $TiO_2$  Particles. In: *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 28 (2000), Nr. 24, S. 4431–4440
- [34] ERHARDT, Rainer ; ZHANG, Mingfu ; BÖKER, Alexander ; ZETTL, Heiko ; ABETZ, Clarissa ; FREDERICK, Peter ; KRAUSCH, Georg ; ABETZ, Volker ; MÜLLER, Axel H. E.: Amphiphilic Janus Micelles with Polystyrene and Poly(methacrylic acid) Hemispheres. In: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), Nr. 11, S. 3260–3267
- [35] ESCHER, C.: *Kontakte*. Darmstadt, 1986
- [36] ESSELIN, S. ; BOSIO, L. ; NOEL, C. ; DECOBERT, G. ; DUBOIS, J. C.: Some novel

- smectic C liquid-crystalline side-chain polymers Polymethacrylates and poly  $\alpha$ -chloroacrylates. In: *Liq. Cryst.* 2 (1987), Nr. 4, S. 505–518
- [37] ESSELIN, S. ; NOEL, C. ; AND, G. D.: Synthesis and Properties of Smectic Side-Chain Polymers. In: *Mol. Liq. Cryst.* 155 (1988), Nr. 1, S. 371–387
- [38] EVERETT, D. H.: *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Society of Chemistry, London, 1988
- [39] FEENEY, P. J. ; NAPPER, Donald H. ; GILBERT, Robert G.: The determinants of latex monodispersity in emulsion polymerizations. In: *J. Coll. Interf. Sci.* 118 (1987), Nr. 2, S. 493–505
- [40] FEENEY, P. J. ; NAPPER, Donald H. ; GILBERT, Robert G.: Surfactant-free emulsion polymerizations: predictions of the coagulative nucleation theory. In: *Macromolecules* 20 (1987), Nr. 3, S. 703–704
- [41] FERNÁNDEZ-NIEVES, Alberto: Engineering colloids with optical and geometrical anisotropies: de-coupling size monodispersity and particle properties. In: *Soft Matter* 2 (2006), Nr. 2, S. 105–108
- [42] FERNÁNDEZ-NIEVES, Alberto ; CRISTOBAL, Galder ; GARCÉS-CHÁVEZ, Veneranda ; SPALDING, Gabriel C. ; DHOLAKIA, Kishan ; WEITZ, David A.: Optically Anisotropic Colloids of Controllable Shape. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), Nr. 8, S. 680–684
- [43] FERNÁNDEZ-NIEVES, Alberto ; LINK, D. R. ; MÁRQUEZ, M. ; WEITZ, David A.: Topological Changes in Bipolar Nematic Droplets under Flow. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), Nr. 8, S. 087801
- [44] FISCHER, H. R.: Liquid Crystals in Constrained Dimensions of Polymeric Matrix Materials - Fundamentals and Applications. In: *Prog. Rub. Plast. Techn.* 14 (1998), Nr. 2, S. 95–115
- [45] FISCHER, H. R. ; POSER, S.: Liquid crystalline block and graft copolymers. In: *Acta Polymer.* 47 (1996), S. 413–428

- [46] FLEISCHMANN, Eva-Kristina, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diplomarbeit, 2009
- [47] FLORY, Paul J.: Phase Equilibria in Solutions of Rod-Like Particles. In: *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 234 (1956), Nr. 1196, S. 73–89
- [48] GARCÉS-CHÁVEZ, Veneranda ; MCGLOIN, D. ; SUMMERS, M. ; FERNÁNDEZ-NIEVES, Alberto ; SPALDING, Gabriel C. ; CRISTOBAL, Galder ; DHOLAKIA, Kishan: The reconstruction of optical angular momentum after distortion in amplitude, phase and polarization. In: *J. Opt. A: Pure Appl. Opt* 6 (2004), Nr. 5, S. S235–S237
- [49] GOODBY, J. W. G. ; DEMUS, D. (Hrsg.) ; GOODBY, J. W. G. (Hrsg.) ; GRAY, G. W. (Hrsg.) ; SPIESS, Hans-Werner (Hrsg.) ; VILL, V. (Hrsg.): *Handbook of Liquid Crystals*. Bd. 1: *Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals*. Wiley VCH, Weinheim, 1998
- [50] GOODBY, J. W. G. ; BLINC, R. ; CLARK, N. A. ; LAGERWALL, S. T. ; OSIPOV, M. A. ; PIKIN, S. A. ; SAKURAI, T. ; YOSHINDO, K. ; ZEKS, B.: *Ferroelectric Liquid Crystals*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1991
- [51] GOODWIN, J. W. ; HEARN, J. ; HO, C. C. ; OTTEWILL, R. H.: Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene lattices. In: *Coll. Polym. Sci.* 252 (1974), Nr. 6, S. 464–471
- [52] GRAY, G. W. ; GOODBY, J. W. G.: *Smectic Liquid Crystals – Textures and Structures*. Leonard Hill, Glasgow and London, 1984
- [53] GUGLIELMINETTI, J. M. ; DECOBERT, G. ; DUBOIS, J. C.: Chiral  $\alpha$  substituted acrylates side-chain polymers with a cinnamate core. In: *Polym. Bull.* 16 (1986), Nr. 5, S. 411–414
- [54] HAO, Tian: Electrorheological Fluids. In: *Adv. Mater.* 13 (2001), Nr. 24, S. 1847–1857
- [55] HARKINS, William D.: A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization. In: *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947), Nr. 6, S. 1428–1444

- [56] HASELOH, Sönke: *Identifizierung und Charakterisierung organischer Polymorphe - Kombination physikalischer Methoden*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diplomarbeit, 2006
- [57] HEILMEIER, George H. ; ZANONI, L. A.: Guest-host interactions in nematic liquid crystals. A new electro-optic effect. In: *Appl. Phys. Lett.* 13 (1968), S. 91–92
- [58] HESSEL, F. ; FINKELMANN, H.: A New Class of Liquid Crystal Side Chain Polymers - Mesogenic Groups Laterally Attached to the Polymer Backbone. In: *Polym. Bull.* 14 (1985), S. 375–378
- [59] HUNTER, R. J.: *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press, Oxford, 1993
- [60] III, Donald L. T. ; KELLER, Patrick ; NACIRI, Jawad ; PINK, Roger ; JEON, Hong ; SHENOY, Devanand ; RATNA, Banahalli: Liquid Crystal Elastomers with Mechanical Properties of a Muscle. In: *Macromolecules* 34 (2001), Nr. 17, S. 5868–5875
- [61] ILER, R. K.: *The Chemistry of Silica*. Wiley & Sons, New York, 1979
- [62] JACKSON, W. J. ; KUHFUSS, H. F.: Liquid crystal polymers. I. Preparation and properties of p-hydroxybenzoic acid copolyesters (p 2043-2058). In: *J. Polym. Sci: Polym. Chem.* 14 (1976), Nr. 8, S. 2043–2058
- [63] K-TEK: *Dielectric Constants Chart*
- [64] KAPITZA, Heinrich: *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 1990
- [65] KAPITZA, Heinrich ; ZENTEL, Rudolf: Combined liquid-crystalline polymers with chiral phases, 2. Lateral substituents. In: *Makromol. Chem.* 189 (1988), Nr. 8, S. 1793
- [66] KELKER, Hans ; HATZ, Rolf: *Handbook of Liquid Crystals*. Verlag Chemie, Weinheim, 1980

- [67] KLEIN, Sascha M. ; MANOHARAN, Vinothan N. ; PINE, David J. ; LANGE, Fred F.: Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer. In: *Colloid Polym. Sci.* 282 (2003), S. 7–13
- [68] KUEHN, I. ; TAUER, K.: Nucleation in Emulsion Polymerization: A New Experimental Study. 1. Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Styrene. In: *Macromolecules* 28 (1995), Nr. 24, S. 8122–8128
- [69] LANDFESTER, Katharina: The Generation of Nanoparticles in Miniemulsions. In: *Adv. Mater.* 13 (2001), Nr. 10, S. 765–768
- [70] LANDFESTER, Katharina: Polyreactions in Miniemulsions. In: *Macromol. Rap. Commun.* 22 (2001), S. 896–936
- [71] LANDFESTER, Katharina ; BECHTHOLD, Nina ; TIARKS, Franca ; ANTONIETTI, Markus: Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions. In: *Macromolecules* 32 (1999), Nr. 16, S. 5222–5228
- [72] LANDFESTER, Katharina ; TIARKS, Franca ; HENTZE, Hans-Peter ; ANTONIETTI, Markus: Polyaddition in miniemulsions: A new route to polymer dispersions. In: *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000), S. 1–5
- [73] LECHNER, Manfred D. ; GEHRKE, Klaus ; NORDMEIER, Eckhard H.: *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser Verlag , Basel, 1993
- [74] LEHMANN, Otto: Über fließende Kristalle. In: *Z. Phys. Chem.* 4 (1889), S. 462–472
- [75] LOK, Kar P. ; OBER, Christopher K.: Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene. In: *Can. J. Chem.* 63 (1985), Nr. 1, S. 209–216
- [76] LOREN, Jon C. ; GANTZEL, Peter ; LINDEN, Anthony ; SIEGEL, Jay S.: Synthesis of achiral and racemic catenanes based on terpyridine and a directionalized terpyridine mimic, pyridyl-phenanthroline. In: *Org. Biomol. Chem.* 3 (2005), S. 3105–3116



- [77] LOVELL, P. A. ; EL-AASSER, M. S.: *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Wiley & Sons, New York, 1997
- [78] LU, Y. Y. ; EL-AASSER, M. S. ; VANDERHOFF, J. W.: Dispersion polymerization of styrene in ethanol: Monomer partitioning behavior and locus of polymerization. In: *J. Polym. Sci. B* 26 (1988), Nr. 6, S. 1187–1203
- [79] MCARDLE, C.B. (Hrsg.): *Side Chain Liquid Crystal Polymers*. Blackie, Glasgow, 1989
- [80] MEYER, R. B. ; LIEBERT, L. ; STRZELECKI, L. ; KELLER, P. J.: Ferroelectric liquid crystals. In: *J. Physique Lett.* 36 (1975), Nr. 3, S. 69
- [81] NACIRI, J. ; PFEIFFER, S. ; SHASHIDHAR, R.: Fast switching ferroelectric side-chain liquid-crystalline polymer and copolymer. In: *Liq. Cryst.* 10 (1991), Nr. 4, S. 585 – 591
- [82] NACIRI, Jawad ; SRINIVASAN, Amritha ; JEON, Hong ; NIKOLOV, Nikolay ; KELLER, Patrick ; RATNA, Banahalli R.: Nematic Elastomer Fiber Actuator. In: *Macromolecules* 36 (2003), S. 8499–8505
- [83] OBER, Christopher K. ; LOK, Kar P.: Formation of large monodisperse copolymer particles by dispersion polymerization. In: *Macromolecules* 20 (1987), Nr. 2, S. 268–273
- [84] OHM, Christian ; SERRA, Christophe M. ; ZENTEL, Rudolf: A Continuous Flow Synthesis of Micrometer-Sized Actuators from Liquid Crystalline Elastomers. In: *Adv. Mater.* (2009)
- [85] ONDRIS-CRAWFORD, Renate ; BOYKO, Evan P. ; WAGNER, Brian G. ; ERDMANN, John H. ; ZUMER, Slobodan ; DOANE, J. W.: Microscope textures of nematic droplets in polymer dispersed liquid crystals. In: *J. Appl. Phys.* 69 (1991), Nr. 6, S. 6380
- [86] OSTWALD, Wilhelm: Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. In: *Z. Phys. Chem.* 34 (1900), S. 495

- [87] PEACH, Sarah: Coagulative Nucleation in Surfactant-Free Emulsion Polymerization. In: *Macromolecules* 31 (1998), Nr. 10, S. 3372–3373
- [88] POEHLEIN, G. W. ; OTTEWILL, R. W. ; GOODWIN, J. W.: *Science and Technology of Polymer Colloids Vol. II*. Nijhoff, 1983
- [89] POHTS, Holger ; SCHÖNFELD, Axel ; ZENTEL, Rudolf ; KREMER, Friedrich ; SIEMENSMEYER, Klaus: Structure-property relationships determining the spontaneous polarization in FLC-polymers. In: *Adv. Mater.* 4 (1992), Nr. 5, S. 351–354
- [90] POSER, S. ; FISCHER, H. R. ; ARNOLD, M.: LC Side Group Block and Graft Copolymers - Synthesis and Structure/Property Relationships. In: *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998), S. 1337–1379
- [91] REINITZER, Friedrich: Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. In: *Monatsh. Chem.* 9 (1888), Nr. 1, S. 421–441
- [92] RINGSDORF, Helmut ; ZENTEL, Rudolf: Liquid Crystalline Side Chain Polymers and their Behaviour in the Electric Field. In: *Makromol. Chem.* 183 (1982), Nr. 5, S. 1245–1256
- [93] RÖSSLE, Martin ; BRAUN, Lydia ; SCHOLLMAYER, Dieter ; ZENTEL, Rudolf ; LAGERWALL, Jan P. F. ; GIESSELMANN, Frank ; STANNARIUS, Ralf: Differences between smectic homo- and co-polysiloxanes as a consequence of microphase separation. In: *Liq. Cryst.* 32 (2005), Nr. 5, S. 533–538
- [94] ROVIELLO, Antonio ; SIRIGU, Augusto: Mesophasic structures in polymers. A preliminary account on the mesophases of some poly-alkanoates of p,p'-di-hydroxy-alpha,alpha'-di-methyl benzalazine (p 455-463). In: *J. Polym. Sci: Polym. Lett.* 13 (1975), Nr. 8, S. 455–466
- [95] SANDOMIRSKI, K. ; MARTIN, Stephen ; MARET, G. ; STARK, H. ; GISLER, Thomas: Highly birefringent colloidal particles for tracer studies. In: *J. Phys. Cond. Matter* 16 (2004), S. 4137–4144

- [96] SCHEROWSKY, G. ; NALWA, H. S. (Hrsg.): *Ferroelectric Liquid Crystal Polymers*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1995 (Ferroelectric Polymers – Chemistry, Physics and Applications)
- [97] SCHÖNFELD, A. ; KREMER, Friedrich ; ZENTEL, Rudolf: Collective and molecular dynamics in low molar mass and polymeric ferroelectric liquid crystals. In: *Liq. Cryst.* 13 (1993), Nr. 3, S. 403–412
- [98] SCHÖNFELD, Axel ; KREMER, Friedrich ; HOFMANN, A. ; ZENTEL, Rudolf ; POHTS, Holger: Collective and molecular dynamics in ferroelectric liquid crystals: from low molar to polymeric and elastomeric systems. In: *Polym. Adv. Technol.* 3 (1992), Nr. 5, S. 249–255
- [99] SHIBAEV, V. P. ; KOSLOVSKY, M. V. ; BERESNEV, L. A. ; BLINOV, L. A. ; PLATÉ, N. A.: Thermotropic liquid crystalline polymers. In: *Polym. Bull.* 12 (1984), Nr. 4, S. 299–301
- [100] STEGEMEYER, Horst: *Liquid Crystals*. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1994
- [101] STEGEMEYER, Horst (Hrsg.): *Topics in Physical Chemistry*. Bd. Vol. 3: Liquid Crystals. Steinkopff Darmstadt, Springer New York, 1994
- [102] STEINBACHER, Jeremy L. ; MCQUADE, D. T.: Polymer Chemistry in Flow: New Polymers, Beads, Capsules, and Fibers. In: *J. Polym. Sci. A* 44 (2006), S. 6505–6533
- [103] TAUER, K. ; KUEHN, I.: Modeling Particle Formation in Emulsion Polymerization: An Approach by Means of the Classical Nucleation Theory. In: *Macromolecules* 28 (1995), Nr. 7, S. 2236–2239
- [104] TAYLOR, P.: Ostwald ripening in emulsions. In: *Adv. Coll. Int. Sci* 75 (1998), S. 107–163
- [105] THERENTJEV, Eugene M.: *Liquid Crystalline Elastomers*. Oxford University Press, Oxford, 2003

- [106] THORSEN, Todd ; ROBERTS, Richard W. ; ARNOLD, Frances H. ; QUAKE, Stephan R.: Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), Nr. 18, S. 4163–4166
- [107] TIARKS, Franca ; LANDFESTER, Katharina ; ANTONIETTI, Markus: One-step preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polyaddition. In: *J. Polym. Sci: Polym. Chem.* 39 (2001), Nr. 14, S. 2520–2524
- [108] TIARKS, Franca ; LANDFESTER, Katharina ; ANTONIETTI, Markus: Preparation of Polymeric Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization. In: *Langmuir* 17 (2001), Nr. 3, S. 908–918
- [109] TOLKSDORF, Christian: *Ferroelektrische Netzwerksynthese und ihre Charakterisierung*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2001
- [110] TSCHIRSKE, Carsten: Non-conventional liquid crystals — the importance of micro-segregation for self-organisation. In: *J. Mater. Chem.* 8 (1998), Nr. 7, S. 1485–1508
- [111] TSCHIRSKE, Carsten ; PELZL, Gerhard ; DIELE, Siegmund: Definitionen von Grundbegriffen mit Bezug zu niedermolekularen und polymeren Flüssigkristallen. In: *Angew. Chem.* 116 (2004), Nr. 45, S. 6340–6368
- [112] UEMATSU, Ichitaro ; UEMATSU, Yoshiko: Polypeptide liquid crystals. In: *Adv. Polym. Sci.* 59 (1984), S. 37
- [113] UMBANHOWAR, P. B. ; PRASAD, V. ; WEITZ, D. A.: Monodisperse Emulsion Generation via Drop Break Off in a Coflowing Stream. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 2, S. 347–351
- [114] USHIDA, S. ; MORITA, K. ; MIYOSHI, K. ; HASHIMOTO, K. ; KAWASAKI, K.: Synthesis of Some Smectic Liquid Crystalline Polymers and Their Ferroelectricity. In: *Mol. Liq. Cryst.* 155 (1988), Nr. 1, S. 93–102
- [115] VENNES, Melanie: *Anisotrope Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2006

- [116] VENNES, Melanie ; MARTIN, Stephen ; GISLER, Thomas ; ZENTEL, Rudolf: Anisotropic Particles from LC Polymers for Optical Manipulation. In: *Macromolecules* 39 (2006), Nr. 25, S. 8326–8333
- [117] VENNES, Melanie ; ZENTEL, Rudolf: Liquid-Crystalline Colloidal Particles. In: *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004), S. 2303–2311
- [118] VENNES, Melanie ; ZENTEL, Rudolf ; RÖSSLE, Martin ; STEPPUTAT, Michael ; KOLB, Ute: Smectic Liquid-Crystalline Colloids by Miniemulsion Techniques. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), S. 2123–2127
- [119] VORLÄNDER, Daniel: Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinen Flüssigkeiten. In: *Z. Phys. Chem.* 105 (1923), S. 211–254
- [120] WANG, S. T. ; SCHORK, F. J. ; POEHLEIN, G. W. ; GOOCH, J. W.: Emulsion and Miniemulsion Copolymerization of Acrylic Monomers in the Presence of Alkyd Resin. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 60 (1996), Nr. 12, S. 2069–2076
- [121] WARNER, M. ; TERENTJEV, Eugene M.: *Liquid Crystalline Elastomers*. Oxford University Press, Oxford, 2003
- [122] WEISS, R. A. ; OBER, C. K.: *Liquid-crystalline Polymers*. ACS Symposium Series 435, 1990
- [123] WILLERT, Mirjam ; ROTHE, Regina ; LANDFESTER, Katharina ; ANTONIETTI, Markus: Synthesis of inorganic and metallic nanoparticles by miniemulsification of molten salts and metals. In: *Chem. Mater.* 13 (2001), Nr. 12, S. 4681–4685
- [124] WONG, Gerard C. L. ; COMMANDEUR, Jan ; FISCHER, Hartmut ; JEU, Wim H.: Orientational Wetting in Hybrid Liquid Crystalline Block Copolymers. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Nr. 22, S. 5221–5224
- [125] XIA, Younan ; GATES, Byron ; YIN, Yadong ; LU, Yu: Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. In: *Adv. Mater.* 12 (2000), Nr. 10, S. 693–713

- [126] YANG, Zhongqiang ; HUCK, Wilhelm T. ; CLARKE, Stuart M. ; TAJBAKHSI, Ali R. ; TERENTJEV, Eugene M.: Shape-memory nanoparticles from inherently non-spherical polymer colloids. In: *Nature Mat.* 4 (2005), S. 468–490
- [127] ZENTEL, Rudolf: Liquid Crystalline Elastomers. In: *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989), S. 1437
- [128] ZENTEL, Rudolf ; STEGEMEYER, Horst (Hrsg.): *Topics in Physical Chemistry*. Bd. 3: Liquid Crystals: *Liquid Crystalline Polymers*. Steinkopff Darmstadt, Springer New York, 1994
- [129] ZHANG, Bao-Yan ; HU, Jian-She ; ZHANG, Bao-Ling ; ZHOU, Ai-Juan: Synthesis and Properties of Side Chain Cholesteric Liquid-Crystalline Polyacrylates Containing Two Mesogenic Groups. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003), S. 1936–1941