

# **Photovernetzbare flüssigkristalline Polymere unterschiedlicher Kettentopologien**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Patrick Beyer**

geboren  
in Tübingen

Mainz, 2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Flüssigkristalline Verbindungen</b>	<b>1</b>
1.1.1	Klassifizierung flüssigkristalliner Phasen	2
1.1.2	Chirale flüssigkristalline Phasen	3
1.1.2.1	Die Smektisch C* Phase und ihre Eigenschaften	4
<b>1.2</b>	<b>Flüssigkristalline Polymere</b>	<b>6</b>
1.2.1	Polymertopologien und Eigenschaften	6
1.2.2	Ferroelektrische Seitenkettenpolymere	7
<b>1.3</b>	<b>Flüssigkristalline Elastomere</b>	<b>8</b>
1.3.1	Seitenkettenelastomere	9
1.3.2	Hauptkettenelastomere	11
<b>1.4</b>	<b>Photoresponsive flüssigkristalline Materialien</b>	<b>13</b>
1.4.1	Photochemie des Azobenzols	14
1.4.1.1	Photochemische Isomerisierung	14
1.4.1.2	Thermische Reisoomerisierung	15
1.4.2	Azobenzolhaltige LC-Polymere und -Elastomere	16
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>Charakterisierungsmethoden flüssigkristalliner Verbindungen</b>	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Differentialkalorimetrie (DSC)</b>	<b>20</b>
<b>3.2</b>	<b>Polarisationsmikroskopie</b>	<b>21</b>
<b>3.3</b>	<b>Röntgenstreuung</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>Photochrome Seitenkettenpolymere und -elastomere: Untersuchungen der Vernetzung und des photoresponsiven Verhaltens</b>	<b>24</b>
<b>4.1</b>	<b>Photochrome ferroelektrische Seitenkettenelastomere</b>	<b>24</b>
4.1.1	Publikation: „Photoswitchable Smectic Liquid-Crystalline Elastomers“	25
<b>4.2</b>	<b>Untersuchungen zum „photoferroelektrischen Effekt“ eines flüssigkristallinen Seitenkettenpolymers</b>	<b>35</b>
4.2.1	Charakterisierung des Polymers	36
4.2.2	Elektro-optischer Messplatz	39
4.2.2.1	Messungen des Direktorneigungswinkels	41
4.2.2.2	P <sub>S</sub> -Messungen	41
4.2.3	Theoretische Grundlagen	42
4.2.3.1	Korrelation zwischen P <sub>S</sub> und Direktorneigungswinkel	43
4.2.3.2	Grundlagen zur Kinetik	43
4.2.4	Publikation: „Photoresponsive Ferroelectric Liquid-Crystalline Polymers“	45
<b>5</b>	<b>Synthese und Charakterisierung flüssigkristalliner Hauptkettenelastomere und Untersuchungen des thermo-mechanischen Verhaltens</b>	<b>60</b>
<b>5.1</b>	<b>Synthese photovernetzbarer Hauptkettenelastomere</b>	<b>60</b>
5.1.1	Lineare Polyester als Referenzsysteme	62
5.1.1.1	Biphenyl als mesogene Einheit: HP1	62
5.1.1.2	Azobenzol als mesogene Einheit: HP2	63
5.1.1.3	Copolymere: Gemischte Hauptkette	65
5.1.1.4	Laterale Substitution: HP3	68
5.1.2	Publikation „(Photo)crosslinkable Smectic LC main-chain polymers“	73
5.1.3	Anhang: Kontrolle der Vernetzungsreaktion (Benzophenon) mittels FT-IR Spektroskopie	90
5.1.4	Alternative Methode: Schutzgruppenchemie	91
5.1.4.1	Monomersynthese	92
5.1.4.2	Polymersynthese	92

<b>5.2</b>	<b>Mechanische Untersuchungen an Monodomänen .....</b>	<b>95</b>
5.2.1	Publikation "Monodomain Liquid Crystal Main-Chain Elastomers by Photocrosslinking" ...	96
5.2.2	Anhang: Weiterführende Informationen.....	108
5.2.2.1	DSC und Polarisationsmikroskopie .....	108
5.2.2.2	Retroaktive Kraft.....	109
5.2.2.3	Azimutale Streuintensität.....	110
5.2.2.4	Spannungsrelaxation .....	111
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>113</b>
<b>6.1</b>	<b>Geräte und Materialien .....</b>	<b>113</b>
<b>6.2</b>	<b>Synthese der mesogenen Diole M1-M3 .....</b>	<b>114</b>
6.2.1	Di(hydroxyhexyloxy)biphenyl M1 .....	114
6.2.2	Di(hydroxyhexyloxy)azobenzol M2.....	114
6.2.3	4-Hydroxy-4'-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl .....	115
6.2.4	3-Brom-4-hydroxy-(6-acyloxy-hexyloxy)-biphenyl.....	115
6.2.5	3-Brom-4-(6-hydroxyhexyloxy)-4'-(6'-acyloxyhexyloxy)-biphenyl .....	116
6.2.6	3-Brom-4,4'-di-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl M3.....	117
<b>6.3</b>	<b>Hauptkettenreferenzpolymere.....</b>	<b>117</b>
6.3.1	Homopolymere .....	118
6.3.2	Copolymere .....	119
<b>6.4</b>	<b>Hauptkettenpolymere mit lateraler Acrylatgruppe.....</b>	<b>120</b>
6.4.1	Laterale Phenylacrylate .....	120
6.4.1.1	Diethyl-(4-hydroxyphenyl)malonat .....	120
6.4.1.2	Polymalonate (laterale Phenole).....	121
6.4.1.3	Polymalonate (vernetzbar) .....	121
6.4.2	Laterale Alkylacrylate (Schutzgruppenstrategie) .....	122
6.4.2.1	2-Benzyloxy-ethanol .....	122
6.4.2.2	1-Chlor-2-benzyloxy-ethan .....	122
6.4.2.3	2-(2-Benzyloxyethyl)-malonsäurediethylester .....	123
6.4.2.4	Polymalonat (benzylgeschützt) .....	124
6.4.2.5	Polymalonat (entschützt).....	124
6.4.2.6	Polymalonat (vernetzbar) .....	125
<b>6.5</b>	<b>Hauptkettenpolymere mit lateraler Benzophenongruppe .....</b>	<b>125</b>
6.5.1	Bromhexyl-malonsäurediethylester .....	125
6.5.2	2-[6-(4-Benzoyl-phenoxy)-hexyl]-malonsäurediethylester .....	126
6.5.3	Photovernetzbares Polymalonat.....	127
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>128</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>130</b>



# 1 Einleitung

Flüssigkristalline Verbindungen sind aufgrund der Kombination von Mobilität, Selbstorganisation und Funktionalität eine für die Entwicklung neuer Technologien interessante Stoffklasse. Seit der Entwicklung erster Flüssigkristall-Displays Anfang der siebziger Jahre haben diese in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens Einzug gehalten. Die ständige Optimierung der Produkte bezüglich Langzeitstabilität, kürzerer Schaltzeiten, Sichtwinkel und Energieeffizienz ist seitdem ein steter Antrieb interdisziplinärer Forschung gewesen. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften haben Flüssigkristalle jedoch auch abseits der Displayanwendungen sowohl der Grundlagenforschung als auch den anwendungsbezogenen Materialwissenschaften weite Forschungsgebiete eröffnet.

Hierbei zeichnen sich insbesondere flüssigkristalline Polymere, in denen die außergewöhnlichen optischen, thermischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften niedermolekularer Flüssigkristalle mit den Vorzügen polymerer Materialien vereint werden konnten, durch interessante anisotrope Materialeigenschaften und stimuli-responsives Verhalten aus. So wurden auf Basis flüssigkristalliner Verbindungen neben elektro-optischen Effekten beispielsweise thermische und photomechanische Aktuatoren, stimmbare Laser und piezoelektrische Elemente realisiert.<sup>1,2,3</sup>

## 1.1 Flüssigkristalline Verbindungen

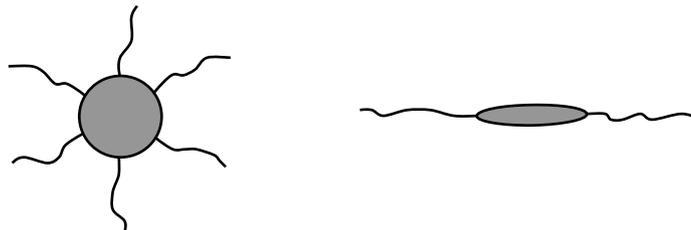
Flüssigkristallines Verhalten wurde bereits im Jahre 1888 vom Botaniker F. Reinitzer entdeckt, der bei seinen Experimenten mit Cholesterolderivaten den Effekt des doppelten Schmelzens beobachtete.<sup>4</sup> Nur wenig später wurde dann vom Kristallographen O. Lehmann die thermodynamische Stabilität dieser neuartigen „Mesophase“ nachgewiesen und der Begriff der Flüssigkristalle („Liquid Crystals“, LC) geprägt.<sup>5</sup>

Als Flüssigkristalle werden im Allgemeinen Verbindungen bezeichnet, die beim Übergang von der kristallinen in die isotrope flüssige Phase einen weiteren Aggregatzustand durchlaufen. In diesem Bereich ist die Ausbildung einer Vielzahl thermodynamisch stabiler Phasen möglich, die die Fluidität flüssiger Phasen und die Positionsfernordnung kristalliner Festkörper kombinieren und als „flüssigkristalline Phasen“ oder „Mesophasen“ bezeichnet werden.

Je nach Art ihres Auftretens unterscheidet man zwischen lyotropen und thermotropen Flüssigkristallen: Während lyotrope Flüssigkristalle erst bei Lösungsmittelzusatz ein konzentrationsabhängiges Mesophasenverhalten zeigen, wird der flüssigkristalline Zustand in thermotropen Flüssigkristallen durch Änderung der Temperatur erreicht.

Voraussetzung für die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase ist eine anisotrope Molekülgestalt, was abhängig von der Struktur des jeweiligen Moleküls zu einer Differenzierung zwischen calamitischen (stäbchenförmigen), diskotischen (scheibchenförmigen) und sandinischen (lattenförmigen) Flüssigkristallen, den sog. „Mesogenen“, führt. In den letzten Jahren haben ferner gewinkelte Moleküle und deren flüssigkristalline Phasen (sog. „banana-phases“) das Interesse der Forscher geweckt.<sup>6,7</sup>

Niedermolekulare calamitische Flüssigkristalle bestehen im Allgemeinen aus einem starren Kernteil, an den zur Unterdrückung der Kristallisation langkettige Flügelgruppen angebunden sind. Der Kernteil besteht dabei meist aus zwei bis drei aromatischen oder cycloaliphatischen Ringen, die direkt oder über Brückenatome miteinander verknüpft sein können. Als Flügelgruppen dienen lange Alkyl- oder Alkoxyketten, wobei aber auch kürzere Nitril- oder Methoxysubstituenten bzw. perfluorierte aliphatische Gruppierungen Verwendung finden können.

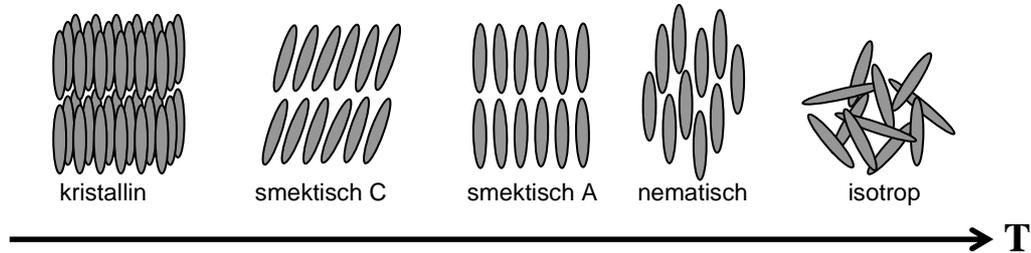


**Abbildung 1-1:** Schematische Struktur eines diskotischen und eines calamitischen Flüssigkristalls.

### 1.1.1 Klassifizierung flüssigkristalliner Phasen

Je nach Ordnungsgrad können thermotrope Flüssigkristalle nematische oder smektische Phasen ausbilden, welche anhand ihrer im Polarisationsmikroskop charakteristischen Texturen und durch Röntgenstreuexperimente identifiziert werden können. Die nematische Phase zeichnet sich durch eine Orientierungsfernordnung der Moleküllängsachsen entlang einer gemeinsamen Vorzugsrichtung, dem sog. Direktor  $\mathbf{n}$  aus. Die Molekülschwerpunkte sind hingegen wie in der flüssigen Phase isotrop verteilt. Zusätzlich zur Orientierungsfernordnung findet man in smektischen Phasen eine ein- bis höherdimensionale Positionsfernordnung, was die Ausbildung einer (diffusen) Schichtstruktur zur Folge hat. Insgesamt sind zwölf smektische Phasen bekannt, die sich in

der Orientierung des Direktors (gekippte smektische Phasen) und durch zusätzliche Positionsfernordnungen innerhalb der smektischen Schichten (z.B. hexagonale Anordnung) voneinander unterscheiden können.



**Abbildung 1-2:** Klassifizierung thermotroper Phasen kalamitischer Flüssigkristalle.

Die am häufigsten auftretenden smektischen Phasen sind die smektisch A ( $S_A$ ) und die smektisch C ( $S_C$ ) Phase. Während in der  $S_A$  Phase der Direktor senkrecht zur Schichtebene steht, sind die Moleküllängsachsen in der  $S_C$  Phase um einen temperaturabhängigen Tiltwinkel  $\theta$  zur Schichtnormalen  $\mathbf{z}$  gekippt. Dieser kann Werte zwischen  $25^\circ$  und  $40^\circ$  erreichen und folgt folgendem Potenzgesetz, wobei  $\beta$  Werte zwischen 0,3 und 0,5 annimmt:<sup>8</sup>

$$\theta \propto |T - T_C|^\beta$$

**Gleichung 1-1**

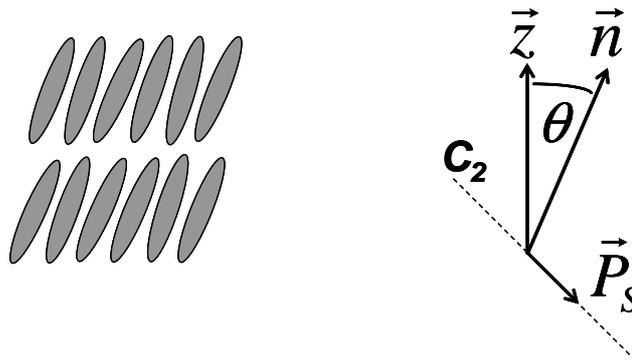
### 1.1.2 Chirale flüssigkristalline Phasen

Der Einbau chiraler Substituenten in kalamitische Flüssigkristalle führt zu flüssigkristallinen Phasen mit einer helikalen Überstruktur, deren physikalische Eigenschaften sich im Vergleich zu ihren nicht-chiralen Analoga drastisch unterscheiden können. Die prominentesten Beispiele chiraler flüssigkristalliner Phasen sind die cholesterische Phase (chiral nematisch) und die chirale smektisch C-Phase ( $S_C^*$ ). Letztere soll an dieser Stelle aufgrund ihrer besonderen elektrischen Eigenschaften, die Inhalt eines Teils der vorliegenden Arbeit sind, näher beschrieben werden.

### 1.1.2.1 Die Smektisch C\* Phase und ihre Eigenschaften

Basierend auf Symmetrieüberlegungen wurde bereits im Jahre 1975 von R.B. Meyer die Ferroelektrizität der  $S_C^*$ -Phase postuliert, die sich im Vorliegen einer spontanen elektrischen Polarisation äußert.<sup>9</sup>

In der smektisch C Phase sind die Mesogene wie bereits in Kapitel 1.1.1 erläutert in einer schichtartigen Struktur angeordnet, in der der Direktor  $\mathbf{n}$  und die Schichtnormale  $\mathbf{z}$  einen Tiltwinkel einschließen (siehe Abbildung 1-3). In der achiralen smektisch C Phase ist die Ebene, die durch  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{z}$  mit dem Direktorneigungswinkel  $\theta$  aufgespannt wird, eine Spiegelebene  $\sigma$  und wird als Tiltebene bezeichnet. Senkrecht zu dieser Ebene findet man eine zweizählige Drehachse  $C_2$ . Demgegenüber ist die lokale Symmetrie der  $S_C^*$  Phase um die Spiegelebene  $\sigma$  reduziert. Hierdurch wird die Drehachse  $C_2$  zur polaren Achse, entlang derer es auch in Abwesenheit eines elektrischen Feldes zum Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation  $P_S$  kommen kann.

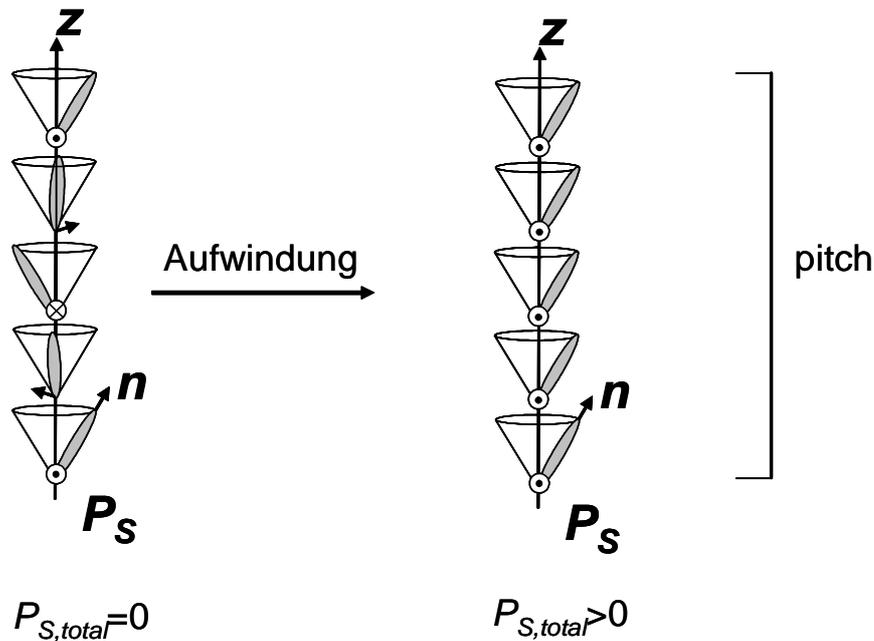


**Abbildung 1-3:** Symmetrie der  $S_C^*$ -Phase. Die Mesogene sind entlang des Direktors  $\mathbf{n}$  ausgerichtet und gegenüber der Schichtnormalen  $\mathbf{z}$  um einen Tiltwinkel  $\theta$  geneigt. Entlang der Drehachse  $C_2$  kann es zum Auftreten einer spontanen Polarisation  $P_S$  kommen.

Diese ist in ferroelektrischen Flüssigkristallphasen aufgrund sterischer und dipolarer Wechselwirkungen auf eine eingeschränkte Längsachsenrotation der Mesogene zurückzuführen, welche eine asymmetrische Winkelverteilung der Dipolmomente bewirkt. In erster Näherung hängt die Polarisation folglich von dem Winkel  $\varphi_i$ , den das jeweilige Querdipolmoment  $\mu_i$  und die  $C_2$ -Symmetrieachse einschließen, von der Teilchenzahl  $N$  und vom Volumen  $V$  ab:<sup>10</sup>

$$P_S = \frac{1}{V} \sum_i^N \mu_i \langle \cos \varphi_i \rangle \quad \text{Gleichung 1-2}$$

Die spontane Polarisation tritt jedoch in der Regel makroskopisch nicht in Erscheinung, da durch die helikale Struktur der  $S_C^*$ -Phase der Beitrag einer jeden Schicht zur Gesamtpolarisation durch einen gleichen, jedoch entgegengerichteten Beitrag kompensiert wird (siehe Abbildung 1-4). Die  $S_C^*$ -Phase wird aufgrund dieses Sachverhalts auch als helielektrische Phase bezeichnet. Ein Aufwinden der Helix und damit die Übertragung der ferroelektrischen Eigenschaften der einzelnen Schichten auf die gesamte  $S_C^*$ -Phase kann erst durch Anlegen äußerer elektrischer oder magnetischer Felder erfolgen.



**Abbildung 1-4:** Helikale Struktur der  $S_C^*$ -Phase. Durch das Aufwinden der Helix durch externe magnetische oder elektrische Felder tritt die spontane Polarisation  $P_S$  auch makroskopisch in Erscheinung. Die Ganghöhe (pitch) ist die Länge der Helix für eine komplette Windung.

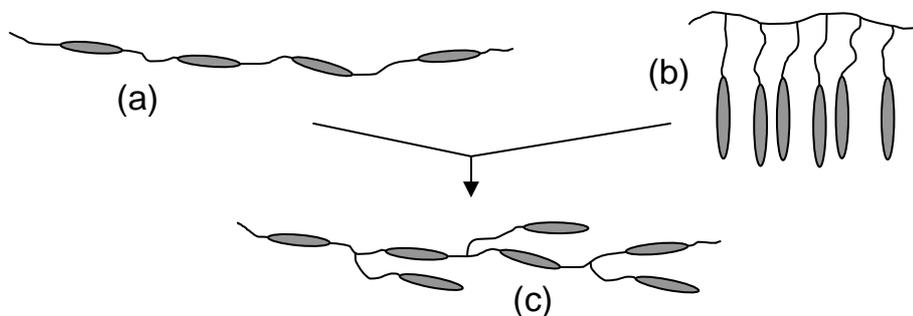
Die helikale Struktur lässt sich ferner unterdrücken, indem man die Substanz in dünner Schicht zwischen zwei Grenzflächen bringt, die die Moleküle parallel zur Grenzflächenebene orientieren. Diesem Prinzip folgend wurden von N.A. Clark und S.T. Lagerwall die SSFLC-(Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal)-Zellen eingeführt.<sup>11</sup> Diese bestehen aus zwei mit Indium-Zinnoxid (ITO) beschichteten Glasplatten, die als transparente Elektroden dienen. Eine Orientierung der Mesogene wird in den SSFLC-Zellen durch die zusätzliche Auftragung geriebener Polyimidschichten erreicht, wodurch eine sogenannte „bookshelf“-Geometrie erreicht wird. Die smektischen Schichten stehen hierbei wie Bücher in einem Bücherregal senkrecht zu den Glasplatten. Durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes wirkt ein Drehmoment auf den Polarisationsvektor, was das Schalten der Mesogene zwischen zwei entgegengesetzten Tiltrichtungen zur Folge hat.

Dieser als ferroelektrisches Schalten bezeichnete Prozess erfolgt dabei entlang eines Kegelmantels. In beiden energetisch gleichwertigen Zuständen steht die Polarisation senkrecht zu der von der Schichtnormalen  $\mathbf{z}$  und dem Direktor  $\mathbf{n}$  aufgespannten Ebene. Die Zeit, die benötigt wird, um die Mesogene von einem bistabilen Zustand in den anderen zu schalten, wird als Schaltzeit  $\tau$  bezeichnet. Während diese bei Polymeren und Elastomeren Werte im Millisekundenbereich einnimmt, können bei niedermolekularen Mesogenen Schaltzeiten von wenigen  $\mu\text{s}$  gemessen werden. Beim Übergang von der  $S_C^*$ - in die  $S_A$ -Phase, an der sog. Curietemperatur  $T_C$ , geht die Ferroelektrizität verloren. Statt des in der  $S_C^*$ -Phase beobachteten bistabilen Schaltens findet man in der  $S_A$ -Phase in der Nähe der Curietemperatur das sog. elektrokline Schalten, welches auf der Induktion eines zur angelegten Feldstärke proportionalen Tiltwinkels  $\theta_{\text{ind}}$  beruht.<sup>12,13</sup>

## 1.2 Flüssigkristalline Polymere

### 1.2.1 Polymertopologien und Eigenschaften

Der Einbau mesogener Einheiten in Polymere führt zu den flüssigkristallinen Polymeren („Liquid Crystalline Polymers“, LCP), welche die Mesophasen niedermolekularer Flüssigkristalle und mechanische Eigenschaften polymerer Materialien vereinen.<sup>14,15,16</sup> Je nach Art der Anbindung der flüssigkristallinen Segmente unterscheidet man dabei zwischen Hauptketten- und Seitenkettenpolymeren. Eine Kombination hieraus liefert ferner die kombinierten Haupt-/Seitenkettenpolymere.<sup>17</sup> Eine schematische Darstellung möglicher Topologien flüssigkristalliner Polymere findet sich in Abbildung 1-5.



**Abbildung 1-5:** Topologien flüssigkristalliner Polymere: Je nach Art des Einbaus der mesogenen Einheiten unterscheidet man zwischen (a) Hauptketten-, (b) Seitenketten- und (c) kombinierten Haupt-/Seitenkettenpolymeren.

Durch eine direkte Verknüpfung calamitischer Flüssigkristalle erhält man starre, stäbchenförmige Makromoleküle, die als „rigid-rod“-Polymere<sup>18</sup> bezeichnet werden und bevorzugt nematische Phasen ausbilden. Diese Hauptkettenpolymere werden aufgrund ihrer hohen thermischen und mechanischen Stabilität zur Herstellung „selbstverstärkender“, thermoplastischer Kunststoffe genutzt. Durch den Einbau von Knickstellen, kurzen Spacern oder lateralen Substituenten können die Materialeigenschaften gezielt verändert werden.<sup>19</sup> Eine Verknüpfung der Mesogene über flexible Spacer führt zu sog. „semiflexiblen“ Hauptkettenpolymeren. Im Allgemeinen ist diese Art von Polymeren über Stufenwachstumsreaktionen (Polykondensation, Polyaddition) zugänglich.

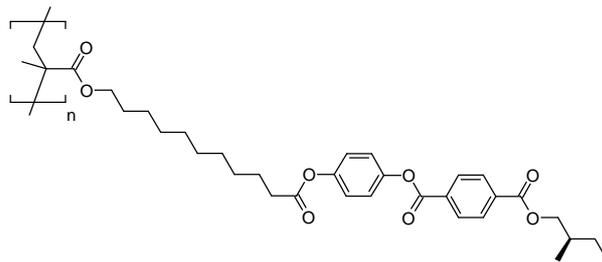
Flüssigkristalline Seitenkettenpolymere erhält man formal durch laterales Anbinden der mesogenen Gruppen an ein Polymerrückgrat, wobei je nach Art der Polymerkette unterschiedliche Synthesestrategien gewählt werden. Während beispielsweise Polyacrylate oder Polyester durch radikalische Polymerisation bzw. Polykondensation der monomeren Mesogene zugänglich sind, werden flüssigkristalline Polysiloxane durch polymeranaloge Umsetzungen wie Hydrosilylierungen dargestellt. Ein flexibler Spacer, wie z.B. eine Alkylkette oder ein Oligoethylenoxid, dient dabei meist zur Entkopplung der zur anisotropen Ordnung neigenden Mesogene von der Polymerhauptkette.<sup>20</sup> Im Gegensatz zu Hauptkettenpolymeren, welche oft schlechte Löslichkeiten und hohe Phasenumwandlungstemperaturen aufweisen, sind Seitenkettenpolymere dadurch (trotz deutlich höherer Viskositäten und des Vorliegens eines Glasübergangs) den niedermolekularen Flüssigkristallen am ähnlichsten.

Die Kopplung zwischen flüssigkristallinem Ordnungsgrad und Polymerkettenkonformation ist in Seitenkettenpolymeren recht schwach ausgeprägt und stark von der Länge des verwendeten Spacers abhängig.<sup>21</sup> Im Gegensatz hierzu korreliert die Ordnung der Mesogene in Hauptkettenpolymeren unmittelbar mit der Polymerkettenkonformation, was zu einer stark anisotropen Form der Polymerkette innerhalb der flüssigkristallinen Phase führt. Eine Änderung des Ordnungsgrades der Mesogene bewirkt in diesen Materialien folglich (z.B. an Phasenübergängen) eine direkte Konformationsänderung der Polymerkette.

### 1.2.2 Ferroelektrische Seitenkettenpolymere

Wie bei den niedermolekularen Flüssigkristallen findet man auch bei den flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren gekippte chiral smektische Phasen und somit

ferroelektrisches Verhalten.<sup>22</sup> Erstmals wurde im Jahre 1984 von Shibaev et al. von der spontanen Polarisation eines  $S_C^*$ -Seitenkettenpolymers berichtet.<sup>23</sup> Die Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften wurde jedoch durch die langen Schaltzeiten der zunächst untersuchten Polyacrylate und Polymethacrylate erschwert. Eine deutliche Optimierung bezüglich der  $P_S$ -Werte und Schaltzeiten konnte erst durch die Verwendung ferroelektrischer Seitenkettenpolysiloxane erreicht werden, die aufgrund geringer Viskositäten und niedriger Glasübergangstemperaturen schnelleres elektrooptisches Schalten erlauben. In diesen Systemen konnten Schaltzeiten  $\tau < 1\text{ms}$  und spontane Polarisationen von über  $500\text{ nC/cm}^2$  realisiert werden.<sup>24</sup>



**Abbildung 1-6:** Erstes ferroelektrisches Seitenkettenpolymer, Shibaev et al., 1984.

### 1.3 Flüssigkristalline Elastomere

Flüssigkristalline Elastomere („Liquid Crystalline Elastomers“, LCE) vereinen auf einzigartige Weise Eigenschaften von Polymernetzwerken (z.B. reversible Verformbarkeit, Entropieelastizität) mit den anisotropen Eigenschaften von Flüssigkristallen.<sup>1,2,3</sup> Aufgrund des Einbaus anisotroper Bausteine besitzen LCEs Materialeigenschaften, die sich stark von denen eines isotropen Gummis unterscheiden.

Eine gemeinsame Vorzugsrichtung der Mesogene findet man in LCEs üblicherweise nur innerhalb kleiner Bereiche, den sog. Domänen. Diese sind in Abwesenheit externer Kräfte regellos über die Probe verteilt, welche infolgedessen trüb erscheint und als „Polydomäne“ bezeichnet wird. Im Gegensatz hierzu werden LCEs, die eine makroskopisch einheitliche Orientierung der Mesogene aufweisen, als „Monodomänen“ bzw. „Liquid Single Crystal Elastomers“<sup>25</sup> bezeichnet. Diese sind optisch transparent und weisen makroskopisch anisotrope Eigenschaften auf.<sup>26</sup> Monodomänen von LCEs lassen sich prinzipiell nach zwei Methoden herstellen: Zum einen können flüssigkristalline Monomere oder ein (noch unvernetztes) LC-Polymer in der flüssigkristallinen Phase orientiert werden. Anschließend lässt sich die Orientierung dann durch eine Vernetzung stabilisieren. Alternativ dazu kann eine Umwandlung einer Polydomäne in eine Monodomäne aufgrund der in Kapitel 1.2.1

beschriebenen Kopplung von flüssigkristallinem Ordnungsgrad und Polymerkettenkonformation durch Anlegen einer mechanischen Spannung  $\sigma$  erzielt werden, welche eine Rotation der einzelnen Domänen in Richtung eines gemeinsamen Direktors bewirkt. Diese Rotation führt dabei im Gegensatz zu konventionellen (isotropen) Elastomeren zu keiner (oder einer nur sehr geringen) Änderung der möglichen Polymerkettenkonformationen, was in Spannungs-Dehnungs-Experimenten im Vorliegen eines Spannungsplateaus (keine Zunahme der Spannung mit der Dehnung) resultiert.<sup>27</sup> Zur theoretischen Beschreibung dieses Phänomens wurde von Warner das Konzept der „soft-elasticity“ eingeführt.<sup>28</sup> Eine weitere interessante Eigenschaft flüssigkristalliner Monodomänen ist deren makroskopische und reversible Formänderung am Phasenübergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase. Diese ist auf die in Kapitel 1.2.1 beschriebene anisotrope Anordnung der Polymerketten in der flüssigkristallinen Phase zurückzuführen. Beim Erhitzen in die isotrope Phase gehen die anisotropen (meist prolaten) Polymerknäuel in eine sphärische Form über, was makroskopisch zu einer Kontraktion des Elastomers führt. Aus diesem Grund werden LCEs auch als „artificial muscles“ (künstliche Muskeln) diskutiert.<sup>29,30,31</sup>

Wie bei den flüssigkristallinen Polymeren sind auch bei den LCEs verschiedene Kettentopologien denkbar, die zu sehr unterschiedlichen Eigenschaften der resultierenden Materialien führen. Gängige Synthesestrategien und Eigenschaften von Seitenketten- und Hauptkettenelastomeren sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

### 1.3.1 Seitenkettenelastomere

Seitenkettenelastomere sind synthetisch über eine Vielzahl verschiedener Wege zugänglich (siehe Abbildung 1-7). So können diese ebenso durch radikalische Polymerisation von Acrylat-/Diacrylat Monomermischungen<sup>32</sup> als auch durch vernetzende Hydrosilylierungsreaktion eines Poly(hydrogen-methyl-siloxans) mit mono- und bifunktionellen olefin-terminierten Monomeren dargestellt werden.<sup>33</sup> Ein weiterer Syntheseweg geht von der Darstellung lateral funktionalisierter Seitenkettenpolymere aus, die durch Photovernetzung in das entsprechende Elastomer überführt werden können. Hierbei kann der Vernetzungsschritt sowohl durch Polymerisation lateral angebundener Acrylate<sup>34,35</sup> als auch durch die Photoreaktion eines angebundenes Benzophenonderivats erfolgen.<sup>36</sup>



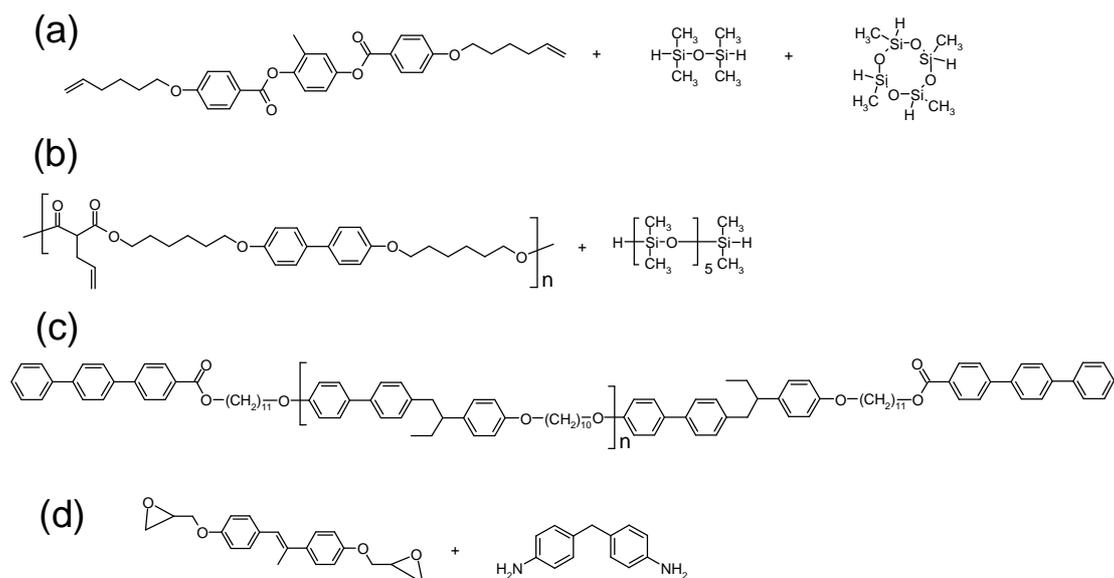
Photovernetzung stabilisieren. Ferner konnten Monodomänen in dünnen Filmen durch Selbstorganisation smektischer Polymere erhalten werden.<sup>38,39,40</sup>

Abhängig von der Art der flüssigkristallinen Phase können die Materialeigenschaften der Elastomere drastisch variieren. Insbesondere smektischen LCEs wurde aufgrund ihres stark anisotropen mechanischen Verhaltens in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit geschenkt. So fanden Nishikawa et al. in ihren Systemen beim Strecken des Elastomers parallel zu den smektischen Schichten ein Young's Modul der Größenordnung  $E \sim 10^5$  Pa, während eine Dehnung senkrecht dazu in einem um zwei Größenordnungen höheren Modul ( $E \sim 10^7$  Pa) resultierte.<sup>41</sup> Aufgrund dieser stark anisotropen mechanischen Parameter, welche auf ein hohes smektisches Schichtkompressionsmodul  $B$  zurückgeführt werden können, wurde infolgedessen das Konzept eines „2-dimensionalen Gummis“ eingeführt.<sup>42,43</sup> Je nach Art des verwendeten smektischen Systems und des Herstellungsprozesses findet man jedoch auch Ergebnisse, die von diesen experimentellen Befunden abweichen.<sup>44,45</sup> Für eine umfassende Analyse des mechanischen Verhaltens smektischer Seitenkettenelastomere müssen dabei verschiedene Parameter, wie beispielsweise die Art des Polymerrückgrats, die Güte der Korrelation smektischer Schichten oder die Art, Homogenität und Dichte des Netzwerks Beachtung finden.

Abgesehen von anisotropen mechanischen Parametern konnte an Seitenkettenelastomeren eine Vielzahl weiterer interessanter Effekte gefunden werden. So konnten beispielsweise in ferroelektrischen Elastomeren große elektromechanische Effekte<sup>46,47,48</sup> oder aufbauend auf cholesterischen Elastomeren mechanisch stimmbare Laser realisiert werden.<sup>49,50</sup> An Monodomänen nematischer Seitenkettenelastomere wurden am Phasenübergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase reversible Formänderungen von bis zu 40% gefunden.

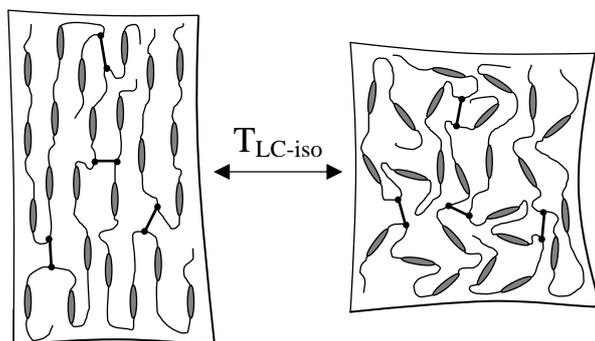
### 1.3.2 Hauptkettenelastomere

Im Vergleich zu den Seitenkettenelastomeren sind experimentelle Studien an Hauptkettenelastomeren aufgrund synthetischer Einschränkungen (schlechte Löslichkeiten von Hauptkettenpolymeren, hohe Phasenübergangstemperaturen) rar. Gängige Synthesestrategien basieren auf der in-situ Bildung des Polymernetzwerks durch entweder Polyadditionsreaktionen (Hydrosilylierung<sup>51,52,53,54</sup>, Epoxidharze<sup>55,56</sup>) oder auf der Verwendung thermoplastischer, selbstorganisierender Triblockcopolymeren<sup>57</sup> (siehe Abbildung 1-8).



**Abbildung 1-8:** Synthesewege für die Darstellung von Hauptkettenelastomeren. Die Vernetzung erfolgt über Hydrosilylierungsreaktionen von (a) Monomeren oder (b) Polymeren, (c) durch physikalische Netzpunktbildung thermoplastischer Blockcopolymerer oder (d) über Epoxidfunktionalitäten.

Wie in Kapitel 1.3 beschrieben findet man in Hauptkettenpolymeren (und somit auch in den entsprechenden Elastomeren) eine direkte Kopplung zwischen flüssigkristallinem Ordnungsgrad und Polymerkettenkonformation, wodurch man am Phasenübergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase im Vergleich zu den Seitenkettenelastomeren deutlich größere Formänderungen beobachtet (siehe Abbildung 1-9).

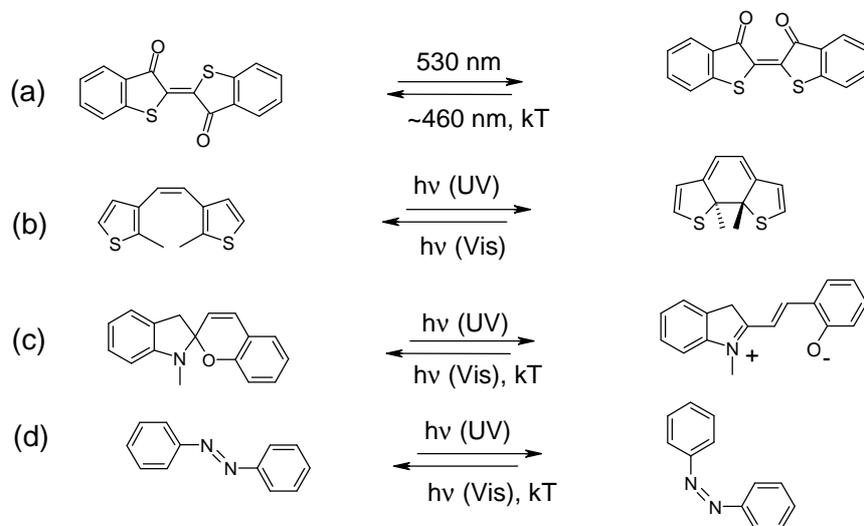


**Abbildung 1-9:** Funktionsweise eines auf einem Hauptkettenelastomer basierenden thermischen LC-Aktuators.

Während sich Formänderungen für Hauptkettenelastomere typischerweise im Bereich bis 150% bewegen, wurden für die thermoplastischen Elastomere von Ahir et al. reversible Längenänderungen von bis zu 500% beobachtet.<sup>57</sup>

### 1.4 Photoresponsive flüssigkristalline Materialien

Photochrome Farbstoffe sind Moleküle, deren Molekülgestalt und physikalischen Eigenschaften (z.B. molekularer Dipol) sich infolge ihrer (Photo)isomerisierungsreaktionen reversibel verändern lassen. Mischt man einen solchen photoisomerisierbaren Farbstoff mit einem Flüssigkristall, so gelangt man zu Materialien, deren physikalische Parameter (beispielsweise Phasenübergangstemperaturen, Doppelbrechung, elektrische Polarisation) photochemisch manipuliert werden können. In solchen photoresponsiven Flüssigkristallmischungen wurden bereits verschiedenste Dopantmoleküle untersucht.<sup>58,59,60,61,62</sup> Eine Auswahl findet sich in Abbildung 1-10.



**Abbildung 1-10:** Photochrome Dopantmoleküle und deren Isomerisierung. (a) Thioindigo, (b) Dithienylethen, (c) Spiropyran, (d) Azobenzol.

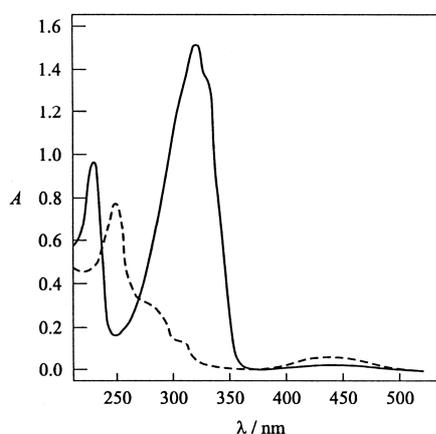
Häufige Anwendung findet dabei aufgrund seiner reversiblen Photoisomerisierung und der damit verbundenen großen Änderung der Molekülgestalt das Azobenzol und dessen Derivate. Dieses wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt und soll im Folgenden näher beschrieben werden.

### 1.4.1 Photochemie des Azobenzols

Die Photochemie des Azobenzols wurde im Jahre 1937 erstmals von Hartley beschrieben.<sup>63</sup> Ausgehend vom thermodynamisch stabilen trans-Azobenzol kann die Isomerisierung in die cis-Form photochemisch durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht erzielt werden. Die Rückisomerisierung kann dann sowohl thermisch als auch photochemisch durch Einstrahlung sichtbaren Lichts erfolgen. Während das trans-Azobenzol ein planares Molekül mit geringem Dipolmoment darstellt, zeigt das cis-Azobenzol ein Dipolmoment von ca. 3 Debye in Richtung der Symmetrieachse des Moleküls. Ferner sind im cis-Azobenzol aufgrund sterischer Wechselwirkungen die beiden Benzolringe um einen Winkel von  $53^\circ$  gegeneinander verdreht.<sup>64</sup>

#### 1.4.1.1 Photochemische Isomerisierung

Im thermodynamischen Gleichgewicht überwiegt die stabilere trans-Form, die einen intensiven  $\pi-\pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda=330$  nm und einen schwachen  $n-\pi^*$ -Übergang bei  $\lambda=450$  nm aufweist.<sup>65</sup> Im cis-Azobenzol ist letzterer hypsochrom zu  $\lambda=430$  nm verschoben und zeigt einen deutlich höheren Absorptionskoeffizienten. Der  $\pi-\pi^*$ -Übergang des cis-Azobenzols findet sich bei  $\lambda=280$  nm, wobei im Gegensatz zum  $n-\pi^*$ -Übergang das trans-Azobenzol eine deutlich höhere Absorption zeigt. Während der  $n-\pi^*$ -Übergang weitestgehend von Substituenteneinflüssen unabhängig ist, findet man den  $\pi-\pi^*$ -Übergang des trans-Azobenzols je nach Art des Substituenten auch bei deutlich höheren Wellenlängen um  $\lambda\sim 360$  nm.

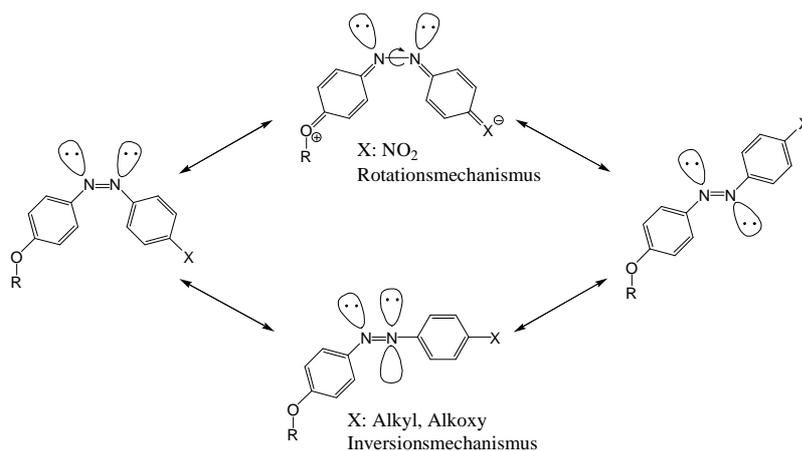


**Abbildung 1-11:** UV/Vis-Spektren des trans- (durchgezogene Linie) und cis-Azobenzols (unterbrochene Linie) in 2-Methylpentan.<sup>66</sup>

Aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsmaxima und -koeffizienten ist eine Umwandlung der beiden Isomere auf photochemischem Wege zu realisieren. Um ein photostationäres Gleichgewicht mit einem hohen Anteil an cis-Isomeren zu erhalten, strahlt man im spektralen Bereich der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande ein, da hier die Absorptionskoeffizienten der trans-Azobenzole deutlich größer als die der cis-Isomere sind, und zudem die Absorptionsmaxima bei kleineren Wellenlängen auftreten. Das Übergangsdipolmoment des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs des trans-Azobenzols liegt auf der Verbindungsachse zwischen den beiden Phenylringen, somit kann eine photochemische Isomerisierung nur erfolgen, wenn im Falle linear polarisierten Lichtes der Polarisationsvektor des Lichtes parallel zur Moleküllängsachse des Azobenzols liegt.<sup>67</sup> Durch Einstrahlung im Bereich des n- $\pi^*$ -Übergangs wird hingegen die Bildung des trans-Isomers begünstigt. Hierbei erhält man jedoch aufgrund des geringen Unterschieds der Absorptionskoeffizienten der beiden Stereoisomere keine vollständige Umwandlung in das trans-Isomer.

### 1.4.1.2 Thermische Reisomerisierung

Für die thermische Reisomerisierung des Azobenzols werden verschiedene Mechanismen diskutiert, die stark von der Art der Substitution abhängen.<sup>68</sup> Bei Azobenzolen, welche mit sowohl elektronenschiebenden als auch elektronenziehenden Gruppen substituiert sind („push/pull“), findet man verbreitet den Rotationsmechanismus. Dabei wird infolge von Mesomerieeffekten der Doppelbindungscharakter der -N=N- Bindung temporär aufgehoben, was eine Rotation um die verbleibende  $\sigma$ -Bindung erlaubt (siehe Abbildung 1-12). Diesen Mechanismus findet man beispielsweise bei Nitro-/Alkoxy disubstituierten Azobenzolen. Im Gegensatz hierzu geht der sog. Inversionsmechanismus von der Isomerisierung unter Beibehaltung der Doppelbindung aus. Hierbei erfolgt die Isomerisierung durch Inversion eines Stickstoffatoms über einen linearen Übergangszustand unter Änderung der Hybridisierung. Dieser Mechanismus wird für Azobenzole diskutiert, die mit zwei elektronenschiebenden Gruppen substituiert sind („push/push“). Beispiele hierfür sind Alkyl- bzw. Alkoxy substituenten.

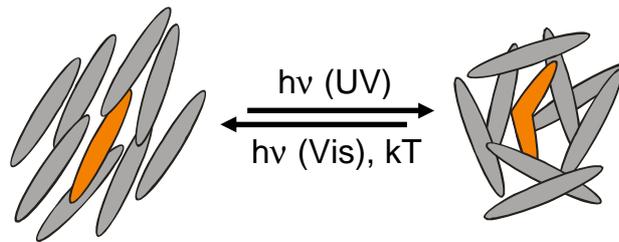


**Abbildung 1-12:** Mechanismen der thermischen Reisoerisierung von Azobenzolen. Je nach Art der Substitution unterscheidet man zwischen dem Rotations- bzw. Inversionsmechanismus.

Die thermische Reisoerisierung gehorcht im Allgemeinen einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Halbwertszeit für die thermische Reisoerisierungsreaktion kann dabei je nach Art der Substitution zwischen wenigen Sekunden und vielen Stunden betragen. Im Allgemeinen findet man die schnellsten Reisoerisierungszeiten für „push/pull“-disubstituierte Azobenzole, die über den Rotationsmechanismus in die trans-Form relaxieren. Naturgemäß hängt die Kinetik der thermischen Reisoerisierung stark von der Temperatur ab, was in Kapitel 4.2.3.2 näher erläutert und in Kapitel 4.3 experimentell untersucht wird.

## 1.4.2 Azobenzolhaltige LC-Polymere und -Elastomere

Verglichen mit anderen zu Beginn dieses Kapitels vorgestellten photochromen Molekülen eignen sich Azobenzole besonders gut zur Beeinflussung physikalischer Eigenschaften calamitischer Flüssigkristalle.<sup>69</sup> Während das trans-Isomer eine stäbchenförmige Struktur besitzt und damit mesogene Eigenschaften aufweist, stört das cis-Isomer aufgrund seiner gewinkelten Struktur in starkem Maße die Ordnung flüssigkristalliner Phasen. In der Nähe eines Phasenübergangs (z.B. flüssigkristallin-isotrop) kann diese Störung zum totalen Verlust der flüssigkristallinen Ordnung führen, was somit einem lichtinduzierten isothermen Phasenübergang entspricht.<sup>70</sup>



**Abbildung 1-13:** Störung der flüssigkristallinen Ordnung durch trans-cis Photoisomerisierung eines in einer LC-Matrix gelösten Azofarbstoffs.

Im Jahre 1996 konnte diesem Prinzip folgend von Öge et al. bei ferroelektrischen flüssigkristallinen Seitenkettenpolysiloxanen, an die geringe Anteile eines mesogenen Azofarbstoffs kovalent angebunden waren, eine photoinduzierte Absenkung der spontanen Polarisation gemessen werden („photoferroelektrischer Effekt“).<sup>71</sup> Diese reversible Störung der flüssigkristallinen Ordnung entspricht dabei formal einer isothermen Phasenverschiebung des  $S_C^*$ - $S_A$  Übergangs.

Dass die in Kapitel 1.3 beschriebene anisotrope Formänderung flüssigkristalliner Elastomere beim Übergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase auch auf photochemischem Wege zu realisieren ist, wurde im Jahr 2001 von Finkelmann et al. an azobenzolhaltigen nematischen LCEs gezeigt, bei denen eine lichtinduzierte Kontraktion von über 20% beobachtet werden konnte.<sup>72,73,74,75</sup> Dreidimensionale Formänderungen konnten im Jahr 2003 von Ikeda et al. an Monodomänen azohaltiger LCEs gezeigt werden.<sup>76</sup> Durch die Photoisomerisierung der Azobenzole konnte dabei eine Krümmung des Elastomers entlang des Direktors erreicht werden. Dieser Effekt ist auf die Bildung eines Lichtgradienten in der Elastomerprobe zurückzuführen, welcher zu einer stärkeren Kontraktion der der Licht zugewandten Seite führt. In Polydomänen dieser Materialien konnte unter Ausnutzung des Dichroismus der Azobenzole eine Krümmung der Probe in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des Lichtes demonstriert werden.<sup>77</sup>

## 2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuer photovernetzbarer funktionaler LC-Polymere unterschiedlicher Kettentopologien und die Untersuchung des stimuli-responsiven Verhaltens der resultierenden Elastomere. Dabei soll durch verschiedenste experimentelle Methoden (ferroelektrische Charakterisierung, mechanische Messungen) eine umfassende Analyse der Materialeigenschaften (photo-, thermo- und elektroresponsive Eigenschaften) und damit ein Vergleich zwischen den verschiedenen Polymersystemen stattfinden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei größere experimentelle Abschnitte, in denen die Ergebnisse zu Untersuchungen an Seitenkettenelastomeren (Kapitel 4) bzw. Hauptkettenelastomeren (Kapitel 5) behandelt werden. Zusätzlich finden sich in diesen Kapiteln jeweils zwei Publikationen, die in detaillierter Weise die Synthese und physikalische Charakterisierung der untersuchten Materialien beschreiben.

Der erste Teil (Kapitel 4) beschäftigt sich mit der Untersuchung neuer photochromer, ferroelektrischer Seitenkettenelastomere, die aufgrund ihrer photo- und elektrischen Schaltbarkeit als molekulare Schalter oder UV-Sensoren interessant sind. Es soll zunächst die Synthese neuer azobenzolhaltiger, photovernetzbarer Seitenkettenpolymere sowie die Darstellung orientierter Filme untersucht werden (Publikation 1).

Aufbauend auf diesen Systemen sollen ferner detaillierte Untersuchungen des „photoferroelektrischen Effekts“ erfolgen, wobei insbesondere die genaue Korrelation zwischen Photoisomerisierung und den ferroelektrischen Parametern ( $P_S$ , Tiltwinkel) Beachtung finden soll. Die Experimente sollen anhand eines unvernetzten Modellsystems durchgeführt werden, welches aus Gründen der Probenpräparation für ferroelektrische Messungen besser geeignet ist (Publikation 2).

In Kapitel 5 finden sich die Ergebnisse zu den Untersuchungen an Hauptkettenelastomeren. Im Gegensatz zu den in Kapitel 4 diskutierten Seitenkettensystemen sind bislang keine Methoden zu deren Darstellung über Photovernetzung bekannt, was mit Einschränkungen bei der Darstellung neuer, mikroskopischer Probengeometrien verbunden ist. Aufbauend auf bekannten LC-Polyestern sollen somit im Rahmen dieser Arbeit neue präparative Methoden zur Darstellung photovernetzbarer LC-Hauptkettenpolymere untersucht werden. Es soll dabei versucht werden, die für Seitenkettenelastomere bekannten Synthesestrategien (Vernetzung über lateral angebundene Acrylat- oder Benzophenonfunktionalitäten) auf die Hauptkettensysteme zu übertragen (Publikation 3). Dem anschließen sollen sich

## 2. Aufgabenstellung

---

Experimente zur Darstellung orientierter Proben, deren thermo-mechanisches Verhalten untersucht werden soll (Publikation 4).

### 3 Charakterisierungsmethoden flüssigkristalliner Verbindungen

Die Charakterisierung flüssigkristalliner Verbindungen und eindeutige Identifizierung flüssigkristalliner Phasen kann im Allgemeinen meist erst unter Berücksichtigung einer Vielzahl experimenteller Ergebnisse erfolgen. Gängige Methoden sind dabei differentialkalorimetrische Messungen, polarisationsmikroskopische Untersuchungen und Röntgenexperimente. Im Folgenden sollen die Messmethoden und deren Einsatz bei der Charakterisierung flüssigkristalliner Phasen kurz beschrieben werden.

#### 3.1 Differentialkalorimetrie (DSC)

In der *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), die der Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen und –enthalpien dient, werden die Messprobe sowie eine Referenzsubstanz zeitgleich erwärmt, so dass beide stets die gleiche Temperatur besitzen. Tritt in der zu untersuchenden Substanz ein Phasenübergang auf, so muss je nach Art des Übergangs eine zusätzliche Wärmemenge  $\Delta Q$  pro Zeiteinheit  $dt$  zugeführt bzw. entzogen werden, um eine Temperaturgleichheit beider Systeme zu bewahren. Messgröße ist bei der DSC die zeitliche Änderung der Wärmeenergie  $d(\Delta Q)/dt$ , die sich proportional zur Wärmekapazität  $C_p$  verhält. Eine Auftragung von  $d(\Delta Q)/dt$  gegen die Temperatur liefert eine DSC-Kurve, die die Ermittlung von Phasenübergangstemperaturen erlaubt. Bei Phasenumwandlungen erster Ordnung, wie z.B. beim Phasenübergang in die isotrope Phase oder bei der Umwandlung einer smektischen in eine nematische Phase, zeigt die DSC-Kurve einen Peak, durch dessen Integration die Phasenumwandlungsenthalpie ermittelt werden kann.

Bei einem Übergang zweiter Ordnung, wie zum Beispiel dem Glasübergang oder einem Übergang zwischen der  $S_A$ - und der  $S_C$ -Phase, kommt es hingegen zu einer Stufe im Kurvenverlauf. Verglichen mit niedermolekularen Flüssigkristallen findet man bei den flüssigkristallinen Polymeren an den Phasenübergängen aufgrund derer Polydispersitäten oft stark verbreiterte Peaks.

#### **3.2 Polarisationsmikroskopie**

Die Polarisationsmikroskopie eignet sich aufgrund der unterschiedlichen optischen Anisotropie flüssigkristalliner Verbindungen sehr gut zur Identifizierung von Mesophasen. In einem Polarisationsmikroskop, das analog einem normalen Lichtmikroskop aufgebaut ist, befinden sich im Strahlengang zusätzlich zwei Polarisatoren, die sich vor (Polarisator) und hinter (Analysator) der Probe befinden und in einem Winkel von  $90^\circ$  (gekreuzte Polarisatoren) zueinander angeordnet sind. Befindet sich eine isotrope Probe im Strahlengang des Polarisationsmikroskops, so kann aufgrund der Anordnung der Polarisatoren kein Licht den Analysator passieren und die Probe erscheint schwarz. Flüssigkristalline Phasen hingegen weisen in Abhängigkeit der Raumrichtung verschiedene Brechungsindizes auf und zeigen infolge dessen Doppelbrechung. Passiert nun linear polarisiertes Licht eine doppelbrechende Probe, so wird die Schwingungsebene des Lichtes um einen gewissen Betrag gedreht. Zwischen den einzelnen Teilwellen tritt ein Gangunterschied auf, der in der Interferenz der Lichtwellen resultiert und die Probe farbig erscheinen lässt. Dabei zeigen unterschiedliche flüssigkristalline Phasen charakteristische Texturen, die eine Identifizierung der Mesophasen ermöglichen.<sup>78</sup> So zeigen beispielsweise smektische Phasen eine Fächertextur, während in nematischen Phasen eine charakteristische Schlierentextur beobachtet werden kann. Aufgrund der im Vergleich mit niedermolekularen Flüssigkristallen höheren Viskosität können charakteristische Texturen von Polymeren oft erst durch längeres Tempern erhalten werden.

#### **3.3 Röntgenstreuung**

Die Röntgenstreuung ist ein für die Analyse flüssigkristalliner Verbindungen wichtiges Hilfsmittel. Analog zur Strukturaufklärung in Kristallen, wo der einfallende Strahl an den Netzebenen des Kristallgitters reflektiert wird, kann dies auch an den periodischen Schichten eines smektischen Flüssigkristalls erfolgen. Gebeugte Strahlen finden sich dabei nur in den Richtungen, in denen konstruktive Interferenz auftritt. Nach dem Bragg'schen Gesetz gilt damit:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

**Gleichung 3-1**

Hierbei gibt  $n$  die Beugungsordnung,  $d$  den Netzebenenabstand,  $\theta$  den Auftreffwinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung an. Die smektische Schichtdicke ergibt sich somit zu:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \qquad \text{Gleichung 3-2}$$

Während diese auf die smektischen Schichten zurückzuführenden Reflexe im Bereich kleiner Winkel („small angle x-ray scattering“, SAXS) auftreten, findet man im Bereich größerer Winkel („wide angle x-ray scattering“, WAXS) einen diffusen Reflex („Halo“), der den lateralen Mesogen-Mesogen Abstand widerspiegelt. In nematischen Flüssigkristallen findet man im Kleinwinkelbereich aufgrund der Abwesenheit einer periodischen Schichtstruktur im Allgemeinen keine Reflexe. Ausnahmen bilden hier nematische Hauptkettenpolymere, bei denen aufgrund smektischer Nahordnungsbereiche (smektische Cluster) Kleinwinkelreflexe gefunden werden können. Eine Unterscheidung zwischen diesen sogenannten cybotaktisch-nematischen und smektischen Phasen ist durch Auswertung der Breite der Kleinwinkelreflexe möglich, die die Bestimmung der Korrelationslänge  $\xi$  der smektischen Schichten ermöglicht.

Über Röntgenexperimente können ferner Aussagen über den Ordnungsgrad einer flüssigkristallinen Probe getroffen werden. Als Maß für die Orientierung der Mesogene bezogen auf eine gemeinsame Vorzugsrichtung, dem Direktor  $\mathbf{n}$ , ist dabei der Ordnungsparameter  $S$  definiert als:

$$S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle \qquad \text{Gleichung 3-3}$$

Hierbei ist  $\theta$  der Winkel zwischen dem Direktor und der Moleküllängsachse. Bei einer perfekten Anordnung der Mesogene in Richtung des Direktors ( $\theta=0^\circ$ ) ergibt sich für den Ordnungsgrad  $S=1$ . Im Vergleich dazu führt eine regellose Verteilung der Mesogene wie z.B. in der isotropen Phase zu einem Ordnungsgrad von  $S=0$ .

Der Ordnungsgrad einer Probe kann durch Auswertung der azimutalen Intensitätsverteilung der Röntgenweitwinkelstreuung ermittelt werden. Während man bei makroskopisch ungeordneten Proben einen diffusen Kreisreflex findet, zeigen Monodomänen Intensitätsmaxima senkrecht zum Direktor  $\mathbf{n}$ . Nach einem Modell von

Lovell und Mitchell<sup>79</sup> erhält man dann durch Auswerten der azimutalen Breite dieser Reflexe den Ordnungsgrad  $S$  nach:

$$S = \frac{3}{2} \frac{\int \cos^2 \theta I(\theta) \sin \theta d\theta}{\int I(\theta) \sin \theta d\theta} - \frac{1}{2} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Hierbei ist  $\theta$  der Azimutalwinkel und  $I(\theta)$  die azimutale Intensitätsverteilung.

## **4 Photochrome Seitenkettenpolymere und –elastomere: Untersuchungen der Vernetzung und des photoresponsiven Verhaltens**

### **4.1 Photochrome ferroelektrische Seitenkettenelastomere**

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer photovernetzbarer, azobenzolhaltiger Seitenkettenpolymere. Photochrome ferroelektrische Seitenkettenpolymere sind aufgrund der Kombination von photo- und elektrischer Schaltbarkeit von Interesse als molekulare Schalter oder UV-Sensoren. Die Darstellung der entsprechenden Elastomere durch Photovernetzung ist jedoch erschwert durch die Überlappung der intensiven  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande des Azobenzols mit der UV-Absorptionsbande gängiger Photoradikalinitiatoren, welche bei der Vernetzung über lateral angebundene Acrylatgruppen Verwendung finden. Obwohl solche Netzwerke aufgrund möglicher photomechanischer und elektromechanischer (Piezo-) Effekte von großem Interesse sind, wurden sie aus diesen Gründen bislang noch nicht synthetisiert. Die im Folgenden aufgeführte Publikation „Photoswitchable Smectic Liquid-Crystalline Elastomers“ beschreibt eine Methode zur Darstellung dieser Materialien, bei der unter Ausnutzung des Dichroismus der Azobenzole homöotrop orientierte Elastomerproben durch Photovernetzung dünner Polymerfilme erhalten werden können. Ferner werden die Photoschaltbarkeit und deren Einfluss auf die ferroelektrischen Eigenschaften dieser neuen Materialien beschrieben.

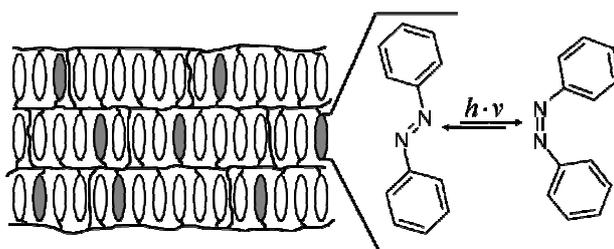
#### 4.1.1 Publikation: „Photoswitchable Smectic Liquid-Crystalline Elastomers”

##### Photoswitchable Smectic LC-Elastomers

Patrick Beyer, Rudolf Zentel

Institute of Organic Chemistry, University of Mainz, Duesbergweg 10-14,  
55099 Mainz, Germany

Veröffentlicht in: *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26, 874.



We succeeded in the synthesis of azo-side-chain containing polysiloxanes with broad smectic C\* and A phases. In these polymers the phase transition temperatures can be shifted reversibly by up to 17°C by irradiation with UV (cis) or VIS (trans) light. Thin films of these polymers in the smectic phase (both on substrates and as free-standing films) orient perfectly in a homeotropic manner. As a consequence the azo-chromophores do no longer absorb during a perpendicular illumination with light (dichroism). It gets thus possible to crosslink these films photochemically to prepare “photoswitchable smectic LC-elastomers”.

##### Introduction

LC-elastomers combine LC-phases and the resulting anisotropic properties with the mechanical properties of a soft rubbery solid.<sup>[1-4]</sup> They are presently finding an increasing interest as actuators.<sup>[5,6]</sup> Generally size changes are found at phase transition temperatures, especially at the transition from the LC to the isotropic phase.<sup>[7]</sup> For elastomers with a chiral smectic C\* phase piezoeffects are found in addition.<sup>[8,9]</sup> Their magnitude is,

however, much smaller than during a phase transition. To improve these properties two aspects have to be optimized:

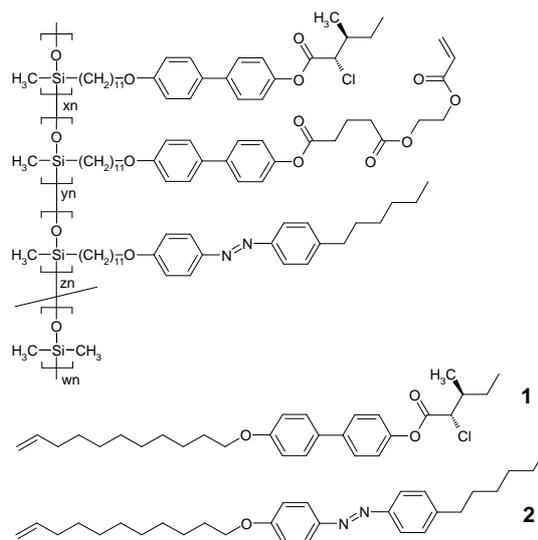
1. The anisotropy of the radius of gyration of the polymer chains in the LC-phase, which is the precondition for the size change at the phase transition, should be as large as possible. In this respect smectic phases are attractive, because they usually possess a larger anisotropy of the polymer chains compared to nematic phases.<sup>[10]</sup> Smectic LC-polymers are, however, more difficult to orient (monodomain) than nematics.
2. An isothermal shift of the phase transition temperature by an external stimulus is more desirable than a temperature variation. In this respect photochromic dyes, which destabilize the LC-phase during isomerization are attractive. Azo dyes are especially attractive in this context, because they can be used to shift phase transition temperatures reversibly.<sup>[11,12]</sup>

So far, azo-derivative containing smectic LC-elastomers have not been prepared, presumably because the best way to obtain a smectic monodomain is a photo-crosslinking,<sup>[13-15]</sup> as the desired orientation is achieved. This is, however, nearly impossible, as the azo-derivatives absorb the photons intended for the photo-crosslinker. At the same time they isomerize to the cis form and destabilize the LC-phase. We succeeded now in the synthesis of azo containing smectic LC-polymers, which can be photocrosslinked into smectic elastomers due to an improved orientation technique.

### Results and Discussion

Several crosslinkable azo-dye containing polysiloxanes were synthesized by a hydrosilylation reaction (see Scheme 1 and Experimental Part). In these polymers the amount of the azo-dyes and the crosslinkable groups, as well as the polysiloxane backbone were varied (see Tab. 1). **P1** denotes a series of polymers, in which only 1 out of 3 repeating units are functionalized with mesogen like groups. In the series **P2** every repeating unit is functionalized.

#### 4. Photochromic Seitenkettenpolymere und –elastomere



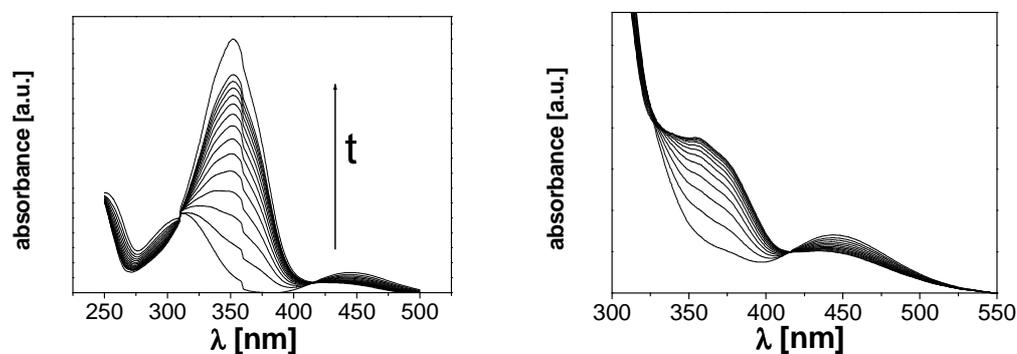
**Scheme 1.** Molecular structure of LC-polymers **P1** and **P2** and of low molar mass compounds **1** and **2**.

The phase transition temperatures of the low molar mass compounds **1** and **2** and the polysiloxanes **P1-P2b** were characterized by DSC and polarizing microscopy. They are compiled in Tab. 1. It was found that the low molecular weight azo compound **2** (Scheme 1) forms smectic C and A phases itself in the trans form. This explains why its incorporation into the polymer structure has only negligible influence on the phase transition temperatures, compared to polymers without an azo-dye (see refs. [16-18] for comparison). As a consequence all polymers exhibit the phase sequence  $S_X$ - $S_C^*$ - $S_A$ -i.

**Table 1.** Composition and phase sequences of low molar precursors **1** and **2** and the LC-polymer series **P1-P2**.

Compound	x	y	z	w	phase sequence
<b>1</b>	-	-	-	-	k 51°C $S_A$ 57°C i
<b>2</b>	-	-	-	-	k 47°C $S_C$ 61°C $S_A$ 82°C i
<b>P1</b>	1	0	0	2,9	$S_X$ 29°C $S_C^*$ 61°C $S_A$ 89°C i
<b>P1a</b>	0,8	0,08	0,12	2,9	$S_X$ 36°C $S_C^*$ 67°C $S_A$ 86°C i
<b>P1b</b>	0,94	0	0,06	2,9	$S_X$ 37°C $S_C^*$ 66°C $S_A$ 91°C i
<b>P1c</b>	0,8	0,14	0,06	2,9	$S_X$ 30°C $S_C^*$ 57°C $S_A$ 85°C i
<b>P2</b>	1	0	0	0	$S_X$ 68°C $S_C^*$ 88°C $S_A$ 156°C i
<b>P2a</b>	0,8	0	0,2	0	$S_X$ 62°C $S_C^*$ 88°C $S_A$ 141°C i
<b>P2b</b>	0,68	0,12	0,2	0	$S_X$ 64°C $S_C^*$ 89°C $S_A$ 135°C i

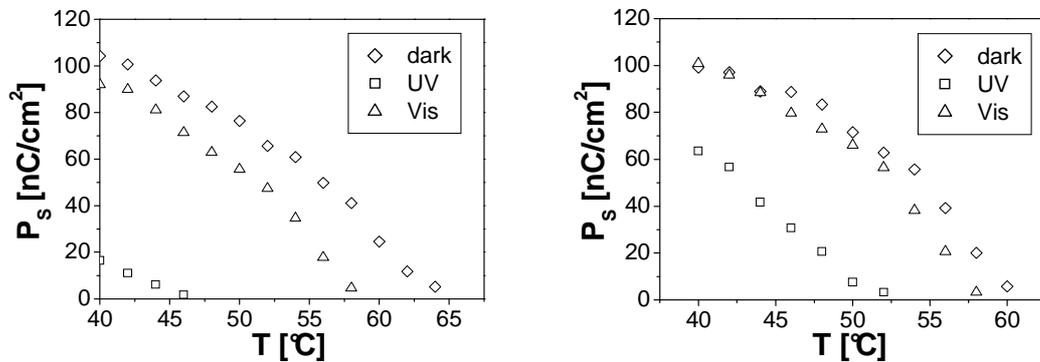
Next the photochemical switching from the trans to the cis form (UV light, 365 nm) and from cis to trans (VIS,  $\lambda$  larger than 420 nm) was investigated. It worked well in solution and in the bulk. Typical UV-spectra are shown in Fig. 1. To determine the life-time of the photochemically accessible - cis form, the kinetics of the thermal cis-trans back-relaxation of the azo-dye were studied by time resolved UV-measurements at 25°C (see Fig. 1). From these measurements the half-life time could be determined. A comparison of the half-life times (thermal isomerization) of the pure azo-compound **2** in solution and of the dye in a bulk sample of the polymer (**P1a**) revealed a large influence of the liquid crystalline matrix on the relaxation process. In the liquid crystalline bulk sample the half-life is lowered from 23.6 h (solution) to 5.4 h (room temperature).



**Figure 1.** Thermal cis-trans relaxation at 25°C of dye **2** in solution (left) and in bulk sample of polymer **P1a** (right). Time between measurements: 5h (left) and 1h (right).

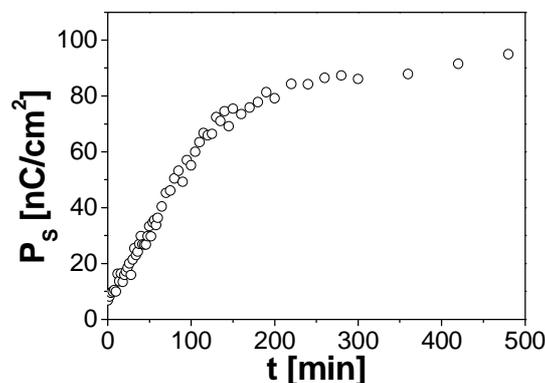
As the cis-form of the azobenzene side group destabilizes the LC-phase (this effect may be responsible for the reduction of the half-life time of the cis-form in the LC-phase) it must be possible to shift the phase transition temperature by photo-isomerization. This effect can be detected at the clearing temperature ( $S_{A-i}$ ) by polarizing microscopy (see experimental part). For **P1a** an isothermal shift of the  $S_{A-i}$  transition of more than 10°C could be observed. As the phase transition occurs over a temperature range of several degrees an exact quantification is, however, not possible. To determine the effect quantitatively, we measured the spontaneous polarization of the compounds **P1a** and **P1b** in different photostationary states (dark, UV, VIS) (Figure 2). By irradiating a sample of polymer **P1a** (12 mol% azo) with UV-light the transition temperature  $S_{C^*}-S_A$  could be lowered by up to 17°C. As expected the photo-ferroelectric effect was smaller in polymer **P1b** (6 mol% azo), for which the phase transition temperature could be shifted by only 10°C. After subsequent irradiation with visible light the initial value of the spontaneous polarization is

only partially regained as the VIS light also induces the trans-cis isomerization. As a result a photostationary state with some cis-conformer left is obtained.



**Figure 2.** Spontaneous polarization of polymers **P1a** (left) and **P1b** (right) in different photostationary states;  $\diamond$  sample kept in the dark for 3 days (100 % trans);  $\Delta$  sample irradiated with UV-light, maximal amount of cis-form;  $\square$  sample irradiated with VIS light, partial reversion to the trans-form.

The recovery of the spontaneous polarization was used to monitor the thermal cis-trans back-isomerization at elevated temperatures. The result is displayed in Fig. 3. Compared to the half-life time of 5.4 h that was measured at room temperature in the LC-phase the thermal relaxation process is much faster at 45°C (half-life time of 1.3 h). These results show that the trans-cis isomerization can be triggered photochemically in both directions, thereby shifting the phase transition temperatures and the ferroelectric polarization. The cis state is unstable and relaxes back to the trans state in a thermally activated process. Its lifetime is, however, long enough (half life-time of 1.3 h) to allow nearly unaffected measurements of 15 minutes and more in the cis state without too much thermal back relaxation.

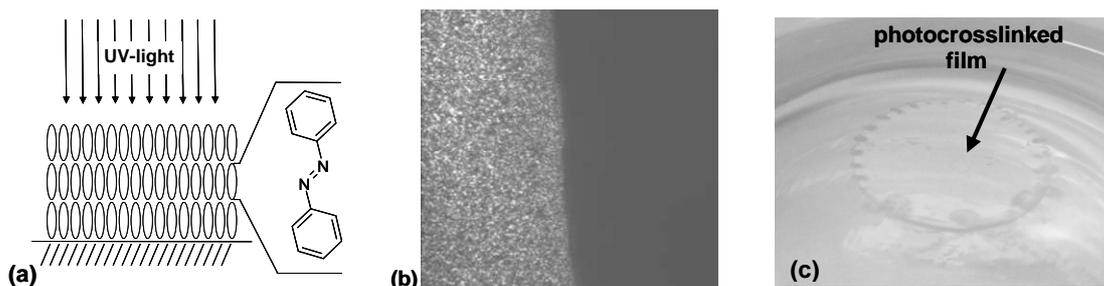


**Figure 3.** Time dependence of the recovery of  $P_s$  in polymer **P1a** at 45°C.

How can these photoswitchable polymers now be crosslinked into oriented LC-elastomers or “single crystal LC-elastomers (SCLCE)” in the nomenclature of Finkelmann.<sup>[19]</sup> This is not possible as described for the preparation of LC-elastomers in ferroelectric LC-cells (EHC-cells)<sup>[20,13]</sup> by photo crosslinking, because too many of the photons needed for the photo crosslinking get absorbed by the azo-chromophores. The alternative idea was to use the dichroism of the azo-chromophore in perfectly aligned samples to eliminate the absorption of the azo-chromophores in certain directions. The non-mesogenic photoinitiator –on the contrary- can be expected to dissolve “mostly” isotropic. So it should absorb the photons.

Perfectly homeotropic aligned samples can be obtained in thin films on substrates<sup>[21]</sup> (film thickness 1-2  $\mu\text{m}$ ) or in free standing films.<sup>[15]</sup> With this concept it is possible to crosslink these polymers successfully.

For this purpose the crosslinkable polymers **P1a**, **P1c** and **P2b** were mixed with Lucirin TPO as photoinitiator. Homeotropically oriented thin polymer films can then be obtained by spin casting the polymers onto a glass substrate. They look completely black, if viewed between crossed polarizers. As the transition dipole for the trans-cis isomerization of the azo-dye is located along its long molecular axis the chromophore does not absorb UV-light applied perpendicular to the surface. It is thus possible to photocrosslink the polymers into LC-elastomers with a homeotropic orientation (see right side of figure 4b). To demonstrate the influence of crosslinking figure 4b shows a POM-image of a patterned partially crosslinked film of polymer **P1a** at room temperature. This polymer had been irradiated through a mask (left side covered, right side exposed) so that only the right part gets crosslinked. Then it was heated into the isotropic phase and quickly cooled back to the LC-phase. After this process (rapid cooling) the covered part of the film (left side, uncrosslinked) turns birefringent because of the unoriented LC-phase. The crosslinked part (right side) shows however still the homeotropic orientation (black), because the network retains the memory of the homeotropic orientation. The irradiated part of the film is - as expected - insoluble. The thicker and not well homeotropically oriented rim dissolves in  $\text{CHCl}_3$  due to incomplete crosslinking.



**Figure 4.**

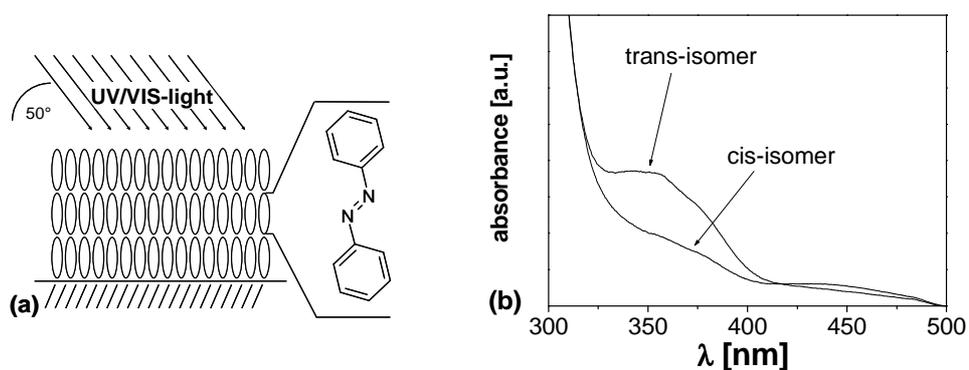
(a) Schematic representation of the orientation of the mesogens during crosslinking and in the crosslinked film.

(b) Polarizing microscopy image of a partly crosslinked film (left: uncrosslinked, right: crosslinked) of **P1a** on a substrate; picture taken at room temperature after crosslinking the right side in the  $S_x$ -phase, heating to the isotropic phase and quick cooling to room temperature.

(c) Free floating photocrosslinked film of **P1c** after dissolution of the substrate. The outer circle of the film is thicker and better visible.

Free-standing thin elastomer films can be prepared with this method by spincoating the LC-polymer onto NaCl pellets. After dissolution of the substrate with water one obtains insoluble and homeotropically oriented LC-elastomers with photoaddressable azochromophors (see Fig. 4c). As expected photocrosslinking is also possible in free standing films obtained by drawing of the uncrosslinked polymer over a hole.<sup>[22]</sup>

After photocrosslinking the samples by perpendicular irradiation, they can be photoisomerized by irradiation under an oblique angle. This can be monitored by UV-measurements (see figure 5b).



**Figure 5.**

(a) Geometry used for the trans-cis isomerization in homeotropically oriented LC-elastomers.

(b) Absorption spectra of photocrosslinked polymer **P2b** displaying the photoswitchability of the azochromophores in the elastomer. Angle between sample surface and incident beam:  $\phi=50^\circ$ .

As a result we have obtained perfectly oriented smectic elastomers, which are photo switchable because of the azo-chromophores, which still can be isomerized by irradiating the films under oblique angles (see Fig. 5). This allows an isothermal phase shift and the formation of films with laterally modified ferroelectric polarization. Monodomains of photoswitchable ferroelectric LC-elastomers open the possibility to induce shape changes by irradiation (isomerization) and by the application of electric fields (piezo effects) in addition to the temperature effects already used for LC-elastomers as actuators.

## Experimental Part

The azochromophore **2** was obtained in a two-step reaction, consisting of a standard dye coupling with 4-n-hexyl-aniline and phenol and a subsequent Claisen etherification of the resulting 4-(n-hexyl)-4'-hydroxy-azobenzene with 11-bromoundec-1-ene. The series of polymers **P1** and **P2** were synthesized according to the general procedure described in ref. [23]. It started with a standard hydrosilylation reaction using poly(methyl-hydrogen-co-dimethylsiloxane) (series **P1**) and poly(methyl-hydrogen)siloxane (series **P2**), respectively. The azochromophore could be attached to the polysiloxane backbone in the desired molar ratio using Karstedt's catalyst (reaction time 3 hours). Subsequent addition of 4-(undec-10-enyloxy)-4'-acetoxybiphenyl (reaction time 20 hours) yielded polymers with an acetate protecting group that was cleaved by hydrazinolysis in THF/water. The polymer series **P1** and **P2** were obtained in a polymer analogous esterification using N,N'-dicyclohexylcarbodiimide and catalytic amounts of 4-pyrrolidinopyridine. The crosslinkable polymers (**P1a**, **P1c** and **P2b**) were obtained in two steps first with (2S,3S)-2-chloro-3-methyl-pentanoic acid,  $[\alpha]_D^{20} = -4.606^\circ$  (0.85-0.95 eq., depending on desired composition) followed by the addition of an excess of glutaric acid mono-(2-acryloyloxyethyl)ester (0.3 eq.). The dicyclohexylurea was filtered off, traces of the catalyst were removed by filtration over aluminum oxide (neutral). After micropore filtration (0.2  $\mu\text{m}$ ) the polymers were finally purified by repeated precipitation from chloroform into methanol.

The composition of the polysiloxanes was determined by  $^1\text{H-NMR}$ , the phase sequences were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing microscopy. The investigation of the photochemical isomerization processes as well as the photocrosslinking were done using a mercury high pressure lamp from COT Oriel (500 W) equipped with filters for defined UV (355-375 nm) and VIS (> 420 nm) irradiation. For the UV/VIS kinetics measurements a suitable bulk film of polymer **P1a** was prepared by

squeezing the molten material between an object slide and a cover slide. The extinction measurements of the compound **2** were carried out with a chloroform solution of the concentration  $c = 0,023$  mg/ml. For reference the UV/VIS spectra of both samples were recorded in the “dark state” after having been stored under exclusion of light for 3 days. In order to assure the measurement of equilibrium values the samples were then irradiated for 30 min with UV light. During the whole thermal reversion process the samples remained in the spectrometer under exclusion of light (and were only exposed to irradiation during the negligibly short time of the single measurements).

The isothermal shift of the clearing temperature was examined by irradiating a bulk sample of polymer **P1a** at a temperature of 75°C (11°C below the phase transition temperature) whereby the sample loses its birefringence with the exception of a few remaining bâtonnets.

The spontaneous polarization of the compounds **P1a** and **P1b** was determined by the “triangular wave method” using commercially available liquid crystal cells (EHC, Japan) with an electrode distance of 10  $\mu\text{m}$ . As for the extinction measurements an irradiation time of 30 min (both UV and VIS) was chosen to assure the formation of photostationary states. The samples were irradiated at the temperatures at which the polarization measurements were carried out ( $T > 40^\circ\text{C}$ ) with UV or VIS light respectively. In order to avoid errors caused by the thermal cis-trans relaxation of the azochromophore the samples were irradiated for another 2 min after each measurement.

The homeotropically aligned samples were prepared by spincoating the polymers from a chloroform solution ( $c = 100$  mg/ml) at 1000 rpm for 30 s. The photocrosslinking of polymer **P1a** (addition of 1 wt.-% of Lucirin TPO) was performed at room temperature ( $S_X$ -phase) by UV-irradiation of a spincoated sample for 4 min with a sample distance of 10 cm. For the UV/VIS measurements displayed in Figure 5 a sample of **P2b** was prepared analogously on a glass substrate and irradiated with UV-light for 30 min at 115°C ( $S_A$ -phase). The extinction measurements were then performed at room temperature.

[1] R. Zentel, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 1437.

[2] F.J.J. Davis, *Mater. Chem.* **1993**, 3, 551.

[3] H. Finkelmann, **1998**, Physical Properties of Liquid Crystalline Elastomers in *Handbook of Liquid Crystals*, vol. 3, edited by D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Weinheim, Wiley-VCH), p. 277.

- [4] R. Zentel , **2002**, Ferroelectric Liquid Crystalline Elastomers in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, INC.
- [5] D.L. Thomsen, P. Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, B.R. Ratna, *Macromolecules* **2001**, 34, 5868-5875.
- [6] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G.G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 015501.
- [7] W. Kaufhold, H. Finkelmann, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2555.
- [8] W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Krüger, M. Lösche, F. Kremer, *Nature* **2001**, 410, 447-450.
- [9] R. Köhler, R. Stannarius, C. Tolksdorf, R. Zentel, *Appl. Phys. A* **2005**, 80, 381-388.
- [10] L. Noirez, P. Keller, J.P. Cotton, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 129-148.
- [11] T. Ikeda, S. Horiuchi, D.B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke, *Macromolecules* **1990**, 23, 42-48.
- [12] B. Fischer, C. Thieme, T.M. Fischer, F. Kremer, T. Öge, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 65-74.
- [13] E. Gebhard, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 902-910.
- [14] H. Schüring, R. Stannarius, C. Tolksdorf, R. Zentel, *Macromolecules* **2001**, 34, 3962-3972.
- [15] R. Stannarius, R. Köhler, M. Röble, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **2004**, 32, 895-907.
- [16] A. Kocot, R. Wrzalik, J.K. Vij, M. Brehmer, R. Zentel, *Phys. Rev. B* **50** **1994**, 16346-16357.
- [17] M. Brehmer, R. Zentel, F. Gießelmann, R. Germer, P. Zugenmaier *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 589-596.
- [18] M. Röble, R. Zentel, J.P.F. Lagerwall, F. Giesselmann, *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 883-887.
- [19] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 717-726.
- [20] M. Brehmer, R. Zentel, G. Wagenblast, K. Siemensmeyer, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 849-863.
- [21] E. Gebhard, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 341-344.
- [22] V. Aksenov, R. Stannarius, P. Beyer, R. Zentel, unpublished.
- [23] E. Gebhard, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 911-922.

## **4.2 Untersuchungen zum „photoferroelektrischen Effekt“ eines flüssigkristallinen Seitenkettenpolymers**

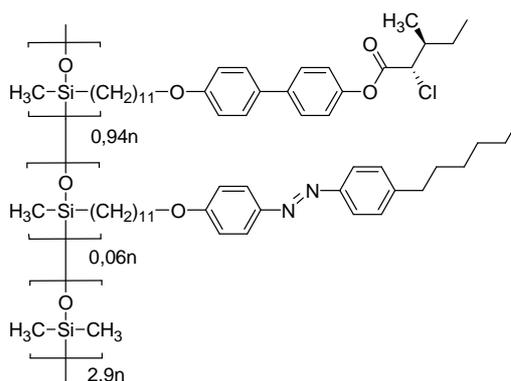
Aufbauend auf den in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Experimenten sollen detaillierte Untersuchungen des photoresponsiven Verhaltens eines unvernetzten, azohaltigen Polysiloxans durchgeführt werden. Dieses eignet sich aus Gründen der Probenpräparation besser für ferroelektrische Messungen und kann unter der begründeten Annahme, dass eine schwache Vernetzung einen nur unwesentlichen Einfluss auf die ferroelektrischen Eigenschaften hat, als Modellsystem für eine entsprechende Elastomerprobe betrachtet werden. Während für niedermolekulare photoferroelektrische Mischungen die Korrelation der ferroelektrischen Parameter ausgiebig untersucht wurde, sind für polymere Systeme mechanistische Zusammenhänge (z.B. P<sub>S</sub>-Tilt-Kopplung, molekulare Ursache des photoferroelektrischen Effekts) bis dato spekulativ. Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Seitenkettenpolymere sind dabei in zweierlei Hinsicht bemerkenswert:

- i) Die kovalente Anknüpfung der photochromen Seitengruppen an das Polymerrückgrat verhindert deren makroskopische Entmischung und erlaubt somit den Einbau höherer Farbstoffgehalte.
- ii) Die spezifische mikrophasenseparierte Struktur der Polysiloxane erschwert ferner eine mikroskopische Entmischung der photogenerierten cis-Azobenzole zwischen die smektischen Schichten, wie sie bei niedermolekularen Flüssigkristallen beobachtet wurde.<sup>80</sup>

Aufgrund dieser strukturellen Unterschiede sind gründliche Untersuchungen des photoferroelektrischen Effekts für polymere Systeme von Interesse. Das Wechselspiel von Photoisomerisierung des photochromen Dopants und daraus resultierende Änderungen der ferroelektrischen Eigenschaften sollen dabei sowohl durch statische (photostationäre) als auch dynamische (zeitaufgelöste) Messungen der spontanen Polarisierung und des Direkttilts untersucht werden. Ferner sollen (zeitaufgelöste) UV/Vis-spektroskopische Messungen einen direkten Vergleich zwischen Isomerisierung und der Änderung ferroelektrischer Eigenschaften ermöglichen. Umgekehrt soll auch der Einfluss der anisotropen Umgebung auf die Isomerisierungsreaktion Ziel der Untersuchungen sein. Die Ergebnisse dieser Messungen finden sich in der Publikation „Photoresponsive Ferroelectric Liquid-Crystalline Polymers“ (Kapitel 4.2.4).

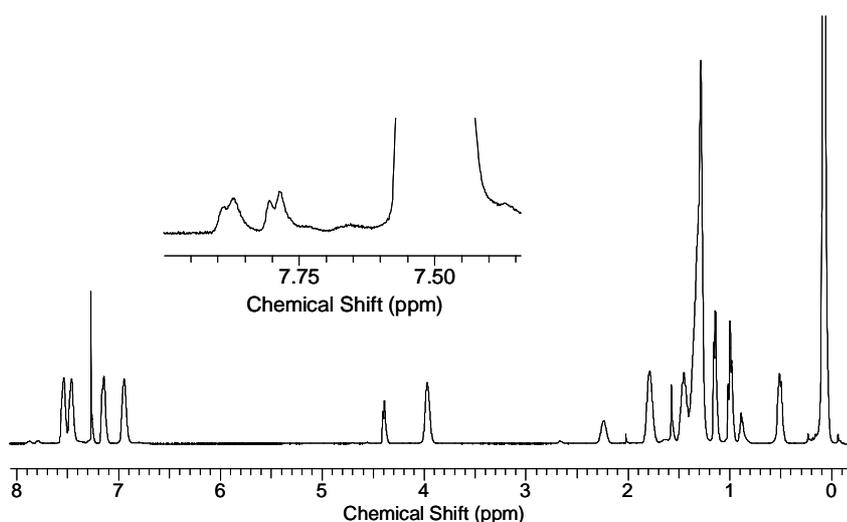
### 4.2.1 Charakterisierung des Polymers

Die Synthese des untersuchten Polymers ist in Kapitel 4.1.1 vorgestellt. An dieser Stelle soll eine detaillierte Charakterisierung der Struktur, Photoschaltbarkeit und der flüssigkristallinen Phasen mittels  $^1\text{H-NMR}$ , DSC, Polarisationsmikroskopie, Kleinwinkelröntgenstreuung und UV/Vis-Spektroskopie aufgeführt werden. Das untersuchte Polymer ist ein ferroelektrisches Seitenkettenpolysiloxan, an das 6 mol-% eines Azobenzolderivats kovalent angebunden sind. Die Struktur des Polymers ist in Abbildung 4-1 gezeigt.



**Abbildung 4-1:** Strukturformel des untersuchten ferroelektrischen Polysiloxans, an das 6 mol-% eines photoisomerisierbaren Azobenzols angebunden sind.

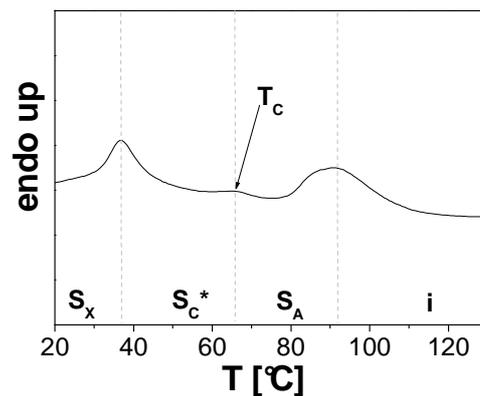
Die Zusammensetzung des Polymers kann durch die bei dessen Synthese eingesetzte Menge an Azobenzol gesteuert und mittels  $^1\text{H-NMR}$  exakt ermittelt werden. Abbildung 4-2 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des untersuchten Polymers.



**Abbildung 4-2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des untersuchten photoferroelektrischen Polymers. Die Vergrößerung zeigt die aromatischen Resonanzen der angebundenen Azobenzole, anhand derer der Farbstoffgehalt des Polymers ermittelt werden kann.

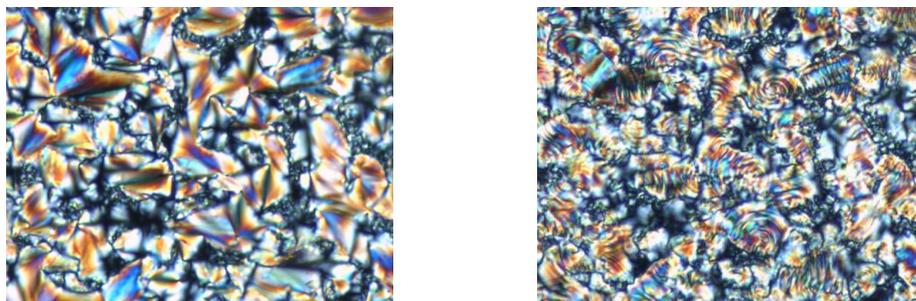
Im Bereich von  $\delta=7,8-7,9$  ppm finden sich die aromatischen Resonanzen der angebundenen Azobenzole, aus deren Integration sich die Zusammensetzung des Polymers bestimmen lässt.

Die Untersuchung des Phasenverhaltens erfolgte mittels Differentialkalorimetrie, Polarisationsmikroskopie und Kleinwinkelröntgenstreuung. Abbildung 4-3 zeigt die DSC-Kurve des untersuchten Polymers. Sie zeigt zwei stark ausgeprägt Phasenübergänge bei  $T=37^\circ\text{C}$  und  $T=91^\circ\text{C}$  sowie einen Übergang geringer Intensität bei  $T=66^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 4-3:** DSC-Kurve des untersuchten Polymers (2. Heizkurve, Heizrate:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

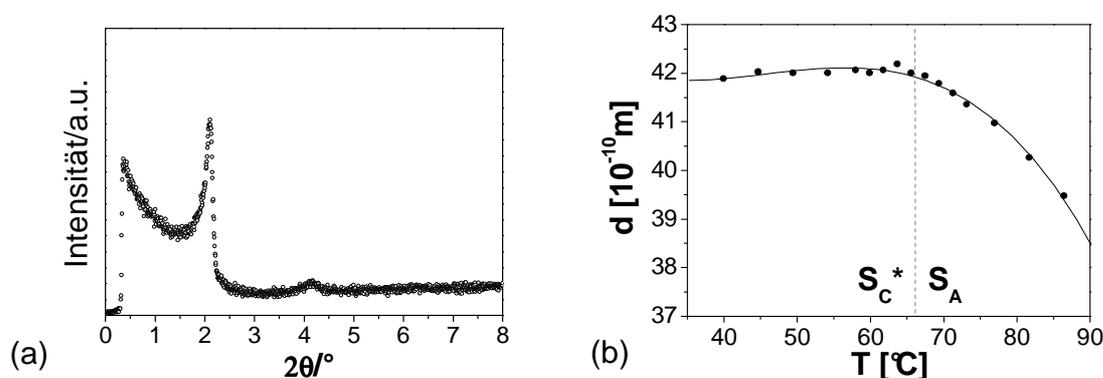
Durch polarisationsmikroskopische Beobachtungen konnte dabei die Phasenfolge  $S_X-S_C^*-S_A$ -iso bestätigt werden, die für ähnliche Polymere ohne photochrome Seitengruppe bekannt ist. Im Bereich der  $S_A$ -Phase beobachtet man eine charakteristische Fächertextur, die beim Abkühlen bei  $T=66^\circ\text{C}$  in eine gebrochene Fächertextur (charakteristisch für die  $S_C^*$ -Phase) übergeht.



**Abbildung 4-4:** Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des ferroelektrischen Polymers in der  $S_A$ -Phase (links,  $T=70^\circ\text{C}$ ) und der  $S_C^*$ -Phase (rechts,  $T=58^\circ\text{C}$ ). Die Fächertextur der  $S_A$ -Phase geht beim Abkühlen in die ferroelektrische  $S_C^*$ -Phase in eine gebrochene Fächertextur über.

Bei  $T=37^\circ\text{C}$  erfolgt dann bei weiterem Abkühlen der Übergang in eine höher geordnete (und noch nicht weiter untersuchte) smektische Phase  $S_X$ . Jenseits von  $T=91^\circ\text{C}$ , der Klärtemperatur des Polymers, erscheint die Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren schwarz. Der in der DSC-Messung nur schwach sichtbare Übergang von der  $S_C^*$  in die  $S_A$ -Phase (Curie-Temperatur  $T_C$ ) bei  $T=66^\circ\text{C}$  konnte außerdem durch ferroelektrische Messungen (siehe Publikation, Kapitel 4.2.4) exakt bestätigt werden.

Mittels Kleinwinkelröntgenstreuung wurde die Art der smektischen Phase untersucht. Abbildung 4-5 (a) zeigt ein solches Experiment bei einer Temperatur von  $T=60^\circ\text{C}$ . Es zeigt sich bei  $2\theta=2,0^\circ$  ein smektischer Schichtreflex, aus dem über die Bragg-Gleichung die Dicke der smektischen Schichten ermittelt werden kann. Die Auftragung der smektischen Schichtdicken gegen die Temperatur ist in Abbildung 4-5 (b) gezeigt.



**Abbildung 4-5:** (a) Kleinwinkelröntgenstreuung innerhalb der  $S_C^*$ -Phase,  $T=60^\circ\text{C}$ ; (b) Auftragung der smektischen Schichtdicken gegen die Temperatur.

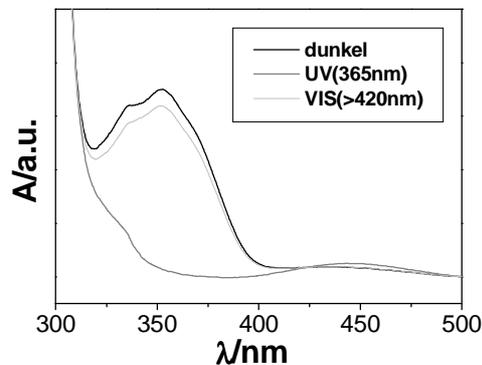
Ausgehend von Schichtdicken von ca. 4,2 nm im Bereich der  $S_C^*$ -Phase bei  $T=40^\circ\text{C}$  zeigt sich bei höheren Temperaturen im Bereich der Curie-Temperatur eine nur unwesentliche Zunahme der smektischen Schichtdicke. Aufgrund des Tilts der Mesogene in der  $S_C^*$ -Phase würde man üblicherweise von der Curie-Temperatur ausgehend eine starke Abnahme der Schichtdicke beim Abkühlen in die  $S_C^*$ -Phase erwarten. Einfachen geometrischen Überlegungen folgend, sollte dabei folgender funktionaler Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und dem Tiltwinkel zu finden sein, wobei  $d_A$  die maximale Schichtdicke der  $S_A$ -Phase (im Bereich der Curie-Temperatur) kennzeichnet:

$$d(\theta) = d_A \cos \theta$$

**Gleichung 4-1**

Das hier gefundene und von obigem Zusammenhang abweichende Verhalten ist ein klares Indiz für das Vorliegen einer sog. deVries-Phase,<sup>81</sup> wie sie auch schon bei vergleichbaren Systemen gefunden wurde.<sup>82</sup> Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Moleküle bereits in der S<sub>A</sub>-Phase um einen Tiltwinkel gegen die Schichtnormale geneigt sind, wobei die Richtung jedoch völlig ungeordnet ist und somit makroskopisch ein Tiltwinkel von Null resultiert. Erst beim Übergang in die S<sub>C</sub>\*-Phase ordnen sich die Moleküle entlang einer gemeinsamen Richtung an, was zwar zum Auftreten eines makroskopischen Tiltwinkels führt, die Schichtdicke aber annähernd unverändert lässt.

Mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde schließlich die Photoisomerisierung des an das Polymer angebondenen Azofarbstoffs in Lösung (Toluol) untersucht (siehe Abbildung 4-6).



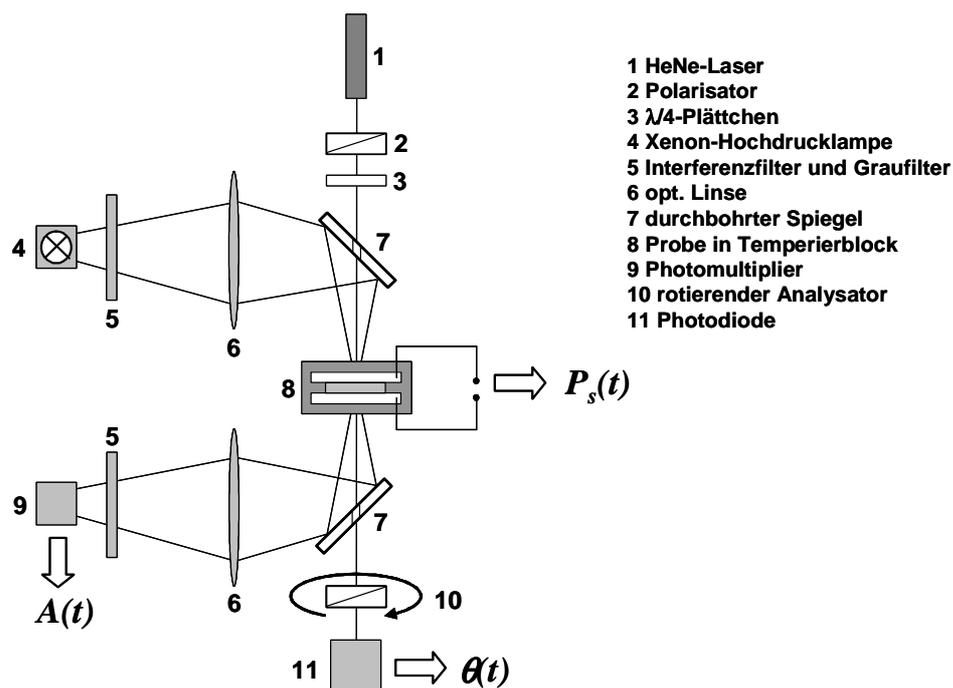
**Abbildung 4-6:** UV-Vis-Spektren des photochromen Polymers in verschiedenen photostationären Zuständen (dunkel, UV, Vis) in Toluol.

Der Farbstoff zeigt im Dunkelzustand (100% trans) den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang bei  $\lambda_{\text{max}}=352$  nm und den  $n$ - $\pi^*$  schwächerer Intensität bei  $\lambda \sim 450$  nm. Strahlt man nun im Bereich der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande ein, so erhält man das cis-Isomer, was zum Verschwinden dieser Bande führt. Die Rückisomerisierung erfolgt durch Einstrahlen sichtbaren Lichts ( $\lambda > 420$  nm) im Bereich der  $n$ - $\pi^*$ -Bande des cis-Isomers. Da diese mit der  $n$ - $\pi^*$ -Bande des trans-Isomers überlappt, erfolgt hierbei jedoch keine quantitative Rückisomerisierung.

#### 4.2.2 Elektro-optischer Messplatz

Für die Messungen der ferroelektrischen Parameter des Polymers wurde der von Giesselmann und Langhoff entwickelte Messaufbau (siehe Abbildung 4-7) verwendet, der die Messung der spontanen Polarisation  $P_s$  und des Direktortiltwinkels  $\theta$  unter konstanter

Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen erlaubt.<sup>83</sup> Durch die Möglichkeit sowohl zeitaufgelöste (isotherme) als auch photostationäre (unter Variation der Temperatur) Messungen durchzuführen, kann mit diesem experimentellen Aufbau eine umfassende Erforschung des photoresponsiven Verhaltens des ferroelektrischen Polymers erfolgen. Die direkte zeitaufgelöste Messung der  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorption des Azofarbstoffs in der flüssigkristallinen Phase erlaubt außerdem eine direkte Analyse der Korrelation von Isomerisierungsreaktion und Änderung der ferroelektrischen Parameter ( $P_s$ ,  $\theta$ ).



**Abbildung 4-7:** Elektro-optischer Messplatz zur Messung der spontanen Polarisation  $P_s$ , des Direktortilts  $\theta$  und der  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorption  $A$  des photochromen Polymers unter konstanter Bestrahlung.

Die Probe findet sich dabei in einer temperierbaren Flüssigkristalltestzelle (8) (E.H.C., Japan) zwischen zwei ITO-Elektroden (Abstand: 10  $\mu\text{m}$ ). Die Photoisomerisierungsreaktion erfolgt dann mittels einer Xenon-Hochdrucklampe (150 W), deren Licht durch Interferenzfilter (5) monochromatisiert und über einen Umlenkspiegel (7) auf die Probe gebracht wird. Durch die Verwendung von Graufiltern (5) kann die Intensität des Lichtes geregelt werden. Die thermische Reisoisomerisierungsreaktion des Azobenzols kann dabei spektroskopisch durch Messen der Absorption  $A(t)$  des Polymers bei  $\lambda=366$  nm (nahe des Maximums der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande) mittels eines Photomultipliers (9) ermittelt werden. Um die photochemische trans-cis Isomerisierung zu minimieren, wird die Intensität der

verwendeten UV-Strahlung mittels Graufiltern auf ca. 1% reduziert. Die Messung des Tiltwinkels und der Spontanpolarisation soll im Folgenden kurz erläutert werden.

#### 4.2.2.1 Messungen des Direktorneigungswinkels

Der Direktortiltwinkel kann am oben beschriebenen Messplatz nach einer modifizierten Methode nach Etxebarria et al. ermittelt werden.<sup>84</sup> Dazu wird an die Testzelle (8) eine Rechteckspannung angelegt und die Probe mit zirkular polarisiertem Licht eines HeNe-Lasers ( $\lambda=632,8$  nm) bestrahlt. Mittels einer Photodiode (11) werden dann die Transmissionen der beiden ferroelektrischen Schaltzustände in Abhängigkeit von der Winkelposition  $\omega t$  eines mit der Kreisfrequenz  $\omega$  rotierenden Analysators (10) aufgenommen. Die Wellenlänge des eingesetzten Laserlichtes ist dabei fern der Absorptionsbanden des Azobenzols, so dass hierdurch keine ungewollte Photoisomerisierung induziert wird. Die zeitabhängigen Transmissionen der beiden Schaltzustände mit den beiden Direktorneigungen  $+\theta$  bzw.  $-\theta$  ergeben sich zu:

$$\vartheta_1(t) \sim [1 - \sin(2(\omega t - \varphi + \theta)) \sin \delta] \quad \text{Gleichung 4-2}$$

$$\vartheta_2(t) \sim [1 - \sin(2(\omega t - \varphi - \theta)) \sin \delta] \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Die Phasendifferenz der beiden Kurven beträgt  $2\theta$ , woraus der Tiltwinkel  $\theta$  mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann. Die Phasendifferenz zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl ist gegeben durch:

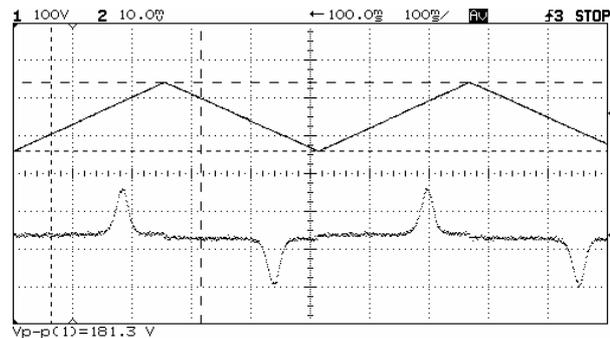
$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \Delta x \quad \text{Gleichung 4-4}$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des Laserlichts,  $\Delta n$  die Doppelbrechung und  $\Delta x$  die Zelldicke (Elektrodenabstand).

#### 4.2.2.2 P<sub>S</sub>-Messungen

Die spontane Polarisation P<sub>S</sub> ist über die Messung des Polarisationsumkehrstroms beim Schalten des ferroelektrischen Materials zugänglich. Bei dieser als „field-reversal-method“ bezeichneten Messtechnik wird eine Dreieckspannung an die Testzelle angelegt, wodurch

diese als Plattenkondensator wiederholt ge- und entladen wird.<sup>85,86</sup> Mittels eines Speicheroszilloskops wird der Gesamtstrom  $I(t)$  als Spannungsabfall  $U(t)$  über einen in Reihe geschalteten Referenzwiderstand  $R$  aufgezeichnet. Durch das ferroelektrische Schalten der Mesogene erfolgt ein zusätzlicher Ladungstransport, der als Peak auf einer Basislinie als Beitrag zum Gesamtstrom detektiert werden kann.



**Abbildung 4-8:** Exemplarisches Oszilloskopbild für das Polymer **P1a** (siehe Kapitel 4.1.1) zur Ermittlung der spontanen Polarisation  $P_S$  ( $S_C^*$ -Phase,  $T=40^\circ\text{C}$ ). Die obere Kurve zeigt die an die Testzelle angelegte Dreiecksspannung, während die untere Kurve die Stromantwort  $I(t)$  (mit Polarisationsumkehrstrom) zeigt.

Die spontane Polarisation kann schließlich durch Integration der Peakfläche über folgenden Zusammenhang ermittelt werden:

$$P_S = \frac{Q}{2A} = \frac{1}{2A} \int I(t) dt = \frac{1}{2A \cdot R} \int U(t) dt \quad \text{Gleichung 4-5}$$

Der Faktor  $\frac{1}{2}$  resultiert aus der Tatsache, dass beim ferroelektrischen Schalten die Polarisation von  $-P_S$  nach  $+P_S$  geschaltet wird und der gemessene Umkehrstrom somit dem doppelten Wert der Spontanpolarisation entspricht.

### 4.2.3 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden finden sich einige funktionale Zusammenhänge, welche zum besseren Verständnis der sich anschließenden Publikation beitragen sollen.

### 4.2.3.1 Korrelation zwischen $P_S$ und Direktorneigungswinkel

Die spontane Polarisation  $P_S$  eines ferroelektrischen Flüssigkristalls korreliert über einfache funktionale Zusammenhänge mit dem Direktorneigungswinkel der chiralen Mesogene. In der  $S_C^*$ -Phase ist  $P_S$  nach den in Kapitel 1.1.2.1 aufgeführten Symmetrieüberlegungen senkrecht zu der von  $\mathbf{z}$  und  $\mathbf{n}$  aufgespannten Tiltenebene ausgerichtet:

$$P_S \propto \hat{z} \times \hat{n} \qquad \text{Gleichung 4-6}$$

Daraus folgt folgende Proportionalität zwischen  $P_S$  und dem Tiltwinkel  $\theta$ :

$$P_S \propto \sin\theta \qquad \text{Gleichung 4-7}$$

Im Grenzfall kleiner Tiltwinkel gilt wegen  $\sin\theta \sim \theta$  somit näherungsweise:

$$P_S \propto \theta \qquad \text{Gleichung 4-8}$$

Anhand dieser einfachen Proportionalität soll in Kapitel 4.2.4 in der Publikation „Photoresponsive Ferroelectric Liquid-Crystalline Polymers“ der Ursprung der lichtinduzierten Änderungen der spontanen Polarisation durch Messungen des Direktortiltwinkels in verschiedenen photostationären Zuständen überprüft werden.

### 4.2.3.2 Grundlagen zur Kinetik

In Kapitel 4.2.4 soll in detaillierter Weise die Kinetik der thermischen Relaxationsprozesse (Isomerisierungsreaktion,  $P_S$ , Direktortilt) untersucht werden. Wie in der Einleitung erwähnt, gehorcht die thermische Reisoomerisierung der Azobenzole einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Isomerisierungsreaktion kann dabei aufgrund der sehr geringen Überlappung mit den Absorptionsbanden des cis-Isomers sehr einfach durch Messen der  $\pi-\pi^*$ -Absorption des trans-Azobenzols verfolgt werden. Für die Absorption  $A$  im Bereich des  $\pi-\pi^*$ -Maximums gilt dann:

$$A(t) = A_{\max} - \Delta A \exp(-kt) \quad \text{Gleichung 4-9}$$

Hierbei ist  $A_{\max}$  die  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorption für  $t \rightarrow \infty$ ,  $\Delta A$  die Differenz  $A_{\max} - A(0)$  und  $k$  die Geschwindigkeitskonstante des monoexponentiellen Prozesses.

Für die Untersuchung der Kinetik der thermischen Relaxation der ferroelektrischen Parameter  $P_S$  und  $\theta$  konnte ebenfalls monoexponentielles Verhalten gefunden werden. Die im Folgenden durchgeführten kinetischen Analysen wurden dabei mittels folgender (analoger) funktionaler Zusammenhänge durchgeführt:

$$P_S(t) = P_{S,\max} - \Delta P_S \exp(-kt) \quad \text{Gleichung 4-10}$$

$$\theta(t) = \theta_{\max} - \Delta \theta \exp(-kt) \quad \text{Gleichung 4-11}$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist abhängig von der Temperatur und über die Arrhenius-Gleichung mit der der Aktivierungsenergie  $E_A$  verknüpft:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 4-12}$$

Hierbei sind  $E_A$  die Aktivierungsenergie des jeweiligen Prozesses,  $k_0$  ein präexponentieller Faktor,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur (Einheit: K). Durch Umformen erhält man:

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 4-13}$$

Durch Ermitteln der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bei verschiedenen Temperaturen und anschließende Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/RT$  kann die Aktivierungsenergie dann aus der Steigung der resultierenden Geraden ermittelt werden.

#### 4.2.4 Publikation: „Photoresponsive Ferroelectric Liquid-Crystalline Polymers“

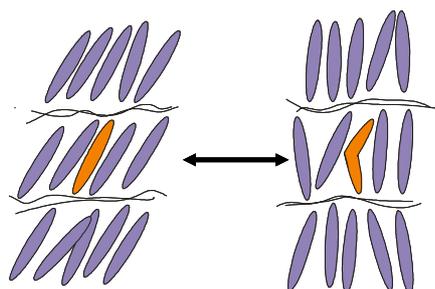
##### Photoresponsive Ferroelectric Liquid Crystalline Polymers

Patrick Beyer<sup>1</sup>, Michael Krueger<sup>2</sup>, Frank Giesselmann<sup>2</sup>, and Rudolf Zentel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Prof. R. Zentel, P. Beyer, Institute of Organic Chemistry, University of Mainz, Duesbergweg 10-14, D-55099 Mainz (Germany), E-mail: zentel@uni-mainz.de

<sup>2</sup>Prof. F. Giesselmann, M. Krueger, Institute of Physical Chemistry, University of Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart (Germany)

Veröffentlicht in: *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 109.

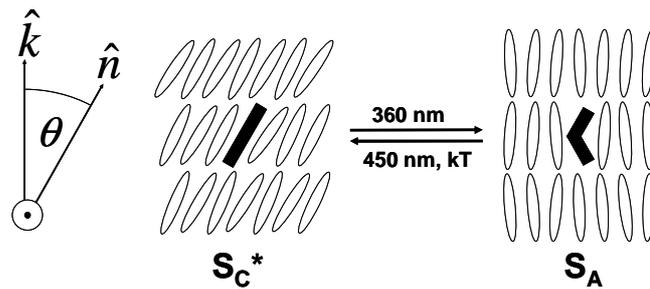


The photoresponse of ferroelectric smectic side-chain LC-polymers containing a photoisomerizable azobenzene derivative as a covalently linked photochromic side group was investigated. By static measurements in different photostationary states the effect of trans-cis isomerization on the material's phase transition temperatures and the ferroelectric properties (spontaneous electric polarization  $P_S$  and director tilt angle  $\theta$ ) was analyzed. It turned out that the Curie temperature (transition  $S_C^*$  to  $S_A$ ) can be reversibly shifted by up to 17°C. The molecular mechanism of this “photoferroelectric effect” was studied in detail by time-resolved measurements of the dye's optical absorbance, the director tilt angle and the spontaneous polarization showing a direct response of the ferroelectric parameters on the molecular isomerization. The kinetics of the thermal reversion of the azo dye in the liquid crystalline matrix were evaluated. A comparison to the reversion reaction in isotropic solution (toluene) revealed a faster thermal relaxation of the dye in the liquid crystalline phase.

## 1. Introduction

The incorporation of photochromic dyes in liquid crystals leads to materials whose properties can be changed by interaction with light. Besides photoinduced shifts of phase transition temperatures<sup>[1]</sup> the photomodulation of the spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystals has been investigated.<sup>[2,3]</sup> In general these “photoresponsive liquid crystals” can be prepared by dissolving small amounts of photochromic dopants like for example azobenzenes, thioindigo or dithienylethene in a liquid crystalline host phase.<sup>[4-6]</sup> This method is however restricted to rather low concentrations of dopants due to limited solubilities and demixing effects upon photoisomerization. In this respect side chain liquid crystalline polymers (SCLCPs), in which the dye is covalently attached as a side group to a polymer backbone, seem to be an ideal alternative. Besides the advantageous properties of polymeric materials (e.g. better processibility) the demixing of the dye and the LC matrix is restricted in SCLCPs due to the dyes’ covalent linkage to the polymer backbone. It is thus possible to incorporate substantially larger amounts of isomerizable groups.

In our work we employed an azobenzene derivative as photochromic sidegroup in a SCLCP. Azobenzenes are known to undergo drastic changes in molecular shape upon photoisomerization from the trans- to the cis-form. Whereas the trans-isomer is a rodlike molecule that easily adopts to a calamitic LC matrix the kinked cis-isomer disturbs the liquid crystalline order and can thus be used to change the material properties. In mixtures of azobenzenes and a smectic liquid crystal the isomerization process can be accompanied by a segregation of the cis-isomers between two smectic layers as described by Lansac et al.<sup>[7]</sup> This however seems impossible in the side-chain polysiloxanes used in our work. Due to their microphase separated structure<sup>[8,9]</sup> the cis-isomers are “trapped” in the smectic layers which prevents the segregation. In our previous work we showed that shifts of the phase transition temperatures of up to 17°C can be induced by this photochemical isomerization process (see figure 1).<sup>[10]</sup> For the investigation of photoinduced effects ferroelectric LC polymers are of special interest due to the spontaneous electric polarization  $P_S$  exhibited by the chiral smectic C phase ( $S_C^*$ ). As  $P_S$  vanishes at the phase transition to the  $S_A$  phase (Curie temperature  $T_C$ ) its measurement enables us to accurately monitor photoinduced phase shifts. Besides that materials exhibiting a photoswitchable electric polarization (“photoferroelectrics”) are of increasing interest due to their potential applications as molecular switches<sup>[5]</sup> or UV sensors.<sup>[11]</sup>

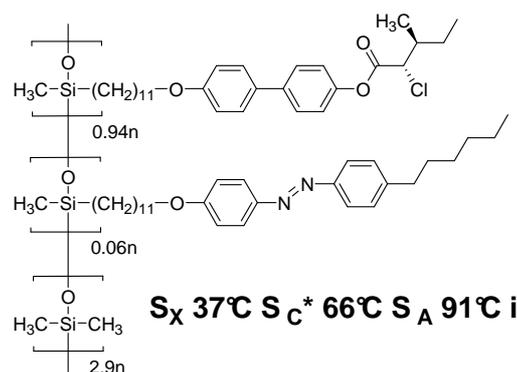


**Figure 1.** Schematic representation of a photoresponsive LC mixture. Isomerization of the photochromic dopant molecule (azobenzene) induces an isothermal phase transition from the tilted ferroelectric  $S_C^*$ -phase to the  $S_A$  phase. The back-isomerization can be induced photochemically at longer wavelengths ( $>420$  nm) or in a thermally activated process at longer time scales (hours). In the  $S_C^*$  phase the average direction  $\mathbf{n}$  of the molecular long axes (director) is tilted by an angle  $\theta(T)$  with respect to the layer normal  $\mathbf{k}$ .  $P_S$  is oriented perpendicular to  $\mathbf{k}$  and  $\mathbf{n}$ .

For low molecular weight photoferroelectric mixtures different mechanisms leading to the photomodulation of  $P_S$ , i.e. correlations between the molecular isomerization and the ferroelectric parameters ( $T_C$ , director tilt  $\theta$ ,  $P_S$ ) have been discussed. For polymeric systems, which can include a much higher content of photoisomerizable groups, no refined investigations have been done so far. In this regard a particular question is whether the specific structure of our material (e.g. microphase separation, trapping of chromophore, etc.) affects these interactions. On the other hand the influence of the anisotropic surrounding on the isomerization reaction might be crucial. We now address these open questions by detailed investigations of these photoinduced effects including static (photostationary) and dynamic (time-resolved) measurements of  $P_S$ , the director tilt angle  $\theta$  and the optical absorbance  $A$ .

## 2. Results and discussion

The system under investigation is a ferroelectric side chain polysiloxane that contains 6 mol-% of an isomerizable azo dye. Its synthesis and characterization has been described elsewhere.<sup>[10]</sup> The polymer forms broad smectic phases ( $S_A$ ,  $S_C^*$  and an unknown smectic phase  $S_X$ ). The ferroelectric transition from  $S_A$  to  $S_C^*$  is observed at  $T_C=66^\circ\text{C}$ .

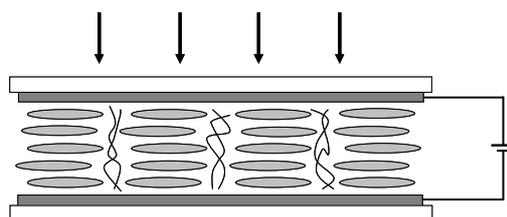


**Figure 2.** Molecular structure and phase sequence of the investigated polymer

### 2.1 Photostationary measurements:

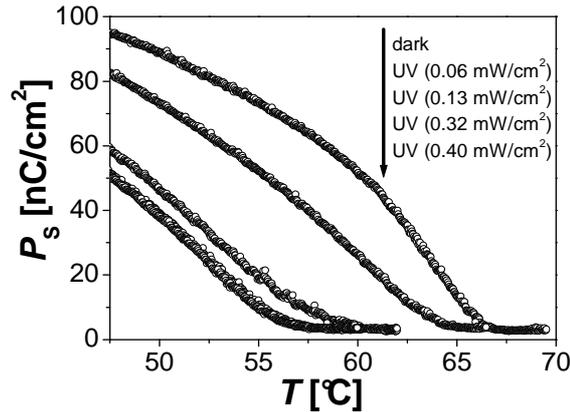
The photochromism of the polymer was first investigated by UV/Vis measurements in different photostationary states (dark, UV, Vis) in solution. The maximum of the  $\pi$ - $\pi^*$  absorbance that induces the trans-cis isomerization is found at 352 nm. Irradiation with  $\lambda=450$  nm (corresponding to the  $n$ - $\pi^*$  transition of the cis-isomer) then induces the reversion to the thermodynamically more stable trans-isomer. As the visible light also induces the trans-cis isomerization of the dye to a small extent a small concentration of cis-isomers remains in this photostationary state. We thus have a (almost quantitative) reversible photoisomerization of our chromophore.

In order to investigate the influence of isomerization on the ferroelectric properties of our material we measured the spontaneous polarization  $P_S$  under constant irradiation with UV-light ( $\lambda=366$  nm) of different intensities. The geometry of the experiments is shown in figure 3.



**Figure 3.** Geometry of the performed experiments. The glass substrates (white rectangles) are coated with thin Indium-Tin-Oxide (ITO) layers as transparent electrodes (grey rectangles). The mesogens are oriented in a planar way with the smectic layer planes being perpendicular to the glass substrates. The arrows denote the direction of light propagation through the sample.

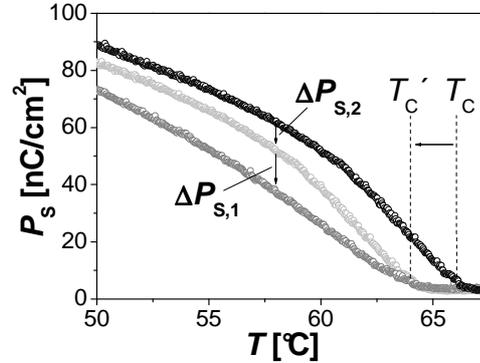
The results are presented in figure 4. It can be seen that irradiation leads to a reduction of  $P_S$  and a pronounced shift of  $T_C$  to lower temperatures. The extent of this photoferroelectric effect  $dP_S/dI_{UV}$  strongly depends on the applied UV-intensity and thus on the concentration of cis-isomer formed in the respective photostationary state. At a light intensity of  $I_{UV} \sim 0.3 \text{ mW/cm}^2$  a saturation value is reached corresponding to a maximum concentration of cis-isomers. At this point the shift in  $T_C$  is saturated with  $\Delta T_C \sim 10\text{K}$ .



**Figure 4.** Temperature dependence of the spontaneous polarization  $P_S$  of the polymer in the dark state and under irradiation with UV light of different intensities. The curves for  $I=0.32 \text{ mW/cm}^2$  and  $I=0.40 \text{ mW/cm}^2$  come close to each other since a saturated concentration of cis-isomers is reached.

The  $P_S$  of our material is influenced by the presence of cis-azobenzenes in different ways. From a thermodynamical point of view the cis-isomer acts as an “impurity” which reduces the phase transition temperature. In addition to that the change in molecular geometry disturbs the packing and polar order of the LC-phase. A graphical separation of these superimposing effects can be achieved by shifting the  $P_S(T)$ -curve of the dark state to the  $T_C'$  of the irradiated state. The curves are then standardized to the same normalized temperature  $T_{\text{norm}} (=T-T_C)$ , which renormalizes contributions caused by the photoinduced shift of  $T_C$  (figure 5). The remaining change of  $P_S$  (at a constant normalized temperature) is then referred to as the primary photoferroelectric effect ( $\Delta P_{S,1}$ ) in contrast to the secondary effect ( $\Delta P_{S,2}$ ) that is due to the shift of  $T_C$ .<sup>[12]</sup> As can be seen in figure 5 a distinct primary photoferroelectric effect is found for our polymer. At a temperature of e.g.,  $T=58^\circ\text{C}$  (see figure) the primary effect contributes to 56% to the overall  $P_S$  change  $\Delta P_{S,\text{total}}$ ). In the close vicinity of  $T_C$  the photoferroelectric effect mainly originates from the shift of the phase transition temperature (e.g.,  $T=63^\circ\text{C}$ :  $\Delta P_{S,2}/\Delta P_{S,\text{total}}=0.82$ ). In this temperature range large

$P_S$  changes can be obtained under isothermal conditions. Far from  $T_C$  however secondary contributions are minimized and the primary effect significantly contributes to the  $P_S$  reduction.

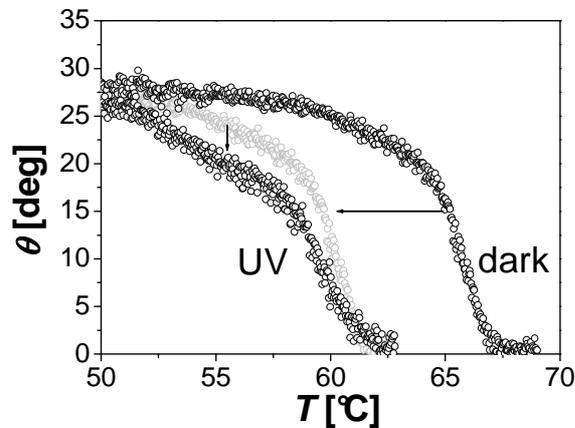


**Figure 5.** Graphic separation of the superimposing effects leading to the photoinduced ( $I=0.06$   $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) reduction of  $P_S$ . The photoferroelectric effect ( $dP_S/dI_{UV}$ ) is split up into primary ( $\Delta P_{S,1}$ , photoinduced change of polar ordering/packing) and secondary ( $\Delta P_{S,2}$ , photoinduced shift of  $T_C$ ) contributions.

In theory the magnitude of the spontaneous polarization  $P_S$  depends in first approximation linearly on the director tilt  $\theta$ . In earlier studies Langhoff and Giesselmann<sup>[13]</sup> showed for photoferroelectric LC mixtures that in the limit of low UV intensities ( $15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) and low dopant concentrations the tilt angle remained basically unchanged by the UV irradiation. Recently Nair et al. reported that in their systems the tilt changes could be solely explained by the shift of the phase transition temperature.<sup>[11]</sup> In their work the  $\theta(T)$ -curves for the dark state and under UV-irradiation perfectly matched when plotted as a function of the normalized temperature.

To investigate the  $P_S$ - $\theta$  relationship for our polymer we performed measurements of  $\theta$  in two different photostationary states (dark and UV,  $I_{UV}=0.06$   $\text{mW}/\text{cm}^2$ ). The experiment reveals a pronounced change of  $\theta$  upon irradiation with UV light and clearly shows the shift of  $T_C$ . In agreement with the  $P_S$  measurements an additional decrease of the tilt angle apart from the change originating from the shift of  $T_C$  could be detected. In contrast to the results on photoferroelectric mixtures mentioned above we thus observe a “primary photoclinic effect” as defined by Nair et al.<sup>[11]</sup> The relative changes (primary as well as secondary contributions) are comparable to the relative  $P_S$  changes in the respective photostationary state and thus indicate that in our material the reduction of  $P_S$  (at least for

the UV intensities chosen for the experiments) mainly originates from a photoinduced change of the director tilt angle.

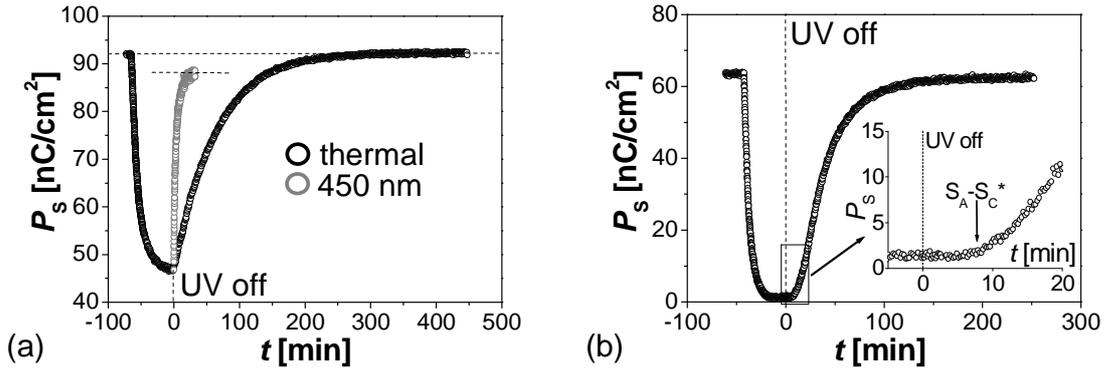


**Figure 6.** Temperature dependence of the director tilt angle in the dark state and under exposure to UV-light ( $I_{UV}=0.06 \text{ mW/cm}^2$ ).

## 2.2 Time-resolved measurements:

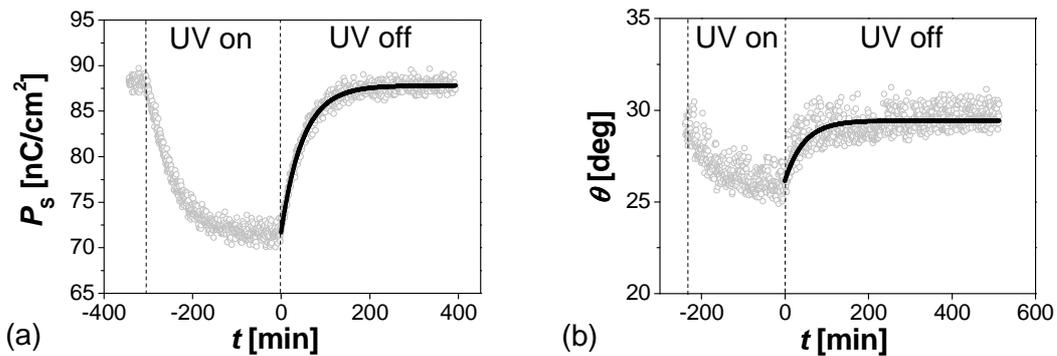
In order to study the dynamics of these photoinduced effects we performed time-resolved measurements of  $P_S$  under isothermal conditions. Selected measurements are depicted in figure 7. The results depend on the proximity to  $T_C$ . Well below  $T_C$  at  $T=48^\circ\text{C}$  ( $T_C-T=18^\circ\text{C}$ ) upon UV-irradiation  $P_S$  significantly decreases by 50% of its initial value until a new photostationary state with a photostationary concentration of cis-isomers is reached (figure 7a). The  $P_S$  reduction follows the reisomerization of the azo compound and can thus be restored either photochemically by irradiation with  $\lambda=450 \text{ nm}$  or thermally. Whereas in the thermal process the  $P_S$  recovers its initial value the photochemical reisomerization yields a polarization of only 95% of the dark state value as a consequence of the dyes' incomplete reisomerization. The photoinduced restoration of  $P_S$  was found to proceed much faster (within minutes) than the thermal process.

At temperatures close below  $T_C$  the trans-cis isomerization induces an isothermal phase transition to the  $S_A$ -phase which leads to a total loss of  $P_S$ . A selected  $P_S(t)$  measurement at  $T=58^\circ\text{C}$  ( $T_C-T=8^\circ\text{C}$ ) displaying this effect is shown in figure 7b. After termination of the UV exposure  $P_S$  increases only after a delay time (see inset) corresponding to the time the system needs to restore the ferroelectric  $S_C^*$  phase. Depending on the chosen temperature and UV intensity our material's electric polarization can thus be reversibly altered and even totally switched off by irradiation.



**Figure 7.** Time resolved measurements of the spontaneous polarization  $P_s$  of the polymer during and after irradiation with UV light ( $I_{UV}=0.4 \text{ mW/cm}^2$ ) at selected temperatures far away from and close to  $T_C$ . (a)  $T=48^\circ\text{C}$  ( $T_C-T=18^\circ\text{C}$ ). For comparison the restoration of  $P_s$  was monitored during irradiation with visible light ( $\lambda=450 \text{ nm}$ ,  $I_{VIS}=0.84 \text{ mW/cm}^2$ ). (b)  $T=58^\circ\text{C}$  ( $T_C-T=8^\circ\text{C}$ ). At temperatures close to  $T_C$  UV irradiation induces an isothermal phase transition.

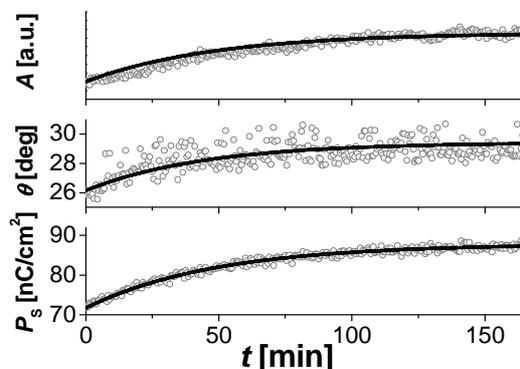
In order to directly compare the thermal  $P_s$  recovery to relaxation processes on the molecular level we measured  $P_s$  and the tilt relaxation both at a temperature of  $T=50^\circ\text{C}$ . Besides performing the experiments at a temperature far below  $T_C$  ( $T_C-T=16^\circ\text{C}$ ) a low UV intensity of  $0.06 \text{ mW/cm}^2$  was chosen to avoid a photoinduced transition to the  $S_A$  phase. The results of these measurements are depicted in figure 8.



**Figure 8.** Time resolved measurements of the (a)  $P_s$  and (b) the director tilt angle  $\theta$  at  $T=50^\circ\text{C}$  ( $I_{UV}=0.06 \text{ mW/cm}^2$ ). The solid lines are monoexponential fits of the respective relaxation curve.

The spontaneous polarization as well as the director tilt  $\theta$  were found to thermally recover following 1<sup>st</sup> order kinetics. The rate constants could then be evaluated by monoexponential fits of the respective relaxation curves giving similar values for both relaxation processes ( $k_{P_s}=[3.4\pm 0.028]\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ ;  $k_{\theta}=[3.7\pm 0.2]\cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ ). In addition to that the thermal

reisomerization of the azo dye was directly monitored by time resolved measurements of its  $\pi$ - $\pi^*$  absorbance at 366 nm. This curve can be well described with the same time constants. Figure 9 shows the results of these kinetic measurements.

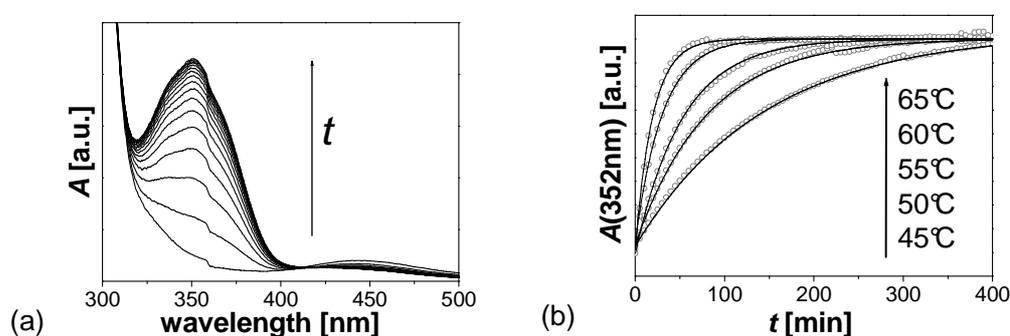


**Figure 9.** Comparison of the relaxation of spontaneous polarization  $P_S$ , director tilt  $\theta$  and the optical  $\pi$ - $\pi^*$  absorbance  $A$  of the investigated polymer at  $T=50^\circ\text{C}$ .

The comparative measurements clearly indicate that all three relaxations,  $P_S(t)$ ,  $\theta(t)$  and  $A(t)$ , follow the same monoexponential rate laws. According to these results the recovery of  $P_S$  (which is experimentally easier accessible than the absorbance) can be used to study the kinetics of the thermal reisomerization of the azo chromophore in the liquid crystalline bulk matrix.

For this purpose we performed a series of time-resolved  $P_S$  measurements at selected temperatures ranging from  $T=63.5^\circ\text{C}$  ( $T_C-T=2.5^\circ\text{C}$ ) to  $T=48^\circ\text{C}$  ( $T_C-T=18^\circ\text{C}$ ). The recovery of  $P_S$  was detected after irradiation with UV light of the intensity  $I_{UV}=0.06 \text{ mW/cm}^2$ , leading to a small  $P_S$  modulation. Other kinetic measurements were performed after irradiation with  $I_{UV}=0.4 \text{ mW/cm}^2$  (see table 1a) which led to larger changes of the  $P_S$  and in some cases (close to  $T_C$ ) to an isothermal phase transition. In these cases only the part of the curve beyond the inflection point was used for evaluation of the rate constants. Table 1a summarizes the results of these measurements including the relaxation times  $\tau=1/k$ . The comparative measurements at  $T=58^\circ\text{C}$  clearly show that the relaxation kinetics do not depend on the light intensity used for the generation of the respective photostationary state, i.e. the initial concentration of cis-isomers. In both cases the same rate constants are found for the relaxation processes. Consequently the linearity between the concentration of cis isomers and the  $P_S$  shown in figure 9 seems to be valid not only in the limit of small cis concentrations but for a large concentration range.

For comparison we investigated the kinetics of the thermal reisomerization of the azochromophore in solution by time-resolved UV/Vis measurements in the temperature range of the  $S_C^*$  phase. For this purpose a diluted solution of the polymer in toluene was irradiated with UV light until no further decrease of the  $\pi$ - $\pi^*$  absorbance was detected. UV/Vis spectra were then recorded in time intervals of  $\Delta t=5$  min. Figure 10a shows a selected measurement at  $T=65^\circ\text{C}$ . The rate constants were then obtained from monoexponential fits of the thermal relaxation curves of the  $\pi$ - $\pi^*$  absorbance at  $\lambda_{\text{max}}=352$  nm (figure 10b). The rate constants and relaxation times for the thermal reisomerization in solution are summarized in table 1b.



**Figure 10.** Time-resolved UV/Vis-measurements for evaluation of the thermal reisomerization kinetics in toluene solution. (a) Selected measurement at  $T=65^\circ\text{C}$ , time between single measurements:  $\Delta t=5$  min. (b) Time evolution of the  $\pi$ - $\pi^*$  absorbance at different temperatures. The solid lines are monoexponential fits of the respective relaxation curves.

**Table 1.** Rate constants and relaxation times for the thermal reisomerization of the azobenzene in a) the liquid crystalline bulk matrix and b) in isotropic solution (toluene). In the bulk measurements (a) the experiments marked with a star were done after irradiation with light of intensity  $I_{\text{UV}}=0.06$   $\text{mW}/\text{cm}^2$ .

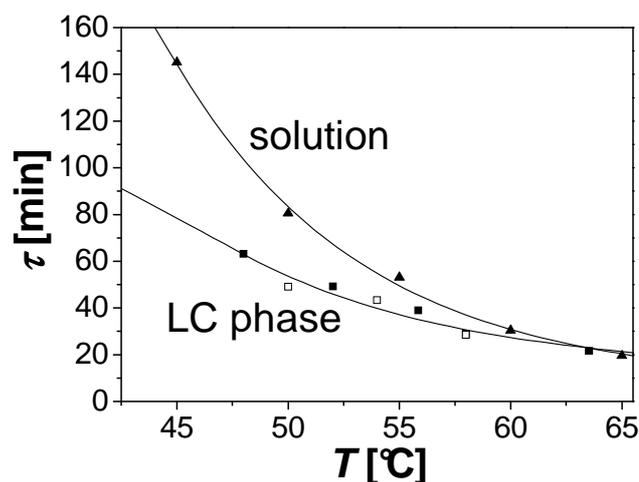
a)

$T/^\circ\text{C}$	$k/10^{-4}\text{s}^{-1}$	$\tau/\text{min}$
48.0	2.64	63.1
50.0*	3.40	49.0
52.0	3.39	49.1
54.0*	3.85	43.3
56.0	4.29	38.8
58.0*	5.86	28.4
58.0	5.80	28.7
63.5	7.69	21.6

b)

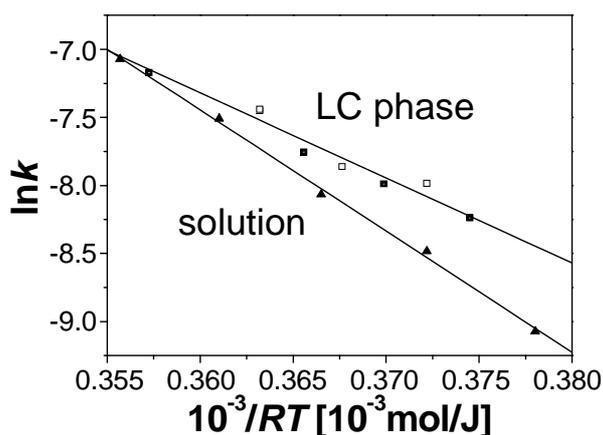
$T/^\circ\text{C}$	$k/10^{-4}\text{s}^{-1}$	$\tau/\text{min}$
45	1.20	138.9
50	2.03	82.0
55	3.33	50.0
60	5.55	30.0
65	9.20	18.1

A comparison of the kinetic data shows that the relaxation times  $\tau$  for the thermal reversion of the azo dye clearly differ depending on the surrounding matrix (see figure 11). Whereas a relaxation time of  $\tau=82$  min was found for the thermal reversion in solution at  $T=50^\circ\text{C}$  the relaxation of the dye at the same temperature proceeded much faster in the liquid crystalline environment ( $\tau=49$  min).



**Figure 11.** Comparison of the relaxation times ( $\tau=1/k$ ) of the thermal reversion of the azo dye in isotropic solution ( $\blacktriangle$ ) and in the LC phase ( $\blacksquare, \square$ ).  $\blacksquare$ : after irradiation with  $I_{UV}=0.4$  mW/cm<sup>2</sup>,  $\square$ : after irradiation with  $I_{UV}=0.06$  mW/cm<sup>2</sup>.

The faster reversion rates (smaller relaxation times) of the azo dyes in the bulk sample results from a smaller activation energy compared to the isomerization in solution. Whereas the evaluation of the solution kinetics yielded an activation energy of 89 kJ/mol (which corresponds to values found in literature)<sup>[14]</sup> the Arrhenius plot for the reversion in the bulk sample gave an  $E_A$  of only 63 kJ/mol (see figure 12). This reduction clearly shows the strong influence of the anisotropic environment on the isomerization reaction. In contrast to the rod-like trans-azobenzene the kinked cis-isomer finds itself in an energetically unfavourable (strained) state as a consequence of the lateral tension exhibited by the liquid crystalline environment. This then leads to a significantly lower activation energy which can be understood in analogy to the anomalously fast reversion of azobenzene derivatives in glassy polymers.<sup>[15,16]</sup>



**Figure 12.** Arrhenius plots for evaluation of the activation energies for the thermal reversion of the dye in isotropic solution (▲) and in the LC-bulk (■,□). ■: after irradiation with  $I_{UV}=0.4$  mW/cm<sup>2</sup>, □: after irradiation with  $I_{UV}=0.06$  mW/cm<sup>2</sup>.  $R$ : universal gas constant,  $T$ : absolute temperature.

### 3. Conclusions

Large photoinduced changes of the spontaneous polarization and shifts of the Curie temperature could be (reversibly) induced by the trans-cis isomerization of an azo dye bound to a ferroelectric LC-polymer. Changes of the director tilt angle  $\theta$  were found to be the main reason for the reduction of  $P_S$  upon UV irradiation. The kinetics of the thermal relaxation of  $P_S$  and the director tilt  $\theta$  were directly compared to the thermal reversion of the azo dye showing a direct response of both parameters on the molecular isomerization. Comparative investigations of the thermal isomerization of the azo dye in isotropic solution revealed a slower reversion compared to the bulk measurements. These results can be explained by the reduced activation energy for the thermal reversion in the LC matrix.

## 4. Experimental

The synthesis and characterization of the investigated polymer has been described in detail in reference [10].

### 4.1 Measurements in solution:

The UV/Vis measurements in solution (toluene,  $c=0.64$  g/l) were performed using a scanning spectrometer UV-2102 equipped with a TCC-260 temperature-controlled cell holder from Shimadzu.

The photoisomerization was done using a mercury high pressure lamp from LOT Oriol (500 W). Filters for defined UV (365 nm) and Vis (>420 nm) irradiation were used for the selective isomerization, an irradiation time of 30 min (both UV and Vis) assured the formation of photostationary states as checked by preliminary measurements. For the kinetic measurements in solution UV/Vis spectra were recorded in time intervals of  $\Delta t=5$  min. The rate constants were evaluated by monoexponential plots of the relaxation of the  $\pi-\pi^*$  absorbance at 352 nm.

### 4.2 Measurements in bulk:

The opto-electronic setup used for the  $P_S$ ,  $\theta$  and optical absorbance measurements in the liquid crystalline phase is described in detail in reference [13].

For the measurements the polymer was filled into a commercially available liquid crystal cell (E.H.C., Japan, cell gap 10  $\mu\text{m}$ ) by capillary action. The glass substrates are covered with transparent Indium-Tin-Oxide (ITO) electrodes. An additional orientational layer of polyimide leads to a planar alignment of the mesogens with the smectic layer planes oriented perpendicular to the glass substrates. The transparency of the cell in the investigated wavelength range was checked by preliminary absorbance measurements. The absorbance of the filled liquid crystal cell in the dark state was found to be  $A(366\text{ nm}) < 1$  which assures a sufficient penetration of the irradiation through the whole sample, especially since it decreases significantly during the isomerization process ( $A=0.4$  for the cis-form). A precise temperature control was accomplished using a circulation thermostat (Julabo HP F25) equipped with a temperature sensor (PT-100) located directly at the sample. The  $P_S$  was measured by the “triangular field method”<sup>[17]</sup> at switching frequencies of 5.3 Hz ( $U=60$  V). The tilt measurements were done at switching frequencies of  $\nu=25-30$  Hz ( $U=50-60$  V rectangular voltage). The switching times of a reference polymer

without azo dye were found to be  $\tau < 10$  ms within the investigated temperature range<sup>[18]</sup>, thus the applied switching frequencies allow a complete ferroelectric switching for both the  $P_S$  and the director tilt measurements. In addition to that polarized FT-IR investigations on the segmental relaxation processes for this reference polymer revealed relaxation times of  $\tau < 1$  ms in the  $S_C^*$  phase. Consequently reorientation processes of the polymer backbone and the molecular segments proceed very fast compared to the ferroelectric switching process and can be neglected.<sup>[19]</sup>

The isomerization experiments were performed under constant irradiation using a Xe-high-pressure lamp (Perkin-Elmer, 150 W). The light is incident perpendicular to the cell surfaces. For the selective isomerization the light was monochromatized using interference filters of the wavelength  $\lambda = 366$  nm and 450 nm (Linos Photonics). The light intensity was controlled using neutral filters of known optical density. The isomerization of the azo dye was recorded by measuring the optical absorbance of the polymer at 366 nm (close to the maximum of the  $\pi-\pi^*$  absorbance) by a photomultiplier tube.

- [1] T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke, *Macromolecules* **1990**, 23, 42.
- [2] T. Ikeda, T. Sasaki, K. Ichimura, *Nature* **1993**, 361, 423.
- [3] H. J. Coles, H. G. Walton, D. Guillon, G. Poetti, *Liq. Cryst.* **1993**, 15, 551.
- [4] A. Langhoff, F. Giesselmann, *Ferroelectrics* **2000**, 244, 283.
- [5] L. Dinescu, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8111.
- [6] K. E. Maly, M. D. Wand, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7989.
- [7] Y. Lansac, M. A. Glaser, N. A. Clark, O. D. Lavrentovich, *Nature* **1999**, 398, 54.
- [8] M. Vennes, R. Zentel, M. Rössle, M. Stepputat, U. Kolb, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2123.
- [9] H. Poths, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **1994**, 16, 749.
- [10] P. Beyer, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 874.
- [11] G. Nair, G. Hedge, S. K. Prasad, C. V. Lobo, Y. S. Negi, *Phys. Rev. E* **2006**, 73, 011712.
- [12] A. Langhoff, F. Giesselmann, *Journal of Chemical Physics* **2002**, 117, 2232.
- [13] A. Langhoff, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 424.
- [14] G. Zimmerman, L. Y. Chow, U. J. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3528.
- [15] C. Eisenbach *Macromol. Chem.* **1978**, 179, 2489.
- [16] C. S. Paik, H. Morawetz, *Macromolecules* **1972**, 5, 171.

[17] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, 22 (10), L661.

[18] E. Gebhard, *Ferroelectric Liquid Crystalline Elastomers*, Ph. D. thesis, University of Mainz, Germany, **1998**.

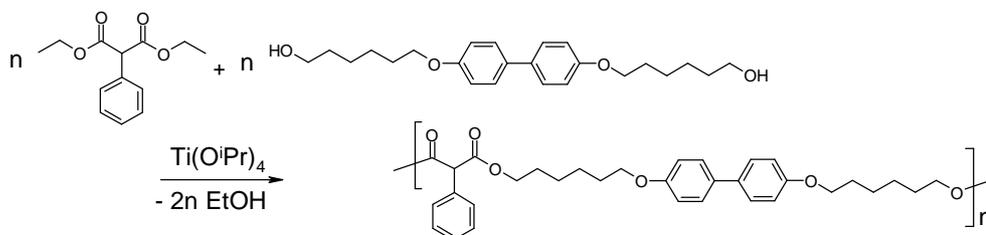
[19] S. Shilov, E. Gebhard, H. Skupin, R. Zentel, F. Kremer, *Macromolecules* **1999**, 32, 1570.

## 5 Synthese und Charakterisierung flüssigkristalliner Hauptkettenelastomere und Untersuchungen des thermo-mechanischen Verhaltens

### 5.1 Synthese photovernetzbarer Hauptkettenelastomere

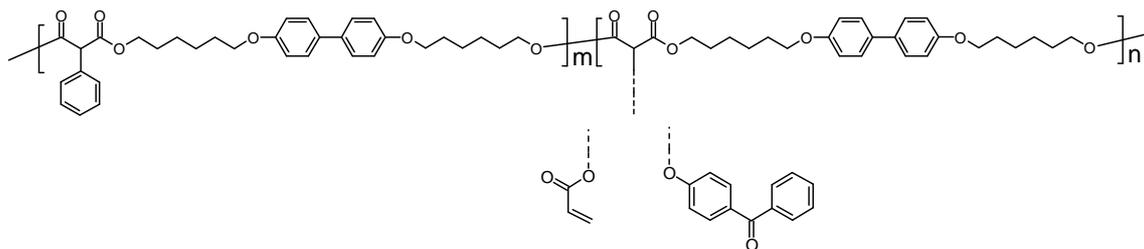
Hauptkettenelastomere sind aufgrund ihres interessanten thermomechanischen Verhaltens und der großen makroskopischen Formänderungen an Phasenübergängen von großem Interesse als lineare Aktuatoren. Im Gegensatz zu Seitenkettenelastomeren, bei denen neue (mikroskopische) Probengeometrien über Photovernetzung funktionalisierter Polymere dargestellt werden konnten, ist dieser Weg für Hauptkettenelastomere noch nicht untersucht worden. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung neuer Synthesestrategien für die Darstellung von LC-Hauptkettenelastomeren durch Photovernetzung funktionalisierter Polymere. Dabei soll versucht werden, die für Seitenkettensysteme bekannten Synthesewege (Einsatz von Acrylat- oder Benzophenonseitengruppen) auf Hauptkettensysteme zu übertragen.

Ausgangspunkt dieser Untersuchungen sollen bekannte Hauptkettenpolymalonate sein, die über eine Titan(IV)-katalysierte Umesterungspolykondensation in der Schmelze erhalten werden können (siehe Abbildung 5-1).<sup>87</sup>



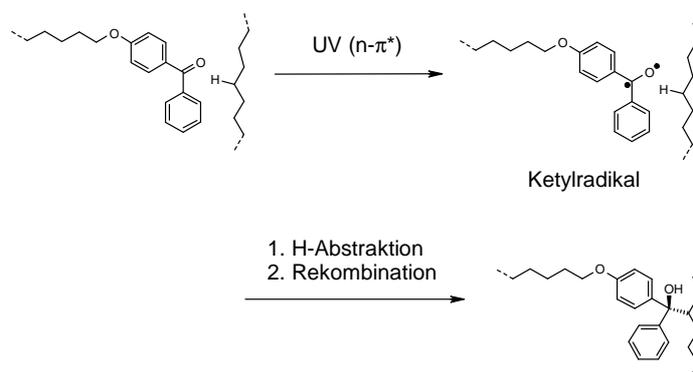
**Abbildung 5-1:** Allgemeine Darstellung von Hauptkettenpolymalonaten mittels Ti(IV)-katalysierter Umesterungspolykondensation.

Basierend auf diesen Polymeren sollen Synthesekonzepte für die Darstellung photovernetzbarer Hauptkettenpolymere entwickelt werden. Dies soll durch die Synthese neuer funktionalisierter Malonatmonomere realisiert werden. Die generelle Struktur der Zielverbindungen (Copolymere) ist in Abbildung 5-2 dargestellt.



**Abbildung 5-2:** Generelle Struktur der zu synthetisierenden LC-Hauptkettenpolymere. Es sollen Copolymere dargestellt werden, an die lateral photoaktive Gruppen (Acrylat, Benzophenon) angebunden sind.

Während die Vernetzung der acrylat-funktionalisierten Polymere über radikalische Polymerisation der lateral angebundenen Seitengruppen unter Bildung polyfunktioneller Netzwerkpunkte erfolgt, liefert der Einsatz von Benzophenon-Seitengruppen bifunktionelle Vernetzungspunkte. Die Vernetzung verläuft hierbei über die photochemische Generierung eines Ketylradikals, welches dann mit C-H  $\sigma$ -Bindungen entsprechend nachfolgend gezeigtem Mechanismus reagiert.<sup>88</sup>



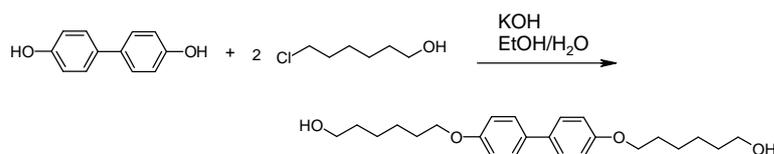
**Abbildung 5-3:** Mechanismus der Vernetzung mittels photoaktiver Benzophenonseitengruppe. Durch Bestrahlung im Bereich der n- $\pi^*$ -Bande des Benzophenons erfolgt die Bildung eines Ketylradikals, das mit C-H  $\sigma$ -Bindungen unter H-Abstraktion und anschließender Rekombination reagieren kann.

Das folgende Kapitel 5.1.1 beschreibt die Synthese und Charakterisierung linearer, unvernetzbarer LC-Polyester, die als Referenzsysteme für die Darstellung vernetzbarer Polymere dienen sollen. Im Anschluss finden sich die Ergebnisse zur Herstellung neuer photovernetzbarer LC-Hauptkettenpolymere, welche im Detail in der Publikation „(Photo)crosslinkable Smectic main-chain LC-polymers“ (Kapitel 5.1.2) beschrieben werden.

## 5.1.1 Lineare Polyester als Referenzsysteme

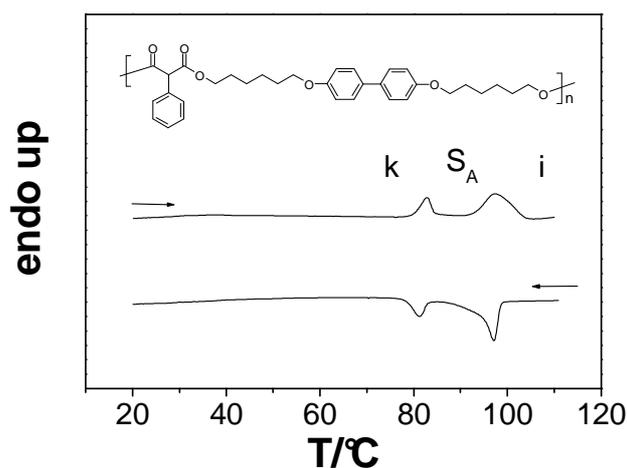
### 5.1.1.1 Biphenyl als mesogene Einheit: HP1

Das strukturell einfachste der in dieser Arbeit eingesetzten mesogenen Dirole ist das Di(hydroxyhexyloxy)biphenyl **M1**, das durch Umsetzung von 4,4'-Dihydroxy-biphenyl mit 6-Chlor-hexanol in einer Veretherung nach Williamson<sup>89</sup> in Ausbeuten von 56% erhalten werden kann.



**Abbildung 5-4:** Synthese des Di(hydroxyhexyloxy)biphenyls **M1** durch Veretherung nach Williamson.

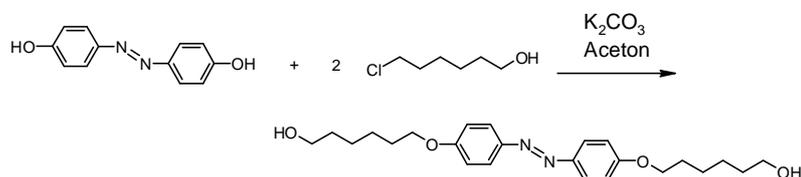
Durch Umsetzung des Diols **M1** mit äquimolaren Mengen an Phenyl-diethylmalonat kann durch die oben beschriebene Polykondensationsreaktion das Homopolymer **HP1** erhalten werden. Das Polymer zeigt eine sehr starke Tendenz zur Kristallisation und nur innerhalb eines sehr kleinen Temperaturbereichs von  $\Delta T \sim 14^\circ\text{C}$  flüssigkristallines Verhalten ( $S_A$ -Phase). Abbildung 5-5 zeigt die DSC-Kurven von **HP1**, aus der folgendes (bekanntes) Phasenverhalten ersichtlich ist: k  $83^\circ\text{C}$   $S_A$   $97^\circ\text{C}$  iso.



**Abbildung 5-5:** DSC-Kurven des Homopolymers **HP1** (Heiz-/Kühlrate:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

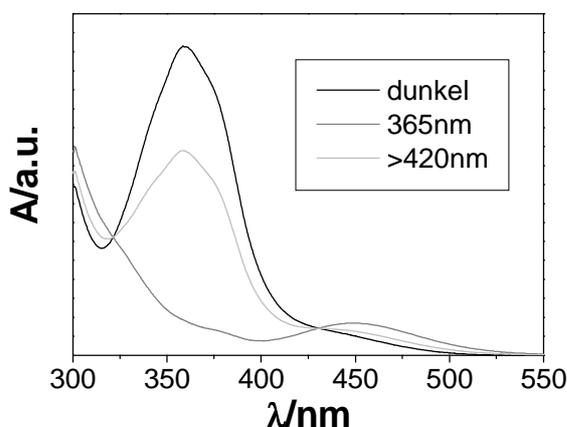
### 5.1.1.2 Azobenzol als mesogene Einheit: HP2

Die Synthese des Di(hydroxyhexyloxy)azobenzols **M2** erfolgt analog zu **M1** durch zweifache Veretherung des 4,4'-Dihydroxyazobenzols mit 6-Chlor-hexanol nach Claisen.



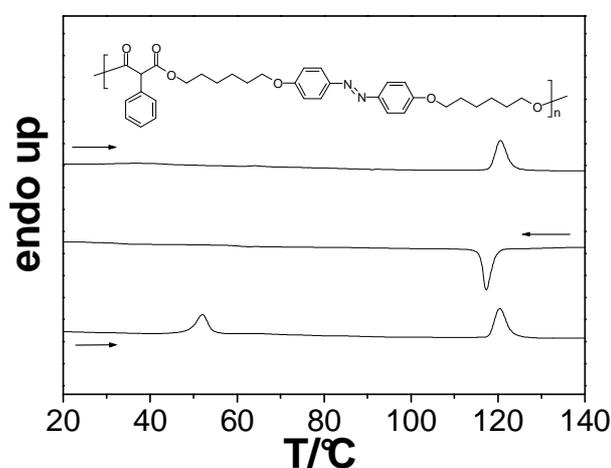
**Abbildung 5-6:** Synthese des Di(hydroxyhexyloxy)azobenzols **M2** durch Veretherung nach Claisen.

Da der Einbau von Azobenzolen in flüssigkristalline Verbindungen die Möglichkeit bietet, Phasenübergänge photochemisch zu induzieren, wird zunächst die prinzipielle Isomerisierbarkeit des Monomers untersucht. Hierzu werden UV/Vis-Messungen im Dunkelzustand, nach Bestrahlung mit UV-Licht und nach anschließender Bestrahlung mit sichtbarem Licht durchgeführt (siehe Abbildung 5-7). Das trans-Isomer zeigt das Maximum seines  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs bei  $\lambda=360$  nm. Durch UV-Bestrahlung wird erwartungsgemäß das cis-Isomer generiert, was durch eine drastische Abnahme der Intensität dieser Bande detektiert werden kann. Bei anschließender Bestrahlung mit sichtbarem Licht ( $\lambda>420$  nm) erfolgt eine nur sehr unvollständige Reisoomerisierung, was auf einen hohen Absorptionskoeffizienten für den  $n$ - $\pi^*$ -Übergang des trans-Isomers hindeutet.



**Abbildung 5-7:** UV/Vis-Spektren des Monomers **M2** in verschiedenen photostationären Zuständen (Lösungsmittel: Toluol).

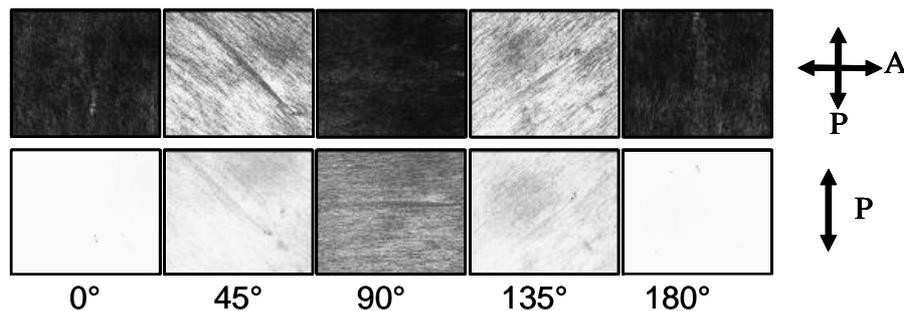
Das mittels **M2** und Phenyl-diethylmalonat hergestellte Homopolymer **HP2** zeigt bei Raumtemperatur eine höher geordnete smektische Phase, die durch Röntgenexperimente als  $S_B$ -Phase identifiziert werden konnte. Bei  $T=54^\circ\text{C}$  erfolgt ein Phasenübergang in die  $S_A$ -Phase, der sich die isotrope Phase bei  $T=120^\circ\text{C}$  anschließt. Abbildung 5-8 zeigt die DSC-Kurven des Polymers **HP2**. Es zeigt sich, dass der Phasenübergang  $S_B$ - $S_A$  nur im ersten Heizvorgang detektiert werden kann. Die Ausbildung der höher geordneten  $S_B$ -Phase ist kinetisch gehemmt, so dass sie sich bei der verwendeten Kühlrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  nicht ausbilden kann. Entsprechend tritt der Phasenübergang bei  $T=54^\circ\text{C}$  in der zweiten Heizkurve nicht mehr auf.



**Abbildung 5-8:** DSC-Kurven des Homopolymers **HP2**. Abgebildet sind (von unten nach oben) die erste Heizkurve, die erste Kühlkurve und die zweite Heizkurve (Heiz-/Kühlrate:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Die Orientierbarkeit der Hauptkettenpolymere ist für den potentiellen Einsatz der entsprechenden Elastomere als Aktuatoren, welcher die Bildung makroskopisch orientierter Proben erfordert, von großem Interesse. Es konnte gezeigt werden, dass sich die untersuchten Polymalonate durch uniaxiales Scheren innerhalb der smektischen Phase großflächig orientieren lassen, was leicht durch Drehen der Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren gezeigt werden kann. Über die Ausrichtung der Mesogene in Bezug auf die Scherrichtung kann durch dieses einfache Experiment (Abbildung 5-9, obere Reihe) allerdings keine Aussage getroffen werden. Zur Beantwortung dieser Frage eignet sich **HP2** in besonderer Weise aufgrund des Dichroismus der eingebauten Azobenzole, deren Übergangsdipol für die elektronischen  $\pi$ - $\pi^*$ - und  $n$ - $\pi^*$ -Übergänge näherungsweise entlang der Moleküllängsachse ausgerichtet ist. Entsprechend findet bei Einstrahlung sichtbaren Lichts Absorption (und damit verbundenen die charakteristische Färbung der Azobenzole)

nur statt, wenn der Polarisationsvektor des Lichts entlang der Moleküllängsachsen orientiert ist. Diesem Prinzip folgend wurde die orientierte Probe mit polarisiertem, sichtbarem Licht ( $>420$  nm) bestrahlt, wobei die Absorption in Abhängigkeit des Winkels direkt im Mikroskop beobachtet werden kann. Eine maximale Absorption zeigt sich dabei, wenn die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichts senkrecht zur Scherrichtung ausgerichtet ist, was auf eine Ausrichtung der Mesogene ebenfalls senkrecht zur Scherrichtung hindeutet (Abbildung 5-9, untere Reihe).



**Abbildung 5-9:** Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines durch uniaxiales Scheren zwischen zwei Glassubstraten orientierten Films. Die Gradzahlen unter der Abbildung kennzeichnen die Stellung des Polarisators in Bezug auf die Scherrichtung. Obere Reihe: Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren. Hieraus kann auf eine uniaxiale Orientierung der Mesogene (parallel oder senkrecht zur Scherrichtung) geschlossen werden. Untere Reihe: Bestrahlung der Probe mit polarisiertem Licht. Aufgrund des Dichroismus des Azobenzols kann auf eine Ausrichtung der Mesogene senkrecht zur Scherrichtung geschlossen werden (siehe Text).

### 5.1.1.3 Copolymere: Gemischte Hauptkette

Die Untersuchung des Phasenverhaltens von Copolymeren der mesogenen Diole **M1** und **M2** ist aus zweierlei Gründen von Interesse:

- i) Die Homopolymere **HP1** und **HP2** zeigen beide bei Raumtemperatur hochgeordnete (kristalline oder flüssigkristalline) Phasen, **HP1** zeigt sogar lediglich in einem sehr kleinen Temperaturintervall von  $\Delta T=14^\circ\text{C}$  flüssigkristallines Verhalten. Wünschenswert für den späteren Einsatz in Hauptkettenelastomeren sind Verbindungen, die eine geringe Kristallinität verbunden mit einer großen flüssigkristallinen Phasenbreite aufweisen. Es soll nun untersucht werden, ob aufgrund der unterschiedlichen Moleküllängen der Monomere **M1** und **M2** eine Kristallisation durch Copolymerisation unterdrückt/vermindert werden kann.

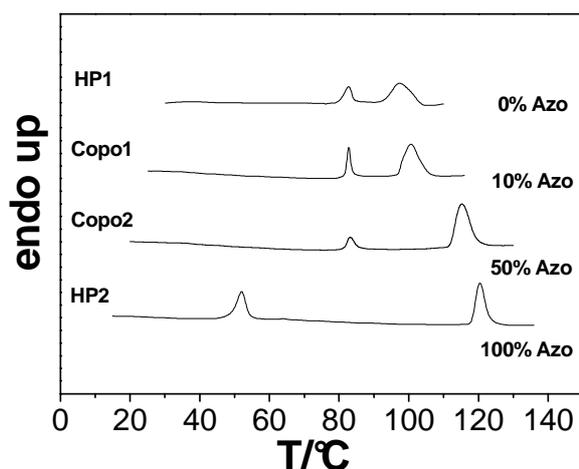
- ii) Der Einsatz von Azobenzolen zur lichtinduzierten Verschiebung von Phasenübergangstemperaturen erfordert oftmals nur geringe Mengen des photochromen Farbstoffs. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten der Azobenzole im UV-Bereich ist ein hoher Farbstoffgehalt, wie er in **HP2** zu finden ist, nicht wünschenswert, da dadurch ein Durchdringen der Strahlung durch die gesamte Probe erschwert ist.

Aus diesem Grund wurden zwei Copolymere mit unterschiedlichen Zusammensetzungen synthetisiert und deren Phasenverhalten untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich in Tabelle 5-1.

**Tabelle 5-1:** Zusammensetzung und Phasenverhalten der synthetisierten Copolymere **Copo1** und **Copo2** sowie der Homopolymere **HP1** und **HP2**.

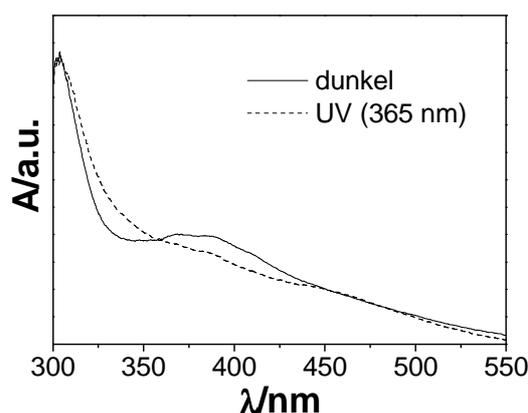
Polymer	%M1	%M2	Phasenverhalten/°C
<b>HP1</b>	100	0	k 83 S <sub>A</sub> 97 i
<b>Copo1</b>	90	10	k 83 S <sub>A</sub> 101 i
<b>Copo2</b>	50	50	k 83 S <sub>A</sub> 115 i
<b>HP2</b>	0	100	g 32 (S <sub>X</sub> 52) S <sub>A</sub> 120 i

Es zeigt sich, dass ausgehend vom Homopolymer **HP1** der Einbau von 10 mol-% **M2** eine Erhöhung der Klärtemperatur um 4°C bewirkt, während das Kristallisationsverhalten nicht beeinflusst werden kann. Bei einem Azogehalt von 50 mol-% findet man verglichen mit dem Referenzsystem **HP1** eine starke Verbreiterung der flüssigkristallinen Phase auf  $\Delta T=32^\circ\text{C}$ . Die Kristallinität kann in diesem Fall zwar deutlich reduziert (Schmelzpeak geringerer Intensität), jedoch nicht völlig unterdrückt werden (siehe Abbildung 5-10).



**Abbildung 5-10:** DSC-Kurven der Homopolymere **HP1** und **HP2** und der Copolymere **Copo1** und **Copo2** (Heizraten: 10°C/min).

Mittels **Copo1** wurde das Photoisomerisierungsverhalten des in die Polymerhauptkette eingebauten Azobenzols in Substanz untersucht. Hierzu wurde zunächst das UV/Vis-Spektrum eines dünnen Films des Polymers auf einem Glaträger aufgenommen. Nach 30-minütiger Bestrahlung des Films mit UV-Licht ( $\lambda=365$  nm) bei Raumtemperatur wird dann erneut ein Spektrum gemessen.



**Abbildung 5-11:** UV/Vis-Spektren des azohaltigen Copolymers **Copo1** (10 mol-% Azo) im Dunkeln und nach Bestrahlung mit UV-Licht. Die Messungen wurden in Substanz durchgeführt.

Im Dunkelspektrum zeigt sich zunächst eine signifikante Verbreiterung des  $\pi-\pi^*$ -Übergangs sowie eine bathochrome Verschiebung des Maximums um ca. 20 nm, welche auf starke  $\pi$ -stacking Interaktionen in der kristallinen Phase zurückgeführt werden kann. Nach Bestrahlung mit UV-Licht erfolgt eine zumindest teilweise trans-cis Isomerisierung,

was anhand der Abnahme des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs verfolgt werden kann. Das geringe Ausmaß der Isomerisierungsreaktion ist aufgrund des Einbaus der Chromophore in die Polymerhauptkette verständlich, erfordert doch die Isomerisierungsreaktion eine Reorientierung des gesamten Polymerrückgrats. Da die trans-cis Photoisomerisierung ferner das Vorliegen freien Volumens voraussetzt (aufgrund der größeren räumlichen Ausdehnung des cis-Isomers), ist eine Isomerisierung in der kristallinen Phase zusätzlich erschwert. Die prinzipielle Photoschaltbarkeit konnte jedoch demonstriert werden und sollte somit in Elastomeren die Möglichkeit bieten, Phasenübergänge isotherm zu verschieben. Die Voraussetzungen für den Einsatz dieser Materialien zur Entwicklung lichtgetriebener Aktuatoren sind somit erfüllt.

### 5.1.1.4 Laterale Substitution: HP3

Das Kristallisationsverhalten und die Phasenübergangstemperaturen flüssigkristalliner Verbindungen können durch Beimischung „geknickter“ Moleküle oder durch laterale Substituenten stark beeinflusst werden. Letzterem Prinzip folgend sollen in diesem Abschnitt die Synthese und Charakterisierung eines lateral bromierten Diols **M3** und des resultierenden Homopolymers **HP3** beschrieben werden. Die Synthese des Monomers **M3** erfolgte gemäß einer Literaturvorschrift.<sup>90</sup>

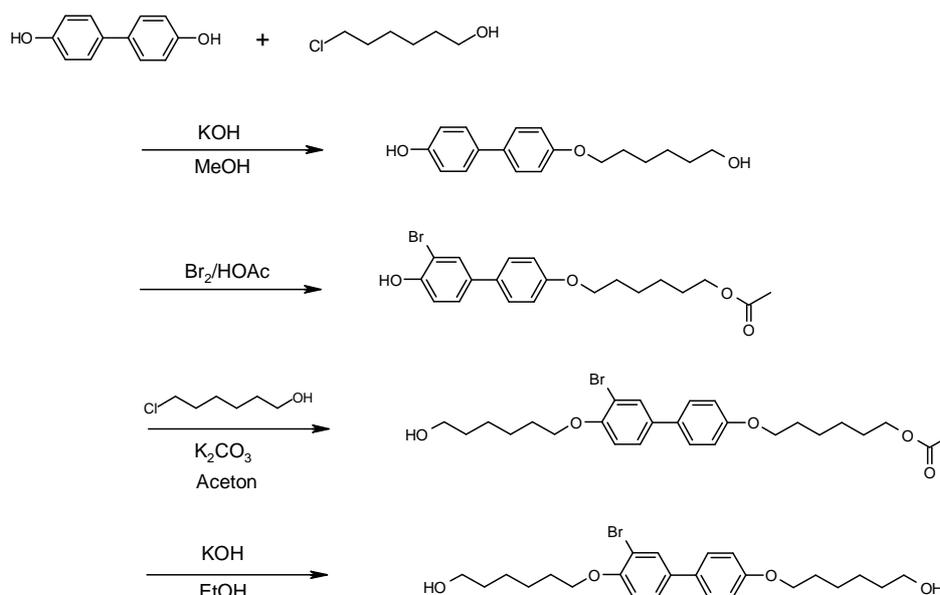
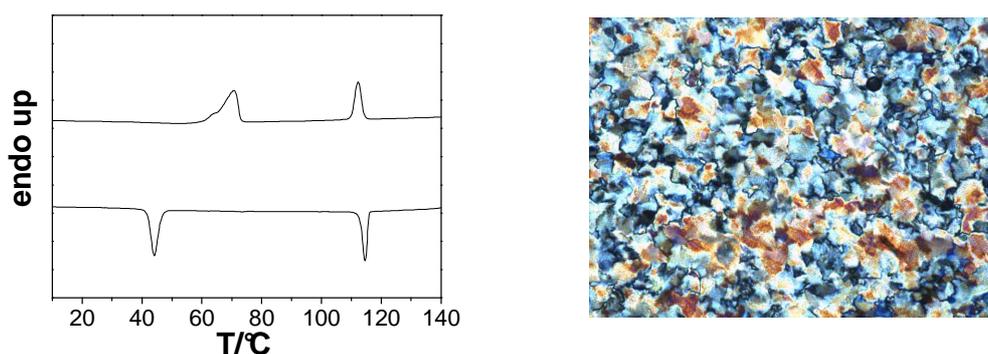


Abbildung 5-12: Synthese des lateral substituierten Mesogens **M3**.

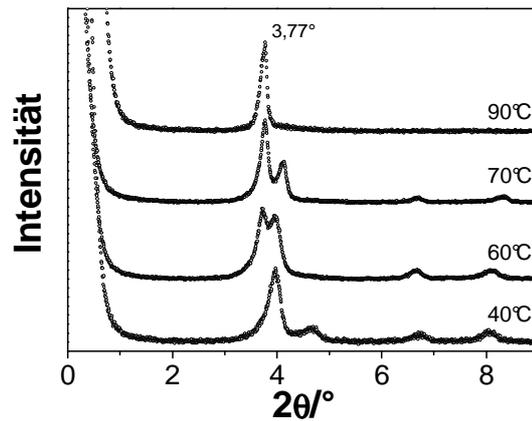
Dabei wurde im ersten Schritt eine Monoveretherung des 4,4'-Dihydroxybiphenyls mittels 6-Chlor-hexanol nach Williamson in 30%iger Ausbeute durchgeführt. Das erhaltene 4-Hydroxy-4'-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl wird in einem nächsten Schritt mit Brom in Eisessig bromiert. Aufgrund der hier gewählten Reaktionsführung erfolgte dabei gleichzeitig die Acetylierung des aliphatischen Alkohols, so dass in 86%iger Ausbeute das monobromierte und -acetylierte Produkt erhalten wurde. Zwar stört die Acetyl-funktionalität nicht für die weitere Umsetzung und kann leicht durch basische Verseifung entfernt werden, notwendig ist sie jedoch für die weiteren Schritte keinesfalls. Nach Veretherung der verbleibenden phenolischen OH-Gruppe mit 6-Chlor-hexanol nach Claisen (Ausbeute: 52%) wird in einem letzten Reaktionsschritt schließlich das Monomer **M3** durch basische Abspaltung der Acetylgruppe in 82%iger Ausbeute erhalten. Eine Untersuchung des Phasenverhaltens mittels DSC zeigt, dass **M3** zwei Schmelzpeaks bei  $T=71^{\circ}\text{C}$  und  $T=113^{\circ}\text{C}$  aufweist.



**Abbildung 5-13:** Links: DSC-Kurven des mesogenen Diols **M3** (Heiz-/Kühlrate:  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Rechts: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von **M3** bei  $T=75^{\circ}\text{C}$ .

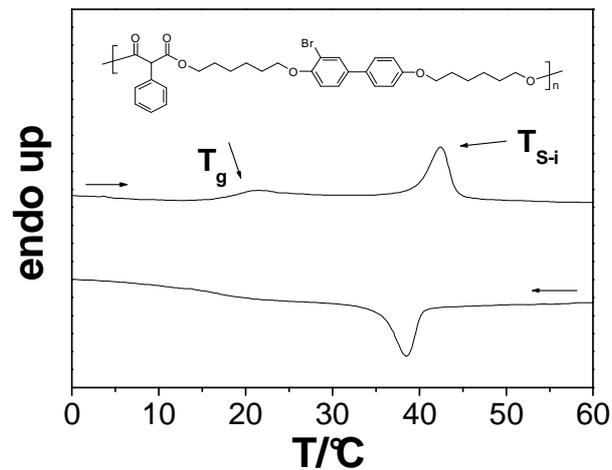
Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigen bei  $T=75^{\circ}\text{C}$  zwar ein Fließen der Probe, die „mosaik“-ähnliche Textur lässt eine Identifizierung der flüssigkristallinen Phase jedoch nicht zu. Auffällig ist ferner, dass der Phasenübergang von der flüssigkristallinen in die kristalline Phase beim Abkühlvorgang (bei der gegebenen Kühlrate von  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) erst bei  $T=44^{\circ}\text{C}$  auftritt und somit stark unterkühlt ist.

Zur näheren Identifizierung der flüssigkristallinen Phase wurde die Probe mittels Kleinwinkelröntgenstreuung bei verschiedenen Temperaturen innerhalb der kristallinen und flüssigkristallinen Phase untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich in Abbildung 5-14.



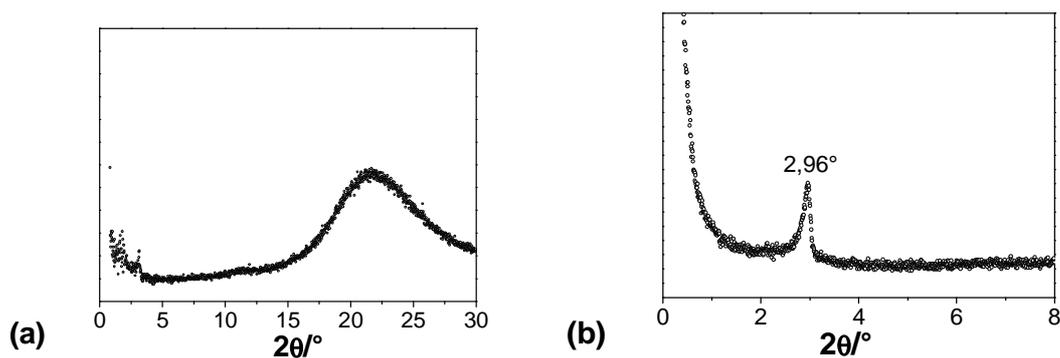
**Abbildung 5-14:** Kleinwinkelröntgenstreuung des Monomers **M3** innerhalb der kristallinen ( $T=40^\circ\text{C}$ ) und flüssigkristallinen ( $T=90^\circ\text{C}$ ) Phase sowie im Bereich des Phasenübergangs ( $T=60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ ).

Innerhalb der kristallinen Phase bei  $T=40^\circ\text{C}$  finden sich neben einem intensiven Streupeak bei  $2\theta=3,9^\circ$  noch Streusignale höherer Ordnung, die auf eine kristalline (oder kristallähnlich flüssigkristalline) Phase hindeuten. Bei Erhöhen der Temperatur tritt im Bereich des Phasenübergangs bei  $T=60^\circ\text{C}$  und  $T=70^\circ\text{C}$  ein weiterer Streureflex bei  $2\theta=3,8^\circ$  auf, während die Signale höherer Ordnung an Intensität verlieren. Innerhalb der flüssigkristallinen Phase bei  $T=90^\circ\text{C}$  ist schließlich nur noch der Streureflex bei  $2\theta=3,77^\circ$  zu sehen, was auf eine smektische Phase mit einer Schichtdicke von 2,34 nm hindeutet. Rein spekulativ bleibt die Art dieser smektischen Phase. Die ungewöhnlichen polarisationsmikroskopischen Beobachtungen lassen jedoch eine höher geordnete smektische Phase vermuten, was durch Weitwinkelröntgenstreuung zu verifizieren wäre. Durch Umsetzung des Monomers **M3** mit Phenyl-diethylmalonat konnte schließlich das neue LC-Hauptkettenpolymalonat **HP3** erhalten werden. Dieses zeigt in der DSC einen Glasübergang bei  $T_g=19^\circ\text{C}$  und eine mit  $T=42^\circ\text{C}$  sehr niedrige Klärtemperatur.



**Abbildung 5-15:** DSC-Kurven des lateral substituierten Homopolymers **HP3** (Heiz-/Kühlrate: 10°C/min).

Die Kristallinität konnte somit durch die Anbindung des lateralen Substituenten völlig unterdrückt werden. Aufgrund der Nähe zum Glasübergang ergibt sich innerhalb der flüssigkristallinen Phase eine recht hohe Viskosität, welche die Ausbildung charakteristischer Texturen im Polarisationsmikroskop und somit die Identifizierung der Phase erschwert. Aus diesem Grunde wurden sowohl Klein- als auch Weitwinkelröntgenexperimente durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen finden sich in Abbildung 5-16.



**Abbildung 5-16:** Pulverröntgendiffraktogramme des Polymers **HP3**. (a) Im Bereich großer Winkel (WAXS) ist ein diffuser Reflex (Halo) zu erkennen, der den lateralen Mesogen-Mesogen Abstand widerspiegelt. (b) Im Bereich kleiner Winkel (SAXS) tritt bei  $2\theta=2,96^\circ$  ein scharfer Schichtreflex auf, der einer smektischen Schichtdicke von 3,0 nm entspricht.

Während im Weitwinkelsignal im Bereich von  $2\theta=22^\circ$  ein diffuser Reflex („Halo“) zu beobachten ist, findet sich im Bereich kleiner Winkel bei  $2\theta=2,96^\circ$  ein scharfer Reflex, der auf das Vorliegen einer smektischen Phase (bzw. einer cybotaktisch nematischen Phase, siehe Einleitung) schließen lässt. Über die Bragg'sche Gleichung kann hieraus eine smektische Schichtdicke von 3,0 nm berechnet werden. Der laterale Substituent hat somit einen großen Einfluss auf das Phasenverhalten des resultierenden Polymalonats. In der sich anschließenden Publikation „(Photo)crosslinkable smectic LC main-chain polymers“ wird der Einsatz des Monomers **M3** in der Synthese von Copolymeren sowie auf deren Basis die Darstellung neuer photovernetzbarer LC-Hauptkettenpolymere beschrieben.

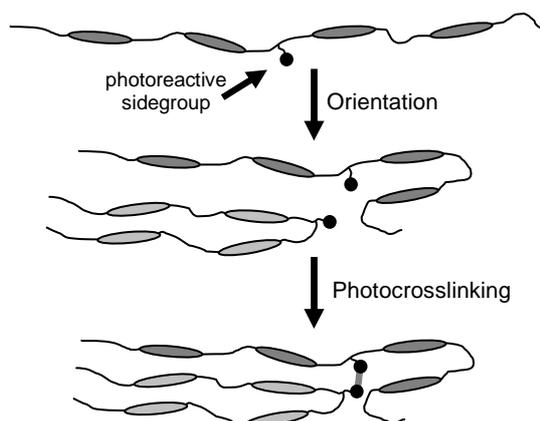
### 5.1.2 Publikation „(Photo)crosslinkable Smectic LC main-chain polymers“

#### (Photo)crosslinkable Smectic LC main-chain polymers

Patrick Beyer, Lydia Braun, Rudolf Zentel

Institute of Organic Chemistry, University of Mainz,  
Duesbergweg 10-14, 55099 Mainz (Germany)

Eingereicht bei: *Macromolecular Chemistry and Physics*



This paper presents the synthetic route to smectic-A LC main-chain polymers, that can be (photo)crosslinked without solvent in the bulk phase. They are based on soluble polymalonates, in which higher ordered phases can be suppressed by copolymerization with a laterally brominated biphenyl. Two routes were developed to incorporate the crosslinkable groups into the polyester backbone. The first consists in the incorporation of phenols into the polyester. These phenols are not reactive enough to participate in the transesterification reaction used to build up the polymer, but they can be esterified afterwards with acrylates. Thermally or photochemically created radicals then start the crosslinking. The second route is based on the incorporation of benzophenone as side group. It allows a photochemical crosslinking. Crosslinked fibers (monodomains) show the potential of the smectic LC main-chain elastomers as actuators.

### **Introduction:**

Liquid crystalline elastomers (LCE) have been intensely studied over the last decades due to their unique mechanical and optical properties.<sup>[1-3]</sup> Reversible shape changes exhibited by macroscopically aligned samples at the phase transition have recently attracted considerable attention and led to the discussion of LCEs as “artificial muscles”.<sup>[4,5]</sup> Up to date most of the research has focused on side-chain LCEs (SC-LCE) where the mesogens are attached to the polymer backbone as side-groups. In addition to the experimental work done on “macroscopic” samples (in the range of several centimeters, ideally suitable for mechanical experiments), there has lately been a growing interest in new microscopic LCE geometries. Sub-micrometer free-standing films, LCE balloons<sup>[6,7]</sup> or LCE colloids<sup>[8]</sup> could be prepared from photocrosslinkable LC-polymers by self-assembly into highly ordered structures. By either soft-lithography<sup>[9,10]</sup> or photolithography<sup>[11,12]</sup> patterned structures could be obtained, leading to stimuli-responsive surfaces or micromechanic devices. This far, these concepts are limited to side-chain systems, in which the photocrosslinking can be performed after the formation of the oriented/patterned structure. Synthetic approaches include the use of functionalized polymers, in which small amounts of either acrylate<sup>[6]</sup> or benzophenone functionalities<sup>[12]</sup> are attached as photoactive side groups. Additionally, the photopolymerization of surface-aligned acrylate/diacrylate mixtures<sup>[11,13]</sup> led to ordered SC-LCEs, displaying interesting thermo- and photomechanical properties.

In the last years main-chain liquid-crystalline elastomers (MC-LCE), where the direct coupling of orientational order and backbone conformation leads to large-strain actuation drastically exceeding the effects found for SC-LCEs, have been of increasing interest. For these systems synthetic procedures described this far mainly involve the in-situ formation of the network by either polyaddition reactions (hydrosilylation, epoxyresins)<sup>[14-17]</sup> or the use of thermoplastic, self-organizing triblockcopolymers<sup>[18,19]</sup>, making these systems unsuitable for the sample geometries known for SC-LCEs.

Trying to merge the exceptional properties of MC-LCE materials and the advantages related to photocrosslinking we sought for new synthetic strategies for the preparation of photocrosslinkable main-chain LC polymers (MC-LCP) and present first experiments displaying their potential as thermal actuators. Concerning the polymers it was the intention to prepare MC-LCPs, in which all functional groups are included, so that well aligned samples can be crosslinked without solvent. This new class of materials may lead to interesting applications of MC-LCEs in the field of microsystem technology and active surfaces.

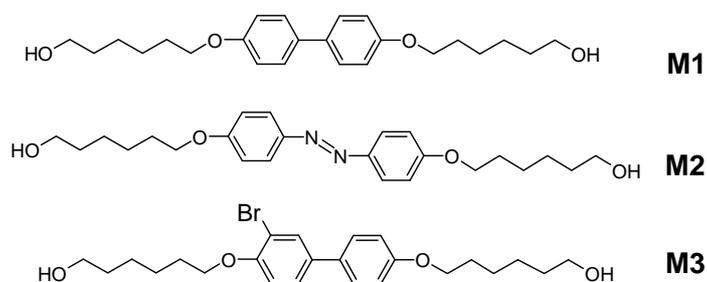
## Results and discussion

### 1) Linear main-chain polyesters as reference polymers:

Compared to their side-chain analogues, studies on MC-LCEs are rather limited due to the low solubilities and high transformation temperatures of most MC-LCPs. Known MC-LCEs are mainly based on semiflexible polyethers, in which these general problems could be solved.<sup>[15,16,19]</sup> In order to obtain new materials suitable for the formation of MC-LCEs, the first part of this paper deals with the investigation of new linear MC-LCPs and the tailoring of phase transition temperatures. Based on these materials methods of functionalization and the preparation of elastomers via photocrosslinking will be presented in the second part. Finally, in the third part the preparation of an oriented elastomer sample and a first experiment demonstrating the use of our materials as thermal actuators will be described.

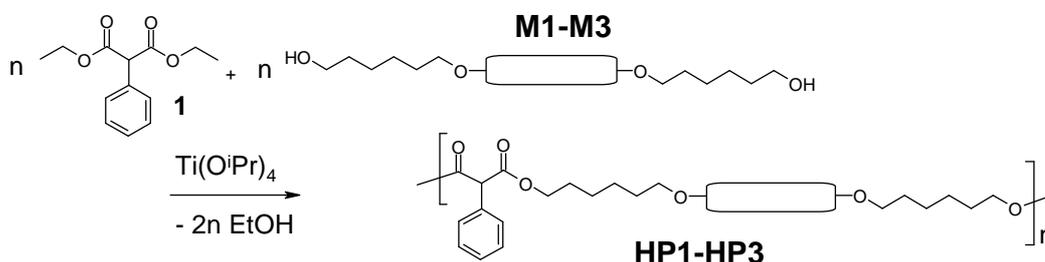
As a starting point for our work we chose liquid crystalline main-chain polymalonates which are prepared in a titanium(IV)-catalyzed transesterification from mesogenic diol components and diethyl-2-phenylmalonate **1**.<sup>[17]</sup> The polymers show good solubilities in common organic solvents and have a strong tendency to form smectic mesophases. MC-LCEs presented this far mainly form nematic<sup>[15,19]</sup> or tilted SmC<sup>[16]</sup> mesophases. In the main-chain polymers used in this work the orthogonal SmA phase is predominant as a high temperature phase.<sup>[17,20]</sup>

For the polycondensation reactions we used different mesogenic diols and studied the phase behaviour of the corresponding homo- and (statistical) copolymers. Besides **M1** and **M2**, that have been already investigated in the synthesis of main-chain polymalonates,<sup>[20]</sup> a laterally substituted monomer **M3** was employed. The molecular structures of the monomers **M1-M3** are shown in figure 1.



**Figure 1.** Molecular structures of the used diols **M1-M3**. The photochromic mesogen **M2** can be used to trigger phase transitions isothermally by irradiation, the bulky bromine substituent attached to **M3** is employed to suppress crystallization of the polymers.

From these monomers the corresponding homopolymers **HP1-HP3** could be prepared (see figure 2).



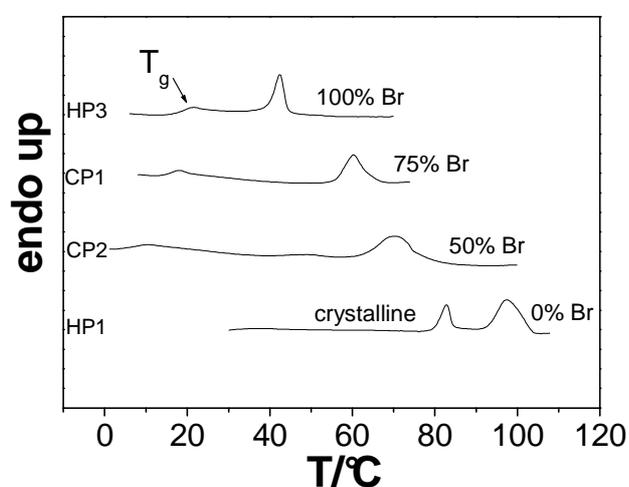
**Figure 2.** General synthetic route for the preparation of the main-chain LC-polyesters. The mesogenic diol reacts with the diethyl-2-phenyl-malonate in a titanium(IV)-catalyzed transesterification reaction in melt.

The homopolymers **HP1** and **HP2** show clearing temperatures in the range of 100°C-120°C. However, **HP1** has a strong tendency towards crystallization and shows liquid crystallinity (SmA) only in a rather narrow temperature range of  $\Delta T=14^\circ\text{C}$ . Polymer **HP2**, despite showing a broad liquid crystalline SmA phase, forms a higher ordered smectic phase (SmB)<sup>[21]</sup> at room temperature. In order to suppress crystallinity we investigated the influence of a bulky lateral substituent on the phase behaviour of the polymer. For this purpose we synthesized the mesogenic diol **M3** with a lateral bromine substituent, whose application in combined main-/side-chain polymers has proved to reduce crystallinity.<sup>[22]</sup> Using **M3** the corresponding homopolymer **HP3** and different statistical copolymers could be prepared. The composition and phase transition temperatures as well as molecular weights of selected homo- and copolymers are summarized in table 1.

**Table 1.** Composition and phase behaviour of the investigated polymers

polymer	%M1	%M2	%M3	phase behaviour/ $^\circ\text{C}$	$M_w/\text{g mol}^{-1}$
<b>HP1</b>	100	-	-	k 83 SmA 97 iso	8600
<b>HP2</b>	-	100	-	g 32 (SmX 52) SmA 120	5600
<b>HP3</b>	-	-	100	g 19 SmA 42 iso	11200
<b>CP1</b>	50	-	50	g 10 SmA 70 iso	5400
<b>CP2</b>	25	-	75	g 15 SmA 60 iso	5500
<b>CP3</b>	-	50	50	g 13 SmA 78 iso	5300
<b>CP4</b>	-	25	75	g 19 SmA 54 iso	13400

Thermal analysis (DSC) of **HP3** reveals a very low clearing temperature of  $T_{LC-iso}=42^{\circ}\text{C}$  and a glass transition at  $T_g=19^{\circ}\text{C}$ , the crystallinity is thus fully suppressed by the bulky substituent. In an attempt to broaden the liquid crystalline phase range we prepared statistical copolymers using monomers **M1** and **M3**. It turned out that an amount of 50 mol % of **M3** was necessary to fully suppress crystallinity. The clearing temperature is significantly lowered by the lateral substituent and depends linearly on the amount of incorporated **M3**, which allows an easily tailoring of the phase behaviour by the chosen copolymer composition. DSC-thermograms of the homopolymers **HP1** and **HP3** as well as of two chosen copolymers are presented in figure 3.



**Figure 3.** DSC-scans (2<sup>nd</sup> heat curves, heating rate:  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) of the homopolymers **HP1** (lowest curve) and **HP3** (upper curve) and the copolymers **CP1** and **CP2** showing the large effect of lateral substitution on the crystallinity and phase transition temperatures.

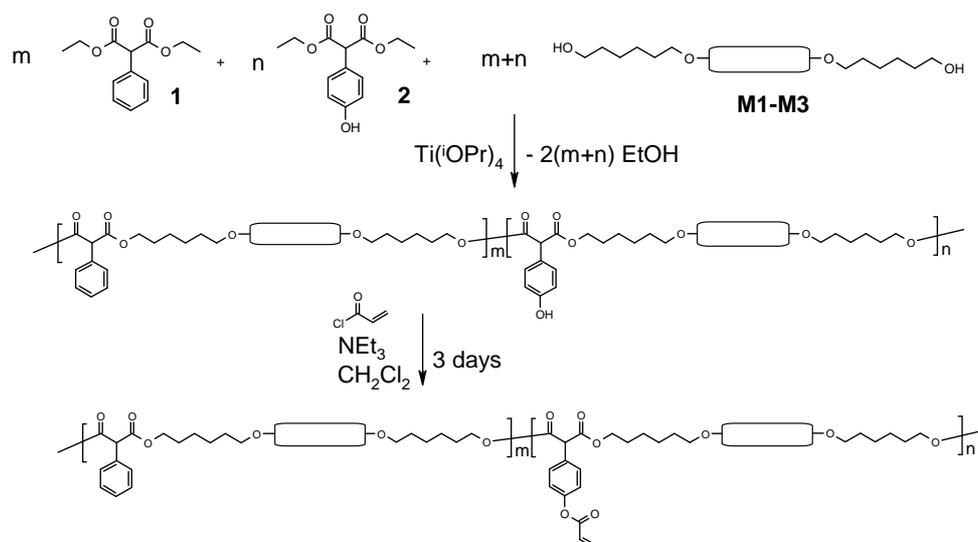
The same effect is found for copolymers using monomers **M2** and **M3** (**CP3**, **CP4**). The use of azobenzene containing polymers (**HP2**, **CP3**, **CP4**) leads to materials in which phase transitions can be triggered isothermally by irradiation with UV-light (due to the reversible cis-trans isomerization of the azobenzene units).<sup>[23]</sup> The isomerization reaction was found to proceed in solution and in bulk samples of the azobenzene containing polymers (shown by UV/Vis-measurements). Thus the requirements for the use of elastomers from these polymers as light-driven actuators are fulfilled.

### 2) Photocrosslinkable main-chain polymers

In analogy to methods described for side-chain systems (see introduction) we looked for ways of laterally functionalizing the polymers investigated in part 1. For this purpose we synthesized new functional malonate derivatives, that can be used as comonomers in the polycondensation reaction. In order to obtain linear polymers (and avoid gelation during polymerization) the comonomers must not have any additional ester functionalities or any reactive OH-groups. Based on these prerequisites we present two new synthetic routes leading to either acrylate- (part a) or benzophenone-substituted (part b) MC-LCPs, that can be transferred into the respective elastomer sample by photocrosslinking.

#### a) Acrylate-functionalized main-chain LC-polyesters

The preparation of acrylate-functionalized polymers requires the preliminary formation of linear polymeric precursors with lateral OH-groups, that can be converted into acrylate-esters in a subsequent polymer-analogue reaction step. The direct utilization of an acrylate functionalized malonate comonomer in the polycondensation reaction is not possible due to the high reaction temperatures and the competing transesterification of such a lateral acrylate functionality. As shown by Kapitza et al. for combined main/side-chain LCPs, phenolic OH-groups do not react in the transesterification reaction due to their low nucleophilicity.<sup>[24]</sup> Following this concept we synthesized a malonate comonomer **2** bearing a lateral phenolic OH-group, (4-hydroxyphenyl-diethylmalonate, see ref. [25]). Diester **2** was then used in small amounts of 10-20 mol-% in the respective polycondensation reaction, giving linear polyesters with laterally attached free phenolic OH-groups. Even with long reaction times no gelation occurred, proving the low reactivity of the OH-groups in the transesterification. By reaction with acryloylchloride in the presence of triethylamine these could then be esterified to give MC-LCPs with laterally attached acrylate functionalities. The general procedure is shown in figure 4. The resulting copolymers are collected in table 2.



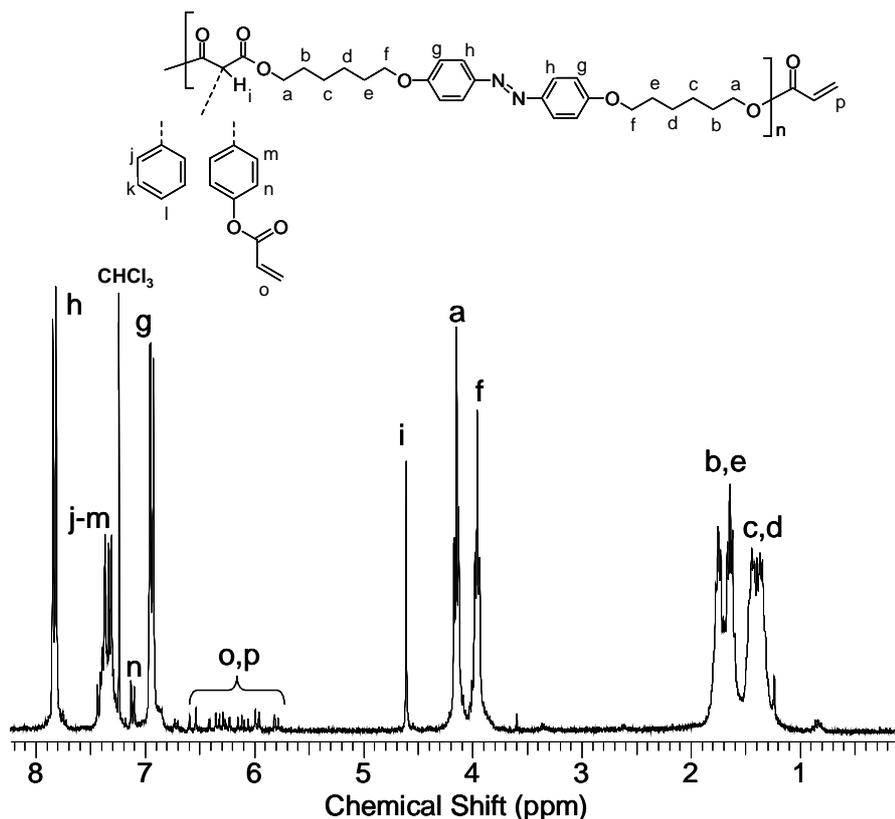
**Figure 4.** General procedure for the synthesis of the acrylate-functionalized statistical copolymers by polymer-analogous reaction. The polymers can be transformed into the respective elastomers by radical polymerization of the acrylate groups.

The successful functionalization can be easily detected by  $^1\text{H-NMR}$ . In the olefinic range at  $\delta=5.8\text{-}6.6$  ppm two sets of acrylate protons appear, corresponding to the phenolic acrylate ester and – in smaller intensity – to the acrylate-functionalization of the aliphatic alcohol endgroups. Additionally, a downfield shift of the phenolic resonances upon esterification indicates the quantitative functionalization of the phenolic OH-groups, giving a dublett at  $\delta=7.1$  ppm. Figure 5 shows the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of **HP2-OAcr20**.

**Table 2.** Composition and phase behaviour of selected acrylate-functionalized polymers

polymer	%M1	%M2	%M3	%OAcr	phase behaviour/ $^{\circ}\text{C}$	$M_w^*/\text{g mol}^{-1}$
<b>HP1-OAcr10</b>	100	-	-	10	k 83 SmA 98 iso	13900
<b>HP1-OAcr20</b>	100	-	-	20	k 80 SmA 93 iso	5300
<b>HP2-OAcr10</b>	-	100	-	10	g 34 SmA 113 iso	12000
<b>HP2-OAcr20</b>	-	100	-	20	g 32 SmA 110 iso	20600
<b>HP3-OAcr10</b>	-	-	100	10	g 9 SmA 33 iso	17900
<b>CP1-OAcr10</b>	50	-	50	10	g 13 SmA 66 iso	10000
<b>CP1-OAcr20</b>	50	-	50	20	g 15 SmA 57 iso	4000
<b>CP3-OAcr10</b>	-	50	50	10	g 20 SmA 74 iso	11300

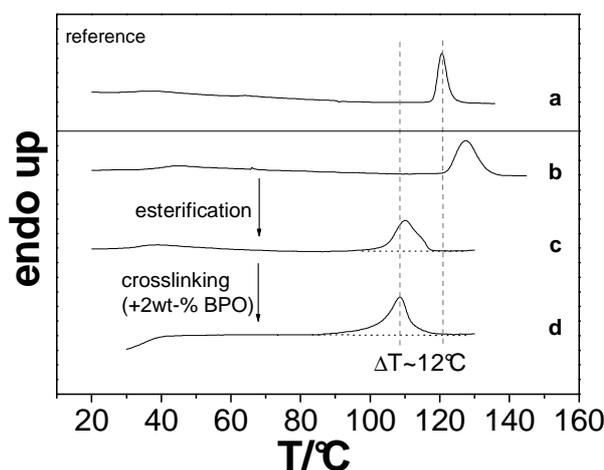
\*molecular weights of precursor polymers



**Figure 5.**  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) and peak assignment of **HP2-OAcr20**. In the range of  $\delta=5.8\text{-}6.6$  ppm the resonances of the acrylate functionalities (both lateral and end-group esterification) are detected.

The crosslinking of the polymers can then be done using radical initiators such as BPO (as thermal initiator) or Lucirin TPO (as photoinitiator). For this purpose both the acrylate-functionalized polymer and 2 wt-% of the respective initiator are dissolved in a small amount of chloroform. After evaporation of the solvent under vacuum one obtains a crosslinkable bulk sample. Depending on the initiator the crosslinking by radical polymerization of the lateral acrylate groups can then proceed either by thermal curing in an oven or by irradiation with UV-light. We thus obtain rubbery networks with polyfunctional network points. The choice of the initiator system depends on the respective polymer, i.e. the UV-active photoinitiator Lucirin TPO can not be used for azobenzene containing systems due to the strong absorbance in the range of the dye's  $\pi\text{-}\pi^*$ -transition. For the elastic and thermal properties of the network the amount of acrylate-groups is crucial. Although 10 mol-% proved to be sufficient for the formation of an insoluble elastomeric material, only with acrylate contents of 20 mol-% a network stabilized director configuration could be obtained. Higher amounts of crosslinkers led to rigid networks and a loss of liquid crystallinity.

Taking a look at the phase behaviour of the polymers at different stages of preparation (see figure 6) one sees that the incorporation of phenolic OH-groups leads to a rise of the clearing temperature of 5-10°C (depending on the amount of phenolic OH) compared to the non-substituted reference polymer.



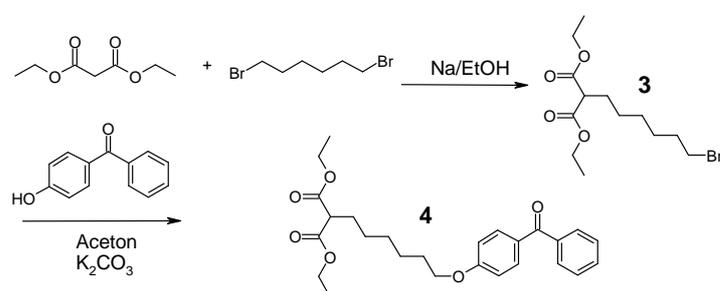
**Figure 6.** DSC-scans (2<sup>nd</sup> heat curves, heating rate: 10°C/min) at different stages of preparation for the acrylate-functionalized polymer **HP2-OAcr20** and the respective elastomer sample. (a) reference polymer **HP2** (b) corresponding OH-functionalized (20 mol-%) polymer (c) after esterification with acryloylchloride (d) after thermal crosslinking.

The higher transformation temperatures can be explained by the increased polarity of the polymers and the higher tendency towards H-bonds. The effect of an elevated clearing temperature has already been observed for ferrocenyl-substituted polymers of the same type, where oxidation of the lateral side groups led to the formation of ionic clusters.<sup>[26]</sup> The esterification with acryloylchloride then leads to a pronounced lowering of the clearing temperature of 5-10°C (again with respect to the unsubstituted reference polymer). As seen in figure 6 the addition of a radical initiator (and subsequent crosslinking) leads to a further decrease of the phase transition temperature due to the small amount of “impurity” introduced to the system.

### **b) Main-chain polymers with photoactive benzophenone sidegroups**

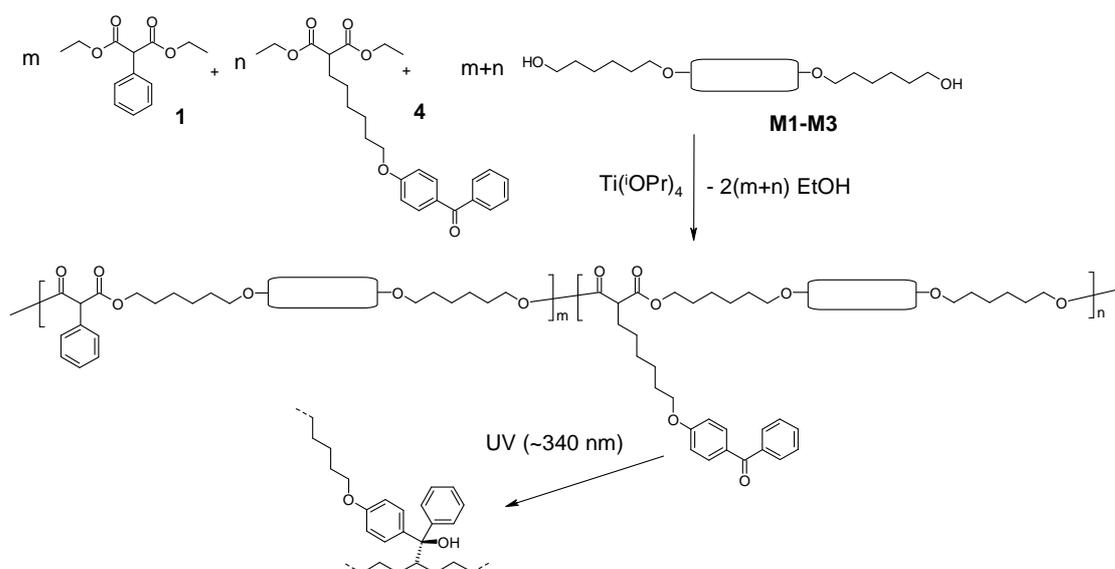
The possibility of photochemically attaching benzophenone and its derivatives to C-H  $\sigma$ -bonds has led to their utilization in e.g. covalent surface anchoring of polymers or photocrosslinking reactions in a wide range of different chemical environments.<sup>[12,27]</sup> The photoreaction starts with the formation of ketyl-radicals upon UV-irradiation in the range

of the benzophenones  $n\text{-}\pi^*$  transition at  $\sim 340$  nm. Subsequent abstraction of hydrogen-radicals from reactive C-H  $\sigma$ -bonds followed by radical recombination then leads to the covalent linkage of the benzophenone groups (see figure 8 for the chemical constitution of the crosslinks). Their use for the formation of LC-networks has been successfully demonstrated for side-chain nematic LCEs by Komp et al., leading to an assumed statistical distribution of crosslinks.<sup>[12]</sup> Due to their thermal stability, benzophenones are also applicable at the rather high reaction temperatures of the melt polycondensation reaction described in our studies. Following this concept we prepared a new malonate comonomer **4** bearing the benzophenone functionality as a side group attached by a hexyl spacer (see figure 7).



**Figure 7.** Synthesis of benzophenone containing malonate comonomer **4**

It does not have any additional ester functionalities or reactive (aliphatic) OH-groups and can be used as a comonomer in the melt polycondensation (see figure 8). The successful and quantitative incorporation can be easily seen in the <sup>1</sup>H-NMR.



**Figure 8.** General procedure for the synthesis of the copolymers with laterally attached photoactive benzophenone groups and structure of the network points.

The amount of benzophenone groups can be easily controlled by the amount of comonomer weighed into the reaction vessel and determines the number of network points in the resulting elastomer sample. Compared to the non-crosslinkable reference systems a decrease of the clearing temperature of up to 14°C is detected due to the bulky benzophenone substituent.

The composition and phase behaviour of selected benzophenone functionalized polymers are presented in table 3.

**Table 3.** Composition and phase behaviour of selected benzophenone functionalized polymers

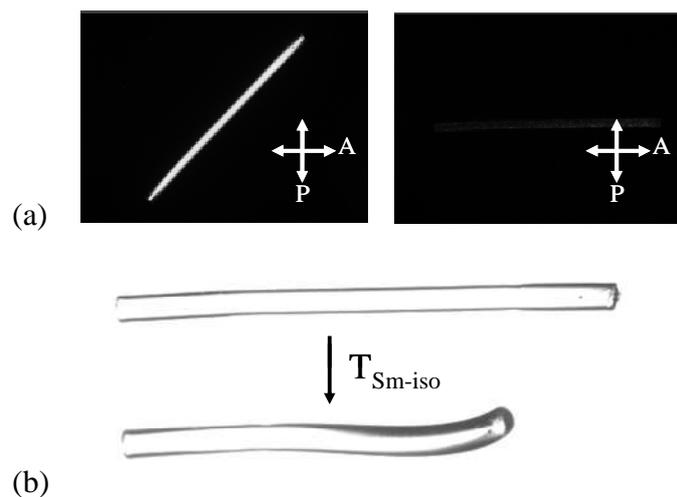
polymer	%M1	%M3	%BzPh	phase behaviour/°C	M <sub>w</sub> / g mol <sup>-1</sup>
<b>HP1-BzPh15</b>	100	-	15	k 85 SmA 96 iso	10600
<b>CP1-BzPh15</b>	50	50	15	g 15 SmA 58 iso	21500
<b>CP2-BzPh15</b>	25	75	15	g 18 SmA 46 iso	22700

The crosslinking can then be done by irradiating thin samples of the polymers with UV-light in the spectral range of the benzophenones n- $\pi^*$ -transition. The course of the crosslinking reaction can be controlled by FT-IR spectroscopy by tracing the carbonyl-resonance of the benzophenone groups at 1650 cm<sup>-1</sup>. 15 mol-% of crosslinker proved to be sufficient to obtain a network stabilized director orientation without losing the liquid crystalline phase. The crosslinking generally leads to a raise of the glass transition while the clearing temperature remains unaffected. Since the n- $\pi^*$ -transition (ketyl-radical formation) of the benzophenone groups overlaps with the strong  $\pi$ - $\pi^*$ -transition of monomer **M2** at ~350 nm this method is however restricted to homo- and copolymers of **M1** and **M3**.

### 3) Thermomechanical behaviour: fiber actuators

The applicability of LCEs as mechanical actuators originates from the inherent anisotropic polymer network conformation in the liquid crystalline state. Due to the coupling of orientational order and polymer backbone conformation the network adopts an isotropic (spherical) conformation in the isotropic phase. Provided that the orientation of mesogens is uniform over the whole sample (monodomain) this then leads to a macroscopic shape change at the clearing temperature T<sub>LC-iso</sub>. An easy way often used to obtain ordered LC samples is the drawing of fibers.<sup>[28]</sup> By this method we were able to obtain oriented fibers that can be photocrosslinked by UV-irradiation. Figure 9 shows a crosslinked fiber (length:

0.9 mm) of **HP1-BzPh15**. Its uniaxial orientation can be seen between crossed polarizers where the fiber turns highly birefringent upon rotation to an angle of  $45^\circ$  with respect to the analyzer (figure 9a). For a qualitative test of the actuation properties the elastomer fiber is placed on an object slide (floating on a drop of silicon oil). Upon heating to the isotropic phase a contraction of  $\sim 20\%$  is observed (figure 9b), indicating a prolate conformation of the polymer chain in the liquid crystalline phase.



**Figure 9.**

- a) Photocrosslinked oriented fiber of **HP1-BzPh15** between crossed polarizers showing the uniaxial orientation of the mesogens.
- b) Thermal contraction of the photocrosslinked oriented fiber (fiber length in LC-phase: 0.9 mm) upon heating from the liquid crystalline ( $95^\circ\text{C}$ ) to the isotropic ( $102^\circ\text{C}$ ) phase.

By this simple preparation method and experiment we were thus able to display the general use of our materials as thermomechanical actuators. By a more complex preparation method, in which a slightly photocrosslinked bulk sample is oriented by subsequent uniaxial stretching, we recently succeeded in the preparation of large monodomain samples. More detailed investigations of its thermomechanical properties are described elsewhere.<sup>[29]</sup>

### Experimental part:

NMR-spectra were recorded on Bruker spectrometers (300 MHz, 400 MHz). IR-spectra were measured on a Bruker Vector 22 FT-IR-spectrometer equipped with an ATR unit. Polarizing microscopy was performed with a Zeiss Jenapol SL 100 microscope. The samples were heated on a Linkam THMS 600-hot stage with a Linkam TMS 93 controlling

unit. DSC measurements were performed with a DSC 7 from Perkin Elmer. The phase transition temperatures were obtained from the peak maxima of the second heat scans (scan rates: 10°C/min). For the photocrosslinking a mercury high pressure lamp from LOT Oriel (500W) equipped with optical filters for defined irradiation (320-400 nm or 365 nm) was used.

### Synthesis of the mesogenic diols **M1-M3**:

The mesogenic diols **M1** and **M2** were prepared by etherification of either 4,4'-Dihydroxybiphenyl or 4,4'-Dihydroxyazobenzene with 6-Chloro-hexanol according to literature procedures.<sup>[30]</sup> Monomer **M3** was prepared following a known procedure in a three-step reaction.<sup>[22]</sup>

### General procedure polycondensation:

The polycondensation reactions were performed in analogy to the procedures described in ref. [17]. The mesogenic diols and the malonate derivatives are placed in a dry schlenktube in exact equimolar amounts. They are molten at 150°C and stirred for 15 min under nitrogen in order to obtain a homogeneous mixture. After addition of the catalyst (10 wt-% solution of Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> in ethylenglycoldimethylether, 50 µl per gram of total monomer feed) ethanol starts to evolve. After 15 min a low vacuum (~10<sup>-2</sup> bar) is applied, after additional 15 min the pressure is further reduced (<10<sup>-4</sup> bar). The reaction temperature is then lowered to 100-120°C to avoid side reactions (e.g. decarboxylation, as shown by NMR-experiments). The polycondensation is then completed by further stirring for 15h. Purification is done by dissolving the polymers in CHCl<sub>3</sub> or dioxane and repeated precipitation into cold methanol. The polymers are characterized by <sup>1</sup>H-NMR. The molecular weights were determined by GPC (THF, light scattering detector) giving molecular weights in a broad range of M<sub>w</sub>=4000-22700 g/mol. The polydispersity index is typically in the range of PDI~1.7-2.0. Generally the highest molecular weights could be obtained when a total mass of monomers of >1g was used. Rather low molecular weights were obtained from smaller batches, where the small amount of components makes the exact stoichiometry (necessary for high molecular weights) difficult.

### Acrylate functionalized polymers:

(4-Hydroxyphenyl)-diethylmalonate **2** was prepared according to a procedure described by Hennessy et al. in a copper-catalyzed coupling reaction of diethylmalonate and 4-iodophenol in the presence of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.<sup>[25]</sup> The product was characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR and elemental analysis.

Yield: 67%, white crystals, mp. 68°C

The polymers with free phenolic OH-groups are prepared following the general procedure for the polycondensation. The (4-hydroxyphenyl)-diethylmalonate and the diethyl-2-phenyl-malonate are carefully weighed into the schlenktube in the desired ratio, the mesogenic diol components are then added to give the exact 1:1 stoichiometry of malonates and diols. From these polymers the acrylate functionalized polymers were prepared in a polymer-analogous reaction with acryloylchloride/triethylamine according to the following procedure:

0.75 mmol (~400 mg, depending on polymer) of the respective OH-functionalized polymer and 190 mg (1.85 mmol, 2.5 eq.) triethylamine are dissolved in 10 ml of dry dichloromethane. 8 mg of di-tert-butyl-cresol are added to the reaction mixture as inhibitor (~1mg/0.1 mmol). To the chilled solution 135 mg (1.5 mmol) of acryloylchloride are added via syringe, the reaction is then stirred for 72h at room temperature. The reaction mixture is filtered through a cotton filter and precipitated twice into methanol. The polymer is then dried under high vacuum at room temperature. The completion of the reaction can be controlled by  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, appearance of acrylate peaks in the range of  $\delta=5.6-6.6$  ppm, downfield shift of phenolic resonances at  $\delta=6.7$  ppm to  $\delta=7.1$  ppm upon esterification, disappearance of the  $\text{CH}_2\text{OH}$  resonance of the aliphatic methylene endgroups at  $\delta=3.65$  ppm, see figure 5 for comparison).

The (photo)crosslinkable polymer samples are obtained by dissolving the polymer and 2 wt-% of a radical initiator (e.g. BPO or Lucirin TPO) in a minimal amount of chloroform. After evaporation of the solvent and careful drying under high vacuum one obtains a crosslinkable bulk sample. The crosslinking by radical polymerization of the lateral acrylate groups can then proceed either by irradiation with UV-light (365 nm, 30min) or by thermal curing in an oven (5h at 90°C). The photocrosslinking is done while heating the sample (bulk film, fiber) into the smectic phase (generally 10°C below clearing temperature) in order to assure a sufficient mobility of the reacting groups. For the thermal crosslinking the decomposition temperature of the radical initiator should coincide with the temperature range of the liquid crystalline phase. Compared to photocrosslinking this method is also restricted by the thermal instability of the crosslinkable bulk sample, which impedes the preparation of oriented structures.

**Benzophenone functionalized polymers:**

2-(6-Bromo-hexyl)-malonic acid-diethylester **3** was prepared following a known literature procedure.<sup>[31]</sup>

Synthesis of 2-[6-(4-Benzoyl-phenoxy)-hexyl]-malonic acid-diethylester **4**:

4.00 g (12.4 mmol) of compound **3**, 5.13 g (37.2 mmol, 3 eq.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 3.68 g (18.6 mmol, 1.5 eq.) 4-hydroxybenzophenone and a catalytic amount of KI are refluxed in 70 ml of dry acetone for 72h. After removal of the solvent water and ethyl acetate are added. The organic phase is repeatedly washed with water, then dried with MgSO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvent the crude product is purified by column chromatography (petrol ether/ethyl acetate 5:1).

Yield: 4.69 g (86%) colourless, highly viscous liquid

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 7.80 (d, 2H, Ar-H); 7.74 (d, 2H, Ar-H); 7.60-7.40 (m, 3H, Ar-H); 6.92 (d, 2H, Ar-H); 4.18 (q, 4H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.01 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.30 (t, 1H, -CH-); 1.90 (m, 2H, -CHCH<sub>2</sub>-); 1.80 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 1.50-1.30 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1.25 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 195.5 (C=O); 169.5 (-COO-); 162.8 (-CO-); 138.3 (Ar-C); 132.5 (Ar-C); 131.8 (Ar-C); 129.9 (Ar-C); 129.6 (Ar-C); 128.1 (Ar-C); 114.0 (Ar-C); 68.1 (-OCH<sub>2</sub>-); 61.2 (-COOCH<sub>2</sub>-); 52.0 (-CH-); 28.95 (-CH<sub>2</sub>-); 28.9 (-CH<sub>2</sub>-); 28.6 (-CH<sub>2</sub>-); 27.2 (-CHCH<sub>2</sub>-); 25.7 (-CH<sub>2</sub>-); 14.1 (-CH<sub>3</sub>)

C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> (440.54): Calcd. C 70.89 H 7.32; Found C 71.00 H 7.26.

IR (ATR): 3077, 3061, 2980, 2861 (C-H), 1748 (C=O, ester), 1652 (C=O), 1599, 1252, 1148

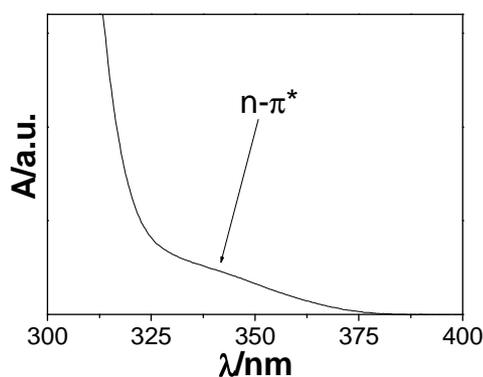
The polymers were prepared following the general procedure (see above) by weighing the components in the desired stoichiometric ratio, again taking care of the exact equimolar amounts of malonate and diol components. The crosslinking can be performed by irradiating thin samples (films, fibers) for ~3h with UV-light (320-400nm) at temperatures within the smectic phase. In order to minimize gradients in the crosslinking density the samples are turned around after half of the irradiation time. The resulting elastomer samples are insoluble in organic solvents. For the preparation of oriented fibers (see part 3) a small amount of the material is molten to the isotropic phase, a thin fiber is then pulled out with a tweezer and crosslinked as described above.

- [1] M. Warner, E. M. Terentjev, *Liquid Crystal Elastomers*, Oxford University Press, Oxford, UK **2003**.
- [2] H. R. Brand, H. Finkelmann, "Physical Properties of Liquid Crystalline Elastomers", in: *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 3, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Eds., Wiley-VCH, Weinheim **1998**, p. 277.
- [3] R. Zentel, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 1437.
- [4] H. Finkelmann, H. Wermter, *e-polymers* **2001**, 013.
- [5] D. L. Thomsen, P. Keller, J. Naciri, R. Pink. H. Jeon, D. Shenoy, B. R. Ratna, *Macromolecules* **2001**, *34*, 17, 5868.
- [6] R. Stannarius, R. Köhler, M. Rössle, and R. Zentel, *Liq. Cryst.* **2004**, *32*, 895.
- [7] H. Schüring, R. Stannarius, C. Tolksdorf, R. Zentel, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3962.
- [8] M. Vennes, R. Zentel, M. Rössle, M. Stepputat, U. Kolb, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2123.
- [9] Z. Q. Yang, G. A. Herd, S. M. Clarke, A.R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1074.
- [10] A. Buguin, M. H. Li, P. Silberzan, B. Ladoux, P. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1088.
- [11] A.L. Elias, K.D. Harris, C.W.M. Bastiaansen, D.J. Broer, M.J. Brett, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2903.
- [12] A. Komp, J. Rühle, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 813.
- [13] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145.
- [14] C. Ortiz, M. Wagner, N. Bhargava, C. K. Ober, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8531.
- [15] G. Bergmann, H. Finkelmann, V. Percec, M. Zhao, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 353.
- [16] I. A. Rousseau, P. T. Mather, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15300.
- [17] K. H. Hanus, W. Pechhold, F. Soergel, B. Stoll, R. Zentel, *Colloid Polym Sci* **1990**, *268*, 222.
- [18] M. H. Li, P. Keller, J. Y. Yang, P. A. Albouy, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1922.
- [19] S. V. Ahir, A.R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 556.
- [20] R. Zentel, G. F. Schmidt, J. Meyer, M. Benalia *Liquid Crystals* **1987**, *2*, 651.
- [21] B. Sapich, A. Vix, J. Rabe, J. Stumpe, G. Wilbert, R. Zentel *Thin solid films* **2006**, *514*, 165.
- [22] H. Kapitza, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 1793.
- [23] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 015501.

- [24] H. Kapitza, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 1859.
- [25] E. J. Hennessy, S. L. Buchwald, *Organic Letters* **2002**, *4*, 269.
- [26] G. Wilbert, S. Traud, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3769.
- [27] O. Prucker, C.A. Naumann, J. Rühle, W. Knoll, C.W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8766.
- [28] J. Naciri, A. Srinivasan, H. Jeon, N. Nikolov, P. Keller, B. R. Ratna, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8499.
- [29] P. Beyer, E. M. Terentjev, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, accepted.
- [30] B. Reck, H. Ringsdorf, *Macromol. Rapid Commun.* **1985**, *6*, 291.
- [31] F. Salomon-Legagneur, C. Neveu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1956**, 1345.

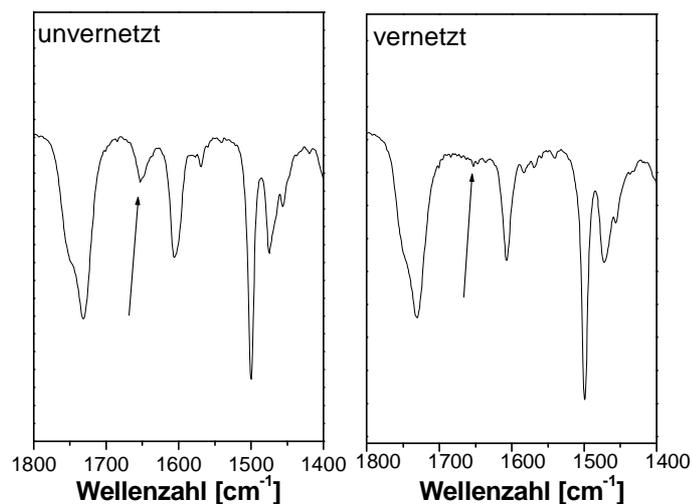
### 5.1.3 Anhang: Kontrolle der Vernetzungsreaktion (Benzophenon) mittels FT-IR Spektroskopie

Die in Kapitel 5.1.2 beschriebene Vernetzung über lateral angebundene Benzophenon-funktionalitäten kann auf einfache Weise durch Messen der Carbonylbande mittels FT-IR-Spektroskopie verfolgt werden. Eine UV/Vis-spekroskopische Reaktionskontrolle ist hingegen aufgrund der sehr schwachen Intensität und der Breite des  $n-\pi^*$ -Übergangs nur schwer möglich, wie Abbildung 5-17 zeigt.



**Abbildung 5-17:** UV/Vis-Spektrum des Benzophenon-funktionalisierten Malonatmonomers.

Im IR-Bereich zeigt das Benzophenonderivat bei  $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische Resonanz, die der Streckschwingung der Carbonylfunktion zugeordnet werden kann. Bei Bestrahlung mit UV-Licht im Bereich der  $n-\pi^*$ -Bande (320-400 nm, siehe Abbildung 5-17) geht diese nach dem in Kapitel 5.1 gezeigten Mechanismus in eine tertiäre Alkoholfunktion über, was im FT-IR-Spektrum direkt anhand des Verschwindens der Carbonylschwingung verfolgt werden kann. Abbildung 5-18 zeigt FT-IR-Spektren eines dünnen Films des Polymers **HP1-BzPh20** im unvernetzten und vernetzten Zustand.



**Abbildung 5-18:** FT-IR-Spektren des Hauptkettenpolymers **HP1-BzPh20** (20 mol-% Benzophenon) im unvernetzten (links) und vernetzten Zustand (rechts, nach 4-stündiger Bestrahlung bei 85°C). Die Vernetzungsreaktion kann anhand der Abnahme der Intensität der Carbonylbande des Benzophenons bei 1650 cm<sup>-1</sup> verfolgt werden.

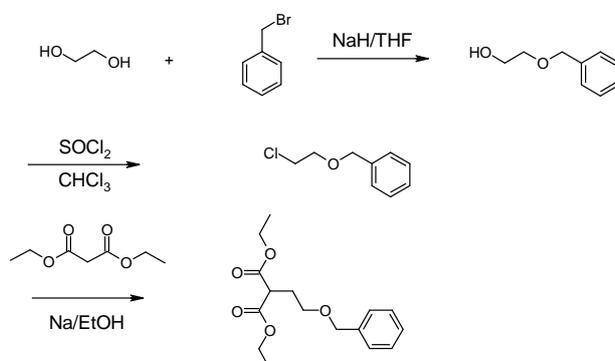
Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben konnte im Allgemeinen nach ca. 3h keine weitere Abnahme der Resonanz bei 1650 cm<sup>-1</sup> mehr beobachtet werden.

#### 5.1.4 Alternative Methode: Schutzgruppenchemie

In Kapitel 5.1.2 wurde eine Methode vorgestellt, die aufgrund der geringen Nukleophilie phenolischer OH-Gruppen die Darstellung lateral OH-funktionalisierter Hauptkettenpolyester erlaubt. Diese konnten dann in einem zweiten polymeranalogen Reaktionsschritt zu den entsprechenden Acrylaten umgesetzt werden. Diese Synthesestrategie ist auf Malonatmonomere mit lateralen aliphatischen OH-Gruppen nicht direkt übertragbar, da infolge deren hohen Reaktivität bezüglich der Umesterungsreaktion eine Vergelung des Reaktionsansatzes erfolgen würde. Eine alternative Methode zur Darstellung photovernetzbarer LC-Hauptkettenpolymere ist der Einsatz von Schutzgruppen zur Vermeidung der Reaktion der aliphatischen OH-Gruppe. Es wurde ein Syntheseweg untersucht, bei dem zunächst ein benzylgeschütztes Monomer copolymerisiert wird, um anschließend in polymeranalogen Reaktionsschritten eine Entschützung und Funktionalisierung des Polymers zu erzielen.

### 5.1.4.1 Monomersynthese

Das benzylgeschützte Malonatmonomer wurde gemäß literaturbekannter Reaktionsschritte in einer 3-stufigen Synthese erhalten.

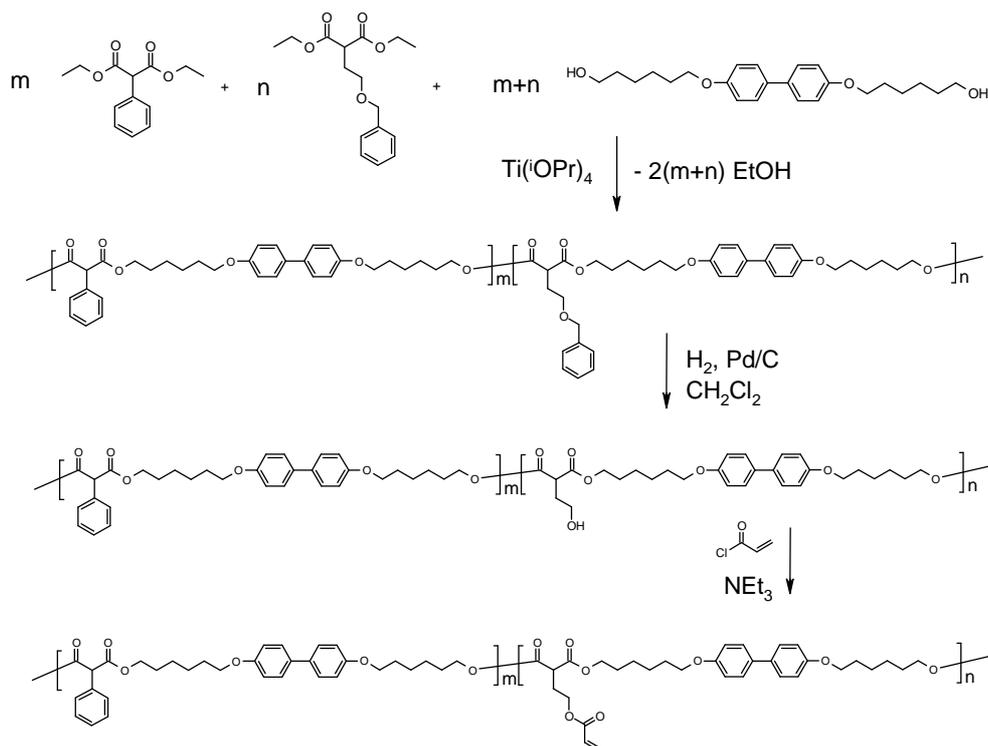


**Abbildung 5-19:** Synthese des 2-(2-Benzyloxyethyl)-malonsäurediethylesters, der als benzylgeschütztes Comonomer in der Polykondensationsreaktion eingesetzt werden soll.

Im ersten Schritt wurde 2-Benzyloxy-ethanol durch Monoveretherung von Ethylenglykol mit Benzylbromid mittels NaH in THF in 67%iger Ausbeute erhalten.<sup>91</sup> Hieraus wurde durch Umsetzung mit Thionylchlorid das 1-Chlor-2-benzyloxy-ethan als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 53% dargestellt.<sup>92</sup> Die Synthese des benzylgeschützten Malonatmonomers erfolgte schließlich durch weitere Umsetzung des 1-Chlor-2-benzyloxy-ethans mit Diethylmalonat in Na/EtOH.<sup>93</sup> Der 2-(2-Benzyloxyethyl)-malonsäurediethylester konnte dadurch in 54%iger Ausbeute als farbloses Öl erhalten werden.

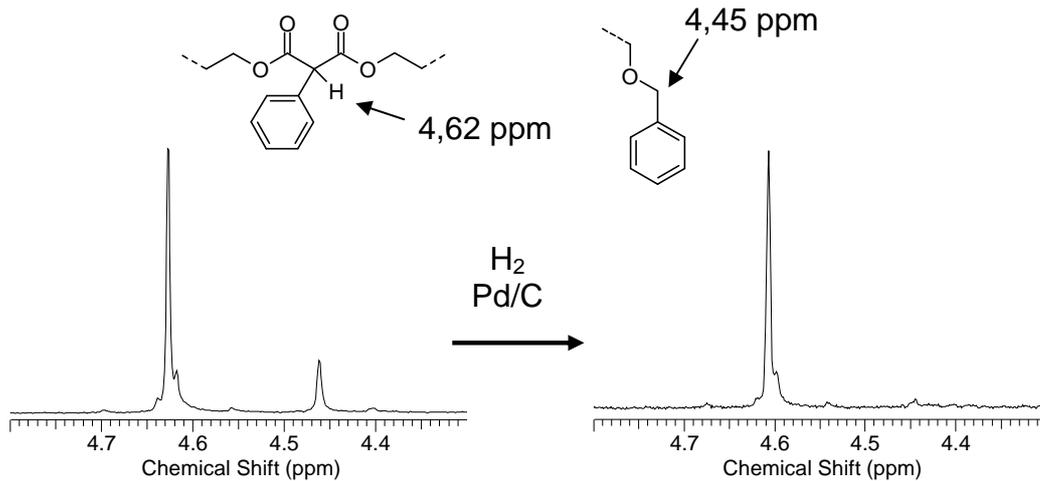
### 5.1.4.2 Polymersynthese

In Analogie zu den in der Publikation „(Photo)crosslinkable smectic LC main-chain polymers“ (Kapitel 5.1.2) vorgestellten Copolymersynthesen kann der 2-(2-Benzyloxyethyl)-malonsäurediethylester als Comonomer in der Polykondensationsreaktion eingesetzt werden, wodurch lineare Hauptkettenpolyester mit einer lateral benzylgeschützten aliphatischen OH-Funktionalität erhalten werden können. In nachfolgenden polymeranalogen Reaktionsschritten erfolgt dann eine Entschützung und Acrylatfunktionalisierung des Polymers.



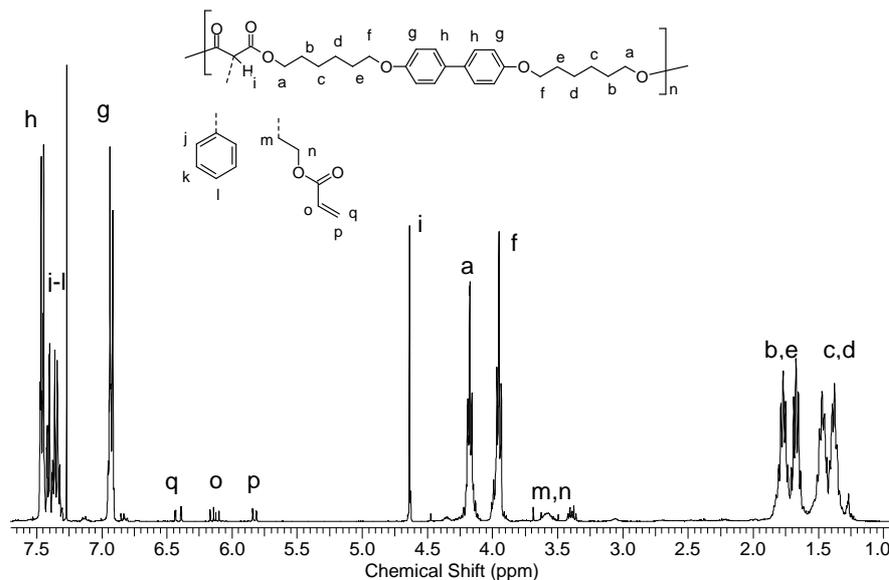
**Abbildung 5-20:** Acrylatfunktionalisierte LC-Hauptkettenpolymere durch Schutzgruppenchemie. In polymeranalogen Reaktionsschritten erfolgt eine Abspaltung der Benzylschutzgruppe und anschließende Funktionalisierung der freien OH-Gruppen mit Acryloylchlorid.

Der erfolgreiche Einbau des Comonomers in das Polymer kann dabei zunächst im  $^1\text{H-NMR}$  anhand der Resonanz (Singulett) der Methylengruppe der Benzylschutzgruppe bei  $\delta=4,45$  ppm detektiert werden. Die Benzylgruppe kann dann hydrogenolytisch an  $\text{Pd}$ /Aktivkohle durch polymeranaloge Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abgespalten werden. Der Verlauf dieser Reaktion lässt sich im  $^1\text{H-NMR}$  anhand des Verschwindens der oben beschriebener Methylenresonanz bei  $\delta=4,45$  ppm verfolgen. Abbildung 5-21 zeigt den entsprechenden Ausschnitt aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des benzylgeschützten und des entschützten Polymers. Die Spektren sind hierbei auf das Singulett des aziden Phenylmalonatprotons bei  $\delta=4,62$  ppm normiert.



**Abbildung 5-21:** Ausschnitte aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des benzylgeschützten und des entschützten Polymers. Die polymeranaloge Abspaltung der Benzylschutzgruppe kann anhand des Verschwindens der Methylenresonanz bei  $\delta=4,45$  ppm detektiert werden.

Durch polymeranaloge Umsetzung des entschützten Polymers mit Acryloylchlorid in Gegenwart von Triethylamin kann in Analogie zu der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Funktionalisierung phenolischer OH-Gruppen eine Veresterung der aliphatischen lateralen (sowie endständigen) OH-Gruppen erfolgen. Abbildung 5-22 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines auf diesem Wege dargestellten Hauptkettenpolymers, das lateral mit 10 mol-% Acrylatestern funktionalisiert ist.

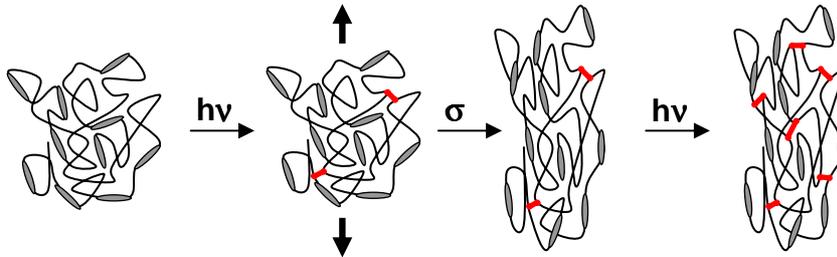


**Abbildung 5-22:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des über die Schutzgruppenstrategie dargestellten photovernetzbaren Hauptkettenpolymers.

Der hier vorgestellte Syntheseweg ist jedoch nicht auf Systeme anwendbar, die das Azobenzol als mesogene Einheit enthalten, da dieses im Entschützungsprozess durch den Wasserstoff zum entsprechenden Hydrazinderivat reduziert würde.

### 5.2 Mechanische Untersuchungen an Monodomänen

Die sich anschließende Publikation "Monodomain Liquid Crystal Main-Chain Elastomers by Photocrosslinking" beschreibt ein neuartiges Verfahren zur Herstellung makroskopisch orientierter („Einkristall“-) LC-Hauptkettenelastomere sowie Untersuchungen deren (thermo)mechanischen Verhaltens. Die Orientierung der Mesogene kann dabei durch uniaxiales Strecken einer schwach vernetzten Probe erreicht und in einem zweiten Schritt durch Vollendung der Photovernetzungsreaktion stabilisiert werden.



**Abbildung 5-23:** Schematische Darstellung makroskopisch orientierter LC-Hauptkettenelastomere durch „2-Stufen Photovernetzung“: Eine schwach vernetzte Polydomäne wird durch uniaxiales Strecken makroskopisch orientiert, die erhaltene Monodomäne durch Vollendung der Vernetzungsreaktion stabilisiert.

Erstmals konnten somit orientierte LC-Hauptkettenelastomere durch Photovernetzung funktionalisierter Polymere in Substanz dargestellt werden. Modellsystem der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen ist das Polymer **CP1-BzPh15**, dessen Synthese im Kapitel 5.1.2 in der Publikation „(Photo)crosslinkable smectic LC main-chain polymers“ beschrieben wurde.

### 5.2.1 Publikation “Monodomain Liquid Crystal Main-Chain Elastomers by Photocrosslinking”

#### Monodomain Liquid Crystal Main-Chain Elastomers by Photocrosslinking

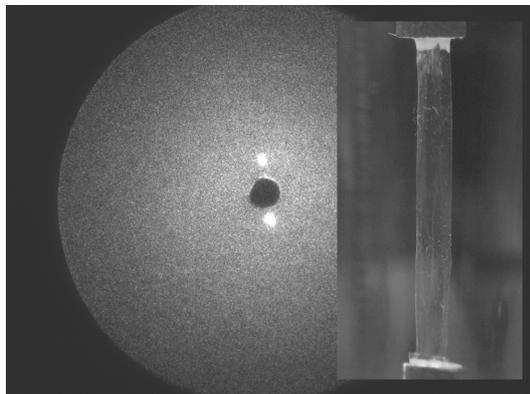
Patrick Beyer<sup>1</sup>, Eugene M. Terentjev<sup>2</sup>, Rudolf Zentel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Prof. R. Zentel, P. Beyer, Institute of Organic Chemistry, University of Mainz

Duesbergweg 10-14, 55099 Mainz (Germany), E-mail: [zentel@uni-mainz.de](mailto:zentel@uni-mainz.de)

<sup>2</sup>Prof. E. M. Terentjev, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, J J Thomson Avenue, Cambridge CB3 0HE (UK)

Akzeptiert zur Publikation in: *Macromolecular Rapid Communications*



A new synthetic strategy for the preparation of macroscopically oriented smectic main-chain liquid crystal elastomers (MC-LCE) by photocrosslinking of laterally functionalized polyesters is presented. X-ray measurements prove the formation of the monodomain and allow a quantitative determination of the order parameter. The thermo-actuation of our material at the phase transition from the liquid-crystalline to the isotropic phase is demonstrated by temperature-dependent measurements of the sample length, showing a fully reversible shape change of ~40%. Mechanical measurements show that the sample can be stretched by up to 60% along the smectic layer normal without any reorientation of the structure, in contrast to earlier experiments and theoretical predictions. The results are

discussed in the context of limited smectic layer correlation in different types of smectic materials.

### **Introduction**

Liquid crystalline elastomers (LCE) have been intensely studied over the last decades due to their unique mechanical properties and potential applications as mechanical actuators.<sup>[1-5]</sup> For side-chain LC-elastomers (SC-LCE) where the mesogens are attached as side groups to a polymer backbone a lot of work has been done for both nematic and smectic systems.<sup>[6]</sup>

Recently also main-chain LC-elastomers (MC-LCE), in which the mesogens are directly incorporated into the polymer backbone, have attracted more attention<sup>[7-9]</sup> due to the direct coupling of the liquid crystalline order and the polymer backbone conformation. For monodomains of these systems large-strain thermal actuation has been demonstrated, drastically exceeding the effects found for side-chain elastomers.

Up to now different synthetic routes to MC-LCEs have been proposed, including either polyaddition reactions (hydrosilylation, epoxyresins) for the in-situ formation of the network<sup>[7-10]</sup> or the use of thermoplastic, self-organizing triblockcopolymers.<sup>[11,12]</sup> By applying uniaxial stress during the formation of the network monodomains of the elastomers could be prepared.<sup>[2]</sup> However, for the formation of smaller (patterned) structures, which may make these systems applicable for micromechanical devices<sup>[13]</sup> or the formation of stimuli-responsive surfaces<sup>[14,15]</sup>, functionalized main-chain LC-polymers that can be (photo)crosslinked into LC-elastomers after the formation of the ordered structure are desirable. For SC-LCEs this preparation strategy has already been successfully demonstrated. By use of either acrylate<sup>[16,17]</sup> or benzophenone groups<sup>[18]</sup> interesting microscopic elastomer geometries (thin free-standing films, LCE balloons, patterned surfaces) have been realised.

We recently developed new synthetic strategies for the preparation of MC-LCEs by photocrosslinking of laterally functionalized main-chain polyesters. This approach combines the extraordinary thermo-mechanical properties of MC-LCEs and the preparative potentials related to photocrosslinking. We now present a new method for the preparation of monodomain smectic MC-LCEs, and demonstrate the mechanical properties and the thermo-actuation of our material.

### Experimental part

#### Synthesis and characterization of the linear polymer

The linear polymer is prepared in a titanium-catalyzed transesterification polycondensation reaction.<sup>[19]</sup> The synthesis of the monomers and the crosslinkable LC-polyester will be described elsewhere.<sup>[20]</sup> In order to suppress crystallinity 50 mol-% of the mesogenic biphenyl groups were laterally substituted with bromine. As photocrosslinker 15 mol-% of a malonate comonomer containing a photoreactive benzophenone group were used. The polymer has a molecular weight of  $M_w=21500$  g/mol (corresponding to a degree of polymerization of  $P_w\sim 35$ ) with a polydispersity index of  $PDI=1.9$ .

#### Preparation of the LCE monodomain sample

The LC-monodomain sample was prepared via a new “2-step photocrosslinking” process, following the generic approach first used by Küpfer and Finkelmann<sup>[21]</sup> in an ordinary crosslinking reaction. In the first step a homogeneous bulk film of the polymer (~20 mg, degassed for three hours at 120°C in a vacuum oven) was irradiated from both sides (30 min each) at 70°C (isotropic phase) with UV-light at a sample distance of 5 cm (320-400 nm, see equipment). A rectangular piece (~5x10 mm<sup>2</sup>) of the weakly crosslinked, opaque bulk film was clamped in a custom made sample holder with moveable edges, heated into the isotropic phase and then elongated by ~300%. After cooling to room temperature the liquid-crystalline sample remained optically clear and uniformly birefringent, indicating macroscopic orientation. By further irradiation of the stretched sample at 50°C (2x90min) the director orientation is stabilized by completion of the crosslinking reaction. The resulting elastomer has a thickness of ~30µm. IR-measurements show that most of the band at 1650 cm<sup>-1</sup> (characteristic for the benzophenone crosslinker) decreases during crosslinking. The limited quality of the spectra obtained from the relatively thick sample and the vicinity of other functional groups makes it, however, not possible to evaluate the spectra quantitatively. Long-time measurements (10 hours of irradiation) show that the maximum conversion is reached after the process described above.

#### Equipment

The molecular weight of the polymer was measured by gel permeation chromatography (GPC) calibrated with polystyrene standards. The DSC measurements were performed using a Perkin Elmer DSC-7 at heating rates of 10°C/min. For the photocrosslinking a

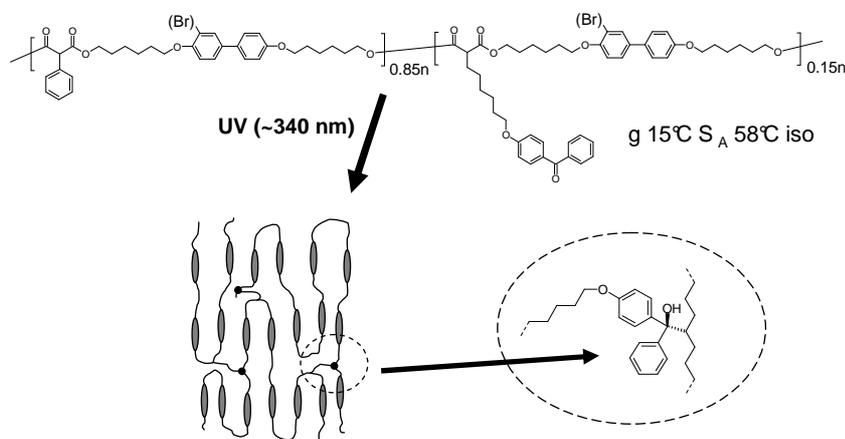
mercury high pressure lamp from LOT Oriel (500 W) equipped with an optical filter for defined irradiation (320-400 nm) was used. X-ray characterization of order and orientation was carried out on a laboratory-based Phillips PW-1830 generator ( $\text{CuK}\alpha$ , 1.54 Å), equipped with image-intensified digital area detector Gemstar -2 from Photonic Sciences.

### Mechanical measurements

The stress-strain measurements were performed in a custom made load cell described elsewhere.<sup>[21]</sup> For each data point the stress value was measured after a fixed relaxation period of 120s. Before each set of measurements the sample was annealed by heating into the isotropic phase, thus erasing the thermal and mechanical history. The thermal expansion experiment was performed with a small weight of 0.4 g (corresponding to a very low extensional stress of ~13 kPa) attached to the elastomer to prevent its curling.

### Results and discussion

The molecular structure of the photocrosslinkable main-chain polymer is shown in scheme 1. Its phase behaviour was investigated by DSC and polarized optical microscopy. It shows a glass transition at  $T_g=15^\circ\text{C}$  followed by a transition into the isotropic phase at  $T_{\text{Sm-iso}}=58^\circ\text{C}$ . The crosslinking of the linear polymer occurs via the laterally attached photoreactive benzophenone groups that can be transferred into ketyl-radicals by irradiation with UV-light in the range of their  $n-\pi^*$ -transition (~340 nm). The generated ketyl-radical can then react with any C-H bond under H-abstraction and subsequent recombination, forming bifunctional network points (see scheme 1).<sup>[18,22]</sup>



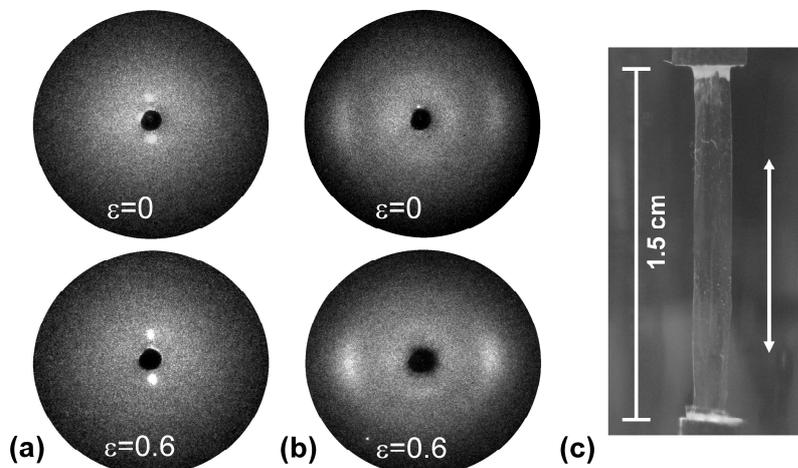
**Scheme 1.** Molecular structure of the investigated polymer and preparation of main-chain LC-elastomers.

For the preparation of a macroscopically oriented elastomer sample we modified the concept of 2-step crosslinking. In the first step a weakly crosslinked network is formed by short irradiation of a bulk sample. After macroscopical orientation by uniaxial mechanical stretching the director orientation is fixed by completion of the crosslinking reaction by further irradiation with UV-light in a second step. The resulting monodomain elastomer is insoluble, optically clear and highly birefringent between crossed polarizers. DSC measurements on the elastomer sample reveal an increase of the glass transition temperature to  $T_g=24^\circ\text{C}$  while the clearing temperature of  $58^\circ\text{C}$  remains unchanged.

The uniaxial orientation (optical clarity and birefringence) is retained after annealing the isotropic phase and subsequent cooling back into the liquid crystalline phase, thus a stable, network-stabilized director orientation has been obtained.

### X-ray measurements

X-ray experiments revealed a uniaxial orientation of the director along the drawing direction. Figure 1 shows the small-angle reflexes of the LCE corresponding to the smectic layers.



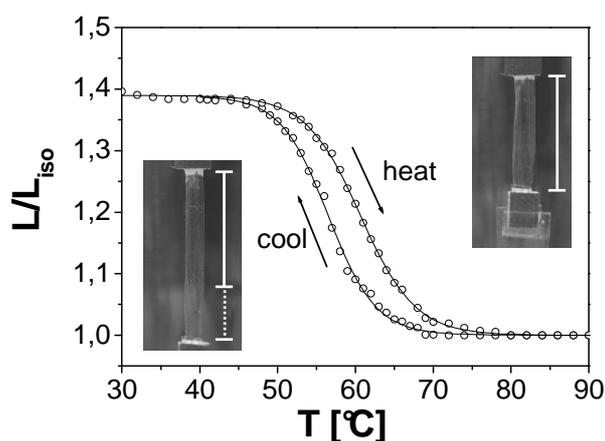
**Figure1.** Small-angle (a) and wide-angle (b) X-ray scattering images taken at room temperature (frozen-in smectic structure) of the equilibrium annealed sample ( $\epsilon=0$ ) and for the sample stretched in the smectic A phase ( $\epsilon\sim 0.6$ ). Note the clear increase in ordering on deformation. Image (c) shows the monodomain elastomer sample, indicating dimensions and the direction of stretching.

The orientational (nematic) order parameter was calculated from the azimuthal intensity distribution of the wide angle reflexes giving a value of  $S=0.54$  for the annealed, stress-free sample at room temperature. By stretching the elastomer by 60% along the director axis the orientation of the elastomer further improves until an order parameter of  $S=0.74$  is

reached, corresponding to known values for perfect smectic monodomains. It is important to emphasize that such a large stretching along the smectic layer normal has also resulted in an increased intensity and sharpness of the small angle peaks reflecting the enhancing smectic order.

### Thermal actuation

The thermal actuation properties of our material were investigated by following the length of the sample (along the uniform director and smectic layer normal) as a function of temperature. The results are shown in figure 2, where the spontaneous deformation  $L/L_{\text{iso}}$  is plotted. The measurements were performed at rather low heating/cooling rates of  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  to minimize effects caused by slow relaxation processes (see fig. 4 for comparison).



**Figure 2.** Heating and cooling cycles for the uniaxial thermal expansion  $L(T)/L_{\text{iso}}$  of the elastomer, for the rate of cooling/heating  $\sim 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

It was found that the elastomer contracts upon heating from the LC to the isotropic phase, indicating an equilibrium prolate network conformation in the LC-phase. The shape change was found to be fully reversible. It shows a hysteresis of about  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ , indicating a supercooling of the LC-phase at the given rate of temperature change ( $\sim 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). The nature of the phase transition smectic-isotropic has not yet been characterized for this system. As the final crosslinking was done in the oriented state, we assume, however, that the transition is supercritical.<sup>[6]</sup>

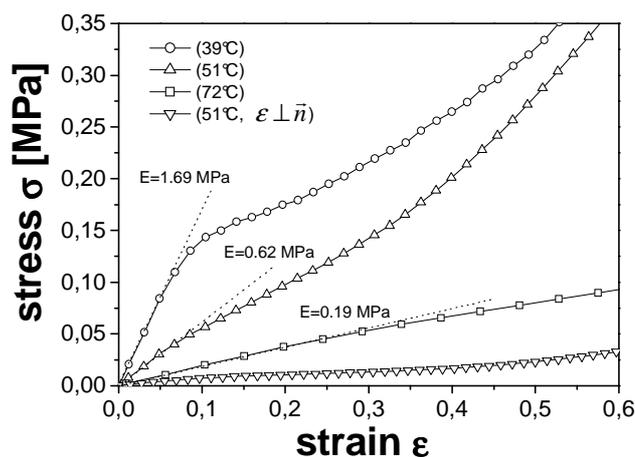
For the smectic main-chain elastomer used in our work a maximum shape variation of 40% is found. For nematic main-chain elastomers shape changes in the range of typically 100-

150% are obtained, the thermoplastic elastomers presented by Ahir et al. exhibited reversible length changes of up to 500%.<sup>[12]</sup> The smaller spontaneous extension found for our system is almost certainly related to its pronounced smectic order, which further enhances the known strong backfolding tendency of the polymalonate chains<sup>[23,24]</sup> and leading to a smaller anisotropy of the polymer backbones in the liquid-crystalline phase. Nevertheless, the distinct reversible thermoactuation of ~40%, combined with the possibility of photocrosslinking (and thus easy patterning), makes our material a promising candidate for the investigation of new LCE-microactuator geometries.

### **Mechanical measurements**

In the last years the mechanical properties of smectic-A SC-LCEs have been a subject of an ongoing debate. In 1997 Nishikawa et al. reported the large mechanical anisotropy of smectic-A monodomains.<sup>[25]</sup> On stretching the elastomer along the director they found a Young's modulus of ~10 MPa, contrasting with a transverse extension modulus of nearly two orders of magnitude smaller. In their elastomers only small strains along the layer normal were possible, in the range of  $\epsilon \sim 5\%$ . Above this extension the uniform smectic layer structure was destroyed by the onset of undulation instability<sup>[26]</sup> analogous to the Helfrich-Hurault effect in liquid smectics. As a consequence, the sample turned opaque and the X-ray images clearly showed the zig-zag layer pattern. Perpendicular to the director, the Young's modulus was two orders of magnitude smaller than for the parallel stretching, leading to the development of a concept of 2-dimensional smectic elasticity.<sup>[27,28]</sup>

For the investigation of mechanical properties of our material we performed stress-strain measurements parallel to the director at two temperatures within the smectic phase ( $T=39^\circ\text{C}$  and  $T=51^\circ\text{C}$ ) and in the isotropic phase at  $T=72^\circ\text{C}$ . The results are shown in figure 3.



**Figure 3.** Stress-strain measurements parallel to the director at selected temperatures in the smectic phase ( $T=39^{\circ}\text{C}$ ,  $T=51^{\circ}\text{C}$ ) and in the isotropic phase ( $T=72^{\circ}\text{C}$ ). For comparison, stress-strain measurements were performed perpendicular to the director  $\vec{n}$  at  $T=51^{\circ}\text{C}$  (lowest curve) giving a Young's modulus of  $E\sim 0.08$  MPa.

Within the LC-phase (at  $T=39^{\circ}\text{C}$  and  $T=51^{\circ}\text{C}$ ) the elastomer can be easily stretched by over 60% along the director and layer normal. The sample stays clear throughout the whole stretching process and noticeably improves its orientation as shown by X-ray measurements. The longitudinal Young's moduli were found in the range from 0.2 to 1.7 MPa, depending on temperature, which corresponds to a soft, lightly crosslinked elastomer. At first sight these results seem surprising as they are contradictory to the findings of Nishikawa et al.<sup>[25]</sup> and theoretical models<sup>[27,28]</sup>, which predicted the longitudinal modulus to be of the order of smectic layer compression modulus  $B\sim 10$  MPa in elastomers. Note that all these models are based on the assumption that the network crosslinks are confined by the smectic layer potential.

The mechanical measurements are, however, in agreement with experiments on balloons and free-standing films of diluted polysiloxanes (side-chain polymers), for which a rather low layer compression modulus was found.<sup>[16,17]</sup> To determine the elastic anisotropy, we stretched the sample also parallel to their short axis, that is, in the plane of smectic layers. For geometrical reasons the results thus obtained were much less accurate. Nevertheless they show the transverse elastic modulus around  $\sim 0.1$  MPa, which is about an order of magnitude less than the modulus parallel to the director (perpendicular to the smectic layers). Thus the anisotropy of the elastic moduli is retained, but their difference is smaller

than in the experiments of Nishikawa<sup>[25]</sup>, in which these moduli differed by two orders of magnitude.

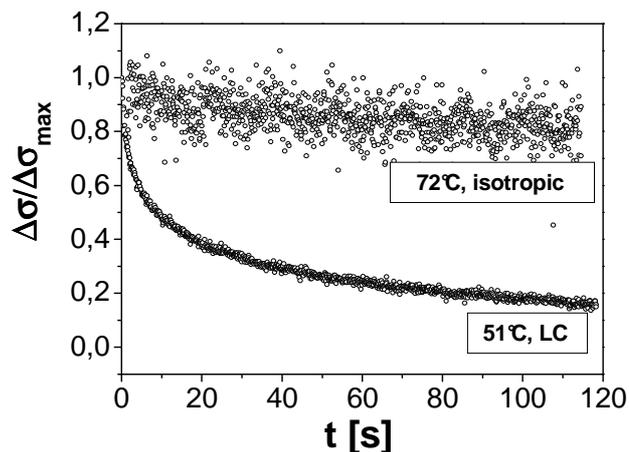
Taking a further look at our mechanical measurements one observes a significant softening of our material in the smectic phase at  $T=39^{\circ}\text{C}$  at a threshold strain of  $\epsilon\sim 0.1$ . At higher temperatures within the smectic phase ( $T=51^{\circ}\text{C}$ ) this plateau is still present but less pronounced. This stress-softening can be explained by two separate, probably superimposing effects:

- i) The appearance of stress-plateaus is a well-known and theoretically explained phenomenon that is observed for strain-induced polydomain-monodomain transitions<sup>[29]</sup>, when increasing order between different domains causes the mechanical softening. The degree of softening is predicted to be a function of local order parameter and thus decreases towards the isotropic phase. Although our samples were prepared as aligned monodomains, the X-ray measurements have indicated the improvement of mean orientation and layer ordering on stretching.
- ii) MC-LC polymers show a strong tendency toward structures in which the polymer chains are tightly folded and form so-called “hairpins”. In our specific polyesters this effect of backfolding is especially pronounced<sup>[23,24]</sup> with the phenylmalonate groups promoting the kinks. Stretching of the sample will then lead to a drifting of the hairpin defect along the polymer chain, which only slightly changes the network’s entropy and thus leads to a softening of the mechanical response.<sup>[30]</sup> The degree of such softening will also decrease on heating towards the isotropic phase, since the length of hairpin motion decreases.

Both of these mechanisms, although consistent with our measurements, require us to rethink what one would normally expect as a model of smectic elastomer structure. The apparent contrast between the mechanical response and structure change on deformation between our MC-LCE material and usual monodomain smectic elastomers, and the clear similarity between our system and polydomain/nematic elastomers, can be explained in the following way. For smectic main-chain polymers very short correlations of the smectic layers are found compared to most smectic side-chain systems, as determined by high-resolution X-ray scattering.<sup>[31]</sup> The same idea was expressed in a different language when the concepts of quenched disorder of smectic layers were introduced<sup>[32,33]</sup>, which lead to a characteristic length scale (of the order of, or less than a micron) on which the correlations

of smectic layers is lost. The overall uniaxial alignment of nematic director (and smectic layer normal) is fixed by the 2-step crosslinking preparation, however, the phase of layers is expected to be un-correlated at large distances. Thus it is not unexpected to find a macroscopic mechanic behaviour resembling that of nematic elastomers, including the “hairpin softening” and the uniaxial order enhanced by stretching along the layer normal. This “nematic-like” behaviour of smectic MC-LCEs was also found by Ortiz et al. in orientation experiments of polydomain elastomers.<sup>[7]</sup> Recently Komp and Finkelmann reported on a new type of smectic-A LCE, in which mesogens with perfluorinated alkyl chains at both ends were attached side-on to a poly(methylsiloxane) backbone.<sup>[34]</sup> In their systems they found an initial longitudinal modulus of  $E=14$  MPa and a significant softening at a threshold strain of  $\epsilon=5\%$ . For this elastomer the smectic structure (layer spacing, director orientation) also remained unaffected by longitudinal deformation, again in contrast to Nishikawa’s networks. Komp et al. also attributed this unexpected mechanical behaviour to defects within the smectic structure with a small smectic correlation length compared to the Nishikawa networks.

Looking at the time dependence of stress after deformation, we observed strong relaxation processes in the smectic phase. In figure 4 the relative stress  $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\max}$  is plotted as a function of time for temperatures in the LC-phase ( $T=51^\circ\text{C}$ ) and in the isotropic phase ( $T=72^\circ\text{C}$ ), respectively.



**Figure 4.** Stress relaxation in LC-phase ( $T=51^\circ\text{C}$ ) and in the isotropic phase ( $T=72^\circ\text{C}$ ) at a pre-strain of  $\epsilon\sim 0.1$  after elongation of the network of  $\Delta\epsilon\sim 0.02$ .

Whereas the relaxation is very pronounced in the liquid-crystalline phase (at  $T=51^\circ\text{C}$ ) it is hardly found in the isotropic phase (at  $T=72^\circ\text{C}$ ), indicating a properly crosslinked network.

For isotropic rubbers the effect of stress relaxation is well known: After deformation the network relaxes to a mechanical equilibrium by disentangling of polymer chains between network points. Due to a high mobility of the polymer chains this rearrangement of the network can occur fast in the isotropic phase. In the smectic phase the stress-relaxation is much slower. During deformation of the elastomer the liquid crystalline order is disrupted, however a fast rearrangement is kinetically hindered.<sup>[21,35,36]</sup> Such kinetic hindering of backbone motion was seen even in un-crosslinked polymers. More detailed investigations of these stress-relaxation phenomena are in progress.

### Conclusions

In this paper a new concept has been presented, which allows it to prepare monodomains of main-chain liquid crystalline elastomers (MC-LCE) by a two-step photo-crosslinking in the neat LC-phase without solvent. Surprisingly the resulting smectic MC-LCEs can be stretched by 60% parallel to the layer normal without a destruction of the smectic structure. On the contrary their elastic response is quiet similar to nematic elastomers, although the sample shows strong small angle reflections. We assume that this is a result of a rather short smectic layer correlation length, as postulated recently for smectic main chain polymers.

- [1] H. R. Brand, H. Finkelmann, "Physical Properties of Liquid Crystalline Elastomers", in: *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 3, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Eds., Wiley-VCH, Weinheim **1998**, p. 277.
- [2] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 717.
- [3] R. Zentel, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 1437.
- [4] D. L. Thomsen, P. Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, and B. R. Ratna, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5868.
- [5] A.R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Eur. Phys. J. E* **2001**, *6*, 181.
- [6] M. Warner, E. M. Terentjev, "*Liquid Crystal Elastomers*", Oxford University Press, Oxford, **2003**.
- [7] C. Ortiz, M. Wagner, N. Bhargava, C. K. Ober, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8531.
- [8] G. Bergmann, H. Finkelmann, V. Percec, M. Zhao, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 353.
- [9] I. A. Rousseau, P. T. Mather, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15300.

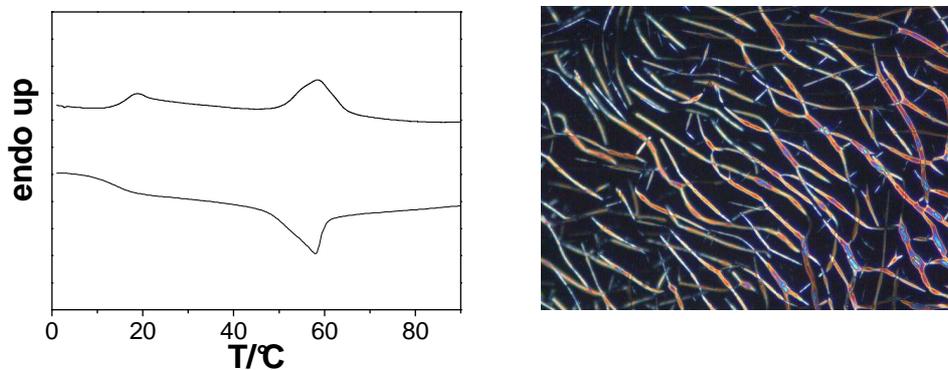
- [10] K. H. Hanus, W. Pechhold, F. Soergel, B. Stoll, R. Zentel, *Colloid Polym Sci* **1990**, 268, 222.
- [11] M. H. Li, P. Keller, J. Y. Yang, P. A. Albouy, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1922.
- [12] S. V. Ahir, A.R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 556.
- [13] A.L. Elias, K.D. Harris, C.W.M. Bastiaansen, D.J. Broer, M.J. Brett, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2903.
- [14] Z. Q. Yang, G. A. Herd, S. M. Clarke, A.R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1074.
- [15] A. Buguin, M. H. Li, P. Silberzan, B. Ladoux, P. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1088.
- [16] H. Schüring, R. Stannarius, C. Tolksdorf, R. Zentel, *Macromolecules* **2001**, 34, 3962.
- [17] R. Stannarius, R. Köhler, M. Röbke, and R. Zentel, *Liq. Cryst.* **2004**, 32, 895.
- [18] A. Komp, J. Rühle, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 813.
- [19] B. Reck, H. Ringsdorf, *Macromol. Rapid Commun.* **1985**, 6, 791.
- [20] P. Beyer, R. Zentel, in preparation
- [21] S. M. Clarke, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 4436.
- [22] O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühle, W. Knoll, C. W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8766.
- [23] G. Wilbert, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3259.
- [24] A. Vix, W. Stocker, M. Stamm, G. Wilbert, R. Zentel, J. P. Rabe, *Macromolecules* **1998**, 31, 9154.
- [25] E. Nishikawa, H. Finkelmann, H. R. Brand, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 65.
- [26] J. Weilepp, H. R. Brand, *Macromol. Theory Simul.* **1998**, 7, 91.
- [27] M.J. Osborne, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 5101.
- [28] J. M. Adams, M. Warner, *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 021708.
- [29] S.V. Fridrikh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **1999**, 60, 1847.
- [30] J.M. Adams, M. Warner, *Euro. Phys. J. E* **2005**, 16, 97.
- [31] A. S. Muresan, B. I. Ostrovskii, A. Sanchez-Ferrer, H. Finkelmann, W. H. de Jeu, *Eur. Phys. J. E* **2005**, 19, 385.
- [32] P. D. Olmsted and E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **1996**, 53, 2444.
- [33] E. M. Terentjev, *Macromol. Symposia* **1997**, 117, 79.
- [34] A. Komp, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 55.
- [35] C. Ortiz, C. K. Ober, E. J. Kramer, *Polymer* **1998**, 39, 3713.
- [36] A. Hotta, E. M. Terentjev, *J. Phys.: Cond. Mat.* **2001**, 13, 11453.

## 5.2.2 Anhang: Weiterführende Informationen

In nachfolgendem Abschnitt finden sich weitere Informationen, die in obiger Kurzpublikation keinen Platz gefunden haben und die dort aufgeführten Befunde weiter belegen bzw. anhand neuer Experimente fortführen sollen.

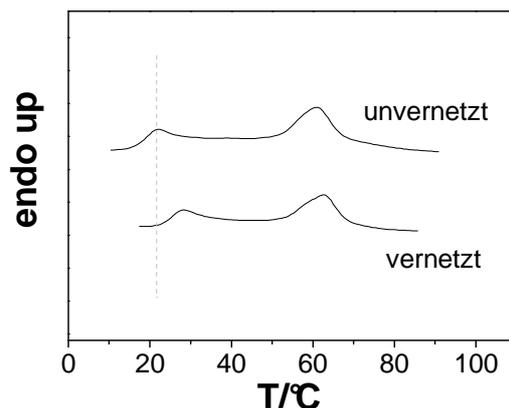
### 5.2.2.1 DSC und Polarisationsmikroskopie

Die Ermittlung des Phasenverhaltens des Polymers **CP1-BzPh15** erfolgte durch DSC-Messungen und polarisationsmikroskopische Untersuchungen. In den DSC-Kurven des unvernetzten Polymers (Abbildung 5-24, links) erkennt man deutlich den Glasübergang bei  $T_g=15^\circ\text{C}$ , sowie einen breiten Übergang von der  $S_A$ - in die isotrope Phase im Temperaturintervall von  $\sim 50\text{-}70^\circ\text{C}$ . Im Polarisationsmikroskop sind in diesem Bereich für smektische Flüssigkristalle charakteristische „batonnets“ (siehe Abbildung 5-24, rechts) zu beobachten, wobei die Phase anhand der in Kapitel 5.2.1 gezeigten Röntgenuntersuchungen als orthogonale  $S_A$ -Phase identifiziert werden konnte.



**Abbildung 5-24:** Links: DSC-Kurven des unvernetzten Polymers **CP1-BzPh15** (Heizrate:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Rechts: Polarisationsmikroskopische Aufnahme am Phasenübergang smektisch-isotrop ( $T=63^\circ\text{C}$ ), die für smektische Phasen typische „batonnets“ zeigt.

Beim Vergleich der DSC-Kurven des unvernetzten und des vernetzten Materials zeigt sich eine aus der Vernetzung resultierende Anhebung der Glas temperatur von  $T_g=15^\circ\text{C}$  auf  $T_g=24^\circ\text{C}$ , während die Klärtemperatur unbeeinflusst bleibt.



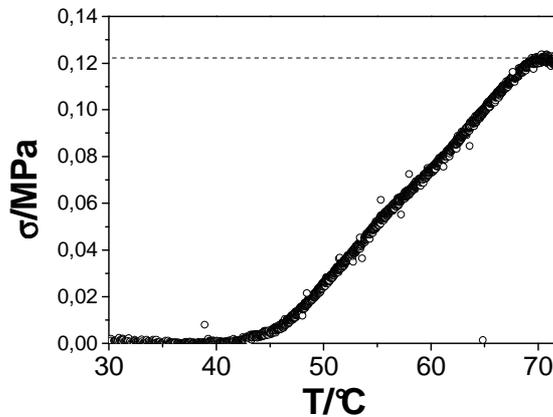
**Abbildung 5-25:** Vergleich der DSC-Heizkurven (Heizrate: 40°C/min) des unvernetzten und des vernetzten Polymers **CP1-BzPh15**. Durch die Vernetzung ist ein Anstieg der Glasübergangstemperatur um  $\Delta T=9^\circ\text{C}$  zu beobachten, die Klärtemperatur bleibt unverändert.

Eine genaue Betrachtung der hier vorgestellten DSC-Kurven trägt auch zum weiteren Verständnis der in der Publikation “Monodomain Liquid Crystal Main-Chain Elastomers by Photocrosslinking“ im Abschnitt „thermal actuation“ („figure 2“) vorgestellten Daten bei. So vollzieht sich die dort präsentierte Formänderung über einen Temperaturbereich von ebenfalls  $\sim 50\text{-}70^\circ\text{C}$ , der exakt dem in den DSC-Messungen gefundenen Temperaturintervall für den Phasenübergang smektisch-isotrop entspricht. Die in dortigem Experiment beobachtete Hysterese findet sich ebenfalls in den DSC-Messungen (Abbildung 5-24, links), bei denen eine leichte Unterkühlung der flüssigkristallinen Phase im Abkühlvorgang beobachtet werden kann.

### 5.2.2.2 Retroaktive Kraft

In Kapitel 5.2.1 konnte am Phasenübergang smektisch-isotrop eine reversible Formänderung des untersuchten Hauptkettenelastomers von  $\sim 40\%$  demonstriert werden. Dieser Abschnitt beschäftigt sich nun mit der Messung der Kraft, die das kontrahierende Elastomer beim Durchlaufen des Phasenübergangs ausübt.<sup>94</sup> Hierzu wird die Probe in der für die Spannung-Dehnungs-Messungen verwendeten Messzelle beidseitig befestigt, so dass diese bei Raumtemperatur im spannungsfreien, ungestreckten Grundzustand vorliegt ( $\sigma, \varepsilon=0$ ). Ausgehend hiervon wird dann die Temperatur bei konstantem Abstand der befestigten Probenenden kontinuierlich erhöht. Beim Durchlaufen des Phasenübergangs nimmt nun die Gleichgewichtslänge  $L(T)$  der Elastomerprobe ab, was aufgrund der

beidseitigen Fixierung der Probe im Aufbau einer Spannung innerhalb des Materials resultiert. Diese erreicht in der isotropen Phase einen Maximalwert von  $\sigma_{\max}=120$  kPa.



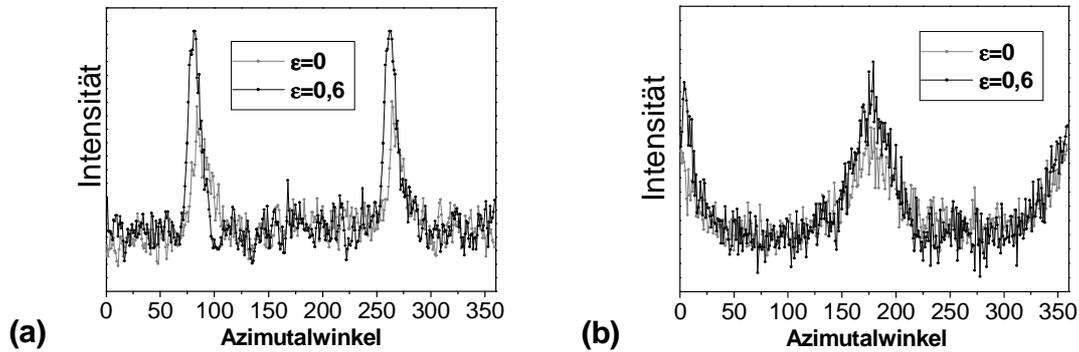
**Abbildung 5-26:** Messung der retroaktiven Spannung  $\sigma$  eines beidseitig fixierten Elastomerstreifens beim Durchlaufen des Phasenübergangs smektisch-isotrop.

Die Diskussion der flüssigkristallinen Elastomere als künstliche Muskeln („artificial muscles“) legt einen Vergleich der hier erhaltenen Materialparameter mit denen natürlicher Muskeln nahe. Diese zeigen im Allgemeinen Kontraktionen von maximal 20%, wobei Spannungen von bis zu  $\sigma=350$  kPa aufgebaut werden können.<sup>95</sup> Verglichen damit zeigt das hier vorgestellte Hauptkettenelastomer eine höhere Kontraktion (40%), die gefundene retroaktive Spannung von  $\sigma=120$  kPa fällt jedoch deutlich geringer aus.

### 5.2.2.3 Azimutale Streuintensität

In Kapitel 5.2.1 wurden in der Publikation “Monodomain Liquid Crystal Main-Chain Elastomers by Photocrosslinking“ Röntgenstreuexperimente an einer orientierten Elastomerprobe bei verschiedenen Dehnungen ( $\epsilon=0$ ,  $\epsilon=0,6$ ) vorgestellt (siehe dort „figure 1“). Eine exakte Auswertung der dort gezeigten Ergebnisse kann unter Betrachtung der azimutalen Intensitätsverteilung der Klein- und Weitwinkelreflexe erfolgen, welche in Abbildung 5-27 gezeigt sind und die uniaxiale Orientierung der Elastomerprobe widerspiegeln. Im Kleinwinkelbereich (Abbildung 5-27 (a)) sieht man bei dieser Auftragung deutlich die in Kapitel 5.2.1 beschriebene Zunahme der Intensität der smektischen Reflexe bei Streckung der Probe um  $\epsilon=0,6$ . Die azimutale Intensitätsverteilung der Weitwinkelreflexe kann wie in Kapitel 3.3 beschrieben zur Berechnung des Ordnungsparameters  $S$  genutzt werden. Diese wurden dabei durch

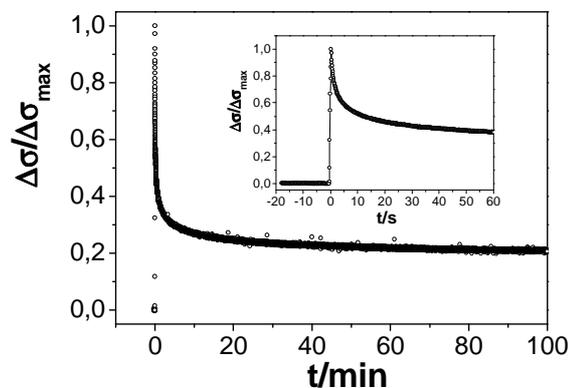
Auswertung der in Abbildung 5-27 (b) gezeigten Intensitätsverteilung der Weitwinkelreflexe ermittelt.



**Abbildung 5-27:** Azimutale Streuintensität der (a) Kleinwinkel- und (b) Weitwinkelreflexe der Elastomerprobe im mechanischen Gleichgewicht ( $\epsilon=0$ ) und bei einer Dehnung von  $\epsilon=0,6$ . Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (unterhalb der Glastemperatur) durchgeführt, wodurch die flüssigkristalline Ordnung als „eingefroren“ angenommen werden kann.

#### 5.2.2.4 Spannungsrelaxation

Für das in diesem Abschnitt untersuchte Hauptkettenelastomer wurde in der flüssigkristallinen Phase nach Dehnung der Probe eine starke Spannungsrelaxation gefunden (siehe Kapitel 5.1.2, „figure 4“), die als Folge einer sehr langsamen Reorientierung (und Entknäuelung) der Netzwerkketten interpretiert wurde. Zur weiteren Untersuchung dieses Phänomens wurde bei einer Temperatur von  $T=39^\circ\text{C}$  die Spannungsrelaxation über einen längeren Zeitraum von 100 min verfolgt.



**Abbildung 5-28:** Spannungsrelaxation in der LC-Phase bei  $T=39^\circ\text{C}$  nach Elongation des Netzwerkes.

Es zeigt sich, dass über das im Kapitel 5.2.1 untersuchte Zeitintervall von  $\Delta t=120$  s hinaus eine weitere, sehr langsame Relaxation der Spannung erfolgt. Während nach 2 min die Spannung auf einen Wert von 35% des Anfangswerts abgefallen ist, ist nach 100 min eine weitere Relaxation auf einen Wert von 21% der Anfangsspannung zu beobachten. Bei den in der Publikation präsentierten Spannungs-Dehnungs-Messungen („figure 3“), bei denen die einzelnen Messpunkte nach 2-minütiger Spannungsrelaxation erhalten wurden, hat somit zwar eine signifikante Relaxation stattgefunden, der Gleichgewichtszustand ist jedoch nicht erreicht worden.

Das Phänomen der langsamen Spannungsrelaxation in LCEs (Polydomänen) wurde bereits im Jahr 1998 von Ortiz et al. für smektische Hauptkettenelastomere<sup>96</sup> und im Jahr 2001 von Hotta und Terentjev für nematische Seitenkettenelastomere<sup>97</sup> gefunden. Durch Langzeitexperimente ( $t>24$ h) konnte eine Differenzierung des Relaxationsverhaltens in einen schnellen Anfangsbereich und eine folgende, sehr langsame Langzeitrelaxation erfolgen. Eine Auswertung dieser Daten auf der Basis kinetischer Modelle lieferte schließlich die Möglichkeit, auf die Gleichgewichtsspannung im Bereich sehr langer Relaxationszeiten zu extrapolieren, welche auf experimentellem Wege nur mit einem sehr hohen zeitlichen Aufwand zugänglich wären.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Geräte und Materialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel MN60 der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Schmelzpunkte wurden mit der Schmelzpunktapparatur Mettler FP62 gemessen.

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Vector 22 der Firma Bruker unter Verwendung einer ATR-Einheit (Firma Harrick) aufgenommen.  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit FT-Spektrometern der Firma Bruker (300 MHz, 400 MHz) gemessen. Die Bearbeitung der Messergebnisse erfolgte mit der Software ACDLabs 1D NMR Manager (Version 6.0). Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie, Universität Mainz, durchgeführt. UV/Vis Spektren wurden mit einem Scanning Spektrometer UV2102 von Shimadzu (ausgestattet mit Temperiereinheit TCC-260) gemessen.

DSC-Messungen erfolgten an einer DSC 7 von Perkin-Elmer mit Heiz-/Kühlraten von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  bzw.  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ . Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurden unter Verwendung eines Olympus BH-2-Mikroskops durchgeführt. Die Temperierung der Proben erfolgte mittels eines Mettler FP 82 HAT-Heiztischs. Das Spincoating wurde mit dem Spincoater Convac ST146 durchgeführt. Die Molekulargewichtsbestimmung der Polymere erfolgte mittels GPC in einer chromatographischen Anlage von Jasco. Die Detektion erfolgte mittels Brechungsindex-, UV- und Lichtstreu-Detektoren der Firmen Jasco und Viskotek.

Die Bestrahlungsexperimente (Isomerisierung und Vernetzung) wurden mittels einer Quecksilberhochdrucklampe von LOT Oriel (500W) durchgeführt. Die Belichtungszeiten wurden durch einen OMRON H3CA Shutter gesteuert. Eine selektive Bestrahlung erfolgte unter Verwendung geeigneter Kanten- und Interferenzfilter.

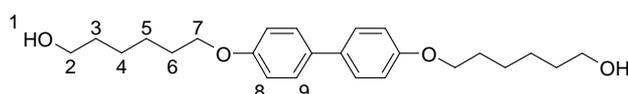
Die Kleinwinkelröntgenuntersuchungen (Kapitel 4) wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart mit einer Kratky Kompaktkamera (A. Paar) durchgeführt. Die in Kapitel 5 aufgeführten Röntgenuntersuchungen wurden an der Universität Mainz unter Verwendung einer Kratky Kamera (SAXS) bzw. eines D500 Pulverdiffraktometers von Siemens (WAXS) durchgeführt.

## 6.2 Synthese der mesogenen Diole M1-M3<sup>89,90</sup>

### 6.2.1 Di(hydroxyhexyloxy)biphenyl M1

Zu einer Lösung von 20,0 g (107,4 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 24,1 g (4 eq.) KOH und einer Spatelspitze KJ in 200 ml EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1) tropft man in der Hitze 43 ml (322,2 mmol, 3 eq.) 6-Chlorhexanol. Anschließend wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende Suspension wird mit H<sub>2</sub>O und KOH (1n) verdünnt und der Niederschlag abgesaugt. Zum Entfernen von Edukt und monosubstituiertem Produkt wird dieser in KOH (1n) redispersiert und abgesaugt. Der weiße Niederschlag wird aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 23,23 g (56 % d. Theorie), weißer Feststoff



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ[ppm] = 7,50 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, **9**); 6,96 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, **8**); 4,35 (t, 2H, <sup>3</sup>J=5,1 Hz, **1**); 3,97 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6,2 Hz, **7**); 3,38 (m, 4H, **2**); 1,71 (m, 4H, **6**); 1,40 (m, 12H, **3,4,5**)

Elementaranalyse: ber.: 74,58% C 8,87% H

gef.: 74,41% C 8,90% H

Schmelzpunkt: 171-174°C

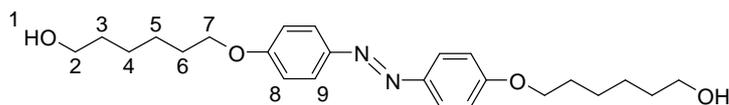
IR (ATR):

3315 (OH), 2939, 2915, 2863 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1607, 1498, 1247, 1004, 822

### 6.2.2 Di(hydroxyhexyloxy)azobenzol M2

Zu einer Lösung von 5,24 g (24,5 mmol) 4,4'-Dihydroxyazobenzol, 5,5 g (4 eq.) KOH und einer Spatelspitze KJ in 70 ml EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1) tropft man in der Hitze 9,8 ml (73,4 mmol, 3 eq.) 6-Chlorhexanol. Es wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und zum Entfernen von Edukt und monosubstituiertem Produkt in heißer KOH (1n) redispersiert. Es wird erneut abgesaugt und aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 6,53 g (64% d. Theorie), leuchtend gelbe Kristalle



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,80$  (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz, **9**);  $7,08$  (d, 4H,  $^3\text{J}=8,8$  Hz, **8**);  $4,36$  (m, 2H, **1**);  $4,05$  (t, 4H,  $^3\text{J}=6,2$  Hz, **7**);  $3,38$  (m, 4H, **2**);  $1,73$  (m, 4H, **6**);  $1,41$  (m, 12H, **3-5**)

Schmelzpunkt:  $146^\circ\text{C}$ - $148^\circ\text{C}$  (Lit.:  $148^\circ\text{C}$ )

Elementaranalyse:	ber.:	69,54% C	8,27% H	6,76% N
	gef.:	69,29% C	8,31% H	6,91% N

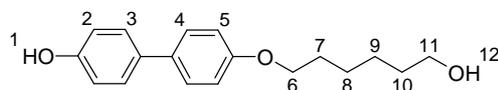
IR (ATR):

3319 (OH), 2941, 2929, 2863 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1601, 1580, 1242, 1008, 843

### 6.2.3 4-Hydroxy-4'-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl

Zu einer Lösung von 30 g (160 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 9,11 g (160 mmol) KOH und einer Spatelspitze KJ in 250 ml Methanol (p.a.) werden in der Hitze 21,5 ml (160 mmol, 22,0 g) 6-Chlorhexanol getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe von 300 ml NaOH (1n) wird der helle Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in einer Extraktionshülse 20 Stunden mit 800 ml Ethylacetat extrahiert. Das Reinprodukt kristallisiert nach Einengen der organischen Phase und Abkühlen aus.

Ausbeute: 14,0 g (30% d. Theorie), weißer Feststoff



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ )

$\delta[\text{ppm}] = 8,35$  (s, 1H, **1**);  $7,48$  (d, 2H, **4**);  $7,42$  (d, 2H, **3**);  $6,96$  (d, 2H, **5**);  $6,88$  (d, 2H, **2**);  $4,01$  (t, 2H, **6**);  $3,55$  (m, 2H, **11**);  $1,78$  (m, 2H, **7**);  $1,65$ - $1,40$  (m, 6H, **8-10**)

Schmelzpunkt:  $152^\circ\text{C}$

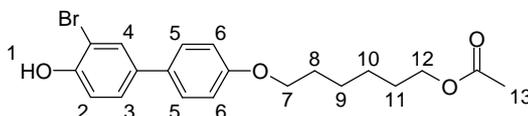
### 6.2.4 3-Brom-4-hydroxy-(6-acyloxy-hexyloxy)-biphenyl

Zu einer Suspension von 7,40 g (25,8 mmol) 4-Hydroxy-4'-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl in 60 ml Eisessig tropft man bei Raumtemperatur 1,3 ml (24,7 mmol, 3,95 g) Brom. Nach

Beendigung der Zugabe wird weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 120 ml H<sub>2</sub>O wird mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit H<sub>2</sub>O gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter Zugabe von Toluol erhält man das Reinprodukt.

Bemerkung: Bei der Aufarbeitung erfolgt durch azeotrope Veresterung mit verbleibender Essigsäure (bzw. Umesterung mit Ethylacetat) die Acylierung des aliphatischen Alkohols. Diese Reaktion kann durch veränderte Reaktionsführung vermieden werden (keine Kodestillation mit Toluol) und ist für weitere Reaktionsschritte nicht notwendig.

Ausbeute: 8,63 g (86% d. Theorie), weißer Feststoff



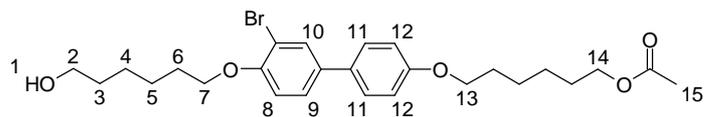
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ[ppm] = 7,63 (s, 1H, **4**); 7,45-7,35 (m, 3H, **3,5**); 7,04 (d, 1H, **2**); 6,92 (d, 2H, **6**); 5,51 (s, 1H, **1**); 4,07 (t, 2H, **7**); 3,97 (t, 2H, **12**); 2,03 (s, 3H, **13**); 1,80 (m, 2H, **8**); 1,66 (m, 2H, **11**); 1,55-1,25 (m, 4H, **9,10**)

### 6.2.5 3-Brom-4-(6-hydroxyhexyloxy)-4'-(6'-acyloxyhexyloxy)-biphenyl

Gemäß einer Veretherung nach Claisen werden 17,9 g (43,9 mmol) 3-Brom-4-hydroxy-(6-acyloxy-hexyloxy)-biphenyl, 9,8 ml (73,5 mmol) 6-Chlorhexanol, eine Spatelspitze KJ und 20,3 g (147 mmol) fein gemörsertes K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 300 ml Aceton (p.a.) zum Rückfluss erhitzt. Nach 72 h wird das Lösungsmittel abdestilliert und der feste Rückstand mit H<sub>2</sub>O versetzt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Ethylacetat ausgeschüttelt, die organischen Extrakte mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat=2/1) gereinigt.

Ausbeute: 11,58 g (52 % d. Theorie), weißer Feststoff



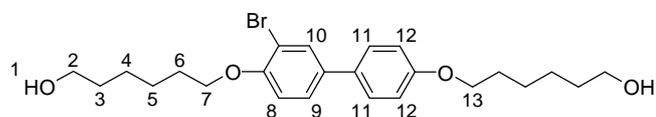
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,70$  (s, 1H, **10**); 7,45-7,35 (m, 3H, **9,11**); 6,90 (m, 3H, **8,12**); 4,05 (m, 4H, **7,13**); 3,97 (t, 2H, **14**); 3,65 (t, 2H, **2**); 2,03 (s, 3H, **15**); 1,83 (m, 4H, **6**); 1,60-1,30 (m, 12H, **3-5**)

### 6.2.6 3-Brom-4,4'-di-(6-hydroxyhexyloxy)-biphenyl M3

14,62 g (28,8 mmol) 3-Brom-4-(6-hydroxyhexyloxy)-4'-(6'-acyloxyhexyloxy)-biphenyl werden in einer Lösung von 3,23 g KOH in 150 ml EtOH (p.a.) 4h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die leicht trübe Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, mit HCl (1n) auf pH=2 gebracht und zwei Mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phasen mittels  $\text{MgSO}_4$  wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Reinprodukt wird durch Umkristallisation aus Ethylacetat/Petrolether (1:2) erhalten.

Ausbeute: 11,70 g (82% d. Theorie) weißer Feststoff



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,70$  (s, 1H, **10**); 7,45-7,35 (m, 3H, **9,11**); 6,90 (m, 3H, **8,12**); 4,04 (t, 2H, **13**); 3,97 (t, 2H, **7**); 3,65 (m, 4H, **2**); 1,83 (m, 4H, **6**); 1,60-1,30 (m, 12H, **3-5**)

Elementaranalyse: ber.: 61,93% C 7,15% H

gef.: 61,87% C 7,07% H

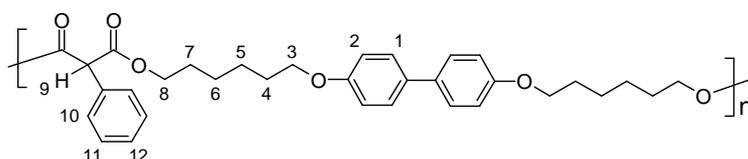
Phasenverhalten: k 71°C LC 112°C iso

## 6.3 Hauptkettenreferenzpolymere<sup>87</sup>

Die Darstellung der Polymere erfolgt gemäß der in der Publikation „(Photo)crosslinkable Smectic LC main-chain polymers“ (Kapitel 5.1.2) aufgeführten allgemeinen Arbeitsvorschrift. Im Folgenden sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ausgewählter Homo- und Copolymere aufgeführt.

## 6.3.1 Homopolymere

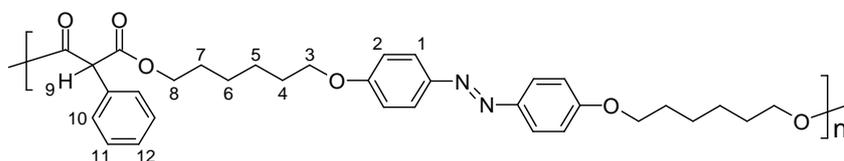
## HP1



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,43$  (d, 4H, **1**); 7,40-7,25 (m, 5H, **10-12**); 6,90 (d, 4H, **2**); 4,61 (s, 1H, **9**); 4,15 (t, 4H, **8**); 3,92 (t, 4H, **3**); 1,75-1,50 (m, 8H, **4,7**); 1,50-1,25 (m, 8H, **5,6**)

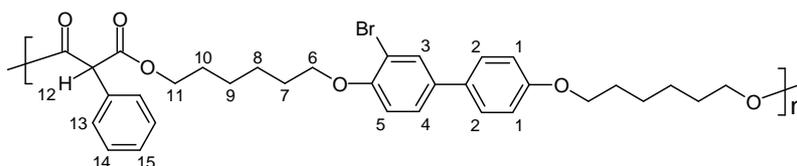
## HP2



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,83$  (d, 4H, **1**); 7,40-7,25 (m, 5H, **10-12**); 6,94 (d, 4H, **2**); 4,61 (s, 1H, **9**); 4,15 (t, 4H, **8**); 3,92 (t, 4H, **3**); 1,80-1,50 (m, 8H, **4,7**); 1,50-1,25 (m, 8H, **5,6**)

## HP3

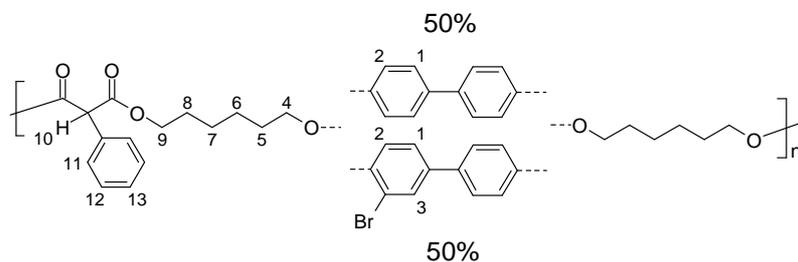


$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,71$  (s, 1H, **3**); 7,45-7,30 (m, 8H, **2,4,13-15**); 6,88 (m, 3H, **1,5**); 4,62 (s, 1H, **12**); 4,16 (t, 4H, **11**); 3,95 (m, 4H, **6**); 1,80-1,50 (m, 8H, **7,10**); 1,50-1,25 (m, 8H, **8,9**)

## 6.3.2 Copolymerere

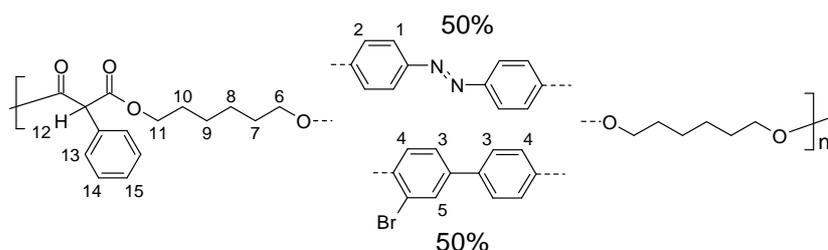
## CP1



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,71$  (s, 0,5H, **3**); 7,45-7,30 (m, 8,5H, **1,11-13**); 6,91 (m, 3,5H, **2**); 4,61 (s, 1H, **10**); 4,15 (t, 4H, **9**); 3,92 (t, 4H, **4**); 1,80-1,50 (m, 8H, **5,8**); 1,50-1,25 (m, 8H, **6,7**)

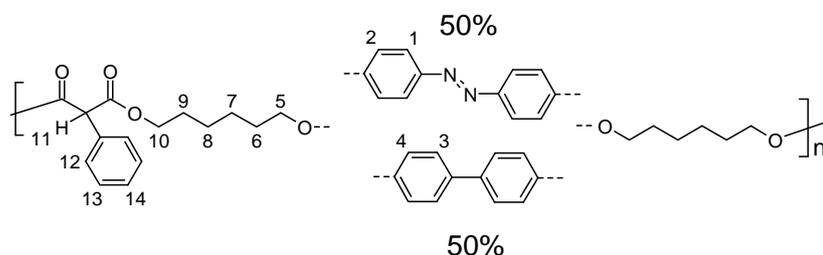
## CP3



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,84$  (d, 2H, **1**); 7,70 (s, 0,5H, **5**); 7,45-7,30 (m, 6,5H, **3,13-15**); 7,00-6,85 (m, 3,5H, **2,4**); 4,61 (s, 1H, **12**); 4,16 (t, 4H, **11**); 3,95 (m, 4H, **6**); 1,80-1,50 (m, 8H, **7,10**); 1,50-1,25 (m, 8H, **8,9**)

## CoPo2



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,84$  (d, 2H, **1**); 7,45-7,30 (m, 7H, **3,12-14**); 6,94 (d, 2H, **2**); 6,90 (d, 2H, **4**); 4,61 (s, 1H, **11**); 4,16 (t, 4H, **10**); 3,95 (m, 4H, **5**); 1,80-1,50 (m, 8H, **6,9**); 1,50-1,25 (m, 8H, **7,8**)

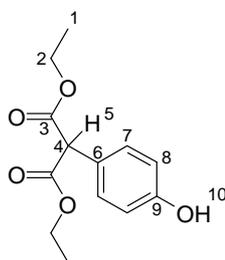
## 6.4 Hauptkettenpolymere mit lateraler Acrylatgruppe

### 6.4.1 Laterale Phenylacrylate

#### 6.4.1.1 Diethyl-(4-hydroxyphenyl)malonat<sup>98</sup>

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden 2,0 g (9,1 mmol, 1 eq.) 4-Iodphenol, 10,37 g (31,8 mmol, 3,5 eq.) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 87 mg CuI (0,45 mmol, 0,05eq.) und 155 mg 2-Phenylphenol (0,91 mmol, 0,1 eq.) eingewogen. Der Kolben wird daraufhin wiederholt evakuiert und mit Stickstoff belüftet, anschließend werden 9 ml THF (absolutiert und mehrfach entgast) hinzugefügt. Nach Zugabe von 4,1 ml Diethylmalonat (27,3 mmol, 3 eq.) wird unter Stickstoffatmosphäre zunächst 27 h bei 70°C und anschließend weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Ethylacetat aufgenommen und mit 100 ml gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. gewaschen. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Ethylacetat ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Reinprodukt durch Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat, 15:1) erhalten.

Ausbeute: 1,54 g (67% d. Theorie), weiße Kristalle



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ[ppm] = 7,24 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,4 Hz, **7**); 6,78 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8,5 Hz, **8**); 4,52 (s, 1H, **5**); 4,18 (m, 4H, **2**); 1,24 (t, 6H, <sup>3</sup>J=7,2 Hz, **1**)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ[ppm] = 168,8 (**3**); 156,0 (**9**); 130,5 (**7**); 124,4 (**6**); 115,6 (**8**); 61,9 (**2**); 57,1 (**4**); 14,0 (**1**)

IR (ATR):

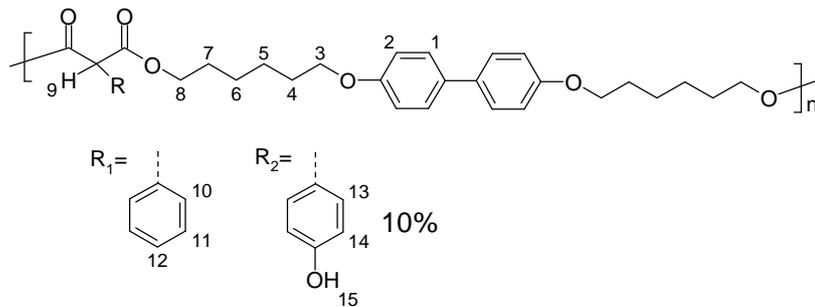
3384 (OH), 2996, 2966, 2942 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1733 (C=O), 1617, 1518, 1176, 1023

Elementaranalyse:	ber.:	61,90% C	6,39% H
	gef.:	61,88% C	6,39% H

Schmelzpunkt: 68°C

### 6.4.1.2 Polymalonate (laterale Phenole)

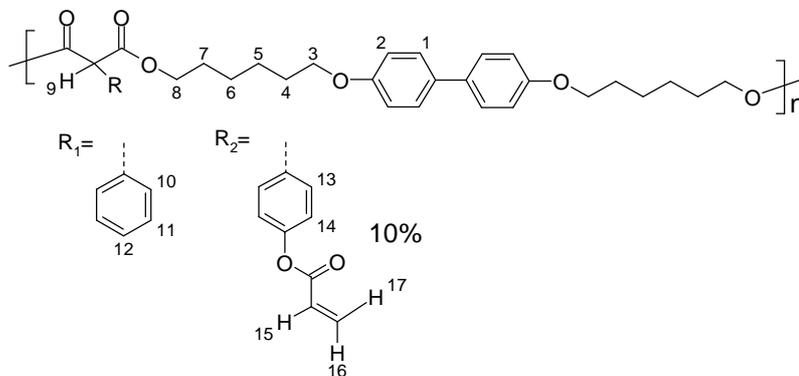
Die allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Polymere findet sich in der Publikation „(Photo)crosslinkable Smectic LC main-chain polymers“ (Kapitel 5.1.2). Im Folgenden sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ausgewählter Polymere aufgeführt.



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,43$  (d, 4H, **1**); 7,40-7,25 (m, 5H, **10-13**); 6,90 (d, 4H, **2**); 6,75 (d, 0,2H, **14**); 4,61 (s, 0,9H, **9<sup>1</sup>**); 4,54 (s, 0,1H, **9<sup>2</sup>**); 4,14 (t, 4H, **8**); 3,92 (t, 4H, **3**); 1,74-1,50 (m, 8H, **4,7**); 1,50-1,25 (m, 8H, **5,6**)

### 6.4.1.3 Polymalonate (vernetzbar)<sup>99</sup>



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,43$  (d, 4H, **1**); 7,40-7,25 (m, 5H, **10-13**); 7,11 (d, 0,2H, **14**); 6,89 (d, 4H, **2**); 6,56 (d, 0,1H, **17**); 6,27 (dd, 0,1H, **15**); 5,97 (d, 0,1H, **16**); 4,63 (s, 1H, **9**); 4,15 (t, 4H, **8**); 3,92 (t, 4H, **3**); 1,74-1,50 (m, 8H, **4,7**); 1,50-1,25 (m, 8H, **5,6**)

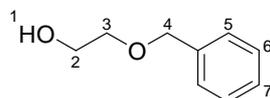
Weitere olefinische Resonanzen, resultierend aus der Endgruppenveresterung (aliphatische Acrylsäureester) bei 6,38 (d), 6,10 (dd), 5,79 (d).

## 6.4.2 Laterale Alkylacrylate (Schutzgruppenstrategie)

### 6.4.2.1 2-Benzyloxy-ethanol<sup>91</sup>

Zu einer Suspension von 1,76 g (73,5 mmol) NaH in 100 ml THF (abs.) tropft man bei Raumtemperatur 13,0 g (210 mmol) Ethylenglykol. Nach Beendigung der Gasentwicklung erhitzt man zum Sieden und tropft 12,0 g (70 mmol) Benzylbromid zu, wobei ein Niederschlag (NaBr) ausfällt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen gibt man 100 ml Diethylether zu und wäscht mehrfach mit H<sub>2</sub>O. Nach Trocknen der organischen Phase mit MgSO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels wird im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: 7,16 g (67%), farblose Flüssigkeit



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

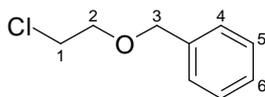
δ[ppm] = 7,33 (m, 5H, **5-7**); 4,55 (s, 2H, **4**); 3,74 (t, 2H, <sup>3</sup>J=4,6 Hz, **2**); 3,58 (t, 2H, <sup>3</sup>J=4,6 Hz, **3**); 2,07 (s, 1H, **1**)

Siedepunkt: 95-100°C (0,5 mbar)

### 6.4.2.2 1-Chlor-2-benzyloxy-ethan<sup>92</sup>

Zu einer Lösung von 4,00 g (26,3 mmol) 2-Benzyloxy-ethanol und 4,02 g (26,9 mmol) N,N-Diethylanilin in 3 ml CHCl<sub>3</sub> (abs.) gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise 2,2 ml (3,60 g, 30,2 mmol) SOCl<sub>2</sub>. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion wird 45 min bei 60°C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in 100 ml HCl (1n) gegossen und mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die organische Phase wird wiederholt mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels wird im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: 2,38 g (53%), farblose Flüssigkeit



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

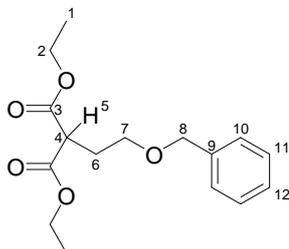
$\delta[\text{ppm}] = 7,33$  (m, 5H, **4-6**); 4,58 (s, 2H, **3**); 3,71 (t, 2H,  $^3J=5,4$  Hz, **1**); 3,64 (t, 2H,  $^3J=5,5$  Hz, **2**)

Siedepunkt:  $80^\circ\text{C}$  (0,4 mbar)

### 6.4.2.3 2-(2-Benzyloxyethyl)-malonsäurediethylester<sup>93</sup>

Zu einer Lösung von 320 mg (14,0 mmol) Natrium in 10 ml abs. Ethanol, 2,23 g (14,0 mmol) Diethylmalonat und 230 mg (1,4 mmol) KJ tropft man 2,38 g (14,0 mmol) 1-Chlor-2-benzyloxy-ethan. Nach Beendigung der Zugabe wird 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene Suspension wird mit HCl (1n) angesäuert und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mittels  $\text{MgSO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 2,20 g (54%), farblose Flüssigkeit



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,30$  (m, 5H, **10-12**); 4,45 (s, 2H, **8**); 4,14 (m, 4H, **2**); 3,57 (t, 1H,  $^3J=7,4$  Hz, **5**); 3,51 (t, 2H,  $^3J=5,8$  Hz, **7**); 2,20 (q, 2H,  $^3J=6,3$  Hz, **6**); 1,22 (t, 6H,  $^3J=7$  Hz, **1**)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

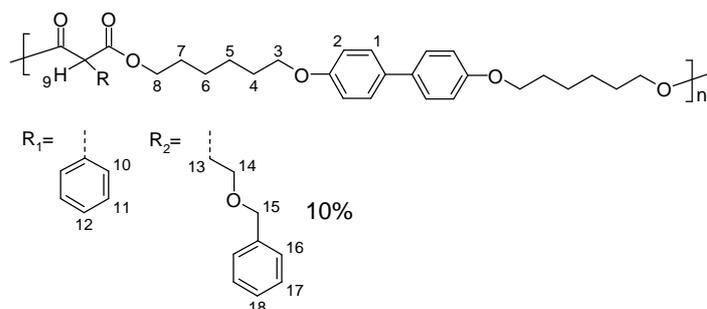
$\delta[\text{ppm}] = 169,4$  (**3**); 138,2 (**9**); 128,3 (**11**); 127,6 (**10,12**); 72,9 (**8**); 67,4 (**7**); 61,3 (**2**); 49,0 (**4**); 28,9 (**6**); 14,0 (**1**)

Elementaranalyse:	ber.:	65,29% C	7,53% H
	gef.:	64,09% C	7,55% H

Siedepunkt:  $>105^\circ\text{C}$  (0,4 mbar)

#### 6.4.2.4 Polymalonat (benzylgeschützt)

Die Darstellung erfolgt gemäß der allgemeinen Vorschrift zur Polykondensation (Kapitel 5.1.2). Der 2-(2-Benzyloxyethyl)-malonsäurediethylester und das Phenyl-diethylmalonat werden im gewünschten Verhältnis in exakter Stöchiometrie bezüglich der Diolkomponente in der Schmelzpolykondensation eingesetzt.

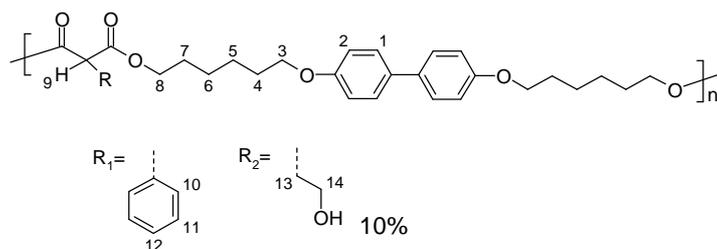


$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,43$  (d, 4H, **1**); 7,40-7,25 (m, 5H, **10-12,16-18**); 6,89 (d, 4H, **2**); 4,62 (s, 0,9H, **9<sup>1</sup>**); 4,45 (s, 0,2H **15**); 4,15 (t, 4H, **8**); 3,92 (t, 4H, **3**); 3,57 (t, 0,1H, **9<sup>2</sup>**); 3,51 (t, 0,2H, **14**); 2,21 (q, 0,2H, **13**); 1,74-1,50 (m, 8H, **4,7**); 1,50-1,25 (m, 8H, **5,6**)

#### 6.4.2.5 Polymalonat (entschützt)

In einer Schüttelente werden 1,30 g des benzylgeschützten Polymers in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nachdem für einige Minuten Stickstoff durch die Lösung geleitet wurde werden im leichten  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 130 mg Pd/C hinzugefügt. Es wird wiederholt  $\text{H}_2$  durch die schwarze Suspension geleitet und schließlich 4 Tage unter Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Kontrolle der Vollständigkeit der Umsetzung ( $^1\text{H-NMR}$  nach Probefällung, Verschwinden der Resonanz der benzylichen Methylengruppe, siehe Kapitel 5.1.4.2) wird die Suspension über Celite filtriert. Es wird mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgewaschen, das Filtrat eingengt und durch einen 0,2  $\mu\text{m}$  Spritzenfilter in MeOH gefällt.

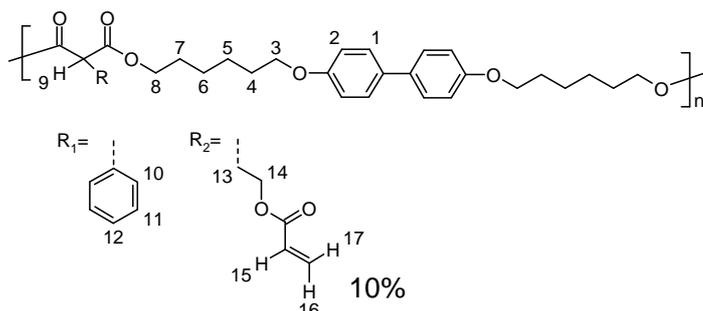


$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,43$  (d, 4H, **1**); 7,40-7,25 (m, 5H, **10-12**); 6,89 (d, 4H, **2**); 4,61 (s, 0,9H, **9<sup>1</sup>**); 4,14 (t, 4H, **8**); 3,92 (t, 4H, **3**); 3,57 (t, 0,1H, **9<sup>2</sup>**); 1,75-1,50 (m, 8H, **4,7**); 1,50-1,25 (m, 8H, **5,6**)

#### 6.4.2.6 Polymalonat (vernetzbar)

Die Darstellung erfolgte analog zu der in Kapitel Publikation „(Photo)crosslinkable Smectic LC main-chain polymers“ (Kapitel 5.1.2) beschriebenen Vorschrift zur polymeranalogen Veresterung mit Acryloylchlorid/ $\text{NEt}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta[\text{ppm}] = 7,43$  (d, 4H, **1**); 7,40-7,25 (m, 5H, **10-12**); 6,89 (d, 4H, **2**); 6,39 (d, 0,1 H, **17**); 6,10 (dd, 0,1H, **15**); 5,80 (d, 0,1H, **16**); 4,61 (s, 0,9H, **9<sup>1</sup>**); 4,14 (t, 4H, **8**); 3,92 (t, 4H, **3**); 3,57 (t, 0,1H, **9<sup>2</sup>**); 1,74-1,50 (m, 8H, **4,7**); 1,50-1,25 (m, 8H, **5,6**)

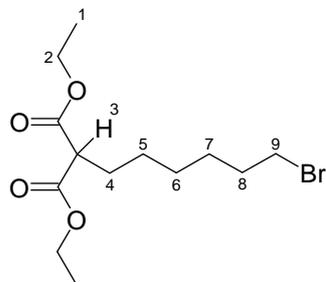
## 6.5 Hauptkettenpolymere mit lateraler Benzophenongruppe

### 6.5.1 Bromhexyl-malonsäurediethylester<sup>100</sup>

Zu einem Gemisch von 39,5 ml 1,6-Dibromhexan (62,7 g, 258 mmol) und 47,1 ml Diethylmalonat (49,7 g, 310 mmol) tropft man bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 3,0 g Natrium (130 mmol) in 65 ml EtOH (abs.), wobei NaBr als heller Niederschlag ausfällt. Nach Beendigung der Zugabe wird 4 h zum Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag

wird abfiltriert, das trübe Filtrat mit 80 ml H<sub>2</sub>O versetzt und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wird im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: 21,94 g (52% d. Theorie), farbloses Öl



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ[ppm] = 4,17 (q, 4H, <sup>3</sup>J=7 Hz, **2**); 3,37 (t, 2H, <sup>3</sup>J=7 Hz, **9**); 3,28 (t, 1H, <sup>3</sup>J=7,7 Hz, **3**); 1,84 (m, 4H, **4,8**); 1,50-1,25 (m, 6H, **5-7**); 1,24 (t, 6H, <sup>3</sup>J=7 Hz, **1**)

IR (ATR):

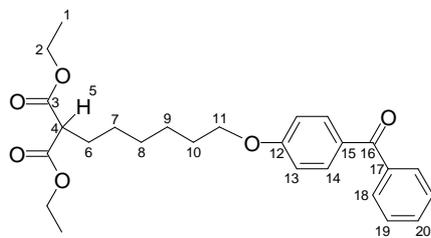
2990, 2908, 2857 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1729 (C=O), 1368, 1029, 862

Siedepunkt: 135-140°C (0,3 mbar)

### 6.5.2 2-[6-(4-Benzoyl-phenoxy)-hexyl]-malonsäurediethylester

In einer Veretherung nach Claisen werden 4,00 g (12,4 mmol) Bromhexyl-malonsäurediethylester, 5,13 g (37,1 mmol, 3 eq.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 3,68 g (18,6 mmol, 1,5 eq.) 4-Hydroxybenzophenon unter Zugabe einer Spatelspitze KJ in 70 ml trockenem Aceton 72h unter Rückfluss erhitzt. Das Aceton wird abdestilliert, der feste Rückstand mit H<sub>2</sub>O versetzt. Es wird mit Ethylacetat ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Extrakte werden wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Reinprodukt wird säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat=5/1) erhalten.

Ausbeute: 4,69 g (86% d. Theorie), farbloses hochviskoses Öl, kristallisiert langsam in der Kälte



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$ [ppm] = 7,80 (d, 2H, **18**); 7,74 (d, 2H, **14**); 7,60-7,40 (m, 3H, **19,20**); 6,92 (d, 2H, **13**); 4,18 (q, 4H, **2**); 4,01 (t, 2H, **11**); 3,30 (t, 1H, **5**); 1,90 (m, 2H, **6**); 1,80 (m, 2H, **10**); 1,50-1,30 (m, 6H, **7-9**); 1,25 (t, 6H, **1**)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$ [ppm] = 195,5 (**16**); 169,5 (**3**); 162,8 (**12**); 138,3 (**17**); 132,5 (**20**); 131,8 (**18**); 129,7 (**15, 19**); 128,1 (**14**); 114,0 (**13**); 68,1 (**11**); 61,2 (**2**); 52,0 (**4**); 28,9 (**8,10**); 28,6 (**7**); 27,2 (**6**); 25,7 (**9**); 14,1 (**1**)

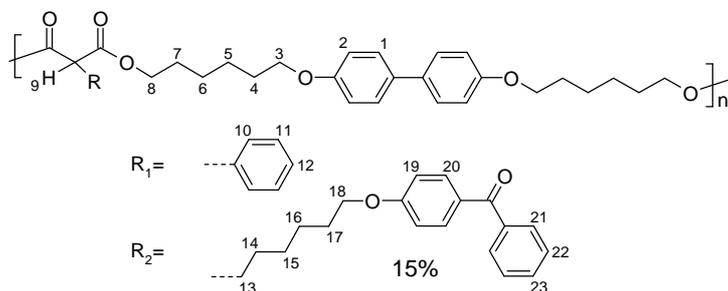
IR (ATR):

3077, 3061 ( $\text{C-H}_{\text{arom}}$ ), 2980, 2861 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1748 ( $\text{C=O}$ , Ester), 1652 ( $\text{C=O}$ ), 1599, 1252, 1148

Elementaranalyse:           ber.:   70,89% C    7,32% H  
   gef.:   71,00% C    7,26% H

### 6.5.3 Photovernetzbares Polymalonat

Die Darstellung der Polymere erfolgt gemäß der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen allgemeinen Vorschrift.

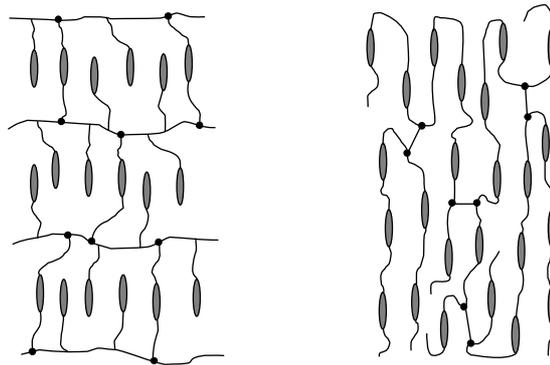


$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$ [ppm] = 7,80 (d, 0,4H, **21**); 7,73 (d, 0,3H, **20**); 7,43 (d, 4H, **1**); 7,60-7,25 (m, **10-12,22,23**); 6,90 (m, 4,3H, **2,19**); 4,61 (s, 0,85H, **9<sup>1</sup>**); 4,15 (m, 4H, **8**); 3,94 (m, 4,3H, **3,18**); 3,33 (t, 0,15H, **9<sup>2</sup>**); 1,90 (m, 0,3H, **13**); 1,80-1,50 (m, 8,3H, **4,7,17**); 1,50-1,25 (m, 8,9H, **5,6,14-16**)

## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese und Charakterisierung flüssigkristalliner Elastomere unterschiedlicher Polymertopologien vorgestellt. Dabei wurden Systeme synthetisiert, bei denen die mesogenen Einheiten entweder als Seitengruppen an ein Polymerrückgrat angebunden (Seitenkettenelastomere) oder direkt in die Polymerkette integriert (Hauptkettenelastomere) sind.



**Abbildung 7-1:** Schematische Struktur der in dieser Arbeit untersuchten Elastomertopologien.

Links: LC-Seitenkettenelastomere. Rechts: LC-Hauptkettenelastomere.

Bezüglich der Seitenkettensysteme konnten erstmals photovernetzbare smektische Seitenkettenpolymere, in denen aufgrund der Anknüpfung eines photoisomerisierbaren Azobenzols eine Photomodulation der ferroelektrischen Eigenschaften möglich ist, dargestellt werden. Homöotrop orientierte freistehende Filme dieser Materialien konnten durch Spincoaten dargestellt und unter Ausnutzung des Dichroismus der Azobenzole durch geeignete Wahl der Bestrahlungsgeometrie photovernetzt werden.

Aufbauend auf diesen Untersuchungen wurde anhand eines nicht vernetzbaren Modellsystems im Detail der Einfluss der trans-cis Isomerisierung des Azobenzols auf die ferroelektrischen Parameter untersucht. Durch zeitaufgelöste Messungen der Absorption der Azobenzole, der spontanen Polarisierung und des Direktorneigungswinkels und Auswertung der kinetischen Prozesse konnte eine lineare Abhängigkeit der ferroelektrischen Eigenschaften vom Grad der Isomerisierungsreaktion festgestellt werden. Durch Vergleich dieser in der flüssigkristallinen Phase erhaltenen Ergebnisse mit der Kinetik der thermischen Reversion in Lösung (Toluol) konnte ferner eine deutliche Reduzierung der Relaxationszeiten in der anisotropen flüssigkristallinen Umgebung festgestellt und auf eine Absenkung der Aktivierungsenergie zurückgeführt werden.

Makroskopische Formänderungen der Seitenkettenelastomere am Phasenübergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase konnten jedoch nicht festgestellt werden. Aus diesem Grund wurden neue Synthesestrategien für die Darstellung von Hauptkettenelastomeren entwickelt, die sich aufgrund der direkten Kopplung von flüssigkristallinem Ordnungsgrad und Polymerkettenkonformation besser für die Herstellung thermischer Aktuatoren eignen. Auf Basis flüssigkristalliner Polymalonate konnten dabei lateral funktionalisierte smektische Hauptkettenpolymere synthetisiert werden, welche erstmals die Darstellung von LC-Hauptkettenelastomeren durch Photovernetzung in der flüssigkristallinen Phase erlauben. Durch laterale Bromierung konnte in diesen Systemen die Kristallisationstendenz der verwendeten Biphenyleinheiten unterdrückt werden. Bezüglich der Photovernetzung konnten zwei neue Synthesemethoden entwickelt werden, bei denen der Vernetzungsschritt entweder durch radikalische Polymerisation lateral angebundener Acrylatgruppen oder durch photoaktive Benzophenongruppen erfolgte.

Basierend auf den Benzophenon funktionalisierten Systemen konnte ein neuartiges Verfahren zur Darstellung makroskopisch orientierter Hauptkettenelastomere durch Photovernetzung entwickelt werden. Die Elastomerproben, deren Ordnungsgrad durch Röntgenuntersuchungen ermittelt werden konnte, zeigen am Phasenübergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase eine reversible Formänderung von 40%. Im Gegensatz zu anderen bekannten smektischen Systemen konnten die in dieser Arbeit vorgestellten Elastomere ohne Zerstörung der Phase bis zu 60% entlang der smektischen Schichtnormalen gestreckt werden, was im Kontext einer geringen Korrelation der smektischen Schichten in Hauptkettenelastomeren diskutiert wurde.

## 8 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> M. Warner, E. M. Terentjev, “*Liquid Crystal Elastomers*”, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
- <sup>2</sup> H. R. Brand, H. Finkelmann, “*Physical Properties of Liquid Crystalline Elastomers*”, in: *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 3, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Eds., Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- <sup>3</sup> R. Zentel, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 1437.
- <sup>4</sup> F. Reinitzer, *Monatshefte Chemie* **1888**, 9, 421.
- <sup>5</sup> O. Lehmann, *Z. Phys. Chemie* **1889**, 4, 462.
- <sup>6</sup> T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1231.
- <sup>7</sup> A. Jakli, D. Krueker, G. G. Nair, *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 051702.
- <sup>8</sup> P. G. de Gennes, J. Prost, „*The Physics of Liquid Crystals*“, Clarendon Press Oxford, **1993**.
- <sup>9</sup> R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzlecki, P.J. Keller, *J. Phys. Lett.* **1975**, 36, L69.
- <sup>10</sup> B. Urbanc, B. Zeks, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 1075.
- <sup>11</sup> N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 38, 800
- <sup>12</sup> S. Garhoff, R. B. Meyer, *Phys. Rev. A* **1979**, 19, 338.
- <sup>13</sup> G. Anderson, I. Dahl, L. Komitov, S. T. Lagerwall, K. Skarp, B. Stebler, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 4983.
- <sup>14</sup> A. Blumstein, „*Polymeric Liquid Crystals*“, Plenum Press New York, **1985**.
- <sup>15</sup> C. B. Mc Ardle, “*Side Chain Liquid Crystal Polymers*”, Blackie, Glasgow, **1989**.
- <sup>16</sup> R. Zentel, “*Liquid Crystalline Polymers*” in: H. Stegemeyer, *Topics in Physical Chemistry Vol. 3: Liquid Crystals*, Steinkopff Darmstadt, Springer New York, **1994**.
- <sup>17</sup> S. Bualek, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 797.
- <sup>18</sup> S. L. Kwolek (DuPont), U. S. Patent 3.600.350, **1971**.
- <sup>19</sup> S. Antoun, R. W. Lenz, J. I. Jin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1981**, 19, 1901.
- <sup>20</sup> H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 273.
- <sup>21</sup> L. Noirez, P. Keller, J. P. Cotton, *Liquid Crystals* **1995**, 18, 129.
- <sup>22</sup> A. Kocot, R. Wrzalik, J. K. Vij, M. Brehmer, R. Zentel, *Phys. Rev. E* **1994**, 50, 16346.
- <sup>23</sup> V. P. Shibaev, M. V. Koslovsky, L. A. Beresnev, L. A. Blinov, N. A. Platé, *Polymer Bull.* **1984**, 12, 299.

- <sup>24</sup> H. Poths, A. Schönfeld, R. Zentel, F. Kremer, K. Siemensmeyer, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 351.
- <sup>25</sup> J. Küpfer, H. Finkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 717.
- <sup>26</sup> H. Finkelmann, A. Greve, M. Warner, *Eur. Phys. J. E* **2001**, 5, 295.
- <sup>27</sup> S.V. Fridrikh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **1999**, 60, 1847.
- <sup>28</sup> M. Warner, P. Bladon, E. M. Terentjev, *J. Phys. II* **1994**, 4, 93.
- <sup>29</sup> H. Finkelmann, H. Wermter, *e-polymers* **2001**, 013.
- <sup>30</sup> D. L. Thomsen, P. Keller, J. Naciri, R. Pink. H. Jeon, D. Shenoy, B. R. Ratna, *Macromolecules* **2001**, 34, 17, 5868.
- <sup>31</sup> D. K. Shenoy, D. L. Thomsen, A. Srinivasan, P. Keller, B. R. Ratna, *Sens. Act. A*, **2002**, 96, 184.
- <sup>32</sup> A.L. Elias, K.D. Harris, C.W.M. Bastiaansen, D.J. Broer, M.J. Brett, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2903.
- <sup>33</sup> H. Finkelmann, H.-J. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, 2, 317.
- <sup>34</sup> E. Gebhard, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 902.
- <sup>35</sup> E. Gebhard, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 911.
- <sup>36</sup> A. Komp, J. Rühle, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 813.
- <sup>37</sup> K. Hiraoka, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 456.
- <sup>38</sup> R. Stannarius, R. Köhler, M. Röbkle, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **2004**, 32, 895.
- <sup>39</sup> E. Gebhard, R. Zentel, *Macromol. Rapid. Commun.* **1998**, 19, 341.
- <sup>40</sup> H. Schüring, R. Stannarius, C. Tolksdorf, R. Zentel, *Macromolecules* **2001**, 34, 3962.
- <sup>41</sup> E. Nishikawa, H. Finkelmann, H. R. Brand, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 65.
- <sup>42</sup> M. J. Osborne, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 5101.
- <sup>43</sup> J. M. Adams, M. Warner, *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 021708.
- <sup>44</sup> V. Aksenov, J. Bläsing, R. Stannarius, M. Rössle, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 805.
- <sup>45</sup> R. Stannarius, V. Aksenov, J. Bläsing, A. Krost, M. Röbkle, R. Zentel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2293.
- <sup>46</sup> W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Krüger, M. Lösche, F. Kremer, *Nature* **2001**, 410, 447.
- <sup>47</sup> M. Brehmer, R. Zentel, F. Giesselmann, R. Germer, P. Zugenmaier, *Liquid Crystals* **1996**, 21, 589.
- <sup>48</sup> T. Eckert, H. Finkelmann, M. Keck, W. Lehmann, F. Kremer, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 767.

- <sup>49</sup> H. Finkelmann, S. T. Kim, A. Munoz, B. Taheri, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1069.
- <sup>50</sup> P. A. Bermel, M. Warner, *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 056614.
- <sup>51</sup> G. Bergmann, H. Finkelmann, V. Percec, M. Zhao, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 353.
- <sup>52</sup> K. H. Hanus, W. Pechhold, F. Soergel, B. Stoll, R. Zentel, *Colloid Polym Sci* **1990**, 268, 222.
- <sup>53</sup> I. A. Rousseau, P. T. Mather, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15300.
- <sup>54</sup> B. Donnio, H. Wermter, H. Finkelmann, *Macromolecules* **2000**, 33, 7724.
- <sup>55</sup> M. Giamberini, E. Amendola, C. Carfagna, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 97.
- <sup>56</sup> C. Ortiz, M. Wagner, N. Bhargava, C. K. Ober, *Macromolecules* **1998**, 31, 8531.
- <sup>57</sup> S. V. Ahir, A.R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 556.
- <sup>58</sup> A. Langhoff, F. Giesselmann, *Ferroelectrics* **2000**, 244, 283.
- <sup>59</sup> L. Dinescu, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8111.
- <sup>60</sup> K. E. Maly, M. D. Wand, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7989.
- <sup>61</sup> I. Cabrera, V. Krongauz, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1204.
- <sup>62</sup> G. Nair, G. Hedge, S. K. Prasad, C. V. Lobo, Y. S. Negi, *Phys. Rev. E* **2006**, 73, 011712.
- <sup>63</sup> G. S. Hartley, *Nature* **1937**, 140, 281.
- <sup>64</sup> H. Rau, in: “*Photochemistry and Photophysics Vol. 2*”, Boca Raton FL, **1991**.
- <sup>65</sup> J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 481.
- <sup>66</sup> D.L. Ross, J. Blanc in „*Photochromism*“ (*Techniques of Chemistry Vol. III*), Wiley Interscience, New York, **1971**.
- <sup>67</sup> J. Stumpe, L. Müller, D. Kreysig, G. Hauck, H. D. Koswig, R. Ruhmann, J. Rübner, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 81.
- <sup>68</sup> C. Ho, K. Yang, S. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 2296.
- <sup>69</sup> A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
- <sup>70</sup> T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke, *Macromolecules* **1990**, 23, 36.
- <sup>71</sup> T. Öge, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1805.
- <sup>72</sup> H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 015501.
- <sup>73</sup> M. Warner, E. M. Terentjev, *Macromol. Symp.* **2003**, 200, 81.
- <sup>74</sup> M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, M. Shelley, *Nature Materials* **2004**, 3, 307.

- <sup>75</sup> M. H. Li, P. Keller, B. Li, X. Wang, M. Brunet, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 569.
- <sup>76</sup> T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, *Adv. Mat.* **2003**, 15, 201.
- <sup>77</sup> Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- <sup>78</sup> I. Dierking, „*Textures of Liquid Crystals*“, Wiley-VCH, Weinheim **2003**.
- <sup>79</sup> R. Lovell, G. R. Mitchell, *Acta Cryst.* **1981**, A37, 135.
- <sup>80</sup> Y. Lansac, M. A. Glaser, N. A. Clark, O. D. Lavrentovich, *Nature* **1999**, 398, 54.
- <sup>81</sup> A. de Vries, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 25.
- <sup>82</sup> M. Rössle, L. Braun, D. Schollmeyer, R. Zentel, J.P.F. Lagerwall, F. Giesselmann, R. Stannarius, *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 533.
- <sup>83</sup> A. Langhoff, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 424.
- <sup>84</sup> J. Extebarria, A. Remón, M. J. Tello, A. Ezcurra, M. A. Pérez-Jubindo, T. Sierra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, 150b, 257.
- <sup>85</sup> K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, 22, L661.
- <sup>86</sup> P. Martinot-Lagarde, *J. Phys. (France)* **1977**, 38, L17.
- <sup>87</sup> K. H. Hanus, W. Pechhold, F. Soergel, B. Stoll, R. Zentel, *Colloid Polym Sci* **1990**, 268, 222.
- <sup>88</sup> O. Prucker, C.A. Naumann, J. Rühle, W. Knoll, C.W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8766.
- <sup>89</sup> B. Reck, H. Ringsdorf, *Macromol. Rapid Commun.* **1985**, 6, 291.
- <sup>90</sup> H. Kapitza, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 1793.
- <sup>91</sup> J. A. Marshall, J. D. Trometer, B. E. Blough, T. D. Crute, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4274.
- <sup>92</sup> G. M. Bennett, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 1277.
- <sup>93</sup> H. Rapoport, K. G. Holden, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4395.
- <sup>94</sup> A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Eur. Phys. J. E* **2001**, 6, 181.
- <sup>95</sup> R. H. Baughman, *Science* **2005**, 308, 63.
- <sup>96</sup> C. Ortiz, C. K. Ober, E. J. Kramer, *Polymer* **1998**, 39, 3713.
- <sup>97</sup> A. Hotta, E. M. Terentjev, *J. Phys.: Cond. Mat.* **2001**, 13, 11453.
- <sup>98</sup> E. J. Hennessy, S. L. Buchwald, *Organic Letters* **2002**, 4, 269.
- <sup>99</sup> T. N. Van, S. Debenedetti, N. de Kimpe, *Tetrahedron Letters* **2003**, 44, 4199.
- <sup>100</sup> F. Salomon-Legagneur, C. Neveu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1956**, 1345.