

Synthese von flüssigkristallinen Polysiloxanen und Charakterisierung der smektischen Phasen

Dissertation zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Martin Röble

geboren in Mainz

Mainz 2004

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	1
1 Einleitung	3
1.1 Flüssigkristalline Verbindungen.....	4
1.2 Chirale flüssigkristalline Phasen.....	7
1.3 Flüssigkristalline Polymere	11
1.4 Ferroelektrische flüssigkristalline Elastomere	13
1.5 Phasenübergang SmA - SmC	14
1.6 Aufgabenstellung	18
2 Charakterisierungsmethoden von flüssigkristallinen Verbindungen	19
2.1 Phasenübergänge und ihre Bestimmung mittels Differentialkalorimetrie.....	19
2.2 Schichtdicke von smektischen Phasen und Röntgenkleinwinkelstreuung	22
2.3 Flüssigkristalline Phasen und Polarisationsmikroskopie	23
2.4 Ferroelektrische Eigenschaften	24
2.4.1 Spontane Polarisation	24
2.4.2 Schaltzeiten.....	25
2.4.3 Tiltwinkel	26
3 Synthese	28
3.1 Niedermolekulare flüssigkristalline Verbindungen.....	28
3.1.1 Synthese von 4'-(Undec-10-enoxy)-biphenyl-4-ol.....	28
3.1.2 (S)-4-(1-Methylheptyloxy-)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enoxy)-biphenyl-ester	29
3.1.3 (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-enoxy)biphenyl-4-ylester.....	31
3.2 Unvernetzbar flüssigkristalline Polysiloxane.....	32

3.3	Vernetzbare flüssigkristalline Polysiloxane.....	35
3.3.1	Synthese der Vernetzer.....	36
3.3.1.1	Synthese von Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester .	36
3.3.1.2	Synthese von 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure	36
3.3.2	Synthese des geschützten Mesogens.....	37
3.3.3	Synthese der vernetzbaren Polysiloxane	37
3.4	Katalysatoren für die Hydrosilylierungsreaktion	42
4	Charakterisierung der flüssigkristallinen Polysiloxane.....	45
4.1	Phasenübergangstemperaturen	45
4.2	Ferroelektrische Eigenschaften.....	50
5	Untersuchungen zum Dehnungsverhalten von flüssigkristallinen Elastomeren	54
5.1	Allgemeines.....	54
5.2	Experimenteller Teil.....	56
5.2.1	Messaufbau.....	56
5.2.2	Optische Auswertung der Filme	60
5.2.3	Probenmaterial.....	60
5.3	Messergebnisse und Auswertung	62
5.3.1	Verdünntes LC-Polysiloxansystem.....	62
5.3.2	Unverdünntes LC-Polysiloxansystem.....	68
5.4	Brechungsindexbestimmung von flüssigkristallinen Polysiloxanen .	70
5.4.1	Grundlagen zur Oberflächenplasmonenspektroskopie.....	70
5.4.2	Messprinzip	72
5.4.3	Probenpräparation	73
5.4.4	Untersuchungsergebnisse.....	74
6	Rheologische Untersuchungen an flüssigkristallinen Polysiloxanen	77
6.1	Allgemeines.....	77
6.2	Probenpräparation und Messprinzip	77
6.3	Untersuchungsergebnisse.....	78

7	Untersuchungen zum Phasenübergang von smektisch A* nach smektisch C*	83
7.1	Allgemeines.....	83
7.2	Untersuchung von flüssigkristallinen Copolysiloxanen.....	85
7.2.1	Texturbetrachtungen	85
7.2.2	Schichtdicke am Phasenübergang von SmA* nach SmC*	86
7.2.3	IR-Messungen am SmC*-SmA*-Phasenübergang.....	88
7.2.4	Röntgenmessungen in der isotropen Phase	90
7.3	Untersuchung von flüssigkristallinen Homopolysiloxanen	91
7.4	Untersuchung von niedermolekularen Flüssigkristallen	93
7.5	Untersuchung von vernetzbaren flüssigkristallinen Polysiloxanen ..	95
8	Experimenteller Teil	98
8.1	Materialien und Messgeräte	98
8.2	Synthese der niedermolekularen Flüssigkristalle	100
8.2.1	Toluol-4-sulfonsäure-undec-10-enylester.....	100
8.2.2	4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol	101
8.2.3	(S)-4-(1-Methylheptyloxy-)-3-nitrobenzoesäureethylester	102
8.2.4	(S)-4-(1-Methylheptyloxy-)-3-nitrobenzoesäure.....	103
8.2.5	(S)-4-(1-Methylheptyloxy-)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester	105
8.2.6	(2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure	106
8.2.7	(2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylester	108
8.3	Synthese der flüssigkristallinen Polysiloxane	109
8.3.1	Homopolysiloxan mit Zweiringmesogen	109
8.3.2	Homopolysiloxan mit Dreiringmesogen.....	110
8.3.3	Copolysiloxan mit Zweiringmesogen	112
8.3.4	Copolysiloxan mit Dreiringmesogen.....	113
8.4	Vernetzbare flüssigkristalline Polysiloxane.....	114
8.4.1	Synthese der Vernetzer.....	114
8.4.1.1	Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester.....	114
8.4.1.2	4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoesäure	115

8.4.1.3	4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure	116
8.4.2	4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl	117
8.4.3	Synthese der vernetzbaren Polysiloxane	119
8.4.3.1	Acetylgeschütztes Homopolysiloxan	119
8.4.3.2	Acetylgeschütztes Copolysiloxan	120
8.4.3.3	Entschütztes Homopolysiloxan	121
8.4.3.4	Entschütztes Copolysiloxan	122
8.4.3.5	Acetylgeschütztes Cyclosiloxan	123
8.4.3.6	Vernetzbare Copolysiloxane mit Dreiringmesogen	124
8.4.3.7	Vernetzbare Terpolysiloxane mit Dreiringmesogen.....	127
8.4.3.8	Vernetzbares Terpolysiloxan mit Zweiringmesogen	131
9	Zusammenfassung.....	132
10	Literatur.....	135

Abkürzungsverzeichnis

ATR	„attenuated total reflexion“ (abgeschwächte Totalreflexion, IR-Spektroskopie)
bs	breites Singulett (NMR-Spektroskopie)
d	Schichtdicke (Röntgenstreuung)
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
dd	Dublett von Dubletts (NMR-Spektroskopie)
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
δ	Deformationsschwingung (IR-Spektroskopie)
dcp	endo-Dicyclopentadien (Ligand im Platinkomplex)
DSC	„differential scanning calorimetry“ (Differentialkalorimetrie)
i	isotrope Phase
IR	Infrarotspektroskopie
k	kristalline Phase
λ	Wellenlänge
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
ν	Valenzschwingung (IR-Spektroskopie)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
NMR	„nuclear magnetic resonance“ (magnetische Kernresonanz)
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
SAXS	„small angle x-ray scattering“ (Röntgenkleinwinkelstreuung)
SmA/SmC	smektische Phasen
SmX	höher geordnete smektische Phase
t	Triplet (NMR-Spektroskopie)
τ	Schaltzeit
θ	Streuwinkel (Röntgenkleinwinkelstreuung)
θ_{opt}	Tiltwinkel der Mesogene

1 Einleitung

Flüssigkristalline Materialien sind bereits seit Jahren Bestandteil vielfältiger alltäglicher Gebrauchsgegenstände geworden, ohne dass dies vermutlich dem Großteil der Bevölkerung bewusst ist. Als Hauptanwendungsgebiet finden sie im Aufbau von Displays Verwendung. Liquid Crystal Displays (LCD) befinden sich beispielsweise in Handys, Taschenrechnern, Uhren, Notebooks etc. Die Bedeutung von LCD lässt sich daran ablesen, dass 1999 weltweit über 2 Milliarden Stück produziert wurden, wobei es sich zur Hälfte um kleine einfarbige Displays beispielsweise für Uhren oder Videospiele handelt. Der Anteil für qualitativ höhere Anwendungen wie PC-Monitore nimmt aber ständig zu.¹

Die Forschung an Flüssigkristallen stand am Ende des vergangenen Jahres 2003 für kurze Zeit im Blickpunkt der Öffentlichkeit, und zwar als der Deutsche Zukunftspreis 2003 vom Bundespräsidenten für hervorragende technische, ingenieur- und naturwissenschaftliche Innovationen vergeben wurde. Dieser Preis ging an ein Forscherteam der Merck KGaA in Darmstadt, das sich mit der Forschung an Flüssigkristallen für die Anwendung in großformatigen LCD und Fernsehbildschirmen beschäftigt.

Ziel war die Entwicklung eines neuen Displaytyps auf Basis der Vertical-Alignment-Technologie (VA), wobei die Flüssigkristalle zwischen den Glasplatten des Displays ein besonderes Verhalten zeigen. Ohne ein elektrisches Feld stehen die Flüssigkristalle mit ihren Längsachsen senkrecht zu den Glasplatten, so dass kein Licht der Hintergrundbeleuchtung durchgelassen wird und der einzelne Bildpunkt dunkel erscheint. Wird nun eine elektrische Spannung angelegt, orientieren sich die Flüssigkristalle in die horizontale Richtung um, und das Hintergrundlicht kann hindurch.

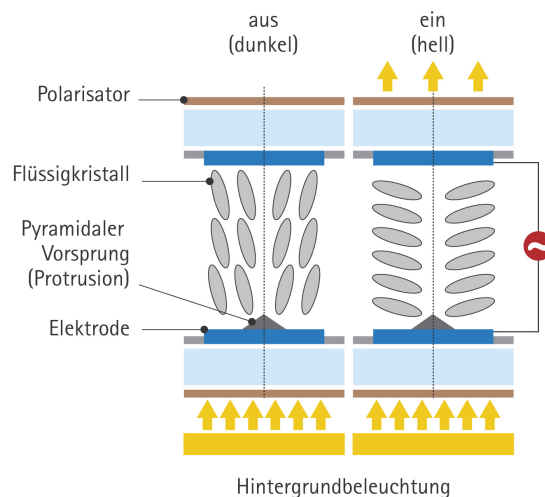


Abbildung 1.1: Aufbau eines LC-Displays auf Basis der Vertical-Alignment-Technologie²

Der Vorteil der VA-Technologie besteht darin, dass ein schnellerer Bildaufbau aufgrund geringerer Schaltzeiten der Flüssigkristalle und ein seitlicher Blickwinkel bis zu 170° möglich sind. Außerdem ist der Energieverbrauch gegenüber herkömmlichen Fernsehgeräten mit Bildröhren um 35 – 50 % niedriger.

Die Flüssigkristalle für VA-Displays bestehen auf molekularer Basis aus fluorierten Mesogenen. In Abbildung 1.2 ist die Struktur eines solchen Flüssigkristalls zu sehen, wobei durch die Fluorierung ein Dipolmoment senkrecht zur Molekül-längsachse entsteht. Dadurch hat der Flüssigkristall eine Polarität verbunden mit chemischer Stabilität und niedriger Polarisierbarkeit.¹

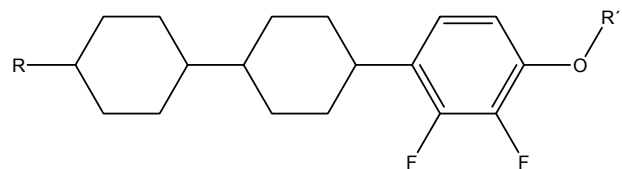


Abbildung 1.2: Strukturbeispiel eines Mesogens für VA-Displays

In den folgenden Abschnitten (1.1 bis 1.5) werden zunächst die Grundlagen des Themas erläutert und abschließend die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit beschrieben.

1.1 Flüssigkristalline Verbindungen

Als Ursubstanz aller flüssigkristallinen Verbindungen ist das Cholesterylbenzoat anzusehen, an dem der Botaniker F. Reinitzer bereits 1888 den Effekt des „doppelten Schmelzens“ feststellte.³ An dieser Verbindung lässt sich beim

Schmelzen zuerst der Übergang zu einer milchig trüben und dann nach einer weiteren Temperaturerhöhung zu einer optisch klaren Flüssigkeit beobachten. Ein Jahr später stellte der Kristallograph O. Lehmann durch nähere Untersuchungen fest, dass bei der von Reinitzer untersuchten Verbindung eine optische Anisotropie vorliegt.⁴

Bei der flüssigkristallinen Phase handelt es sich - wie schon bei ihrer Entdeckung festgestellt - um einen weiteren Aggregatzustand zwischen der festen und der flüssigen Phase (Mesophase). Makroskopisch zeichnet sich dieser durch eine hohe molekulare Beweglichkeit wie bei einer Flüssigkeit aus. Mikroskopisch ist dagegen eine Orientierungsfernordnung der Moleküle (Mesogene) zu beobachten, so dass Flüssigkristalle anisotrope physikalische Eigenschaften wie bei einem Festkörper aufweisen.

Substanzen, die, wie bei dem Cholesterylbenzoat beobachtet, aufgrund einer Temperaturerhöhung eine höhere Beweglichkeit und damit den Übergang in eine flüssigkristalline Phase zeigen, werden als *thermotrop* bezeichnet. Daneben beschäftigte sich Lehmann mit der Möglichkeit, eine derartige Steigerung der Beweglichkeit auch durch den Zusatz eines Lösungsmittels zu erreichen. Hierbei handelt es sich um *lyotrope* Flüssigkristalle mit einem konzentrationsabhängigen Phasenverhalten.

Damit Moleküle thermotrope flüssigkristalline Phasen aufweisen können, müssen sie eine formanisotrope Gestalt haben⁵. Dies können beispielsweise kalamitische (stäbchenförmige) oder diskotische (scheibenförmige) Strukturen sein. Die kalamitischen Flüssigkristalle bestehen aus einem langgestreckten starren Kern und zwei langkettigen Flügelgruppen. Der Kern ist oft aus zwei oder drei aromatischen oder aliphatischen Ringen aufgebaut, die direkt miteinander oder über Brückenatome verknüpft sind. Bei den Flügelgruppen handelt es sich um langkettige Alkyl- oder Alkoxygruppen oder auch polare Substituenten, die aufgrund ihrer Flexibilität für die Beweglichkeit der Moleküle verantwortlich sind und zur Unterdrückung einer Kristallisation dienen.

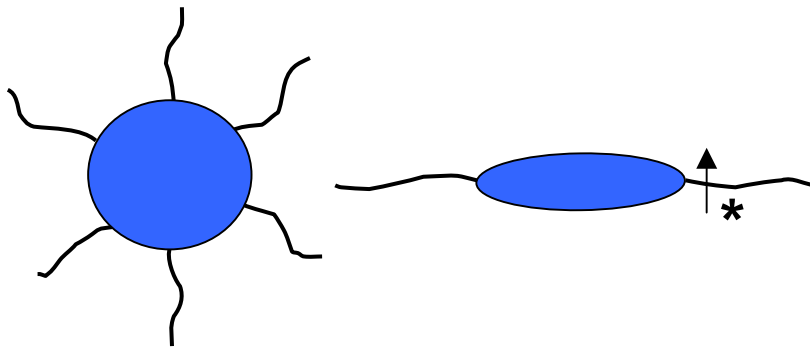


Abbildung 1.3: Schematische Struktur eines diskotischen (links) und kalamitischen (rechts) Flüssigkristalls, bei dem die chirale Gruppe und ein Dipolmoment angedeutet sind.

Die Einteilung der flüssigkristallinen Phasen von kalamitischen Flüssigkristallen erfolgt in Abhängigkeit von deren Ordnungsgrad. Dabei unterscheidet man zwischen nematischen und smektischen Phasen (siehe Abbildung 1.4); beiden gemeinsam ist eine parallele Anordnung der Moleküllängsachsen der Mesogene, die auch als Direktor \mathbf{n} bezeichnet werden.

Die nematische Phase weist die geringste Ordnung auf. Außer der bereits beschriebenen Orientierungsfernordnung (parallele Ausrichtung) ist keine weitere Ordnung vorhanden. Die Molekülschwerpunkte sind wie in einer Flüssigkeit isotrop verteilt.

Von den bis heute entdeckten zwölf smektischen Phasen,⁶ die zusätzlich zu der Orientierungsfernordnung eine ein- oder höherdimensionale Positionsfernordnung und dadurch eine Anordnung der Mesogene in Schichten zeigen, treten besonders häufig die smektisch A-Phase (SmA) und die smektisch C-Phase (SmC) auf.

In der SmA-Phase sind die Mesogene parallel zueinander und senkrecht zu den smektischen Schichten angeordnet. Der Direktor der Moleküle \mathbf{n} und die Schichtnormale \mathbf{k} stehen also parallel zueinander. In der SmC-Phase weisen die Mesogene zwar immer noch eine parallele Orientierung auf, sind aber zur Schichtebene geneigt. Der Winkel zwischen Schichtnormale und Moleküllängsachse wird als optischer Tiltwinkel θ bezeichnet und ist temperaturabhängig.

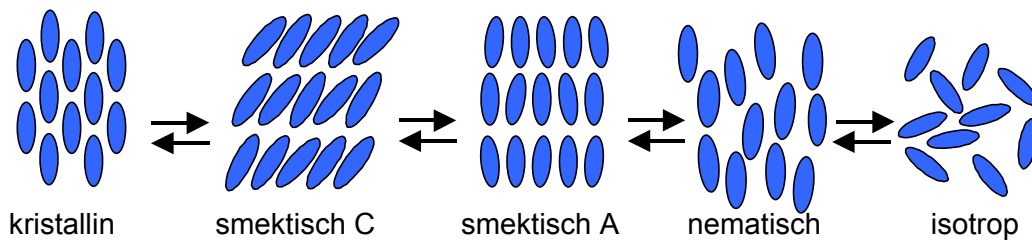


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der flüssigkristallinen Phasen von calamitischen Mesogenen

1.2 Chirale flüssigkristalline Phasen

Durch den Einbau von chiralen Gruppen in calamitische Flüssigkristalle erhält man die entsprechenden Analoga der oben beschriebenen Phasen. Aus der nematischen Phase entsteht die cholesterische Phase (n^* -Phase), in der der Direktor aufgrund einer kontinuierlichen Änderung der Vorzugsrichtung der Mesogene eine Helix beschreibt. Auch die chiral smektisch C*-Phase (SmC^*) weist eine helikale Überstruktur auf. Das Vorliegen chiraler Gruppen hat auf die SmA^* -Phase keinen Einfluss.

Im Jahr 1975 sagte R. B. Meyer aufgrund von Symmetrieüberlegungen voraus, dass SmC^* -Phasen ferroelektrische Eigenschaften besitzen müssen.⁷ Der Begriff Ferroelektrizität ist von ferromagnetischen Materialien abgeleitet worden, die sich im Magnetfeld ähnlich verhalten wie ferroelektrische Verbindungen im elektrischen Feld. Diese zeigen auch bei einer Feldstärke von Null eine elektrische Polarisation (spontane Polarisation).

Die Symmetriebetrachtungen ergaben als Voraussetzung für eine spontane Polarisation, dass die chiralen Flüssigkristalle ein Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse enthalten müssen. Als Folge erhält man eine spontane Polarisation, die sowohl senkrecht zur Schichtnormalen als auch senkrecht zur Tiltrichtung steht. Sie wird definiert als Dipolmoment μ pro Volumeneinheit V :

$$\vec{P}_s = \frac{\vec{\mu}}{V} = \frac{qr}{V} \quad \left[\frac{C}{m^2} \right]$$

Diese makroskopische Polarisation in Verbindungen mit einem lateralen Dipolmoment wird durch zwei Effekte negativ beeinflusst.

Zum einen zeigen die Mesogene und damit auch ihre Dipolmomente eine schnelle Rotation um die Moleküllängsachse. Allerdings ist der Einbau der chiralen Gruppe für sterische und dipolare Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen verantwortlich, was eine eingeschränkte Rotation und damit eine asymmetrische Winkelverteilung der Dipolmomente zur Folge hat. Dadurch kommt es zu einer spontanen (Rest-)Polarisation in jeder smektischen Schicht.^{8,9}

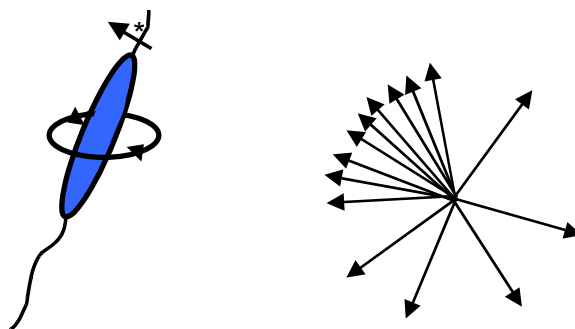


Abbildung 1.5: Darstellung der Längsachsenrotation (links) und asymmetrische Winkelverteilung der Dipolmomente durch eingeschränkte Rotation (rechts)

Zum anderen kommt es zur Ausbildung einer helikalen Überstruktur, wodurch sich die Polarisierungen der einzelnen Schichten auf makroskopischer Ebene gegenseitig aufheben. Dabei ändert sich die Tiltrichtung bei einem konstanten Tiltwinkel kontinuierlich von Schicht zu Schicht, wobei die Drehrichtung bei einer Ganghöhe von einigen μm minimal ist.¹⁰ Mit steigender Temperatur nimmt der Tiltwinkel ab und die Ganghöhe der Helix nimmt zu.

Um eine makroskopisch messbare Polarisation zu erhalten, ist die Helix aufzuwinden. Dies kann durch elektrische und magnetische Felder oder Oberflächeneffekte erreicht werden. Wie in Abbildung 1.6 zu sehen ist, sind anschließend alle Mesogene in die gleiche Richtung geneigt und dadurch summieren sich die ferroelektrischen Eigenschaften einer einzelnen Schicht über die gesamte Phase auf.^{11,12}

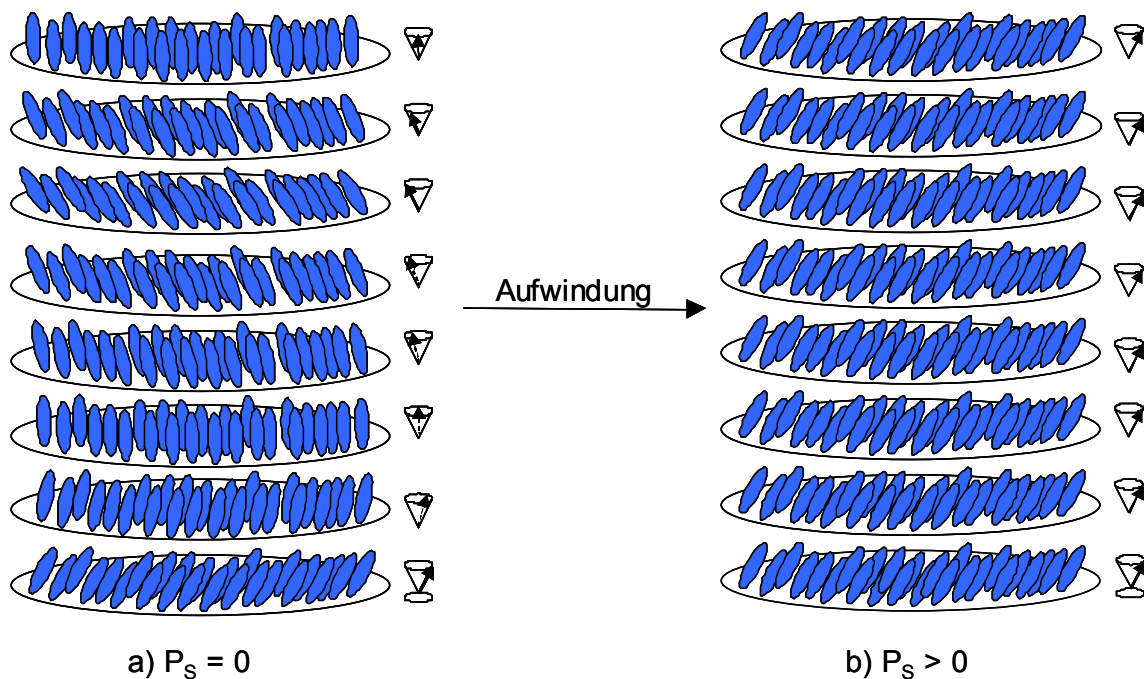


Abbildung 1.6: Strukturmodell der SmC*-Phase mit einer helikalen Überstruktur (a) und einer aufgewundenen Struktur (b)

Oberflächeneffekte spielen auch bei den von N. A. Clark und S. T. Lagerwall entwickelten Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal-Zellen (SSFLC) eine Rolle, in denen eine Aufwindung der Helix stattfindet.¹³ Mit Hilfe dieser Zellen, die aus zwei Glasplatten mit einer transparenten Indium-Zinnoxid-Beschichtung (ITO) als Elektroden sowie einer geriebenen Polyimidschicht zur Orientierungsverbesserung der Mesogene bestehen, lassen sich die ferroelektrischen Eigenschaften der Flüssigkristalle untersuchen. Die Mesogene nehmen eine sogenannte Bookshelf-Geometrie ein, d. h. die smektischen Schichten stehen senkrecht zu den Glasplatten. In der SmC*-Phase können die Moleküle zwei verschiedene energetisch begünstigte Zustände einnehmen, wobei die Polarisation senkrecht zu der von der Schichtnormalen \mathbf{k} und dem Direktor \mathbf{n} aufgespannten Ebene steht. Das Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes führt zu einem Hin- und Herschalten zwischen den beiden gekippten Orientierungen auf einem Kegelmantel (siehe Abbildung 1.7). Da die Orientierung auch beim Wegfall des Feldes erhalten bleibt, spricht man von einem bistabilen Schalten. Die für die Umoorientierung von dem einen in den anderen benötigte Zeit, wird als Schaltzeit bezeichnet. Sie kann zwischen wenigen μs (niedermolekulare Flüssigkristalle) und wenigen Sekunden (Polymere und Elastomere) liegen. Der Öffnungswinkel des Kegelmantels entspricht dem doppelten Tiltwinkel.

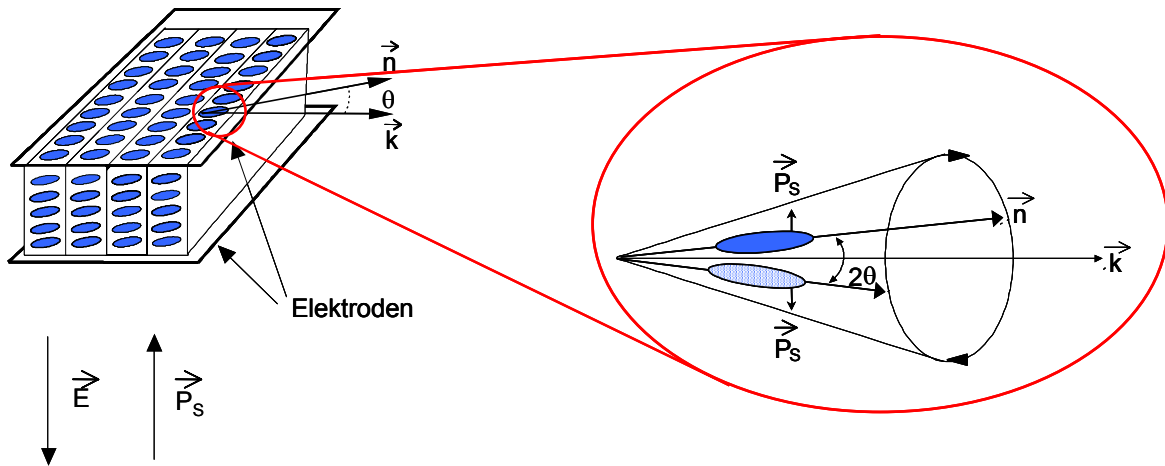


Abbildung 1.7: Darstellung eines Orientierungszustands in einer SSFLC-Zelle (links) in der bookshelf-Geometrie und Schalten des Mesogens im elektrischen Feld auf einem Kegelmantel in den anderen bistabilen Zustand (rechts)

Oberhalb des SmC^* - SmA^* -Phasenübergangs (Curie-Temperatur T_C) ist keine ferroelektrische Polarisation mehr feststellbar. In der SmA^* -Phase findet man das elektrokline Schalten, bei dem die Mesogene durch ein elektrisches Feld aus ihrer orthogonalen Stellung in eine getiltete Orientierung gezwungen werden (siehe Abbildung 1.8). Der Tiltwinkel wird durch eine induzierte Polarisation verursacht und kann je nach Stärke des angelegten Feldes Werte bis zu 45° erreichen. Im Gegensatz zur SmC^* -Phase erfolgt das Schalten hier direkt aus der Mittellage (keine Kegelmantel) und ist nicht bistabil, d. h. die Mesogene gehen nach dem Abschalten des elektrischen Feldes direkt wieder in ihre Ausgangsstellung zurück.^{14,15}

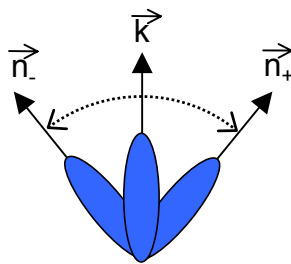


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung des elektroklinen Schaltens \vec{k} = Schichtnormale, \vec{n}_- / \vec{n}_+ = Direktororientierung im elektrischen Feld mit Richtung \vec{E}_- / \vec{E}_+)

1.3 Flüssigkristalline Polymere

Neben den niedermolekularen Flüssigkristallen gibt es auch flüssigkristalline Polymere.^{16,17,18} Dabei bestehen für die Einbindung des Mesogens in ein Polymer verschiedene Möglichkeiten. Zum einen können die Mesogene in die Polymerhauptkette eingebaut werden, wobei sie über einen flexiblen Spacer oder direkt (rigid-rod) miteinander verknüpft werden können. Zum zweiten ist es möglich, den Flüssigkristall als Seitengruppe an ein Polymerrückgrat anzubinden. Schließlich ist noch eine Kombination aus beiden Varianten realisierbar.

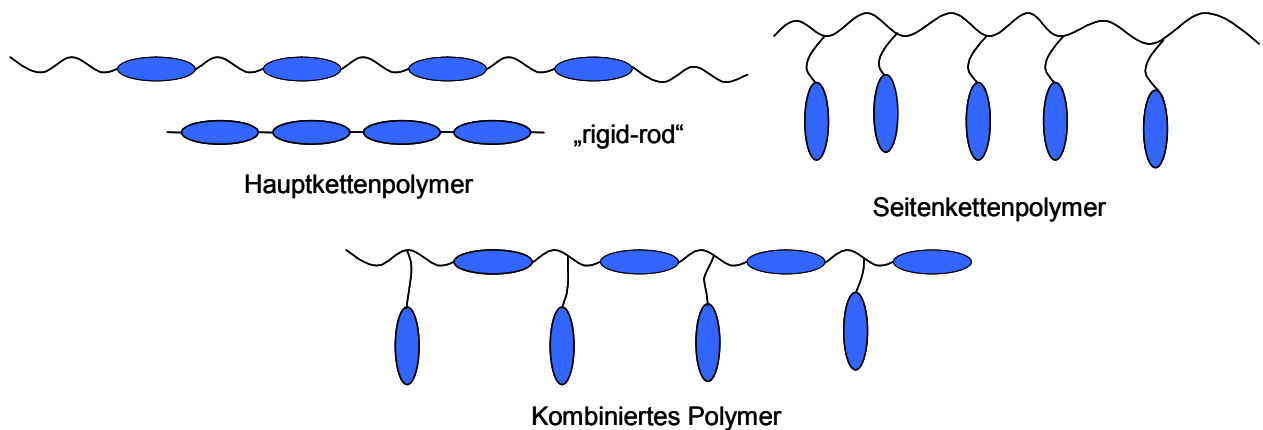


Abbildung 1.9: Schematische Struktur von flüssigkristallinen Polymeren

Der Vorteil von Seitenkettenpolymeren liegt darin, dass es bei der Verwendung eines beweglichen Spacers (Alkylketten, Oligoethylenoxide, Oligosiloxane) zwischen Polymerkette und starrem Mesogenteil zu einer Entkopplung kommt.¹⁷ Dadurch hat die Konformation des Polymers nur einen geringen Einfluss auf die Bildung der flüssigkristallinen Phase, und man erhält ähnliche Eigenschaften wie bei niedermolekularen Flüssigkristallen. Unterschiede findet man in einer höheren Viskosität oder häufig im Auftreten einer Glas temperatur.

Die Polymerhauptkette besteht beispielsweise aus Polyacrylaten, Polymethacrylaten oder Polysiloxanen.^{17,18,19}

Bei der Synthese flüssigkristalliner Polymere können auch ferroelektrische Mesogene verwendet werden, die etwa als Seitengruppe an ein Polymerrückgrat angebunden werden können. Dadurch erhält man ferroelektrische Seitenketten-

polymere^{20,21,22} mit einer spontanen Polarisierung beim Vorhandensein einer SmC*-Phase. Sie zeigen eine Kombination typischer flüssigkristalliner und polymerer Eigenschaften. Im Vergleich zu niedermolekularen Flüssigkristallen werden verbreiterte flüssigkristalline und stabilisierte Phasen sowie die Verhinderung einer Kristallisation unterhalb der SmC*-Phase gefunden. Oft treten dafür höher geordnete smektische Phasen auf. Häufig findet man die Phasenfolge SmC* - SmA* - i.¹⁹

Die höhere Viskosität der Polymere wirkt sich im Vergleich zu niedermolekularen Mesogenen nachteilig auf das Orientierungsverhalten aus und führt zu einer Erhöhung der Schaltzeiten.^{23,24} Dieses Problem lässt sich teilweise dadurch lösen, dass nicht an jede Wiederholungseinheit des Polymers eine flüssigkristalline Seitengruppe gebunden wird. Durch die Verwendung von Copolymerückgraten wird die Viskosität stark erniedrigt, was zu schnelleren Schaltzeiten führt.²⁵

Bei Copolysiloxanen, bei denen durch den Einbau von Dimethylsiloxaneinheiten in die Hauptkette eine sogenannte Verdünnung erreicht wird, kommt es außerdem zu einer Mikrophasenseparation.^{26,27} Aufgrund der Unverträglichkeit der Mesogene und des Copolymers tritt eine Entmischung in siloxan- und mesogenreiche Unterschichten ein (siehe Abbildung 1.10). Die Mikrophasenseparation wurde mittels Röntgenuntersuchungen nachgewiesen, wobei aber nur die Gesamtschichtdicke röntgenographisch zugänglich ist.^{28,29} Durch sie wird die Ausbildung smektischer Phasen gefördert.

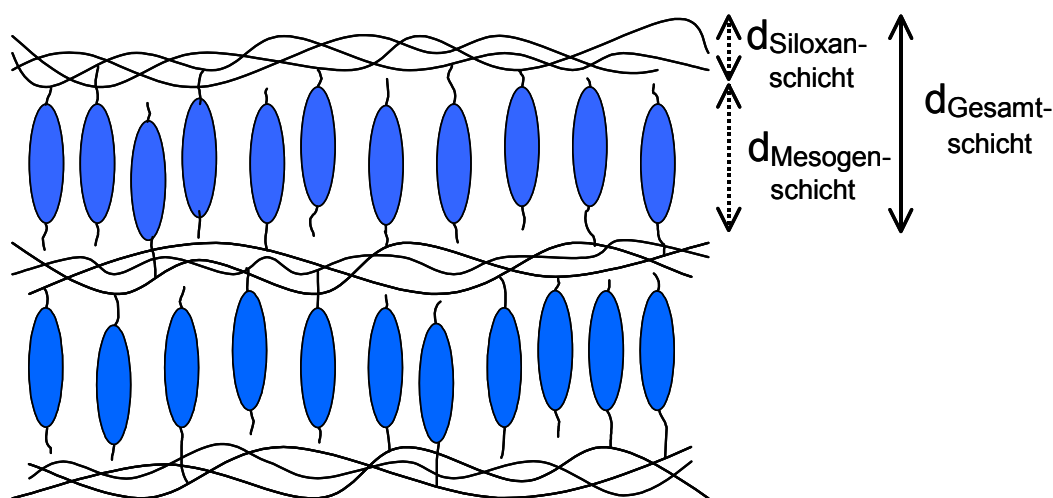


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung der Mikrophasenseparation bei flüssigkristallinen Polysiloxanen (d = Schichtdicke)

1.4 Ferroelektrische flüssigkristalline Elastomere

Es ist möglich, die beschriebenen Eigenschaften von ferroelektrischen flüssigkristallinen Polymeren mit den elastischen Eigenschaften und der Formstabilität von Polymernetzwerken zu kombinieren. Dabei ist es von Vorteil, dass die elektrooptischen Eigenschaften durch eine Netzwerkbildung in den ferroelektrischen Elastomeren nicht verloren gehen.^{30,31} Als vorteilhaft haben sich flüssigkristalline Seitengruppenelastomere mit einem Polysiloxanrückgrat erwiesen.^{32,33}

Die Vernetzung der Polymere kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Eine für uns interessante Möglichkeit besteht darin, an ein Polymerrückgrat zusätzlich zu den flüssigkristallinen Seitengruppen vernetzbare Gruppen (mit endständigen Acrylatgruppen) polymeranalog anzubinden.

In Abbildung 1.11 ist die allgemeine Struktur eines flüssigkristallinen Polymers auf Siloxanbasis mit vernetzbaren und unernetzbaren Seitengruppen dargestellt. Da die Länge der beiden Seitengruppen in etwa gleich ist, erfolgt die Vernetzung zwischen den smektischen Schichten. Diese Netzwerktopologie wird als *interlayer* bezeichnet.^{34,35} Durch sie wird die Kipprichtung der Mesogene zum Zeitpunkt der Vernetzung fixiert. Durch ein elektrisches Feld wird im Elastomer eine Umorientierung der Mesogene erzwungen, was mit einer Netzwerkdeformation verbunden ist. Diese Deformation wirkt nach dem Abschalten des elektrischen Feldes wie eine Rückstellfeder, die die Mesogene wieder in ihre Ausgangsstellung zurückzieht.³⁶

Die Vernetzung erfolgt am besten auf photochemischen Weg. Nach Zusatz eines Photoinitiators ist es möglich zuerst die gewünschte flüssigkristalline Phase einzustellen sowie eine gute Orientierung durch Tempern zu erreichen und erst dann die Vernetzung durch Bestrahlung mit Licht der entsprechenden Wellenlänge zu starten.³⁷ Bei der Verwendung von thermischen Initiatoren besteht dagegen die Gefahr, dass die Vernetzung zu früh beginnt bzw. dass die Zerfallstemperatur sich nicht mit den LC-Phasen des Polymers überschneidet.

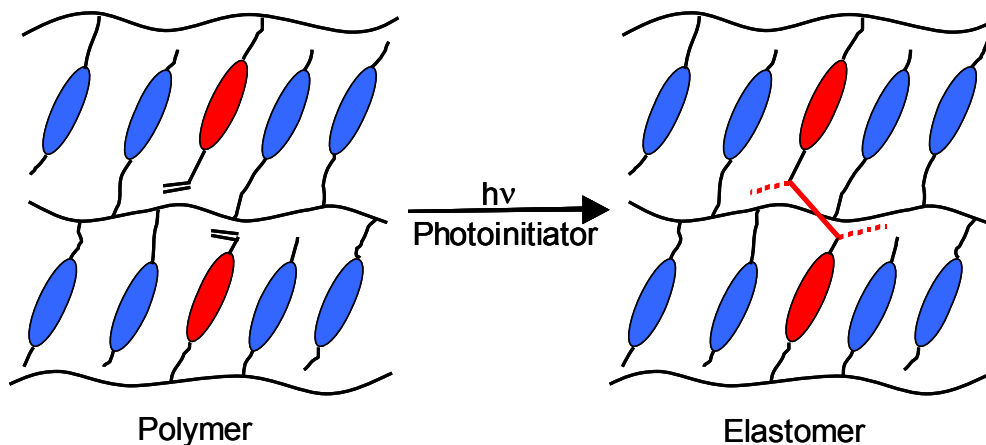


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung eines Polymers mit vernetzbaren Gruppen (links) und der inter-Netzwerktopologie im Elastomer nach Vernetzung (rechts)

1.5 Phasenübergang SmA - SmC

Die in dieser Arbeit untersuchten niedermolekularen Mesogene und flüssigkristallinen Polymere zeigen die folgende Phasenfolge: Kristallin bzw. eine höher geordnete smektische Phase (SmX) \leftrightarrow smektisch C (SmC) \leftrightarrow smektisch A (SmA) \leftrightarrow isotrop. Dabei ist bei den Untersuchungen vor allem der Phasenübergang von SmC nach SmA von Interesse.

Unterhalb der kritischen Temperatur T_c des smektisch A – C Phasenübergangs bewegt sich der Direktor \mathbf{n} des Mesogens bei sinkender Temperatur kontinuierlich von der Schichtnormalen \mathbf{k} weg. Der zwischen \mathbf{n} und \mathbf{k} entstehende Winkel wird als optischer Tiltwinkel der SmC-Phase bezeichnet und verhält sich temperaturabhängig.³⁸ Bei den meisten flüssigkristallinen Verbindungen schrumpft dabei die Schichtdicke unterhalb von T_c . Dies wird damit begründet, dass der optische Tiltwinkel von der gleichen Größenordnung ist wie der molekulare Tilt. Unter der Annahme, dass sich die Mesogene wie starre Stäbchen verhalten, kann die Schichtdicke in der SmC-Phase (d_C) aus dem optischen Tiltwinkel und der maximalen Schichtdicke in der SmA-Phase (d_A), die experimentell mittels Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmbar ist, nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$d_C = d_A \cos \theta_{\text{opt}} \quad \text{Gleichung 1.1}$$

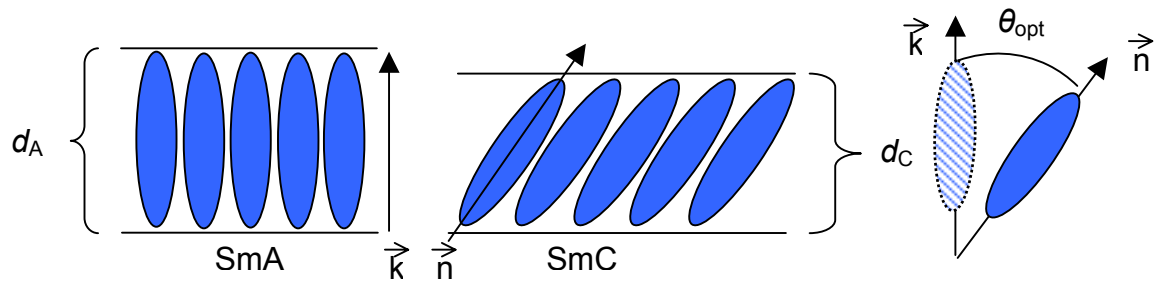


Abbildung 1.12: Phasenübergang zwischen SmA- und SmC-Phasen mit Schrumpfen der Schichtdicke (links) sowie Entstehung des optischen Tiltwinkels (rechts)

Die Schichtdicke ist also in der SmC-Phase dünner als in der SmA-Phase und sie verhält sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit von θ_{opt} ebenfalls temperaturabhängig.

Daneben sind Substanzen gefunden worden, die beim Phasenübergang keine oder zumindest nur eine geringe Änderung in der Schichtdicke zeigen.^{39,40,41,42} Da das Aufrichten der Mesogene in der SmA-Phase eigentlich eine Schichtdickenzunahme erwarten lässt, muss diesem Effekt ein anderer Einfluss entgegenwirken. Dafür wurden verschiedene Erklärungsmechanismen entwickelt, die im folgenden vorgestellt werden.

Das erste Modell (Abbildung 1.13 a) geht auf die Untersuchungen von Diele et al.⁴³ zurück, die feststellten, dass die Schichtdicke in SmA oft kleiner ist als die maximal mögliche Länge der Moleküle in einer ausgestreckten Konformation. Dies wird damit begründet, dass der starre Teil der Mesogene zwar parallel zur Schichtnormalen ausgerichtet ist, die Flügelgruppen dagegen abgeknickt sind. Eine ähnliche Vorstellung wurde von Bartolino et al.⁴⁴ für die SmC-Phase eingeführt. Danach nehmen die Mesogenkerne eine getiltete Struktur ein und die Flügelgruppen stehen parallel zur Schichtnormalen. Beim Übergang in die SmA-Phase sollen die Moleküle dagegen vollständig gestreckt sein und orthogonal stehen. Allerdings lässt sich mit diesem Modell kein konstanter Schichtabstand erklären. Erst eine Kombination der beiden Vorstellungen ermöglicht es, eine konstante Schichtdicke in der SmA- und in der SmC-Phase zu erklären⁴⁵. Der getiltete starre Teil des Mesogens richtet sich zwar beim SmC-SmA-Phasenübergang auf, allerdings ändert sich zum einen der Winkel zwischen der Flügelgruppe und dem Mesogenkern und zum anderen nimmt die Flügelgruppe aufgrund von Konformationsänderungen eine Knäuelgestalt ein.

Beim zweiten Modell (Abbildung 1.13 b) ist in der SmA-Phase ein Ineinandergreifen der Flügelgruppen von benachbarten smektischen Schichten zu beobachten. Da dies in der SmC-Phase nicht der Fall ist, verursacht die getiltete Struktur der Moleküle kein Schrumpfen des Schichtabstands.^{46,47}

Das letzte Modell (Abbildung 1.13 c) geht auf de Vries^{48,49,50,51} und Leadbetter⁵² zurück. Es geht von der Überlegung aus, dass aufgrund eines Ordnungsgrades von deutlich kleiner als Null die meisten Mesogene sowieso vom Direktor weg gekippt sind. Die Orientierung der Mesogene in der SmA-Phase senkrecht zur smektischen Schicht ergibt sich dann als Mittelwert über viele Mesogene mit unterschiedlichen Kipprichtungen. De Vries nahm nun an, dass der wahrscheinlichste Kippwinkel in der SmA- und SmC-Phase von Null verschieden ist.

Das Verhalten in der SmA-Phase wird mit Hilfe des *Modells des diffusen Konus* beschrieben, nach dem für die Orientierung der Mesogene kein bevorzugter azimuthaler Winkel existiert. Diese sind also unabhängig voneinander in jede beliebige Richtung des Konus geneigt und nehmen einen Tiltwinkel von etwa 20 – 30° ein.

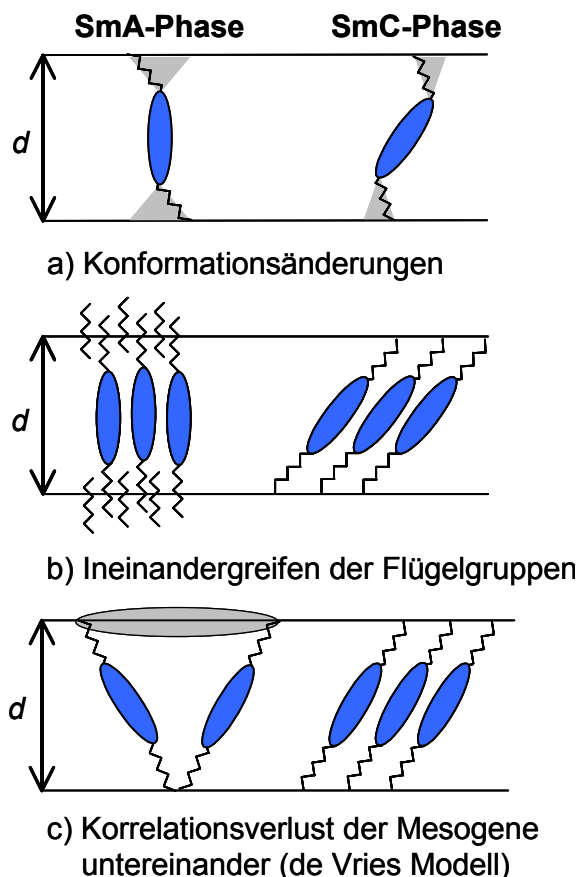


Abbildung 1.13: Darstellung der verschiedenen Modelle zur Erklärung einer konstanten Schichtdicke in der SmA- und SmC-Phase⁴²

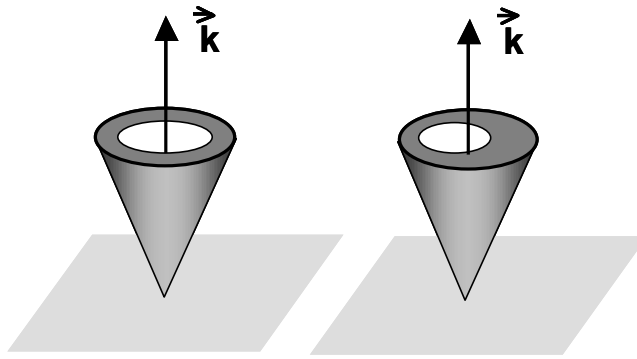


Abbildung 1.14: Modell des diffusen Konus zur Beschreibung der zylindrischen Symmetrie in der SmA-Phase (links) und des asymmetrischen Konus in der SmC-Phase (rechts). Die Dicke der Konusoberfläche ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, ein in diese Richtung getiltetes Mesogen zu finden.⁵⁰

Da dieser Effekt kleiner ist als die Wellenlänge von Licht, ist makroskopisch kein optischer Tiltwinkel zu beobachten. Die Ausrichtung des Direktors \mathbf{n} der Mesogene erscheint parallel zur Schichtnormalen \mathbf{k} . Der Phasenübergang in die SmC-Phase unterhalb der kritischen Temperatur T_c ist lediglich mit einer Änderung der Vorzugsrichtung der Mesogene verbunden. Dadurch bildet sich ein asymmetrischer Konus aus und es entsteht ein bevorzugter azimutaler Winkel, der der gekippten SmC-Phase entspricht. Die Ordnung der Phase nimmt dadurch zu.

Der Phasenübergang nach dem de Vries-Modell ist mit einigen charakteristischen Eigenschaften verbunden:

- Da der Tiltwinkel in den beiden smektischen Phasen von der gleichen Größenordnung ist und sich nur die Korrelation der Mesogene untereinander ändert, ist die Schichtdicke in den beiden Phasen konstant.
- Die gegenseitige Ausrichtung der Moleküle beim Übergang in die SmC-Phase ist mit der Zunahme der Ordnung in dieser Phase verbunden. Daraus folgt ebenfalls eine Vergrößerung der Doppelbrechung beim Phasenübergang. Die Doppelbrechung ist also in der SmC-Phase größer als in der SmA-Phase.
- Bei der Verwendung von chiralen smektischen Verbindungen kommt eine weitere Eigenschaft hinzu. Diese zeigen einen großen elektroklinen Effekt, d. h. einen durch ein elektrisches Feld induzierten optischen Tiltwinkel in der SmA-Phase. Bei flüssigkristallinen Verbindungen vom de Vries-Typ ist dieser Effekt besonders groß, da dabei durch das elektrische Feld nur eine Umorientierung der Moleküle

und keine Änderung der Schichtdicke notwendig ist. Bei Mesogenen mit einem gewöhnlichen Phasenübergang ist das Auftreten eines elektroklinen Effekts dagegen mit einer Änderung der Schichtdicke verbunden.

1.6 Aufgabenstellung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung ausgewählter Eigenschaften von smektischen flüssigkristallinen Polysiloxanen, die ferroelektrische Phasen ausbilden. Notwendig dafür ist die Synthese verschiedener niedermolekularer flüssigkristalliner Verbindungen, die sowohl an ein Homo- als auch Copolysiloxan angebunden werden sollen. Außerdem werden für die Untersuchung elastischer Eigenschaften LC-Homo- und Copolysiloxane mit einer zusätzlichen vernetzbaren Seitengruppe benötigt.

Nachdem Experimente mit LC-Elastomeren an Ballons bereits bekannt sind, sollen deren elastische Eigenschaften mit einer anderen Probengeometrie betrachtet werden, und zwar anhand des Dehnungsverhaltens planarer Filme und in Abhängigkeit vom Polysiloxanrückgrat.

Außerdem soll das elastische Verhalten der vernetzten LC-Polymere durch dynamisch-mechanische Messungen nachgewiesen werden, wobei unvernetzte und vernetzte Systeme sowie die Abhängigkeit vom Polymerrückgrat zu berücksichtigen sind.

Der Brechungsindex von Polymeren kann anders als bei niedermolekularen Verbindungen nicht auf eine einfache Weise bestimmt werden. Deshalb soll mittels der Oberflächenplasmonenspektroskopie der Brechungsindex von flüssigkristallinen Polysiloxanen ermittelt werden. Die dafür benötigten Wellenleiter müssen zuvor aus den Polymersystemen präpariert werden.

Neben den Eigenschaften von LC-Elastomeren ist bei den verschiedenen flüssigkristallinen Verbindungen der temperaturabhängige Verlauf der smektischen Schichtdicke und insbesondere deren Veränderung am Phasenübergang von SmC* nach SmA* von Interesse. Der Schichtabstand wird mittels Röntgenkleinwinkelstreuung gemessen werden. Außerdem soll diese Veränderung mit Texturbeobachtungen mittels der Polarisationsmikroskopie, mit FTIR-Messungen sowie mit der Ordnung des Übergangs aus den DSC-Messungen verglichen werden.

2 Charakterisierungsmethoden von flüssigkristallinen Verbindungen

2.1 Phasenübergänge und ihre Bestimmung mittels Differentialkalorimetrie

Die verschiedenen Zustände (Phasen), die eine Substanz einnehmen kann, sind abhängig von Druck und Temperatur des Systems. Eine Beschreibung der thermodynamischen Zustände und ihrer Phasenumwandlungen erfolgt daher durch die Freie Enthalpie G und die Größen mit einer 1. Ableitung von G wie Enthalpie H , Entropie S oder Volumen V sowie mit einer 2. Ableitung wie die Wärmekapazität c_p , da diese dabei ein charakteristisches Verhalten zeigen.⁵³

Umwandlungspunkte lassen sich anhand des Verhaltens dieser Größen in verschiedene Klassen einteilen:

Umwandlung 1. Ordnung:

Das System befindet sich zu beiden Seiten der Umwandlungstemperatur im thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Hierbei handelt es sich immer um eine 2-Phasen-Umwandlung wie Schmelz- oder Verdampfungsvorgänge. In diesem Fall weist die Freie Enthalpie bei der Umwandlungstemperatur einen Knick auf. Die Tangenten haben also eine Unstetigkeitsstelle, was zu einer sprunghaften Änderung der Größen, die eine 1. oder 2. Ableitung von G nach Druck oder Temperatur enthalten, führt.

Umwandlung 2. Ordnung:

Wie bei Umwandlungen 1. Ordnung findet man thermodynamische Gleichgewichtszustände zu beiden Seiten der Umwandlungstemperatur. Allerdings haben in diesem Fall die Größen mit einer 1. Ableitung von der Freien Energie nach Druck und Temperatur (H , S , V) einen Knick am Umwandlungspunkt und erst die 2. Ableitungen (c_p) ändern sich sprunghaft.

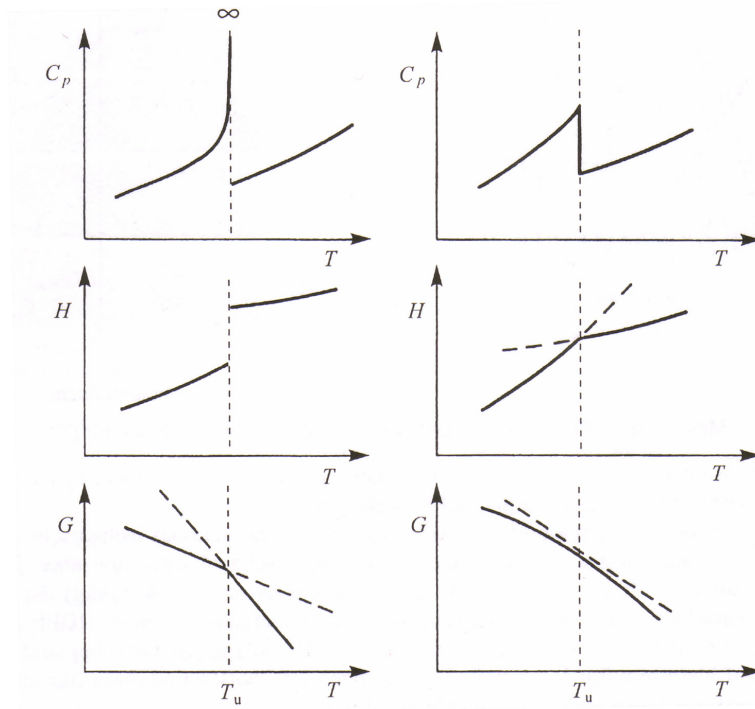


Abbildung 2.1: Der Verlauf von G , H und C_p bei Phasenübergängen 1. (links) und 2. Ordnung (rechts)⁵³

Die Ordnung einer thermischen Umwandlung ist verantwortlich für das Thermogramm einer DSC-Messung (Differential Scanning Calorimetry, Differentialkalorimetrie), da die Messgröße proportional zur Wärmekapazität C_p ist.

Umwandlungen 1. Ordnung werden bei flüssigkristallinen Verbindungen beispielsweise beim Übergang von der kristallinen bzw. höher geordneten Phase (SmX) in die smektisch C-Phase, zwischen einer smektischen und nematischen Phase oder am Schmelzpunkt gefunden. Die Einordnung des Phasenübergangs SmC – SmA ist dagegen nicht eindeutig möglich. Er wird zwar häufig als Übergang 2. Ordnung eingestuft, allerdings wurden auch Phasenumwandlungen 1. Ordnung festgestellt (siehe Abbildung 4.2). Eine Einstufung ist oft erst unter Berücksichtigung anderer Ergebnisse möglich (wie z. B. Änderung der Schichtdicke bei LC-Polymeren, siehe Kapitel 7).

Im Hinblick auf eine schnelle Einstufung wäre es besonders günstig, anhand der Ordnung des SmC-SmA-Phasenübergangs aus der DSC-Messung einen Hinweis darauf zu erhalten, ob es sich um eine Substanz mit einem de Vries-Verhalten handelt. Zuerst hatten die meisten Verbindungen mit einer konstanten Schichtdicke

eine ungewöhnlich hohe Phasenübergangsenthalpie gezeigt^{51,54}, was zu der Meinung geführt hat, dass diese Materialien allgemein einen Übergang 1. Ordnung zeigen sollen. Später wurden aber Phasenübergänge ohne Änderung der Schichtdicke von SmC nach SmA mit 2. Ordnung gefunden.^{39,40}

Mittlerweile geht man davon aus, dass mit einem Phasenübergang 1. Ordnung ein hoher Sättigungstiltwinkel in SmC^(*) korrespondiert und mit einem Übergang 2. Ordnung ein niedriger Sättigungstiltwinkel. Unter einem Sättigungstiltwinkel versteht man den maximal möglichen optischen Tiltwinkel in der SmC^(*)-Phase, der bei einem Übergang 2. Ordnung etwa 30° betragen kann und mit steigender Temperatur kontinuierlich kleiner wird. Im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen wird eine konstante Schichtdicke (SmA – SmC) allgemein mit einem Übergang 2. Ordnung verbunden und mit dem Modell des asymmetrischen diffusen Konus beschrieben (siehe Abschnitt 1.5), da sich hierbei die Orientierungsordnung der Mesogene beim Phasenübergang gleichmäßig und nicht sprunghaft ändert.

Mit Hilfe der DSC-Methode lassen sich Umwandlungswärmen folgendermaßen messen:^{53,55}

Es werden ein Aluminiumpfännchen mit der Probe und ein meist leeres Referenzpfännchen in zwei getrennten Öfen mit der gleichen Wärmemenge (°C/min) beheizt. Da die Messapparatur isotherm arbeitet, ist es notwendig, die bei Umwandlungspunkten auftretende Temperaturdifferenz zwischen den beiden Öfen durch eine zu- bzw. abzuführende Wärmemenge pro Zeiteinheit für den Probenofen im Vergleich zur Referenz auszugleichen. Dies geschieht solange, bis die Temperaturdifferenz wieder gleich Null ist. Die erforderliche Stromstärke wird verstärkt und als Messgröße, die proportional zur Wärmekapazität ist, gegen die Temperatur bzw. gegen die Zeit aufgetragen. Daraus erhält man ein Thermogramm das beispielsweise einen Peak nach oben (endothermer Schmelzpunkt), einen Peak nach unten (exotherme Kristallisation) und Wendepunkte (Glasübergang) enthalten kann.

Falls das Gerät mit Substanzen bekannter Schmelzwärme (z.B. Indium und Blei) geeicht wurde, lässt sich aus der Peakfläche die Schmelzenthalpie nach $\Delta H_m = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$ (T_1, T_2 Beginn- und Endtemperatur des Schmelzpeaks) berechnen. Der Schmelzpunkt T_m ergibt sich aus dem Peakmaximum. Die DSC-Messungen

werden standardmäßig mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute gefahren. Durch eine Erhöhung auf 40 °C/min ist es möglich, Phasenübergänge mit sehr kleinen Umwandlungsenthalpien zu detektieren, da die Enthalpieänderung in einem kürzeren Zeitabschnitt auftritt und sich nicht wie bei einer langsameren Heizrate über viele Zeiteinheiten verteilt.

2.2 Schichtdicke von smektischen Phasen und Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Schichtdicke in der smektischen Phase, sowohl von niedermolekularen als auch von polymeren flüssigkristallinen Verbindungen, kann durch Röntgenstreuung bestimmt werden. Aufgrund der Mikrophasenseparation (siehe Kap. 1) bei LC-Polysiloxanen kann hier nur die Gesamtschichtdicke aus mesogen- sowie siloxanreichen Unterschichten bestimmt werden, da die Grenzfläche unscharf ist.

Unsere Röntgenkleinwinkelmessungen wurden mit einer Kratky-Kompaktkamera (A. Paar, Graz) durchgeführt, in der als Röntgenstrahlung Cu-K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,5418 Å verwendet wurde. Die Probenkammer wurde zur Verringerung des Messuntergrundes evakuiert. Die Detektion der Streustrahlung erfolgte mit einem Zählrohrdetektor (PSD 50, M. Braun, München), wobei die Auftragung der Streuintensität zunächst in Abhängigkeit von Kanalnummern (2048 Stück) erfolgt.

Die Probenpräparation für die Röntgenmessungen erfolgt in Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,7 mm, die aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten aus sehr dünnem Glas bestehen. Niedermolekulare Mesogene und flüssigkristalline Polymere auf der Basis eines Copolysiloxans füllt man in der isotropen Phase in die Kapillare ein. Homopolymere können aufgrund ihrer hohen Viskosität im geschmolzenen Zustand nur als feste, kleine Krümel in die Glasröhrchen „gestopft“ werden, was wegen der extremen Zerbrechlichkeit des Glases mit großem Aufwand verbunden ist und hohes Fingerspitzengefühl erfordert.

Die Messung erfolgt bei verschiedenen Temperaturen für jeweils 10 Minuten. Anschließend erfolgt die Bestimmung des Peakmaximums des Streudiagramms mittels eines Auswertungsprogramms (Origin 6.1) durch Anfitten mit einer Lorentzkurve. Die ermittelte Kanalnummer kann nach Eichung der Kratky-Kamera mit dem Streudiagramm einer bekannten Substanz (Cholesterylpalmitat) in Streuwinkel θ

umgerechnet und daraus nach der Bragg-Gleichung die Schichtdicke d bestimmt werden ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$).

2.3 Flüssigkristalline Phasen und Polarisationsmikroskopie

Das Polarisationsmikroskop ermöglicht es, flüssigkristalline Phasen mit ihren charakteristischen Texturen temperaturabhängig zu beobachten. Dazu ist im Strahlengang des Lichts vor der Probe ein Polarisator eingebaut, der von dem unpolarisierten Licht der Glühbirne eine Schwingungsrichtung herausfiltert. Die Durchlassschwingungsrichtung des Polarisators (Analysator) hinter der Probe steht senkrecht dazu (gekreuzte Polarisatoren). Infolgedessen erscheint eine isotrope Probe im Mikroskop schwarz, da sie nicht doppelbrechend ist. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts ist richtungsunabhängig und die Schwingungsrichtung des Lichts wird nicht gedreht.

Bei dünnen Filmen einer anisotropen Substanz - wie beispielsweise bei Flüssigkristallen - sind aufgrund der Doppelbrechung Interferenzfarben zu sehen. Dies ist auf eine richtungsabhängige Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts und Aufspaltung in einen ordentlichen sowie außerordentlichen Strahl zurückzuführen, die senkrecht zueinander in der Probe schwingen.

Durch Betrachtung der Interferenzfarben in der $\text{SmC}^{(*)}$ - und $\text{SmA}^{(*)}$ -Phase kann ein Hinweis gefunden werden, ob der Phasenübergang vom de Vries-Typ ist. Bei einem solchen Phasenübergang ist die Ordnung in der $\text{SmA}^{(*)}$ -Phase weitaus geringer als in der $\text{SmC}^{(*)}$ -Phase, da die Mesogene wie auf einem Konus in jede beliebige Richtung geneigt sind (siehe Abschnitt 1.5). Deshalb ist die Doppelbrechung in $\text{SmC}^{(*)}$ größer als in $\text{SmA}^{(*)}$. Daraus ergibt sich aus einem größeren Unterschied in der Ausbreitungsgeschwindigkeit des ordentlichen und außerordentlichen Strahls ein höherer Gangunterschied zwischen den Teilwellen und damit eine Interferenzfarbe mit einer höheren Wellenlänge als in der weniger geordneten Phase. Mit Hilfe einer Michel-Levy-Farbtabelle kann anhand der Änderung der Interferenzfarben unter Berücksichtigung der Filmdicke direkt die Abhängigkeit von der Doppelbrechung abgelesen werden.

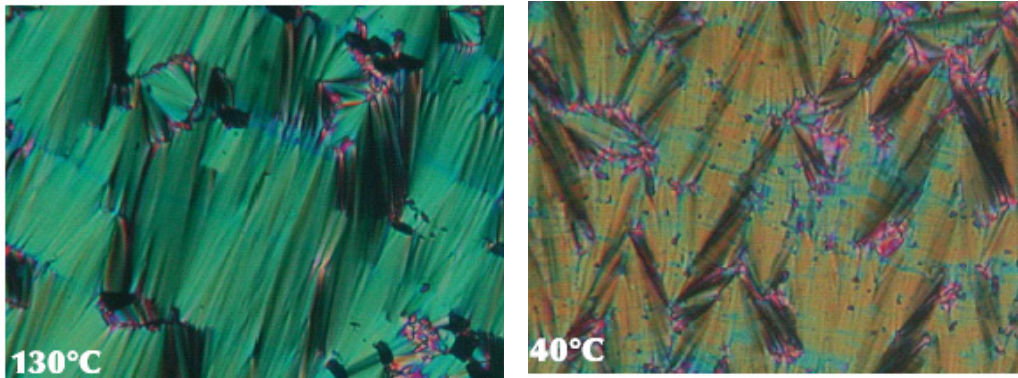


Abbildung 2.2: Texturen von flüssigkristallinen Copolysiloxanen im Polarisationsmikroskop von **CP3** in der SmA-Phase (links) und von **CP2** in der SmC-Phase (rechts)

2.4 Ferroelektrische Eigenschaften

Wie in der Einleitung beschrieben zeigen flüssigkristalline Verbindungen (FLC) mit einer SmC*-Phase ferroelektrische Eigenschaften, wobei die spontane Polarisation P_S , die Schaltzeit τ und der Tiltwinkel θ charakteristische Größen sind. Die Untersuchungen werden in kommerziell erhältlichen SSFLC-Zellen (Firma EHC, Japan) durchgeführt, die durch Kapillarkräfte mit der flüssigkristallinen Substanz in der isotropen Phase gefüllt werden. Die Orientierung der FLC in der Zelle wird durch wiederholtes Heizen und Abkühlen im Bereich des Phasenübergangs (SmC*-SmA*) in einem starken elektrischen Feld ($20 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, 2 Hz) verbessert. Die Mesogene können nun durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes zwischen zwei bistabilen Zuständen hin- und hergeschaltet werden.

2.4.1 Spontane Polarisation

Die spontane Polarisation wird in einer EHC-Zelle durch Anlegen einer Dreiecksspannung ermittelt (sogenannte field reversal method^{56,57}). Dadurch verhält sich die Zelle wie ein Plattenkondensator, der immer wieder ge- und entladen wird und in dem die Kondensatorladung Q durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$Q = \int I(t) dt$$

Die Umorientierung der Mesogene auf einem Kegelmantel in der SmC*-Phase ist mit einem zusätzlichen Ladungstransport verbunden. Dieser Beitrag zum Gesamtstrom führt zu einem Peak auf der Basislinie (siehe Abbildung 2.3). Zur Bestimmung von P_S

wird der Gesamtstrom $I(t)$ als Spannungsabfall über einen in Serie geschalteten Referenzwiderstand R_{ref} gemessen und mit einem Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Die Peakfläche wird mittels eines Computerprogramms bestimmt (Hewlett Packard VEE), und die spontane Polarisation ergibt sich nach der folgenden Gleichung, wobei die Fläche aufgrund des Schaltvorgangs von $+P$ nach $-P$ dem doppelten Wert von P_s entspricht.

$$P_s = \frac{Q}{2A} = \frac{1}{2A} \int I(t) dt = \frac{1}{2A \cdot R} \int U(t) dt$$

Gleichung 2.1: Spontane Polarisation mit A (Elektrodenfläche) und R (Referenzwiderstand)

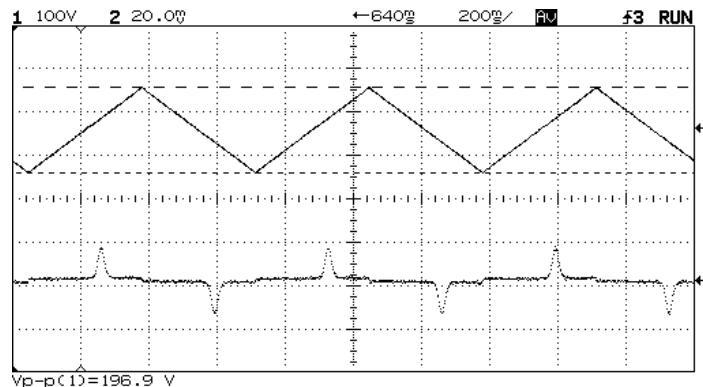


Abbildung 2.3: Oszilloskopbild für **CP3** mit der angelegten Spannung (oben) und dem durch die Zelle fließenden Strom (unten) mit dem Peak für die spontane Polarisation

2.4.2 Schaltzeiten

Die Zeit, die die Mesogene benötigen, um in der SmC^* -Phase von einem Zustand in den anderen zu schalten, wird mit dem gleichen Messaufbau unter Anlegen einer Rechteckspannung bestimmt. Da mit dem Schaltvorgang eine Intensitätsänderung des Lichts im Strahlengang des Polarisationsmikroskops verbunden ist, kann sie mit einer Photodiode detektiert und auf dem Oszilloskop angezeigt werden. Mit Hilfe des Oszilloskops wird die Schaltzeit manuell als Transmissionsänderung von 0 % auf 100 % bestimmt.

2.4.3 Tiltwinkel

Die Messungen zum optischen Tiltwinkel der ferroelektrischen Copolysiloxane wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Gießelmann, Universität Stuttgart, an der in Abbildung 2.4 dargestellten Messapparatur durchgeführt.^{58,59} Dazu wird die Probe (4) mit monochromatischem, zirkular polarisiertem Laserlicht (1) bestrahlt und die Transmissionen $\mathcal{G}_1(t)$ und $\mathcal{G}_2(t)$ der beiden ferroelektrischen Schaltzustände mit dem Tiltwinkel $\pm\theta$ in Abhängigkeit von der Winkelposition t eines mit Kreisfrequenz ω rotierenden Analysators (5) aufgenommen. Die zeitabhängigen Transmissionen $\mathcal{G}_i(t)$ ($i = 1,2$) der beiden Schaltzustände mit den Direktorneigungen $+\theta$ bzw. $-\theta$ ergeben sich nach:

$$\begin{aligned}\mathcal{G}_1(t) &\sim [1 - \sin(2(\omega t - \varphi + \theta)) \sin \delta] \\ \mathcal{G}_2(t) &\sim [1 - \sin(2(\omega t - \varphi - \theta)) \sin \delta]\end{aligned}$$

Die Anfangsorientierung der Probenzelle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts wird durch einen beliebigen Winkel φ angegeben. Zwischen beiden Kurven besteht eine Phasendifferenz von 2θ . Die Phasendifferenz δ zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl ist gegeben durch:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \Delta x$$

unter der Verwendung von λ (Wellenlänge des HeNe-Lasers, $\lambda = 632,8$ nm), Δn (Doppelbrechung) und Δx (Zelldicke der Testzelle).

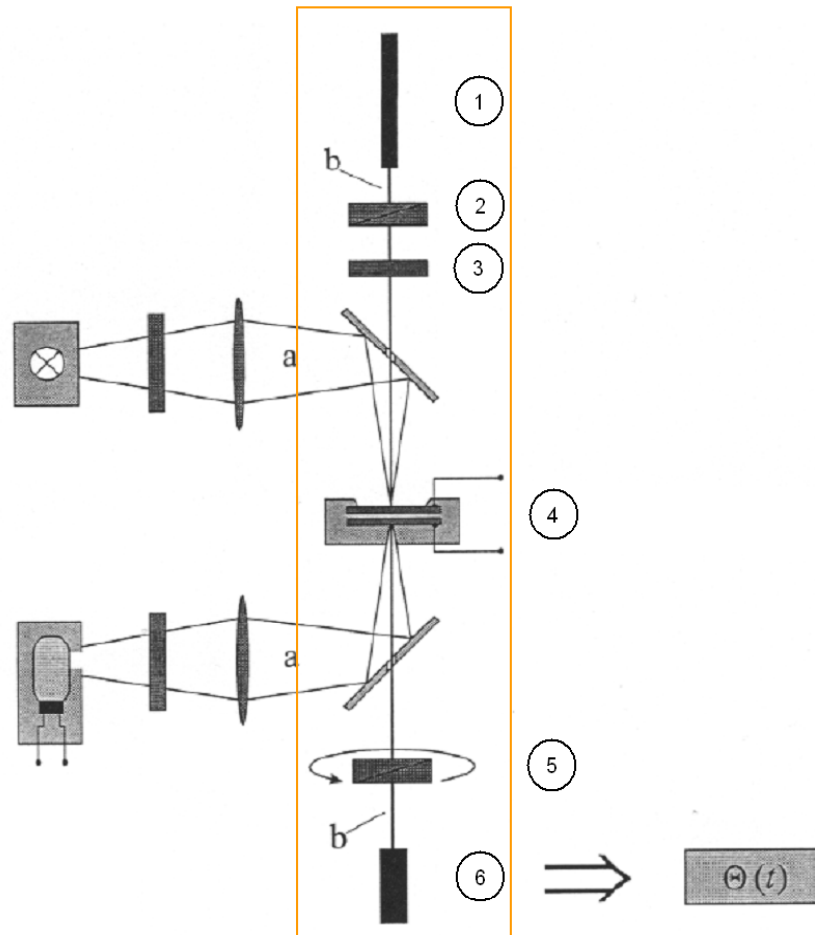


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung der optischen Tiltwinkel (Lichtweg b mit HeNe-Laser (1), Linearpolarisator (2), $\lambda/4$ -Plättchen (3), temperierbarer Probenhalter (4), rotierender Analysator (5) und Photodiode(6))⁶⁰

3 Synthese

Im folgenden Kapitel wird die Synthese derjenigen flüssigkristallinen Verbindungen beschrieben, die laut Aufgabenstellung für die verschiedenen Untersuchungen benötigt werden. Zuerst geht es um die Synthese der niedermolekularen Mesogene einschließlich der chiralen Flügelgruppen und der daraus resultierenden nicht vernetzbaren flüssigkristallinen Polysiloxane. Anschließend folgt die Darstellung der Vernetzer, die für die Herstellung photovernetzbarer LC Polymere eingesetzt werden. Im letzten Abschnitt werden die Platinkatalysatorsysteme vorgestellt, die bei der Funktionalisierung der Polysiloxane mit flüssigkristallinen Seitengruppen verwendet werden.

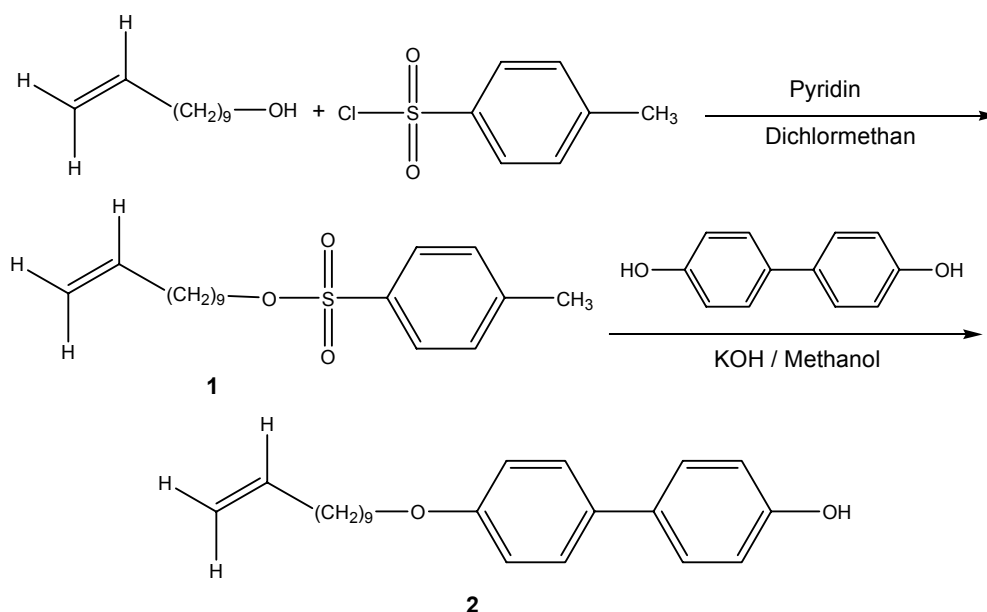
3.1 Niedermolekulare flüssigkristalline Verbindungen

3.1.1 Synthese von 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol

Die niedermolekularen Flüssigkristalle können direkt für Untersuchungen (siehe Abschnitt 7.4) verwendet werden, sind aber auch für die polymeranaloge Umsetzung zu LC-Polymeren notwendig.

Alle flüssigkristallinen Verbindungen – sowohl die niedermolekularen Mesogene als auch die Polysiloxane – enthalten als gemeinsames Strukturelement substituiertes Biphenol.

In einem ersten Reaktionsschritt wird das Biphenol mit Undecenol einfach verethert (Schema 3.1). Dazu wird das Undecenol zuerst mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in der Gegenwart von Pyridin quantitativ nahezu vollständig in das entsprechende Tosylat **1** überführt. Dieses Tosylat wird anschließend in einer Williamson-Veretherung zum Produkt **2** umgesetzt. Da neben dem gewünschten einfach veretherten Produkt auch noch nicht umgesetztes Biphenol und beidseitig verethertes Biphenol in der Reaktionsmischung enthalten sind, ist eine aufwändige Aufarbeitung notwendig.⁶¹ Zuerst wird der Feststoff in Ethanol umkristallisiert und dann mit Petrolether/Essigester (5:1) ausgekocht.



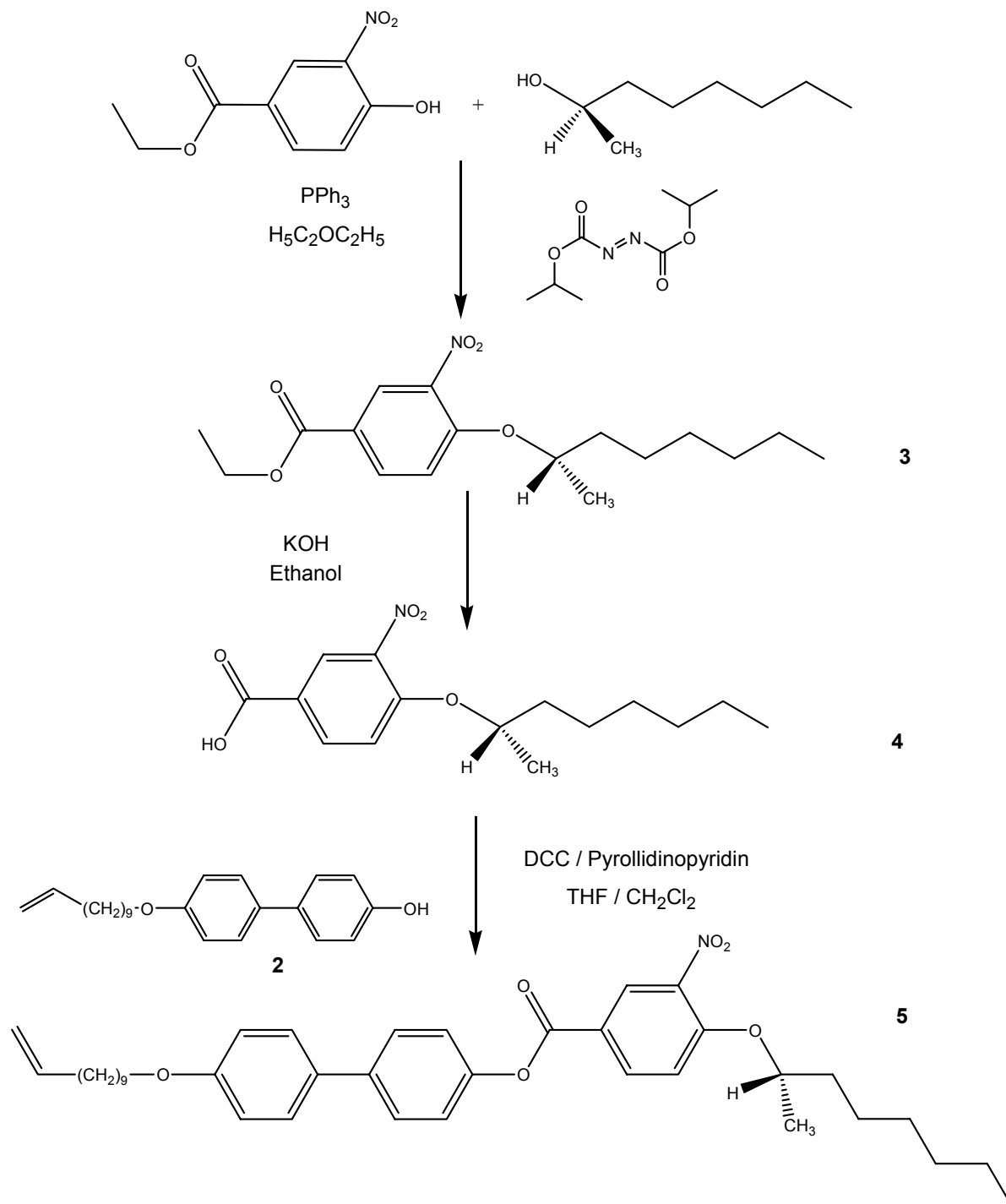
Schema 3.1: Synthese von 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**2**)

3.1.2 (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester

Dieses niedermolekulare ferroelektrische Mesogen mit drei aromatischen Ringen (sog. Dreiringmesogen) enthält als ein Strukturelement 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol **2**, dessen Synthese im vorigen Abschnitt behandelt wurde. Die Darstellung der chiralen Flügelgruppe sowie die anschließende Veresterung der beiden Komponenten zum vollständigen Flüssigkristall wird im folgenden beschrieben (siehe Schema 3.2).

Ethyl-4-hydroxy-3-nitro-benzoat und L(-)-2-Octanol werden in einer Mitsunobu-Veretherung⁶² zum (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäureethylester **3** unter der Verwendung von Triphenylphosphin und Azodicarbonsäurediisopropylester in Diethylether miteinander umgesetzt. Das Reinprodukt erhält man durch eine Säulenchromatographie über Kieselgel mit Petrolether/Essigester (20:1) als Laufmittel. Diese Reaktion verläuft unter milden Bedingungen und vollständiger Inversion der Konfiguration am Chiralitätszentrum. Der entstandene Ester wird mit KOH in Ethanol zur (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure **4** verseift,⁶³ aus der durch eine Veresterung mit **2** unter Zusatz von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und katalytischen Mengen Pyrrolidinopyridin (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester **5** hergestellt wird.⁶⁴ Auch hier

erfolgt die Reinigung mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether / Essigester 9:1). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** ist in Abbildung 3.1 dargestellt.



Schema 3.2: Synthese von (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester (**5**)

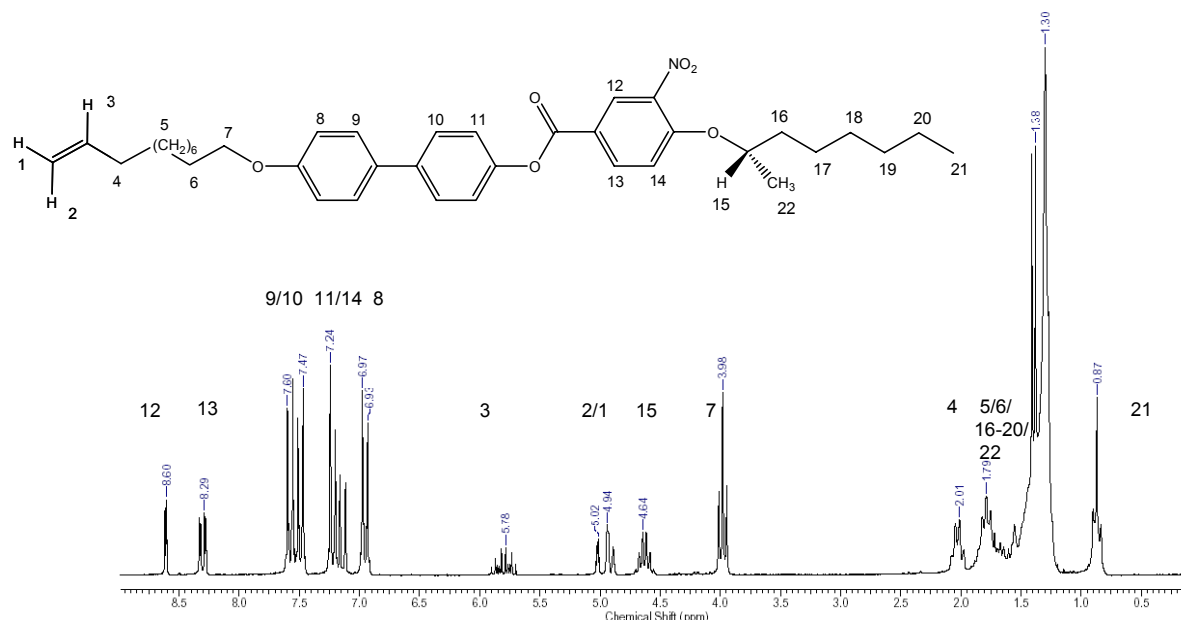
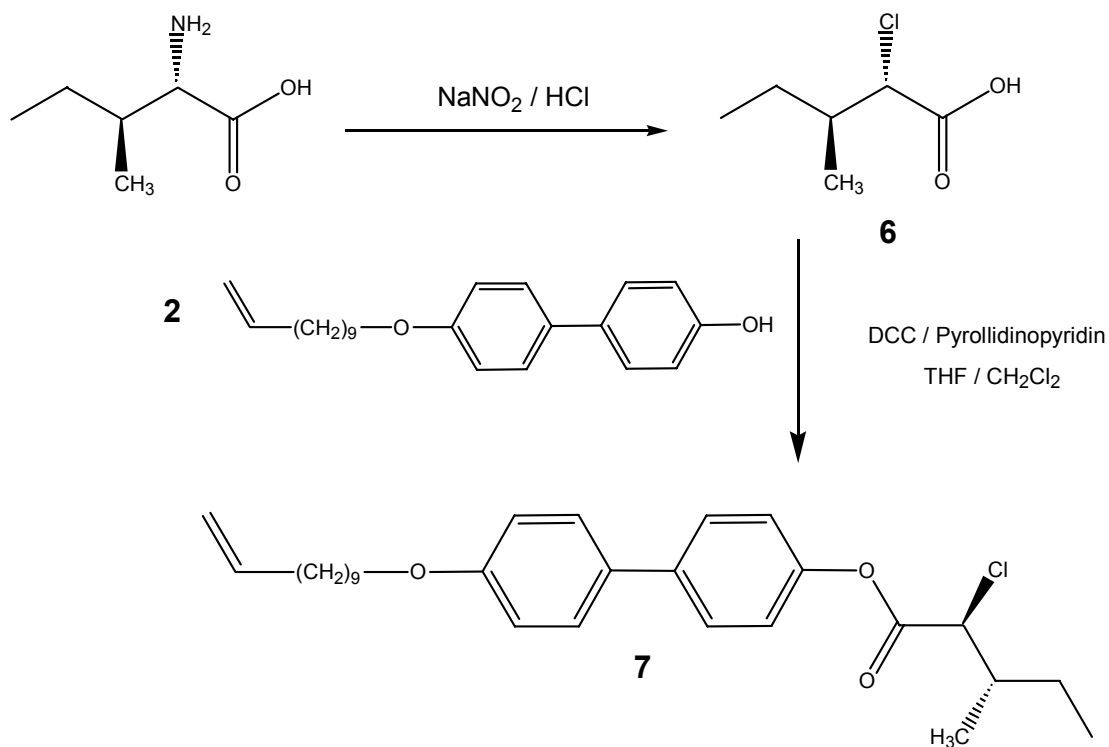


Abbildung 3.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *(S)*-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester (300 MHz, CDCl_3)

3.1.3 (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylester

Ein anderer niedermolekularer Flüssigkristall als in Abschnitt 3.1.2 enthält zwei aromatische Ringe (sog. Zweiringmesogen, Schema 3.3). Hierbei wird die chirale Komponente ausgehend von (2S,3S)-Isoleucin dargestellt, das durch eine Diazotierung mit anschließender nucleophiler Substitution in (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure **6** überführt wird.⁶⁵ Die chirale Säure erhält man durch eine fraktionierte Destillation im Hochvakuum. Diese Reaktion verläuft unter Retention der Konfiguration am Reaktionszentrum, wobei auf genaue Temperaturkontrolle (unter 5 °C) geachtet werden muss. Daran schließt sich eine Veresterung mit 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol **2** unter Verwendung von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Pyrrolidinopyridin als Katalysator zum Mesogen (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylester **7** an. Die Reinigung des Flüssigkristalls erfolgt durch eine Säulenchromatographie über Kieselgel mit Petrolether/Essigester als Laufmittel (10:1).



Schema 3.3: (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylester

3.2 Unvernetzbarer flüssigkristalline Polysiloxane

Aus den beiden beschriebenen niedermolekularen Flüssigkristallen (**5** und **7**) wurden mit Hydrosilylierungsreaktionen verschiedene ferroelektrische LC-Polymere hergestellt (Schema 3.4). Dabei kommen zwei unterschiedliche Polysiloxanrückgrate zum Einsatz: Bei dem einen handelt es sich um ein Homopolymer (Polymethylhydrogensiloxan) und bei dem anderen um ein statistisches Copolymer (Poly-(methylhydrogen-co-dimethyl)siloxan).

Dadurch ist es möglich, die Eigenschaften der Polymere in Abhängigkeit von den verwendeten Polysiloxanrückgraten zu untersuchen. Dies ist besonders bei den Röntgenmessungen zum Phasenübergang $\text{SmC}^* \leftrightarrow \text{SmA}^*$ von Interesse.

Bei der polymeranalogen Hydrosilylierungsreaktion handelt es sich um die Addition einer Vinyl-doppelbindung an die SiH-Gruppe des Polymers. Diese Reaktion verläuft unter homogener Platinkatalyse in absolutem Toluol, wobei in den meisten Fällen Dichloro(endo-dicyclopentadien)platin(II) (Fa. Wacker) $[\text{PtCl}_2(\text{dcp})]$, dcp = Dicyclopentadien-Ligand] eingesetzt wurde. Ein anderer benutzter Katalysator ist der Karstedt-Katalysator. In Abschnitt 3.4 wird noch näher auf die verwendeten Katalysatorsysteme eingegangen.

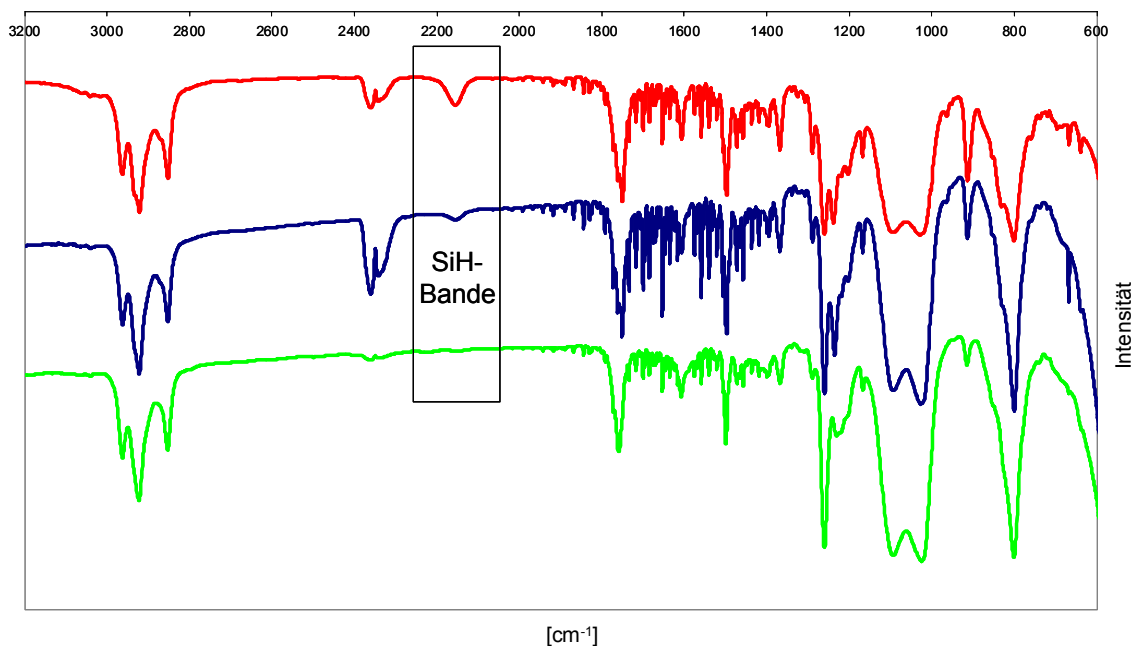
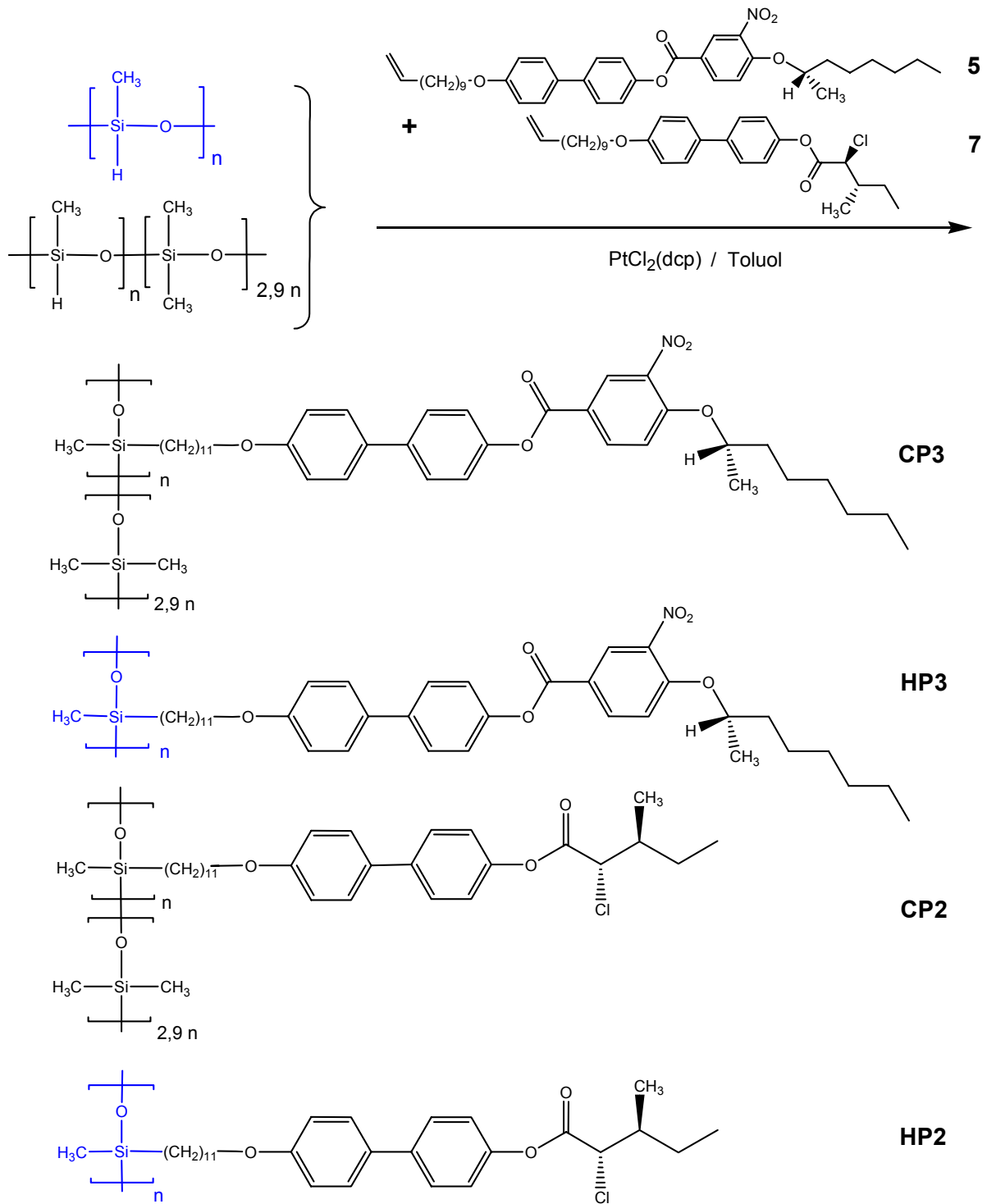


Abbildung 3.2: Reaktionskontrolle der Hydrosilylierungsreaktion mittels IR-Spektroskopie; Abnahme der SiH-Streckschwingungsbande von rot über blau nach grün mit fortlaufender Reaktionsdauer

Der Verlauf der Hydrosilylierungsreaktion lässt sich IR-spektroskopisch anhand der Abnahme der SiH-Streckschwingungsbande bei ca. 2160 cm^{-1} verfolgen (siehe Abbildung 3.2). Da die Addition der Mesogene an die SiH-Gruppen in vielen Fällen den 100 %igen Umsatz nicht ganz erreicht, werden die restlichen SiH-Gruppen durch Zugabe von Penten abgesättigt. Die Polymere werden nach Reaktionsende in Methanol ausgefällt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht (siehe Abbildung 3.3 für **CP2**, Seite 35).^{28,63}



Schema 3.4: Synthese der unvernetzten flüssigkristallinen Polysiloxane (**CP**: Copolysiloxanrückgrat; **HP**: Homopolysiloxanrückgrat; Zahl: Seitengruppenmesogen mit 2 oder 3 aromatischen Ringen)

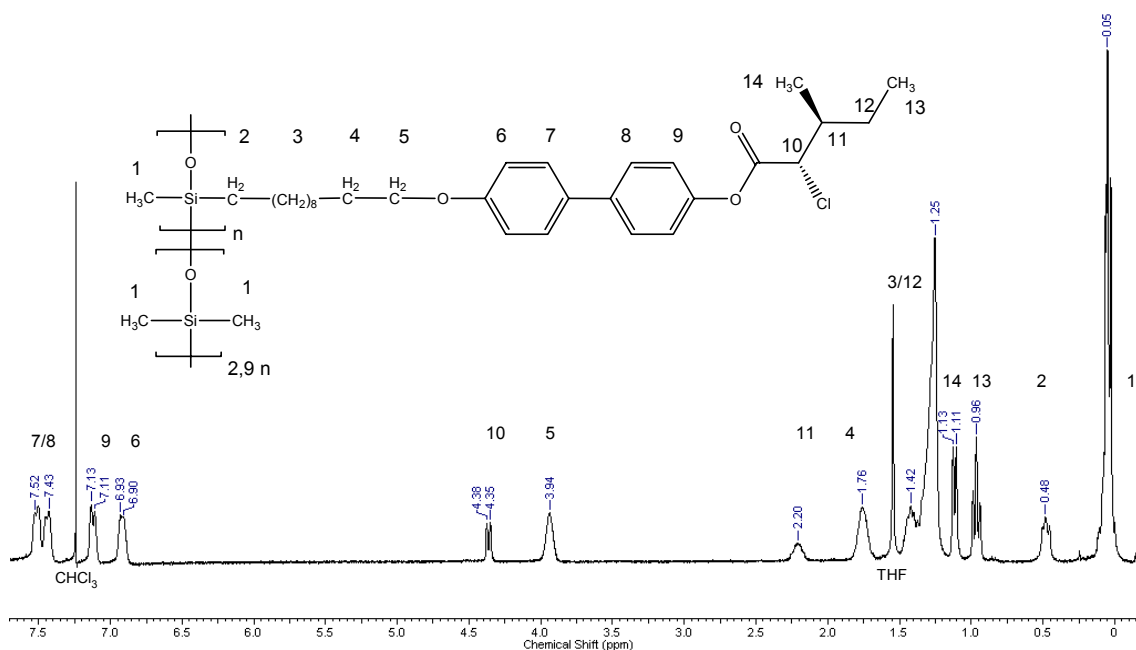


Abbildung 3.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **CP2**; die Verbreiterung der Peaks im Polymer gegenüber niedermolekularen Verbindungen ist erkennbar (300 MHz, CDCl_3)

3.3 Vernetzbare flüssigkristalline Polysiloxane

Analog zu den unvernetzbaeren Polysiloxanen wurden auch flüssigkristalline Polymere mit vernetzbaren Seitengruppen hergestellt. Dabei enthält das Polysiloxanrückgrat neben den oben beschriebenen Mesogenen Seitengruppen mit einer endständigen Acrylatgruppe, über die die Vernetzung photochemisch ausgelöst wird. Da sich bei der Vernetzung ein dreidimensionales Netzwerk (interlayer) ausbilden soll, muss der Vernetzer dem verwendeten Mesogen in der Länge (mit zwei oder drei aromatischen Ringen) angepasst werden.

Die bei den unvernetzbaeren Polymeren durchgeführte Hydrosilylierung der vollständigen Mesogene lässt sich hier nicht anwenden. Es ist nämlich nicht möglich, Mesogene, die gleichzeitig eine Vinyl-doppelbindung und eine Acrylatgruppe enthalten (Vernetzer), durch eine Hydrosilylierung an das Polysiloxanrückgrat anzubinden.⁶⁶ Deshalb erfolgt die Darstellung der vernetzbaren Polysiloxane anhand einer mehrstufigen polymeranalogen Syntheseroute.

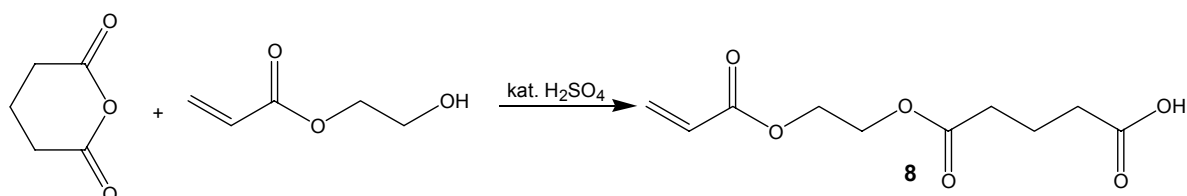
Zuerst reagiert in einer Hydrosilylierungsreaktion das Polysiloxan mit dem durch eine Acetylgruppe geschützten Spacer 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**2**). Die Schutzgruppe ist notwendig, weil die Hydrosilylierungsreaktion gegenüber aciden

Protonen empfindlich ist. Nachdem die Schutzgruppe wieder abgespalten wurde, findet im letzten Reaktionsschritt eine Veresterung mit chiralen und vernetzbaren Carbonsäuren zum flüssigkristallinen Polysiloxan statt.

3.3.1 Synthese der Vernetzer

3.3.1.1 Synthese von Glutarsäure-[2-(vinylcarboxyloxy)-ethyl]-monoester

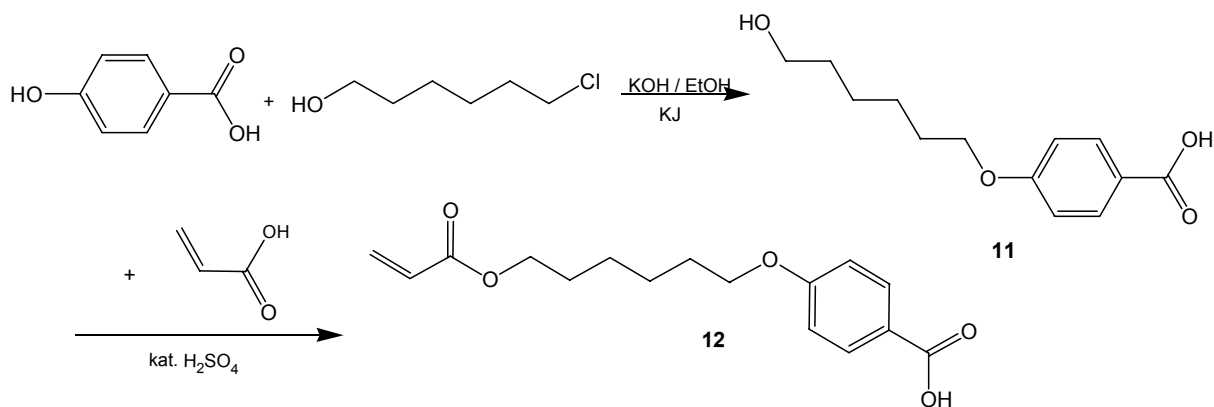
Der Vernetzer Glutarsäure-[2-(vinylcarboxyloxy)-ethyl]-monoester wird für die LC Polymere mit den Zweiringmesogenen als Seitengruppe verwendet. Er wird aus Glutarsäureanhydrid, Acrylsäure-2-hydroxyethylester und einer katalytischen Menge Schwefelsäure durch Umesterung hergestellt.



Schema 3.5: Synthese von Glutarsäure-[2-(vinylcarboxyloxy)-ethyl]-monoester (**8**)

3.3.1.2 Synthese von 4-[6-(Vinylcarboxyloxy)hexyloxy]-benzoesäure

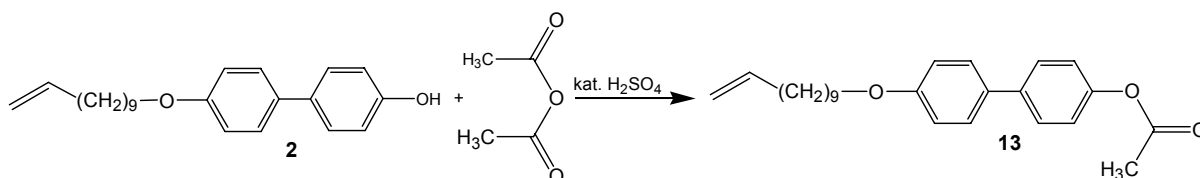
Für die Strukturanpassung an die Mesogene mit drei aromatischen Ringen (**5**) muss der Vernetzer einen aromatischen Ring enthalten (Schema 3.6). Dazu wird zunächst in einer Williamson-Veretherung 4-Hydroxy-benzoesäure mit KOH zum Phenolat deprotoniert und mit 6-Chlorhexanol in einer nucleophilen Substitution zum 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoesäure (**11**) umgesetzt. Anschließend folgt die Veresterung von **11** mit Acrylsäure und katalytischen Mengen Schwefelsäure zum Produkt 4-[6-(Vinylcarboxyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**12**).



Schema 3.6: Synthese von 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**12**)

3.3.2 Synthese des geschützten Mesogens

Wie bereits erwähnt, kann das 4'-Undec-10-enyloxy-biphenyl-4-ol (**2**) aufgrund der aciden Protonen nicht direkt hydrosilyliert werden und wird deshalb mit einer Acetylschutzgruppe versehen. Dies geschieht durch die Umsetzung von **2** mit Essigsäureanhydrid und einer katalytischen Menge Schwefelsäure und man erhält als Produkt 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (**13**).

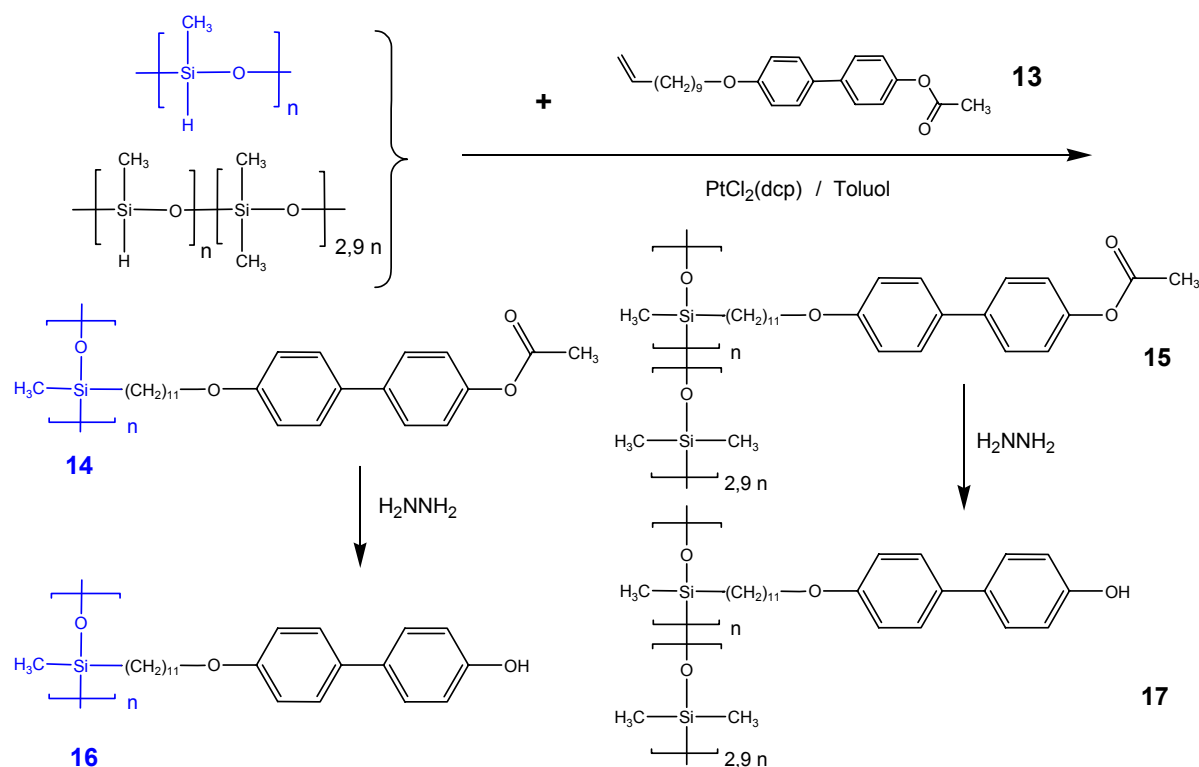


Schema 3.7: Synthese von 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (**13**)

3.3.3 Synthese der vernetzbaren Polysiloxane

Die Synthese der Polymere beginnt mit der Hydrosilylierungsreaktion von 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (**13**) und den Polysiloxanen unter Platinkatalyse in absolutem Toluol (Schema 3.8). Auch hier werden wie bei den unvernetzbaaren Verbindungen sowohl das Homo- als auch das Copolysiloxan eingesetzt, und man erhält dementsprechend zwei verschiedene Produkte (**14** und **15**). Dadurch sind Eigenschaftsuntersuchungen an LC-Elastomeren, die durch die photochemische Netzwerkbildung entstehen, in Abhängigkeit vom verwendeten Polymerrückgrat

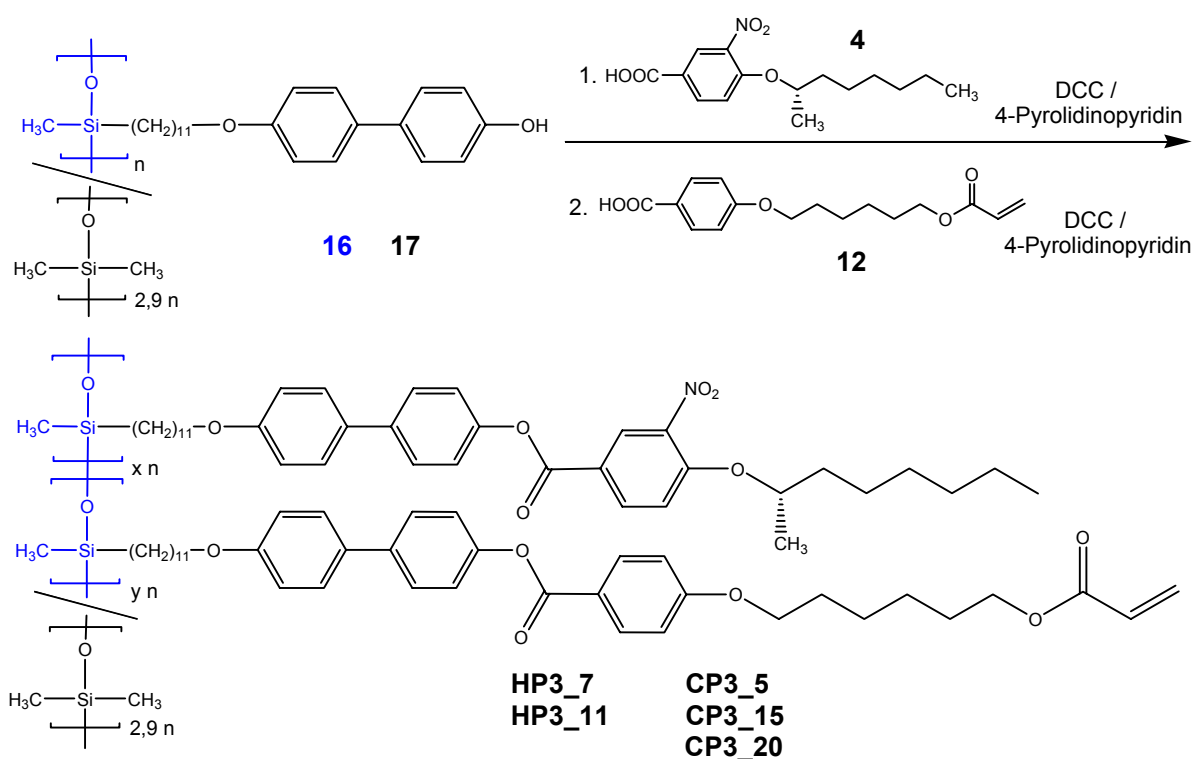
möglich. Anschließend spaltet man die Schutzgruppe mit einer Hydrazinolyse in THF als Lösungsmittel ab, und man bekommt die beiden Polymere mit einer freien phenolischen Hydroxylgruppe (**16** und **17**).^{28,63,67} Hieran schließt sich nun die Funktionalisierung mit einer chiralen Flügelgruppe und dem Vernetzer an, wobei zu unterscheiden ist, ob die Seitengruppen auf der Basis des Zweiring- oder Dreiringmesogens aufgebaut sein sollen.



Schema 3.8: Synthese der entschützten Homo- und Copolysiloxane

Bei der Synthese der Polysiloxane mit drei aromatischen Ringen in der Seitengruppe (siehe Schema 3.9 und Abbildung 3.4 mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) wird ein Teil der phenolischen Hydroxylgruppen von **16** bzw. **17** in einer polymeranalogen Veresterung mit (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**4**) als chirale Flügelgruppe in Anwesenheit von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid und katalytischen Mengen 4-Pyrollidinopyridin umgesetzt. Anschließend reagieren die restlichen Hydroxylgruppen in einer weiteren DCC-Veresterung mit dem Vernetzer 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**12**) zum vernetzbaren Polysiloxan. Das Einsatzverhältnis von chiraler Flügelgruppe zu Vernetzer entspricht dem gewünschten Anteil im Produkt, wobei beide Carbonsäuren mit einem Überschuss

von 5 % eingesetzt werden. Da die Reaktion insgesamt etwa 2 Tage dauert, ist es wichtig, den vollständigen Umsatz festzustellen. Dies ist mit Hilfe der IR-Spektroskopie (Verschwinden der breiten OH-Bande) sowie der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie möglich. Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, eine Probe aus dem Reaktionskolben zu entnehmen, das Polymer in Methanol auszufällen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu untersuchen, da dadurch ein eindeutiges Ergebnis zu erhalten ist. Das genaue Verhältnis der chiralen zu den vernetzbaren Mesogenen im Produkt muss nach Reaktionsende ebenfalls mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt werden, weil es sich anhand eines vorgegebenen Anteils der Edukte nur ungenau vorherbestimmen lässt.



Schema 3.9: Synthese der vernetzbaren Polysiloxane mit Dreiringmesogenen unter der Verwendung zwei unterschiedlicher Polymerrückgrate (**CP**: Copolysiloxan-rückgrat; **HP**: Homopolysiloxanrückgrat; 1. Zahl: Seitengruppenmesogen mit 2 oder 3 aromatischen Ringen; 2. Zahl: vernetzbare Gruppen in Prozent)

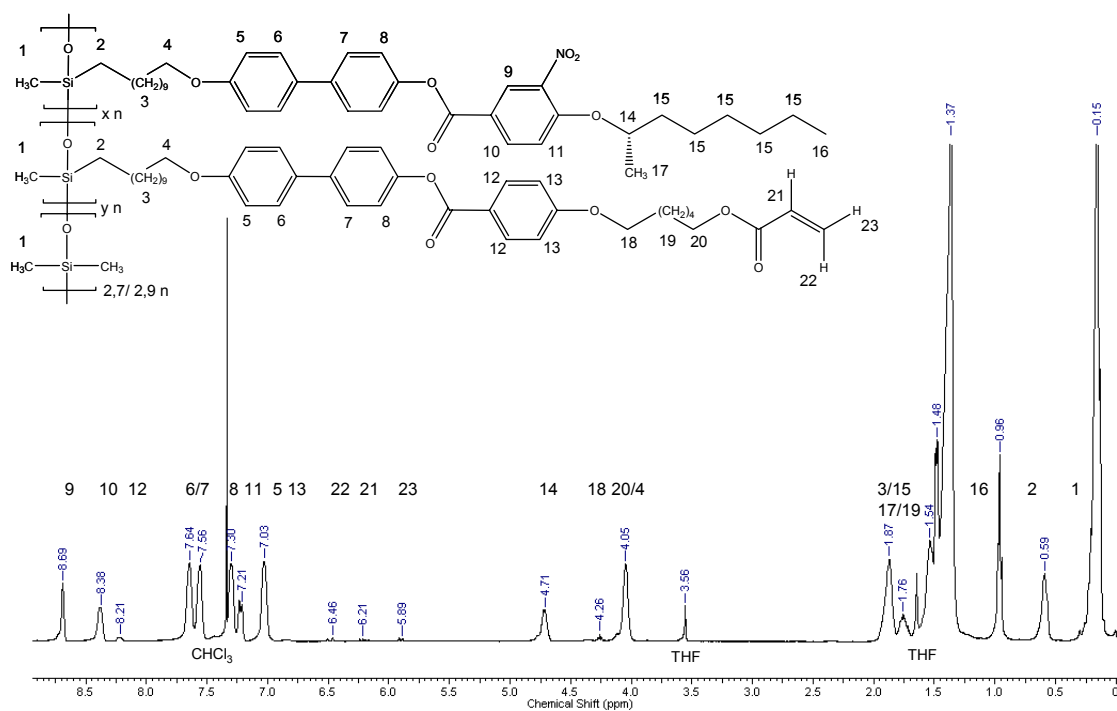
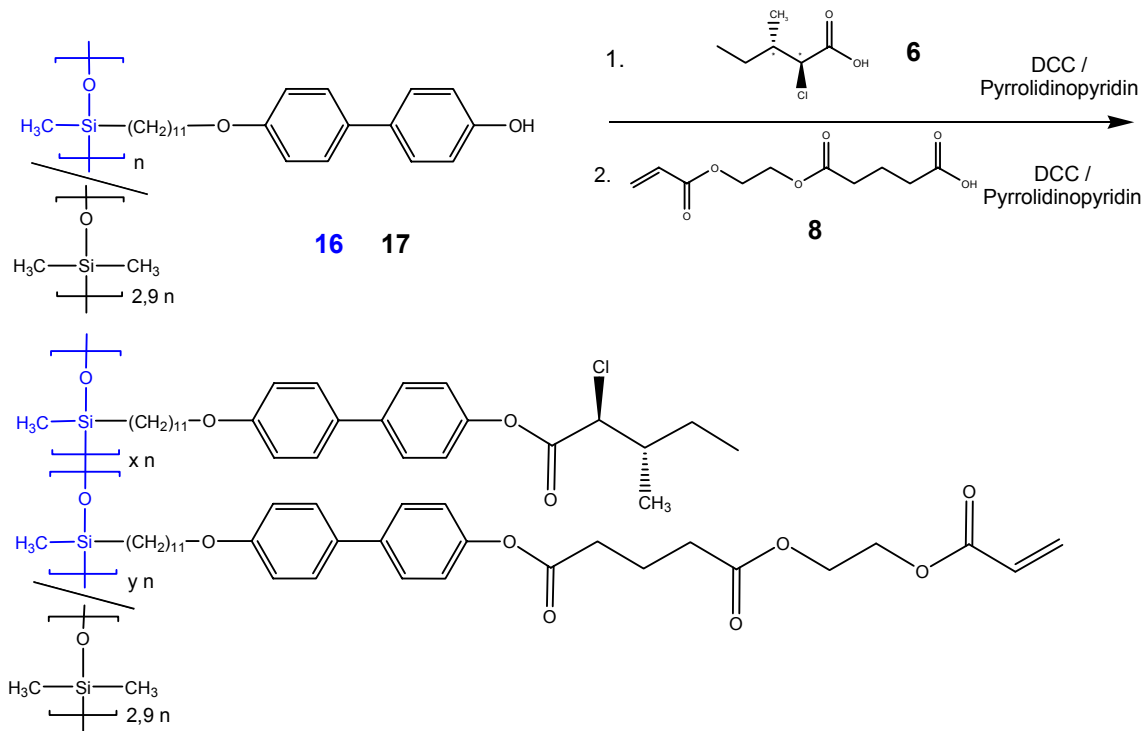


Abbildung 3.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines vernetzbaren Terpolysiloxan mit einem Dreiring-Mesogen (400 MHz, CDCl_3)

Die Synthese der interlayer vernetzbaren Polysiloxane mit zwei aromatischen Ringen in den Seitengruppen läuft nach der gleichen Syntheseroute ab wie bei den Dreiringmesogenen und ist in Schema 1-10 dargestellt. Hier wird als chirale Flügelgruppe (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (**6**) und als Vernetzer Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (**8**) eingesetzt (siehe Schema 3.10 und Abbildung 3.5 mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).



Schema 3.10: Synthese der vernetzbaren Polysiloxane mit Zweiringmesogenen unter der Verwendung zwei unterschiedlicher Polymerrückgrate

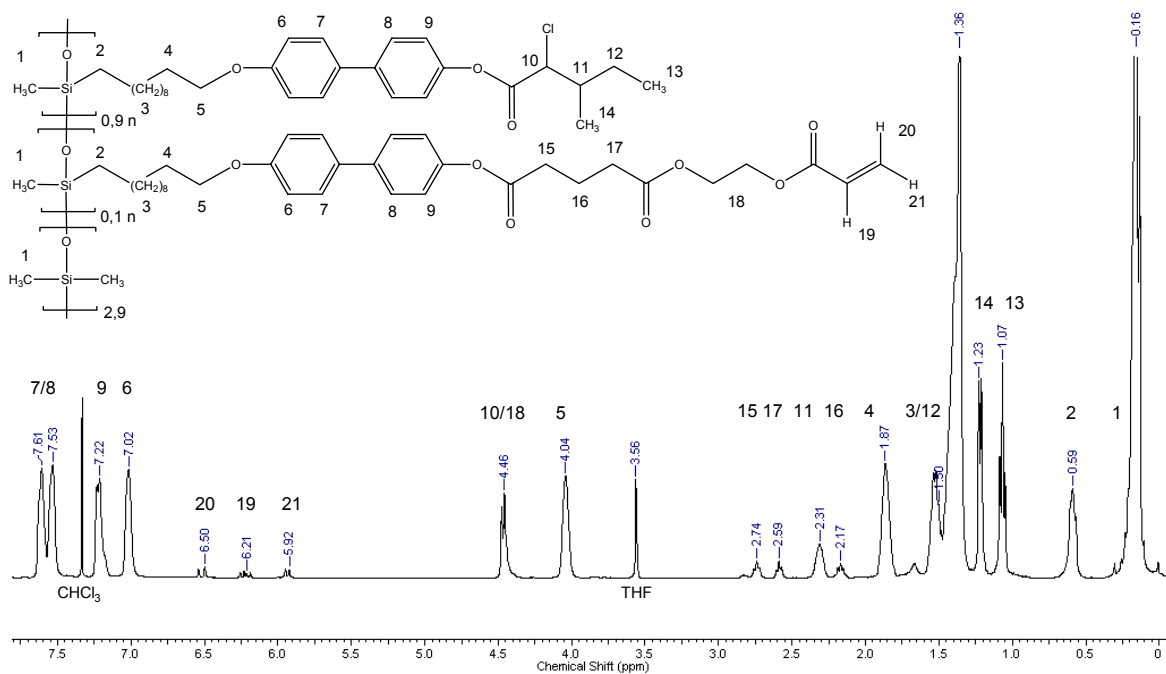
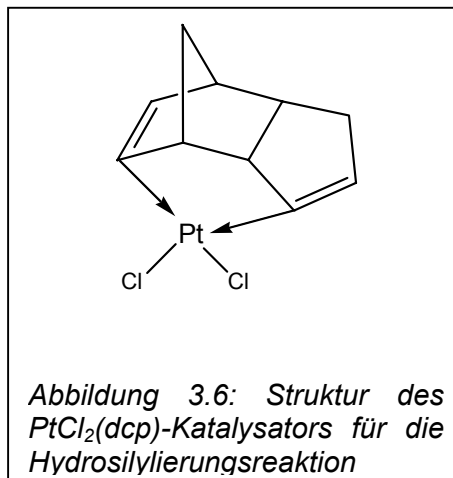


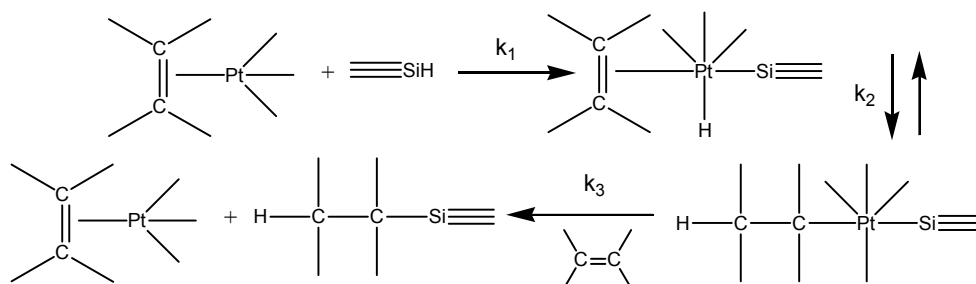
Abbildung 3.5: ^1H -NMR-Spektrum eines vernetzbaren Terpolysiloxan mit einem Zweiringmesogen (400 MHz, CDCl_3)

3.4 Katalysatoren für die Hydrosilylierungsreaktion

Um die flüssigkristallinen Seitengruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion an das Polysiloxanrückgrat zu binden, ist ein Katalysator notwendig. Dafür wird seit Jahren in unserer Arbeitsgruppe Dichloro(endo-dicyclopentadien)-platin(II) $[\text{PtCl}_2(\text{dcp})]$, dcp = Dicyclopentadien-Ligand] verwendet (siehe Abbildung 3.6). Diese Addition der Doppelbindung an die SiH-Gruppe erfolgt bei etwa 100 °C über mehrere Tage. Die hohe Reaktionstemperatur und die lange Reaktionsdauer sind besonders bei temperatur-empfindlichen Substanzen von Nachteil.



Der Mechanismus der Hydrosilylierungsreaktion⁶⁸ ist in Schema 3.11 schematisch dargestellt. Nach der Koordination einer ungesättigten Verbindung an den Komplex erfolgen eine oxidative Addition des Hydrosiloxans am Metallatom und die Insertion des Liganden in die Platin-Wasserstoff-Bindung (oder Wanderung des Hydrids zum Alken). Die Insertion des Alkenliganden in die Platin-Wasserstoffbindung und der Angriff des Silanrests an das C_1 -Atom der Doppelbindung müssen mit gleicher Geschwindigkeit erfolgen, da ansonsten eine Isomerisierung der Doppelbindung stattfinden könnte. Durch eine reduktive Eliminierung erhält man sowohl das Produkt als auch den zurückgebildeten Katalysator. Außerdem müssen k_2 und k_3 groß sein im Vergleich zur Reduktion des Katalysators zu metallischem Platin. Andernfalls würde sich das flüssigkristalline Polysiloxan schwarz färben, was sich nur sehr schlecht wieder entfernen lässt.



Schema 3.11: Schematische Darstellung des Hydrosilylierungsmechanismus

Die Hydrosilylierung eines zyklischen Oligosiloxans war mit dem von uns bisher verwendeten Katalysator nicht möglich (siehe Schema 3.12). Dies ist allerdings kein grundsätzliches Problem, da von Hydrosilylierungsreaktionen an zyklischen Oligosiloxanen mit dem $\text{PtCl}_2(\text{dcp})$ -Katalysator berichtet wird,⁶⁹ sondern liegt vermutlich als Folge der langen Lagerung an seiner mittlerweile geringen Aktivität.

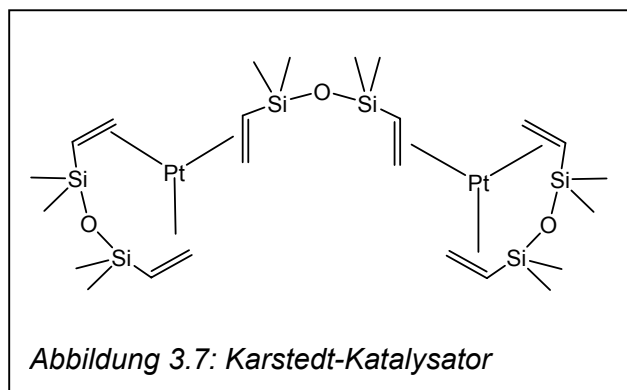
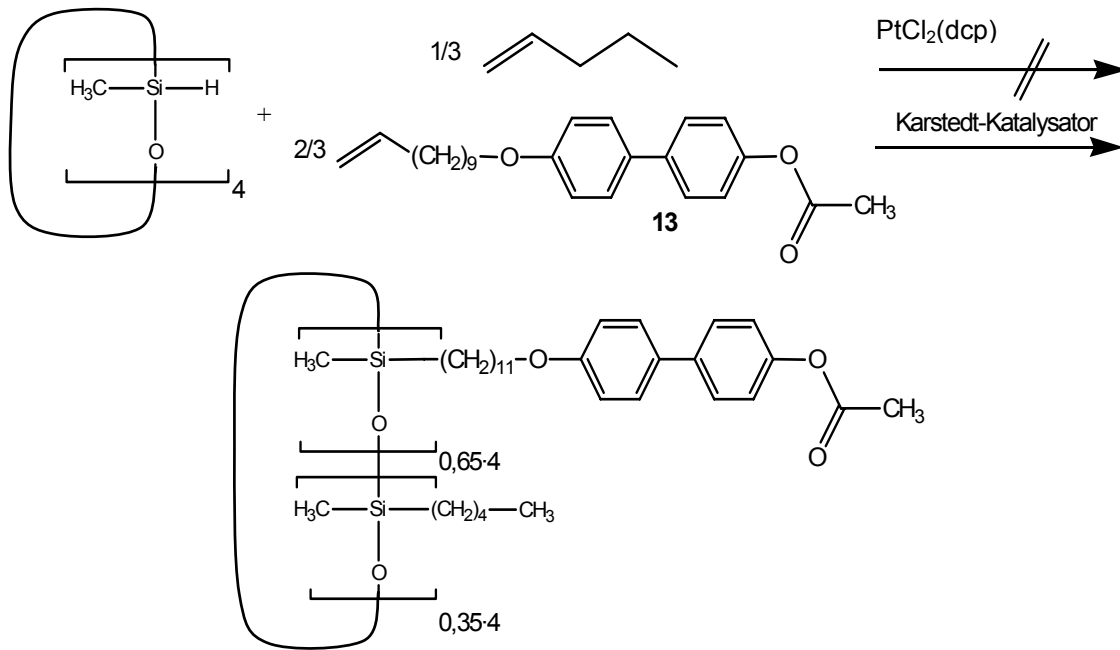


Abbildung 3.7: Karstedt-Katalysator

Stattdessen wurde der Karstedt-Katalysator (Abbildung 3.7) verwendet, bei dem es sich um einen $\text{Pt}(0)$ -Komplex mit Vinyl-Siloxan-Liganden handelt.^{70,71} Diese sind zweizählig und können sowohl als Brücken- als auch als Chelatliganden auftreten. Die katalytisch aktive Komponente ist

kolloidal vorliegendes Platin(0), an das auch in diesem Fall das Hydrosiloxan oxidativ addiert wird.

Unter der Verwendung des Karstedt-Katalysators war die Addition eines Mesogens an ein zyklisches Oligosiloxan möglich,⁷² wobei 0,2 ml pro Mol SiH-Gruppen einer käuflich zu erwerbenden Lösung des Katalysators (2,1 – 2,4 % Platin in Xylol) zum Reaktionsansatz hinzugefügt wurden. Der Vorteil des Karstedt-Katalysators ist, dass die Reaktion in ein paar Stunden bei Raumtemperatur vollständig abgeschlossen ist. Dies ist besonders bei empfindlichen Reaktionspartnern von Vorteil. Auch die Hydrosilylierung der Homo- und Copolysiloxane mit flüssigkristallinen Verbindungen ist mit diesem Katalysator möglich. Die äußerst kurze Reaktionsdauer verhindert das Abscheiden von elementarem Platin, und man erhält ohne aufwändige Reinigung ein weißes LC-Polymer als Produkt.



Schema 3.12: Hydrosilylierung eines cyclischen Oligosiloxans mit zwei verschiedenen Katalysatoren

4 Charakterisierung der flüssigkristallinen Polysiloxane

4.1 Phasenübergangstemperaturen

Die Ergebnisse aus der Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen mittels DSC werden im folgenden dargestellt. Eine Übersicht mit den genauen Temperaturen findet sich am Ende des Abschnitts.

Zunächst wird das temperaturabhängige Verhalten des niedermolekularen Dreiringmesogens **5** und der entsprechenden Homo- und Copolysiloxane (**HP3** und **CP3**) miteinander verglichen.

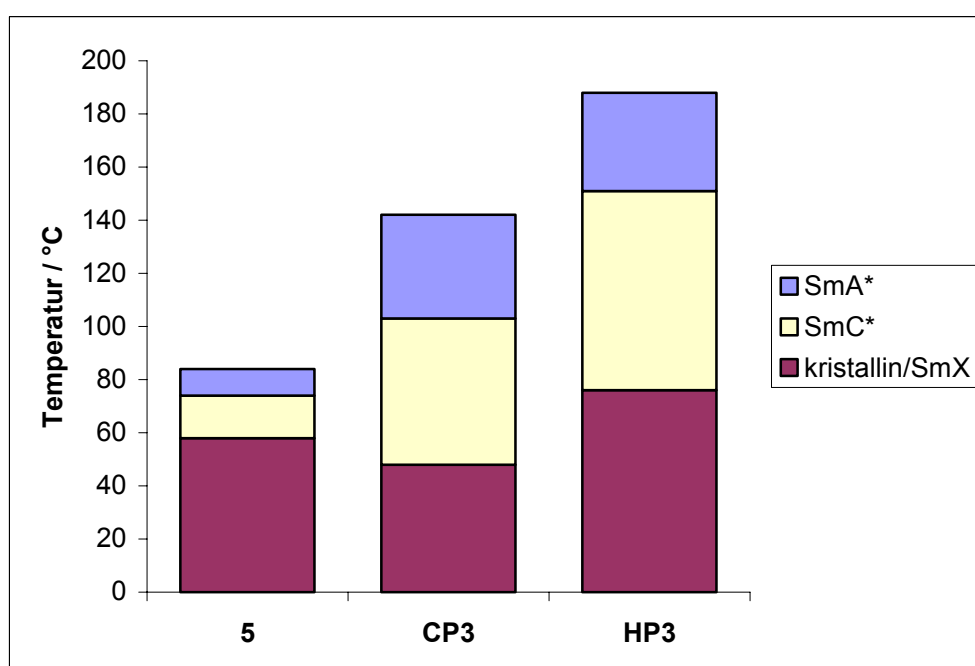


Abbildung 4.1: Darstellung der Phasenbreiten des Dreiringmesogens (**5**) und der entsprechenden Co- und Homopolysiloxane (**CP3** und **HP3**)

Die smektischen Phasen des niedermolekularen Dreiringmesogens **5** werden durch die Anknüpfung an ein Polymerrückgrat stark verbreitert, und zwar beispielsweise für die SmC*-Phase auf etwa das 3½ - fache bei dem verdünnten Polymer (**CP3**) und auf etwa das 4½ - fache beim LC-Homopolysiloxan (**HP3**). Gleichzeitig werden mit zunehmender Einschränkung der Beweglichkeit im Polymer von **CP3** zu **HP3** die Phasenübergänge zu höheren Temperaturen verschoben (z. B. Klärpunkte: 84 °C / **5** → 142 °C / **CP3** → 188 °C / **HP3**).

Bei genauerer Betrachtung der DSC-Messkurven sind nicht nur Aussagen im Hinblick auf die Phasenübergangstemperaturen, sondern auch zur Ordnung des Phasenübergangs von SmC* nach SmA* möglich. Die Ordnung des Phasenübergangs kann mit der Art der Änderung der smektischen Schichtdicke am SmC-SmA-Phasenübergang (siehe Kapitel 7) in Beziehung gesetzt werden.

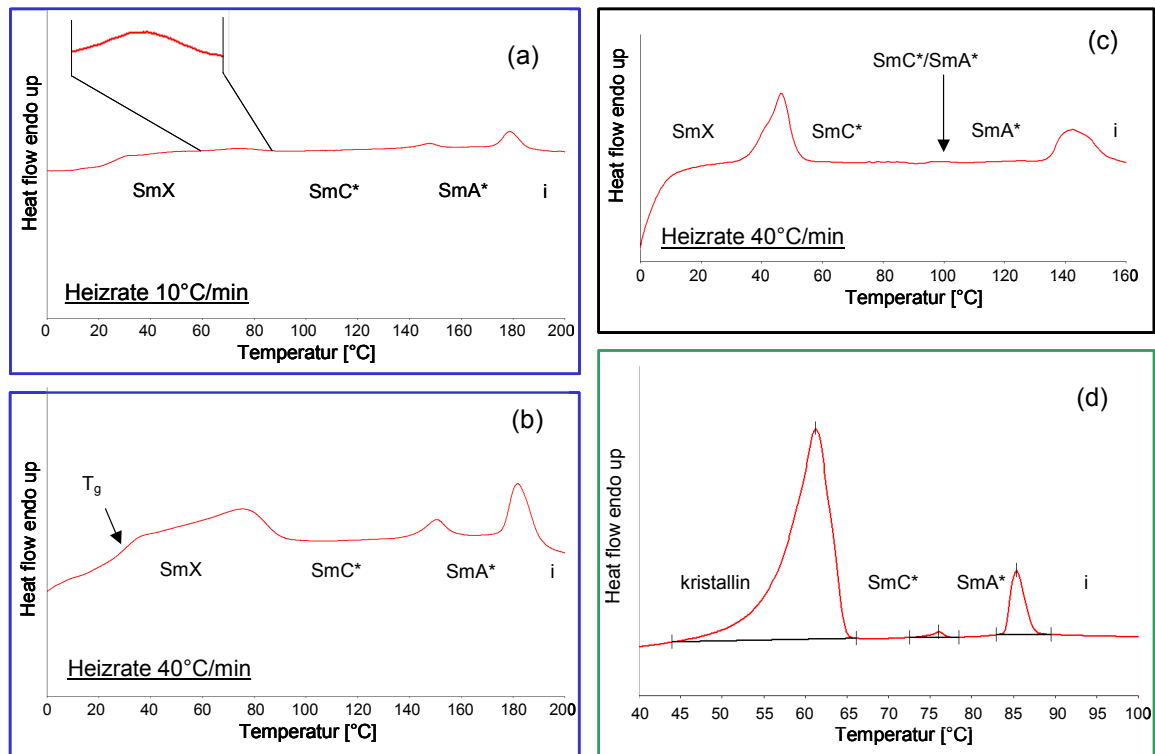


Abbildung 4.2: DSC-Messungen von **HP3** bei zwei verschiedenen Heizraten (a und b), von **CP3** (c) und dem niedermolekularen Dreiringmesogen **5** (d)

Sämtliche Phasenübergänge des LC-Homopolysiloxans **HP3** (Abbildung 4.2 a und b) sind bereits mit einer Heizrate von 10 °C/min erkennbar, wobei dieser Effekt durch eine Erhöhung der Heizrate auf 40 °C/min weiter verstärkt wird. Daraus kann geschlossen werden, dass alle Übergänge, die zu einem endothermen Peak führen, 1. Ordnung sind. Dies gilt insbesondere auch für den Phasenübergang von SmC* nach SmA*, der beim LC-Copolysiloxan **CP3** (Abbildung 4.2 c) selbst mit einer Heizrate von 40 °C/min nicht detektiert werden kann. In diesem Fall handelt es sich um einen Übergang 2. Ordnung.

In der DSC-Messung des niedermolekularen Dreiringmesogens **5** (Abbildung 4.2 d) ist der SmC*-SmA*-Phasenübergang zwar als kleiner Peak erkennbar, der aber im

Vergleich mit der Enthalpie (entspricht der Peakfläche) der beiden anderen Peaks, die mit einem Übergang 1. Ordnung korrespondieren, als Übergang 2. Ordnung einzustufen ist. Die Ergebnisse der röntgenographisch bestimmten Schichtdicke weisen ebenfalls auf einen Übergang 2. Ordnung hin (siehe Abschnitt 7.4).

Außer dem üblicherweise eingesetzten Copolysiloxanrückgrat mit einem Verhältnis der Hydrogenmethylsiloxan- zu den Dimethylsiloxaneinheiten von 1 zu 2,9, wurden für einige Untersuchungen (Dehnungsverhalten von Elastomerfilmen und Brechungsindexbestimmung von flüssigkristallinen Polymeren) vernetzbare LC-Copolysiloxane (**CP3_5B** und **CP3_10B**) mit einer etwas geringeren Verdünnung des Polymerrückgrats (1 : 2,7) eingesetzt. Deren Phasenübergangstemperaturen sind ebenfalls in Tabelle 4.1 eingetragen.

Auch bei den entsprechenden LC-Homo- und Copolysiloxanen (**HP3_7** und **CP3_5**) mit vernetzbaren Gruppen ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten (siehe Abbildung 4.3). Beim Homopolysiloxan sind die Phasenübergänge ebenfalls 1. Ordnung, ebenso beim Copolysiloxan die Übergänge SmX/SmC* und SmA*/isotrop. Der SmA*-SmC*-Phasenübergang ist dagegen nicht detektierbar und somit 2. Ordnung. Daraus folgt, dass die Eigenschaften der Phasenübergänge durch die zusätzliche Anbindung von vernetzbaren Gruppen an das Polymerrückgrat nicht beeinflusst werden und nur vom verwendeten Polysiloxan abhängen. Lediglich die Phasenübergangstemperaturen der Homopolysiloxane mit vernetzbaren Gruppen erhöhen sich im Vergleich mit **HP3**.

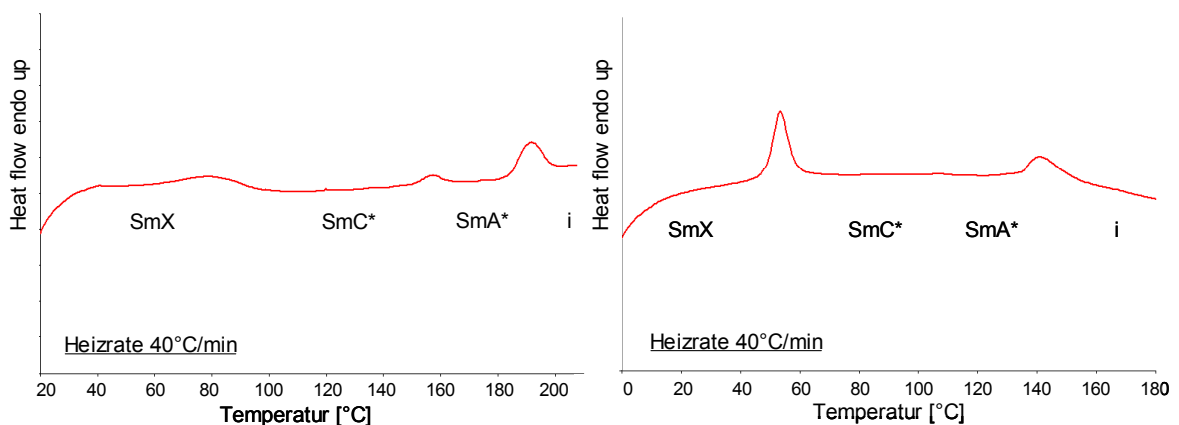


Abbildung 4.3: DSC-Messungen eines vernetzbaren Homopolysiloxans (**HP3_7**, links) und Copolysiloxans (**CP3_5**, rechts)

Die Phasenübergangstemperaturen des niedermolekularen Zweiringmesogens (**7**) und der entsprechenden Co- und Homopolysiloxane (**CP2** und **HP2**) sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Bei der Verbindung **7** liegt im Unterschied zum Dreiringmesogen **5** zunächst keine SmC*-Phase vor; sie bildet sich nämlich erst nach der Anbindung an ein Polymerrückgrat aus. Auch hier sind die smektischen Phasen sehr stark verbreitert; so beträgt beispielsweise der SmA*-Phasenbereich im Mesogen lediglich 6 °C und erhöht sich im LC-Homopolysiloxan mit 66 °C auf den elffachen Wert.

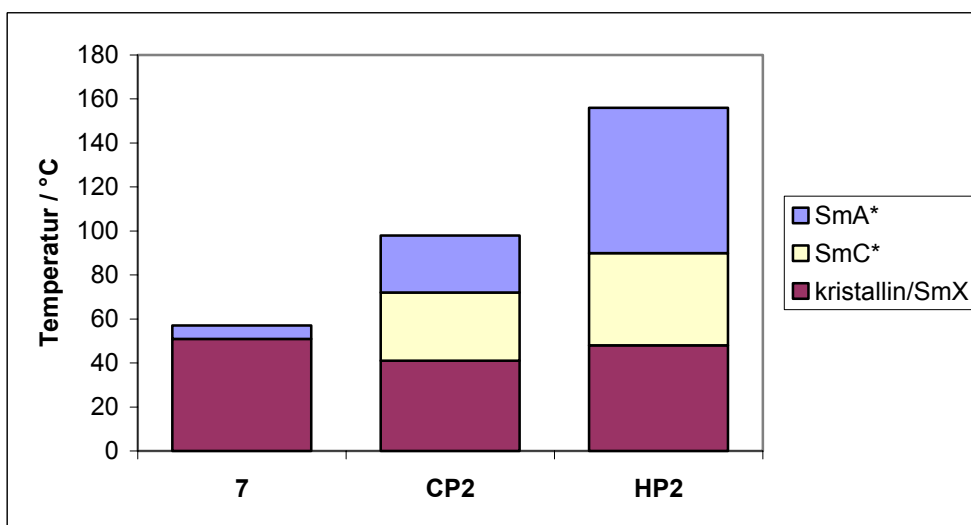


Abbildung 4.4: Darstellung der Phasenbreiten des Zweiringmesogens (**7**) und der entsprechenden Co- und Homopolysiloxane (**CP2** und **HP2**)

Die unterschiedliche Ordnung des SmC*-SmA*-Phasenübergangs in Abhängigkeit vom Polymerrückgrat lässt sich beim Zweiringmesogen (Abbildung 4.5) anhand der DSC-Messungen nicht so gut erkennen wie beim LC- Homo- und Copolysiloxan mit dem Dreiringmesogen (siehe Abbildung 4.2). Mit einer Heizrate von 10 °C/min ist bei **HP2** der Übergang andeutungsweise erkennbar, nach einer Erhöhung der Heizrate auf 40 °C/min resultiert bei beiden Polysiloxanen ein schwacher Peak. Diese unterschiedliche Ausprägung des Phasenübergangs von 1. Ordnung der Homopolysiloxane **HP2** und **HP3** am SmC*-SmA*-Phasenübergang schlägt sich auch im Verlauf der Änderung der Schichtdicke nieder (siehe Abbildung 7.8). (**HP3** zeigt im Gegensatz zu **HP2** einen drastischeren Sprung innerhalb von 5 °C.)

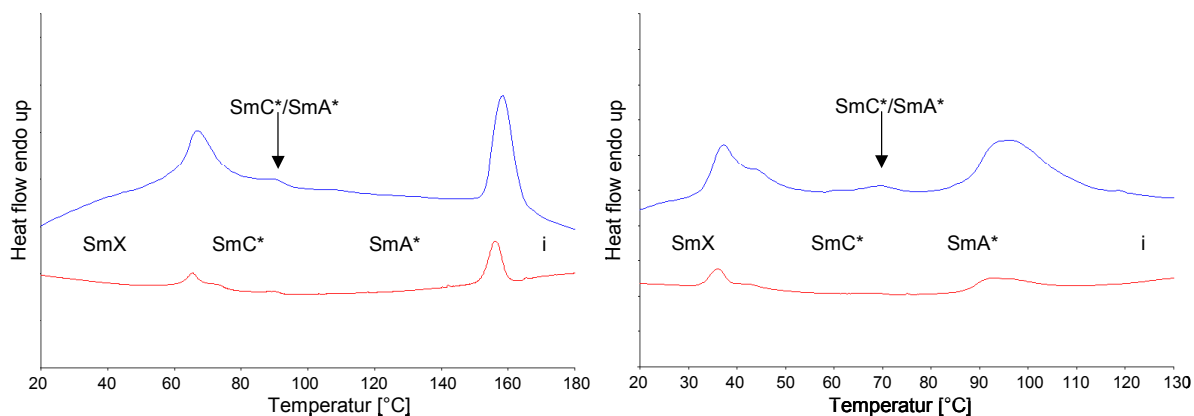


Abbildung 4.5: DSC-Messungen des Homo- (links) und Copolysiloxans (rechts) mit dem Zweiringmesogen (HP2 und CP2) bei einer Heizrate von 10 °C/min (unten) sowie 40 °C/min (oben)

Die folgende Tabelle 4.1 enthält die Phasenübergangstemperaturen der verwendeten flüssigkristallinen Verbindungen.

Substanz	Kürzel ^I	Phasenübergangstemperaturen
Mesogen	5	k 58 °C SmC* 74 °C SmA* 84 °C i
Homopolysiloxan	HP3	SmX 76 °C SmC* 151 °C SmA* 188 °C i
Copolysiloxan	CP3	g 5 °C SmX 48 °C SmC* 103 °C SmA* 142 °C i
Vernetzbare Homo- und Copolysiloxane		
Homopolysiloxanrückgrat	HP3_7	SmX 88 °C SmC* 166 °C SmA* 199 °C i
Homopolysiloxanrückgrat	HP3_11	SmX 86 °C SmC* 169 °C SmA* 199 °C i
Copolysiloxanrückgrat	CP3_5	SmX 47 °C SmC* 101 °C SmA* 146 °C i

^I **HP** bzw. **CP** geben das Polysiloxanrückgrat an (Homo- oder Copolysiloxan), die erste Zahl nennt die flüssigkristalline Seitengruppe (Dreiring- oder Zweiringmesogen (2 oder 3)) und die eventuelle zweite Zahl steht für den prozentualen Anteil an vernetzbaren Gruppen

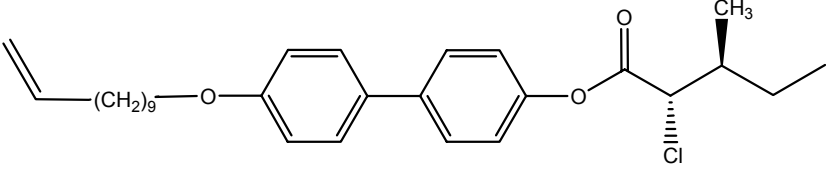
Copolysiloxanrückgrat	CP3_15	SmX 49 °C SmC* 110 °C SmA* 150 °C i
Copolysiloxanrückgrat	CP3_20	SmX 45 °C SmC* 102 °C SmA* 142 °C i
Copolysiloxanrückgrat (1:2,7)	CP3_5B	SmX 65 °C SmC* 96 °C SmA* 125 °C i
Copolysiloxanrückgrat (1:2,7)	CP3_10B	SmX 45 °C SmC* 102-104 °C SmA* 138-140 °C i
		
Mesogen	7	K 51 °C SmA* 57 °C i
Homopolysiloxan	HP2	SmX 48 °C SmC* 90 °C SmA* 156 °C i
Copolysiloxan	CP2	SmX 41 °C SmC* 72 °C SmA* 98 °C i

Tabelle 4.1: Phasenübergangstemperaturen der verwendeten niedermolekularen Mesogene und LC-Polysiloxane

4.2 Ferroelektrische Eigenschaften

Die flüssigkristallinen Homo- und Copolysiloxane haben aufgrund der chiralen Seitengruppen ferroelektrische Eigenschaften (siehe Kapitel 1), die insbesondere durch die spontane Polarisierung, die Schaltzeiten und den Tiltwinkel in der SmC*-Phase charakterisiert werden können. Diese werden anhand der beiden Copolysiloxane mit dem Zwei- bzw. Dreiringmesogen (**CP2** und **CP3**) näher erläutert:

- Die spontane Polarisierung in der SmC*-Phase wird nach dem in Abschnitt 2.4.1 erläuterten Verfahren ermittelt und ist in Abbildung 4.6 gegen die reduzierte Temperatur ($T_C - T$) aufgetragen (T_C : Phasenübergangstemperatur SmC* \leftrightarrow SmA*). Sie nimmt vom Phasenübergang aus mit sinkender Temperatur kontinuierlich zu, bis eine Sättigungspolarisation erreicht ist, die für **CP2** 152 nC/cm² und für **CP3** 145 nC/cm² beträgt. Diese Werte sind also für beide LC-

Copolysiloxane in etwa gleich, weil das größere Querdipolmoment der Nitrogruppe im Dreiringmesogen im Vergleich zum Chlorsubstituenten im Zweiringmesogen durch dessen direkte Nachbarschaft zur chiralen Gruppe ausgeglichen wird.

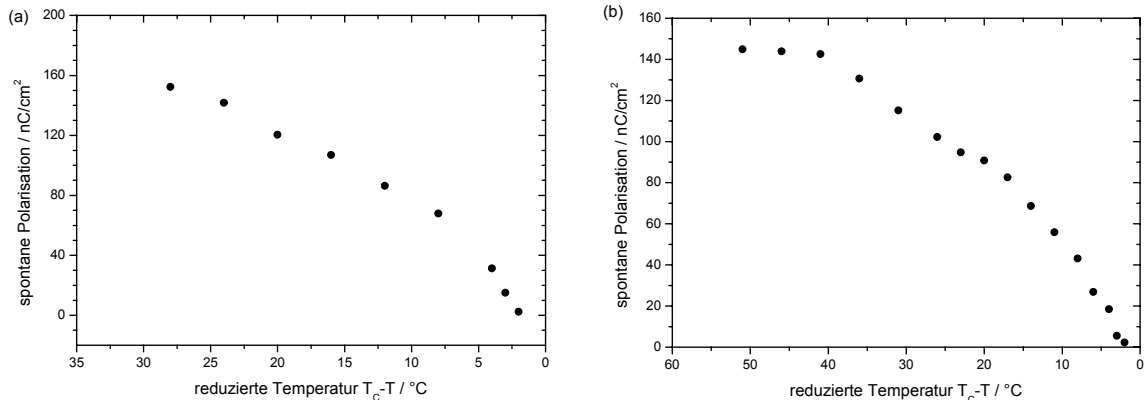


Abbildung 4.6: Temperaturabhängige spontane Polarisation der Copolysiloxane **CP2** (links) und **CP3** (rechts) gemessen bei 197 V/10 μ m

- Die Schaltzeiten zwischen den beiden Orientierungszuständen in der SmC*-Phase (siehe Abschnitt 1.2) wurden ebenfalls temperaturabhängig bestimmt. Sie zeigen, wie bereits bekannt ist, die folgende Proportionalität:¹⁷

$$\tau \propto \frac{\gamma \sin \theta}{P_S E}$$

Gleichung 4.1: Proportionalität der Schaltzeit τ (γ = Rotationsviskosität, θ = Tiltwinkel, P_S = spontane Polarisation und E = elektrische Feldstärke)

Die Schaltzeiten zeigen bei konstanter Spannung mit fallender Temperatur einen exponentiellen Anstieg bzw. bei logarithmischer Auftragung eine lineare Abhängigkeit. Sie nehmen, wie in Abbildung 4.6 zu sehen, aufgrund eines Viskositätsanstiegs mit abnehmender Temperatur in der SmC*-Phase zu. Auch die kürzeren Schaltzeiten von **CP3** im Vergleich zu **CP2** sind auf einen Unterschied in der Rotationsviskosität zurückzuführen; sie betragen bei $T_c - 10$ °C etwa 0,5 ms (**CP3**) bzw. 1,5 ms (**CP2**). Da bei beiden LC-Copolysiloxanen der Tiltwinkel und die spontane Polarisation von der gleichen Größenordnung sind

sowie für die Messungen das gleiche elektrische Feld angelegt wurde, ist die Rotationsviskosität γ in Gleichung 4.1 die einzige Variable. Sie wird vor allem durch die höheren Phasenübergangstemperaturen des LC-Copolysiloxans mit dem Dreiringmesogen (**CP3**) bestimmt, d. h. die Phasen von **CP3** sind bei höherer Temperatur - und damit verbunden mit niedrigerer Viskosität - wie die entsprechenden Phasen von **CP2**.

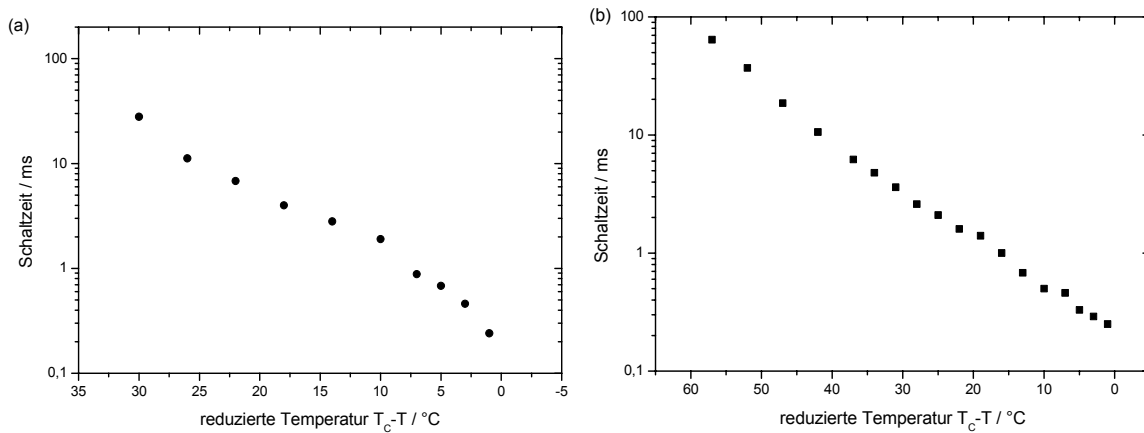


Abbildung 4.7: Temperaturabhängige Schaltzeiten von **CP2** (a) und **CP3** (b); gemessen bei 197V/10 μ m und 1,5 Hz

- Die Bestimmung der optischen Tiltwinkel in der SmC*-Phase mit dem in Abschnitt 2.4.3 beschriebenen Messaufbau ist notwendig, um die röntgenographisch ermittelte smektische Schichtdicke (siehe Kapitel 7) mit der nach Gleichung 1.1 unter Verwendung des optischen Tiltwinkel berechneten theoretischen Schichtdicke vergleichen zu können. In Abbildung 4.8 ist zu sehen, wie der Tiltwinkel mit sinkender Temperatur in der SmC*-Phase größer wird, d. h. der Direktor der Mesogene bewegt sich immer weiter von der Schichtnormalen weg. Schließlich wird ein Sättigungstiltwinkel erreicht, der bei **CP2** 33,5° und bei **CP3** 30° beträgt.

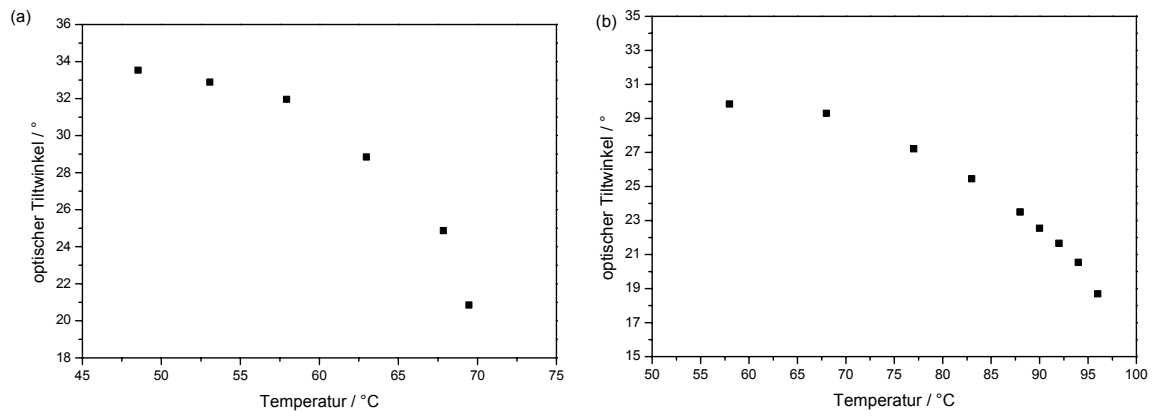


Abbildung 4.8: Temperaturabhängige optische Tiltwinkel von **CP2** (a) und **CP3** (b)

5 Untersuchungen zum Dehnungsverhalten von flüssigkristallinen Elastomeren

Aus den flüssigkristallinen Polysiloxanen mit vernetzbaren Seitengruppen erhält man durch Vernetzung flüssigkristalline Elastomere, die die Gummielastizität von Netzwerken mit den anisotropen Eigenschaften von LC-Phasen verbinden.^{33,73,74,75} Dabei wird während der Vernetzung die Orientierung des Direktors gespeichert, und man erhält eine Beziehung zwischen der makroskopischen mechanischen Deformation des Materials und dem mikroskopischen Orientierungszustand des Mesogens.

Diese Systeme sind sowohl im Hinblick auf spätere Anwendungen als Mikromotoren und Sensoren als auch auf allgemeine wissenschaftliche Fragestellungen von Interesse.

In ferroelektrischen Elastomeren ist es in der SmC*-Phase möglich, die Orientierung der Mesogene durch ein elektrisches Feld zu ändern. Damit ist eine Deformation des Netzwerks und eine elastische Antwort verbunden. Eine mechanische Deformation führt dagegen zu einer elektrischen Antwort.⁷⁶

5.1 Allgemeines

Als Voraussetzung für elektromechanische Anwendungen ist es notwendig, die elastischen Eigenschaften vernetzter flüssigkristalliner Polysiloxane näher zu untersuchen. Dazu wurden in einer früheren Untersuchung dünne geordnete Filme zu Ballons aufgeblasen, in denen die smektischen Schichten parallel zur Filmoberfläche gestapelt sind.^{77,78,79,80} Innerhalb der Schichten verhält sich das Material wie eine Flüssigkeit ohne messbare Elastizität. Nach der Vernetzung ändern sich die viskosen und elastischen Eigenschaften und das Zug-Dehnungs-Verhalten kann anhand des Radius-Druck-Verhältnisses des Ballons untersucht werden. Da die Dehnung gleichmäßig in der Filmebene erfolgt und das Elastomer inkompressibel (konstantes Volumen) ist, kann die Vergrößerung des Ballons nur durch eine Komprimierung der smektischen Schichten senkrecht zur Filmoberfläche realisiert werden (siehe Abbildung 5.1 a). Wenn der Schichtkompressionsmodul bei LCEs mit dem Verhalten bei niedermolekularen smektischen Flüssigkristallen vergleichbar ist, sollte bei den LCE-Ballons in der smektischen und in der isotropen Phase

unterschiedliches elastisches Verhalten festgestellt werden. Im Gegensatz zu dieser Erwartung zeigen die Elastomere in beiden Phasen kein unterschiedliches Verhalten.

Dies ist ein Hinweis darauf, dass der smektische Schichtkompressionsmodul im Vergleich mit dem isotropen Entropieelastizitätsmodul wahrscheinlich vernachlässigbar ist.

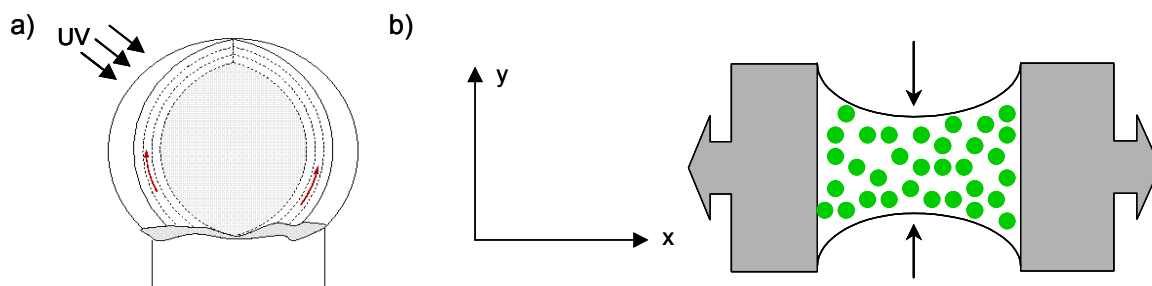


Abbildung 5.1: a) Schematische Darstellung der Experimente an LCE-Ballons; b) Seitliche Kontraktion der Schichtebenen in y -Richtung bei Dehnung entlang der x -Achse bei Finkelmann et al.

Smektische flüssigkristalline Elastomere werden ebenfalls in der Arbeitsgruppe Finkelmann untersucht. In diesem Fall besteht das Elastomer aus einem Polymethylhydrogensiloxan als Hauptkettenpolymer, an das Mesogene und Vernetzer addiert werden. Aus diesen Materialien hergestellte Filme werden uniaxial in der smektischen Schichtebene gedehnt. Aufgrund des hohen Schichtkompressionsmoduls wurde in der SmA-Phase keine Kompression der smektischen Struktur senkrecht zur Schichtebene festgestellt. Da während der Dehnung keine Volumenänderung auftritt, muss folglich eine Kontraktion senkrecht zur Dehnungsachse auftreten (siehe Abbildung 5.1 b).^{81,82,83}

Um die unterschiedlichen Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe und der Arbeitsgruppe Finkelmann vergleichen zu können, ist es notwendig, die bisherigen Experimente an Ballons in zwei Punkten weiterzuentwickeln. Zum einen müssen freistehende ebene Filme aus dem gleichen Polymer, das für die Untersuchungen an den Ballons verwendet wurde, präpariert werden. Damit wäre eine vergleichbare Probengeometrie wie in der Arbeitsgruppe Finkelmann realisiert worden.⁸¹ Zum anderen müssen die Messungen an einem LCE nicht nur auf der Basis eines Copolysiloxans durchgeführt werden, sondern auch unter Verwendung eines substituierten Polymethylhydrogensiloxans („Homopolymer“) als Polymerrückgrat.

Diese Untersuchungen wurden gemeinsam mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ralf Stannarius (Institut für Experimentalphysik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) durchgeführt.

5.2 Experimenteller Teil

5.2.1 Messaufbau

Die Untersuchungen zum Dehnungsverhalten von ferroelektrischen LCE erfolgten an freistehenden smektischen Filmen. Als Probenhalter wird ein Metallrahmen mit drei festen Kanten und einer beweglichen Klinge (siehe Abbildung 5.2) verwendet, der auf dem Heizblock eines Heiztisches vom Typ Linkam TMS 600 zur Temperaturkontrolle montiert ist.

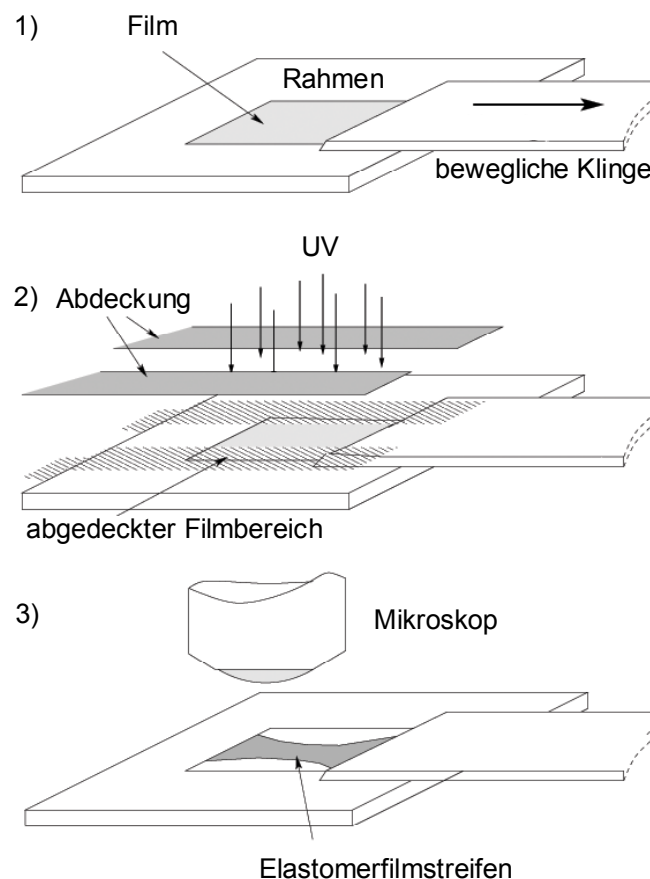


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Filmpräparation in drei Schritten

Die Probenpräparation wurde in drei Schritten durchgeführt:

- (1) Im ersten Schritt wird aus dem Probenmaterial der Film gebildet (Abbildung 5.2-1). Dazu schiebt man die bewegliche Klinge über die gegenüberliegende Kante. Eine kleine Probenmenge wird auf den Metallrahmen neben die Klinge gegeben und 5 bis 10 °C über den Phasenübergang SmA – isotrop aufgeschmolzen. Die Klinge wird anschließend solange über die Öffnung des Metallrahmens gezogen, bis ein ausreichend großer Film entstanden ist (3 mm x \approx 1 mm, 3 mm x \approx 3 mm), wobei die Filmbildung im Mikroskop verfolgt werden kann. Die Filmdicke ist von der Probenmenge und der Ziehgeschwindigkeit abhängig. Eine kontrollierte Filmdickenbildung ist allerdings nicht erreichbar.

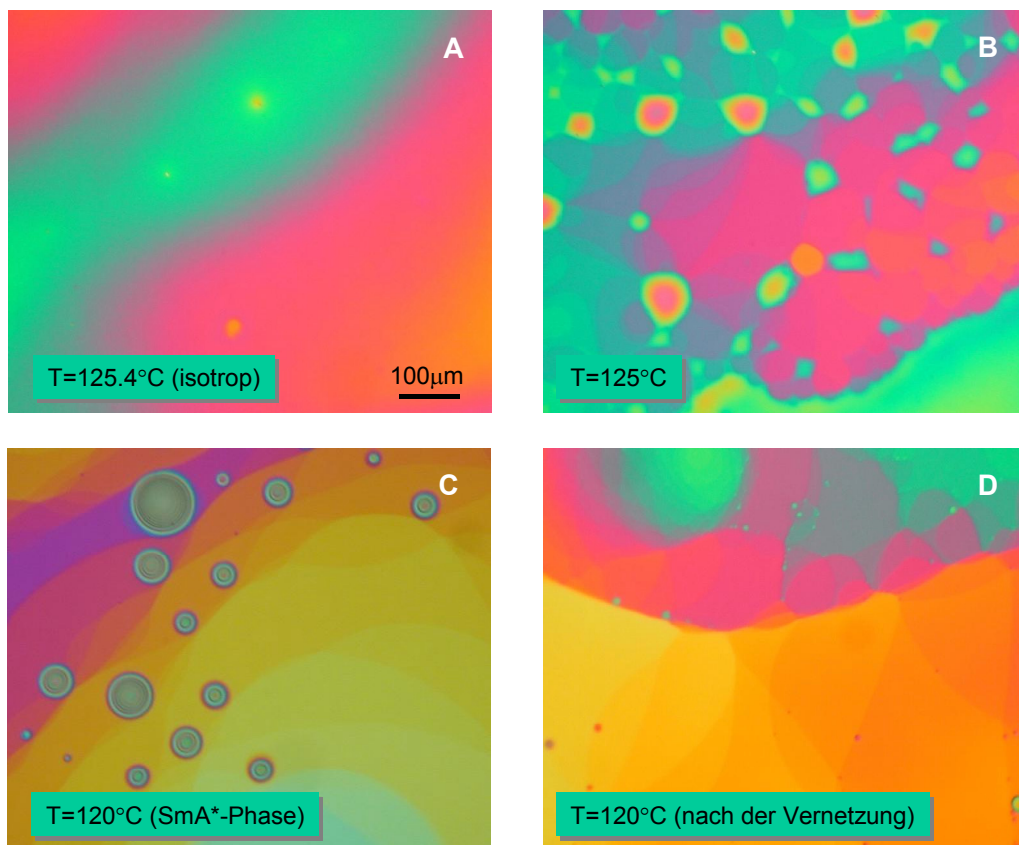


Abbildung 5.3: Veränderung des Polymerfilms, ausgehend von der isotropen Phase mit einem kontinuierlichen Dickenprofil (A) bis zur SmA-Phase mit der Bildung von Schichten (B) sowie stufenartigen Schichtdickenunterschieden (C und D nach der Vernetzung). Die Bildgröße entspricht 770 x 640 µm.

In der isotropen Phase ist ein kontinuierliches Dickenprofil mit einem fließendem Übergang der einzelnen Bereiche erkennbar (Abbildung 5.3 A). Der Unterschied beträgt etwa 100 µm.

Der Film zeigt dagegen in der smektischen Phase (Abbildung 5.3 D) eine terrassenförmige Struktur. Die smektischen Schichten sind parallel zur Filmebene gestapelt, und jeder Domäne kann eine bestimmte Anzahl von Schichten zugeordnet werden. Die Filmdicke wird durch Bestimmung der Interferenzfarbe ermittelt (siehe Abschnitt 5.2.2). Sie bewegt sich in diesem Fall in einem Bereich von ≈ 250 nm (hellgelbes Gebiet) und ≈ 410 nm (dunkelblaues Gebiet). Diese Differenz entspricht einem Unterschied von etwa 30 Schichten.

Im Bereich des Phasenübergangs isotrop – SmA sind im Film sowohl isotrope als auch smektische Bereiche vorhanden (Abbildung 5.3 B und C). Nach dem Ausbilden von Schichten bildet das übrige isotrope Material zwischen den smektischen Domänen kreisförmige Einschlüsse.⁸⁴ Nach einer ausreichend langen Temperierung in der SmA-Phase verschwinden diese Tröpfchen und der Film besteht nur aus geordneten smektischen Schichten.

- (2) Sobald dieser Zustand erreicht ist, kann sich im zweiten Schritt die Vernetzung des Films zum Elastomer anschließen (Abbildung 5.2-2). Die Vernetzung erfolgt photochemisch durch Bestrahlen mit einer 200 W UV-Lampe für 20 – 30 Minuten. Für die Dehnungsuntersuchungen an dem Elastomerfilm ist es notwendig, dass der Film nur an der beweglichen Klinge und der gegenüberliegenden Kante des Metallrahmens befestigt ist. Da es nicht möglich ist, das vernetzte Material von den beiden anderen Kanten ohne Zerstörung des Films zu lösen, wird diese Stelle während der Vernetzung abgedeckt. Dieser Bereich neben den horizontalen Kanten ist infolgedessen nicht vernetzt. Durch die Vernetzung ändert sich die smektische Struktur nicht und die einzelnen Domänen bleiben erhalten. Die Terrassenstruktur wird auch beim Übergang vom vernetzten zu einem unvernetzten Gebiet nicht unterbrochen. Lediglich die optische Dichte ($n \cdot d$) ist im Elastomer gegenüber dem ursprünglichen Film kleiner. Dies wird zum einen durch das Schrumpfen des Schichtabstands während der Vernetzung und zum anderen durch eine Änderung des Brechungsindex aufgrund der Vernetzungsreaktion verursacht. Dieser Effekt ist jedoch bei den mechanischen Messungen nicht von Bedeutung, wurde aber mittels Oberflächenplasmonenspektroskopie (siehe Abschnitt 5.4) näher untersucht. Die Schichtabnahme durch die Vernetzung wurde außerdem bei Röntgenmessungen bereits früher⁸⁵ und ebenso in dieser Arbeit (siehe Kapitel 7) beobachtet.

(3) Im letzten Schritt erfolgt die Dehnung des Elastomerfilms mittels der beweglichen Klinge. Dabei löst sich der nicht vernetzte Teil des Films von den horizontalen Kanten, und man erhält einen reversibel verformbaren Film in der Mitte des Rahmens (Abbildung 5.2-3).

In einigen Fällen löst sich der unvernetzte Teil des Films nicht von den Kanten des Metallrahmens ab (Abbildung 5.4). Dann bleibt bei einer Dehnung die Filmdicke dort in einigen Bereichen durch Fließen des flüssigkristallinen Polymers konstant, was andererseits mit der Bildung von Vertiefungen an anderen Stellen verbunden ist. Die ursprüngliche Textur des Films wird dabei irreversibel verändert. Dadurch lassen sich vernetzte und unvernetzte Gebiete gut im Mikroskop voneinander unterscheiden.

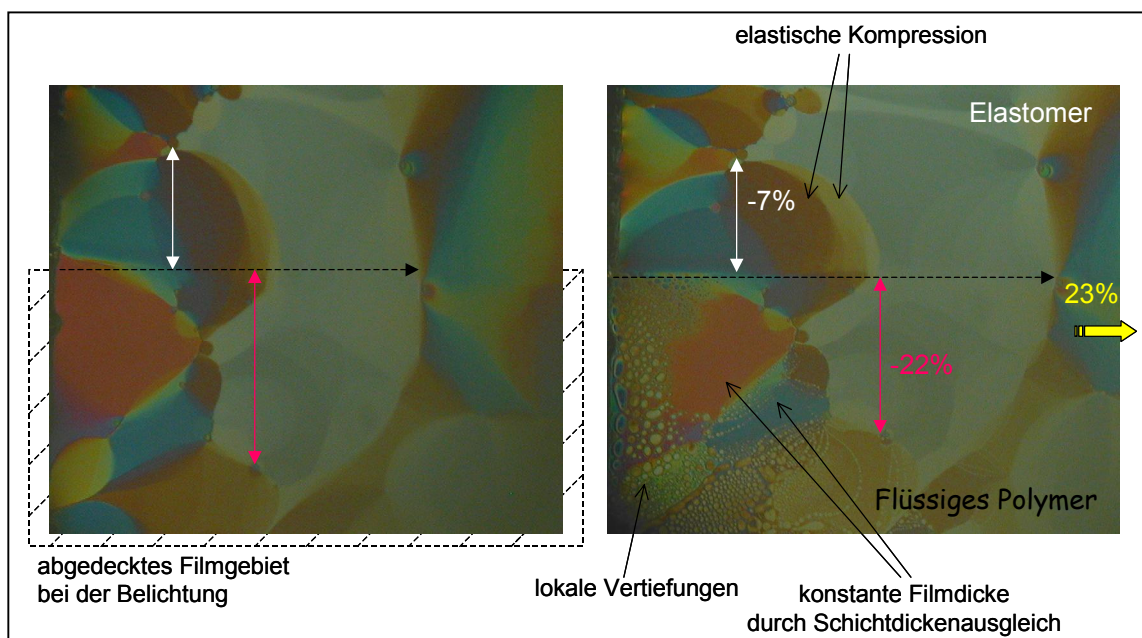


Abbildung 5.4: Polymerfilm mit vernetzten (oben) und unvernetzten Bereichen (unten); Verhalten des Films nach einer Dehnung um 23 % (links) mit Schichtdickenausgleich im unvernetzten Teil und Entstehung von Vertiefungen

5.2.2 Optische Auswertung der Filme

Das Dehnungsverhalten der geordneten smektischen Polymerfilme kann im optischen Mikroskop beobachtet werden. Dabei wird die lokale Filmdicke durch Interferenzmessungen bestimmt.

Submikrometerfilme zeigen im weißen Licht intensive Interferenzfarben, womit die Filmdicke mit einer Genauigkeit von 10 nm bestimmt werden kann. Die Farbskala in Abbildung 5.5 gibt einen Eindruck von den Interferenzfarben in Abhängigkeit von der Schichtdicke (in nm) bei einem Brechungsindex von 1,5. Damit ist es möglich, die Filmdicke bei Betrachtung mit weißem Licht abzuschätzen. Für quantitative Auswertungen durch Prof. Dr. R. Stannarius ist es notwendig, Reflexionsbilder des Polymerfilms unter der Verwendung von blauen (488 nm), grünen (551 nm), gelben (590 nm) und roten (633 nm) Interferenzfiltern aufzunehmen. Die Interferenzen des reflektierten Lichts an der oberen und unteren Filmgrenzfläche sowie der mehrfachen Reflexion innerhalb des Films führen zur wellenlängenabhängigen Reflektivität $R(\lambda)$ bei monochromatischem Licht der Wellenlänge λ :

$$R(\lambda) = \frac{4\rho^2 / (1 - \rho^2)^2 \sin^2(\varphi)}{1 + 4\rho^2 / (1 - \rho^2)^2 \sin^2(\varphi)} \quad \text{mit} \quad \varphi = 2\pi n_0 \frac{d}{\lambda} \quad \text{und} \quad \rho = \frac{n_0 - 1}{n_0 + 1} \quad \text{Gleichung 5.1}$$

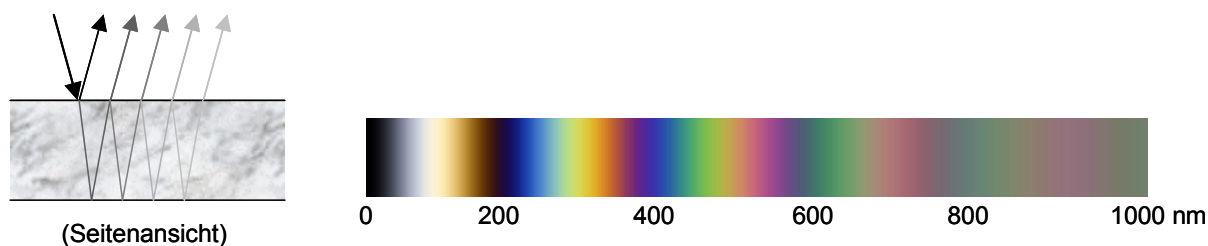
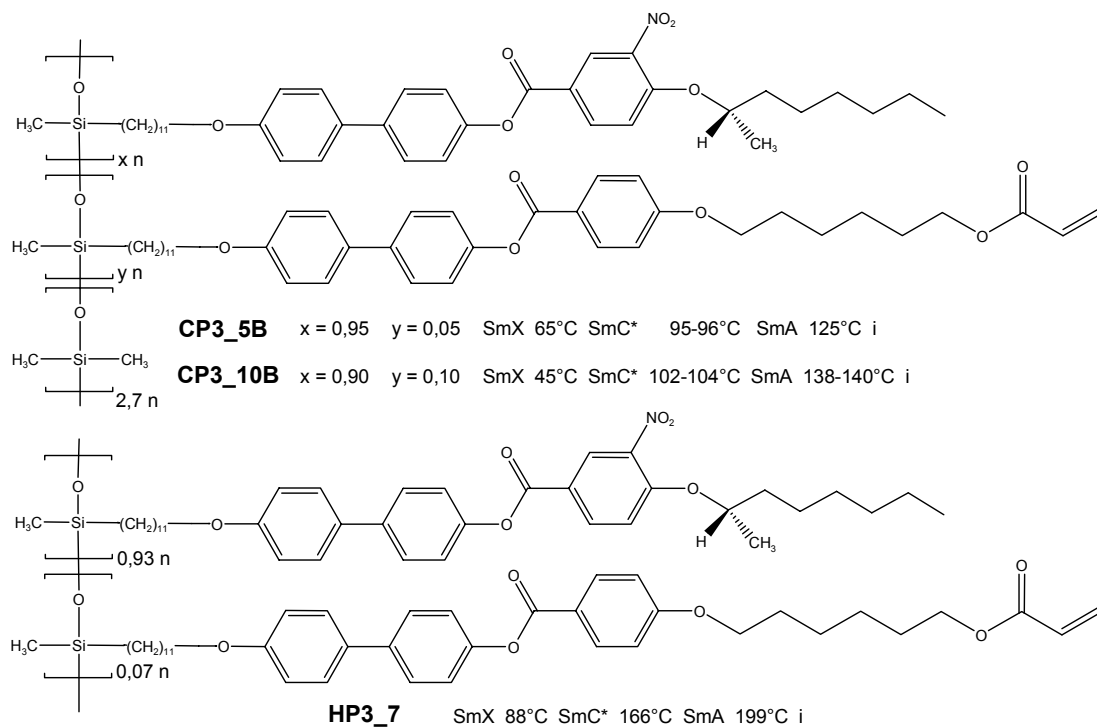


Abbildung 5.5: Schichtdickenbestimmung der Polymerfilme durch Lichtreflexion; Farbskala der Interferenzfarben bei weißem Licht mit der dazugehörigen Filmdicke in nm

5.2.3 Probenmaterial

Für die Untersuchungen werden die in Schema 5.1 dargestellten unterschiedlichen flüssigkristallinen Polysiloxane mit den entsprechenden Phasenübergangstemperaturen verwendet. Der grundlegende Unterschied liegt dabei in den verschiedenen Poymerückgraten.



Schema 5.1: Strukturformeln der verwendeten flüssigkristallinen Polysiloxane mit Phasenübergangstemperaturen

Zum einen wird als Polymergrundgerüst ein statistisches Copolysiloxan verwendet, bei dem nicht alle Monomereinheiten mit einer flüssigkristallinen Seitengruppe substituiert sind. Die unsubstituierten Dimethylsiloxaneinheiten sorgen für eine sogenannte Verdünnung. Diese Polymere sind auch bei den früheren Untersuchungen an den Ballons verwendet worden.

Zum anderen kommt als neues System darüber hinaus ein vollständig substituiertes Polymer auf der Basis eines Homopolysiloxans zum Einsatz. Dies ist auch für den Vergleich mit den Messungen an LCEs von Finkelmann et al. notwendig.

Beiden Polymertypen gemeinsam ist ein Anteil zwischen 5 % und 10 % an vernetzbaren Seitengruppen. Bei der Vernetzung bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus.

5.3 Messergebnisse und Auswertung

5.3.1 Verdünntes LC-Polysiloxansystem

Als erstes wurden Untersuchungen an LCE-Filmen aus verdünnten Systemen durchgeführt. In Abbildung 5.6 a) wird die Hälfte eines solchen Films aus Polymer **CP3_5B** bei 90 °C in der SmA-Phase gezeigt, wobei es sich bei der Kante am linken Bildrand um die bewegliche Klinge des Metallrahmens handelt. Die Filmdicke der einzelnen Bereiche ist in der Abbildung angegeben und variiert zwischen ≈ 120 nm und ≈ 550 nm. Innerhalb der einzelnen Domänen, die einen Durchmesser von ca. 100 μm haben, ist die Filmdicke bis auf eine smektische Schicht konstant. Dies entspricht einer Abweichung von etwa 5 nm.⁸⁵

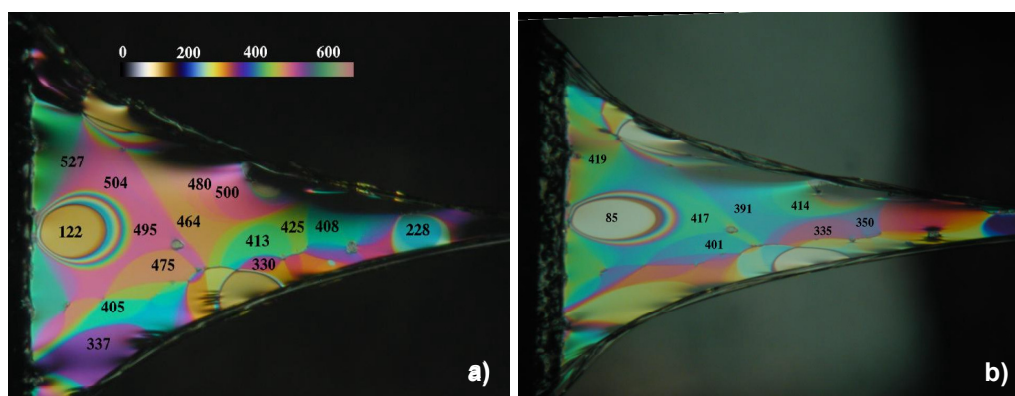


Abbildung 5.6: Teil eines Elastomerfilms aus Polymer **CP3_5B** im ungedehnten Zustand (a) und nach einer Dehnung um 50 % (b) mit Angabe der Dicke der einzelnen Domänen in nm. Die Farbskala in (a) gibt die Filmdicke [nm] in Abhängigkeit von den Reflektionsfarben bei einem angenommenen Brechungsindex von 1,5 an. Die Bildgröße entspricht 1,17 mm x 0,88 mm.

In Abbildung 5.6 b) ist der gleiche Filmausschnitt nach einer Dehnung um 50 % entlang der horizontalen x-Achse zu sehen. Hierbei fällt im Vergleich zum ungedehnten Film sofort die starke Farbänderung der verschiedenen Filmgebiete auf. Auch in den einfarbigen Bildern (grüner Filter) in Abbildung 5.7 ist die Änderung der Interferenzen sichtbar.

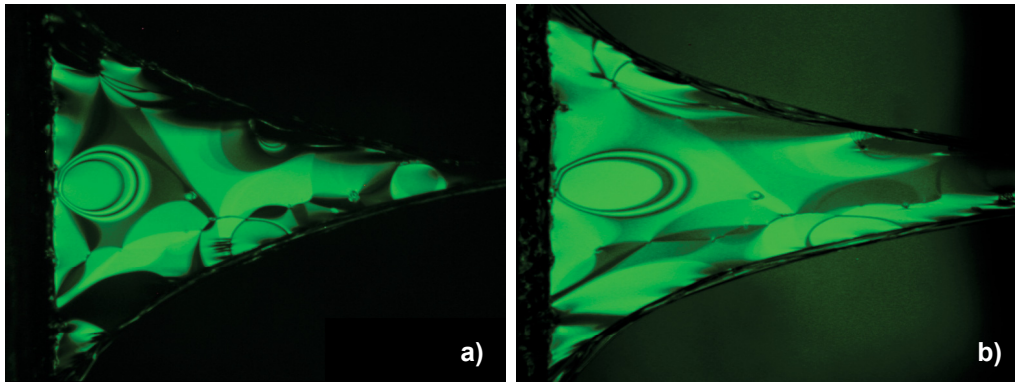


Abbildung 5.7: Gleicher Film wie in Abbildung 5.6 bei Betrachtung mit einem grünen Filter

Durch Untersuchung der Filmdicken stellt man fest, dass für die Farbänderungen eine Filmkontraktion verantwortlich ist, die in zwei Bereichen auftritt. Die Kontraktion findet zum einen senkrecht zur Dehnungsachse (y-Achse, vertikale Achse im Bild) und zum anderen senkrecht zu den Schichten (z-Achse) statt.

Diese beiden Kontraktionen sind proportional zum Dehnungsfaktor des Films in Richtung der x-Achse, d. h. dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem des normalen Gummis.

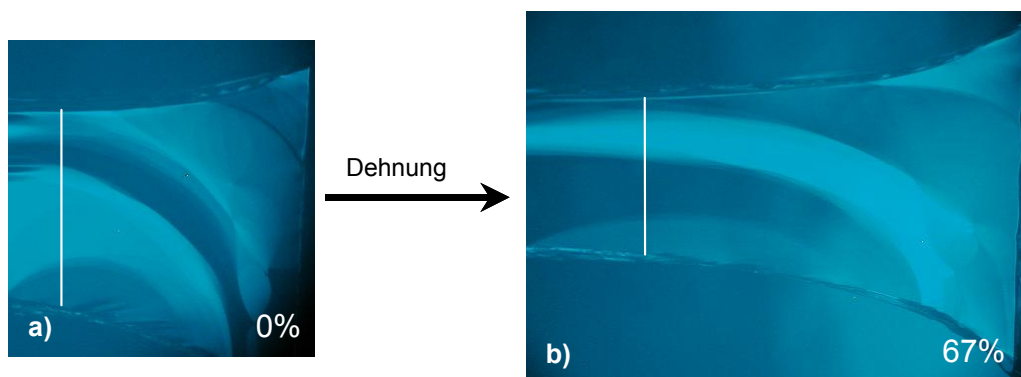


Abbildung 5.8: Teil eines Films aus **CP3_5B** im ungedehnten Zustand (a) mit einer Filmdicke zwischen 170 nm und 400 nm und nach einer Dehnung um 67 % in Pfeilrichtung (b). Die Linien geben den Bereich für die quantitative Auswertung (siehe Abbildung 5.9) an. Die Betrachtung erfolgt mit einem blauen Filter ($\lambda = 488 \text{ nm}$). Die Bildergrößen sind 1,26 x 1,25 mm (a) und 1,62 mm x 1,49 mm (b).

Um genauere Aussagen über die Eigenschaften eines Elastomerfilms machen zu können, sind quantitative Untersuchungen notwendig. Der dafür verwendete Film ist in Abbildung 5.8 und die dazugehörige Auswertung in Abbildung 5.9 zu sehen.

Hierfür wurde wieder **CP3_5B** verwendet. Abbildung 5.8 a) zeigt ein Detail des ungedehnten Elastomerfilms, der ausgehend von $l_0 = 2,5$ mm auf 167 % gedehnt wurde (Abbildung 5.8 b). Die senkrecht zur Dehnungsrichtung in den Filmen eingezeichneten Linien markieren die Position, an der Intensitätskurven aufgenommen werden und somit die Auswertung erfolgt. Dabei handelt es sich um dasselbe Filmstück vor und nach der Dehnung. Für einen direkten Vergleich der beiden Intensitätsprofile ist es notwendig, sie auf die Länge des ungedehnten Elastomers zu kalibrieren. Dies erreicht man mit einem Faktor von 1,29, was gleichbedeutend mit einer seitlichen Kontraktion entlang der eingezeichneten Linie von $-22,5 \pm 1$ % aufgrund der Filmdehnung ist. Aus Abbildung 5.9 a) ist direkt ersichtlich, dass sich die lokalen Interferenzen und damit auch die Filme selbst stark voneinander unterscheiden.

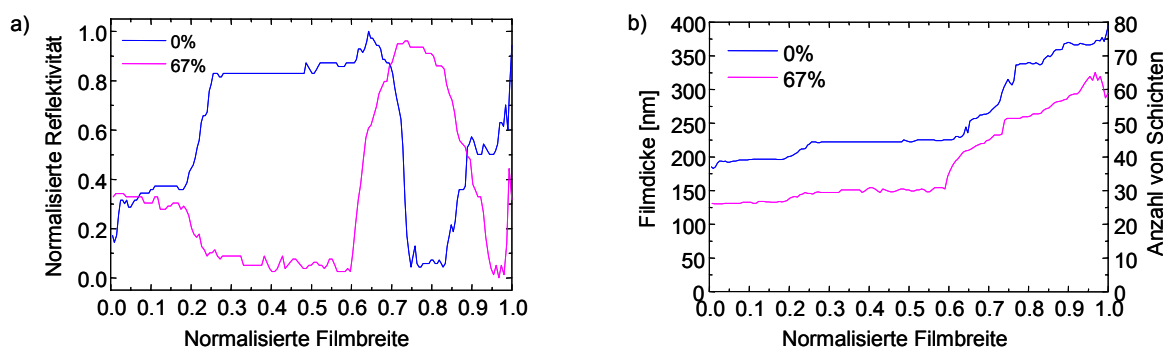


Abbildung 5.9: a) Kalibrierte Intensitätsprofile entlang der in Abbildung 5.8 eingezeichneten Linien; b) aus den Intensitätsprofilen (in a) ermittelte Dickenprofile

Aus den Reflektivitätskurven und Gleichung 5.1 kann die laterale Filmdicke berechnet werden. In Abbildung 5.9 b) sind als Ergebnis die Dickenprofile $d(y)$ aufgetragen, wobei auch hier für einen direkten Vergleich eine Kalibrierung auf gleiche x-Achsenlänge mit dem Faktor 1,29 stattgefunden hat. Als grundlegendes Resultat ergibt sich aus den Profilen, dass während der Dehnung senkrecht zu den smektischen Schichten (z-Richtung) eine Kontraktion erfolgte. Sie liegt mit einer durchschnittlichen Abnahme von -27 ± 5 % in der gleichen Größenordnung wie die laterale Kontraktion.

Unter der Annahme der Inkompressibilität des Materials sollte sich der Zahlenwert $\gamma = (1+\delta x/x)(1+\delta y/y)(1+\delta z/z)$ unter der Filmdehnung nicht ändern. Mit den

angegebenen Zahlenwerten erhält man als Abschätzung der Volumenverhältnisse $\gamma = V/V_0 = 0,945 \pm 0,1$ für den ungedehnten und den auf 167 % gedehnten Elastomerfilm. Der Wert liegt zwar etwas unter dem Sollwert von 1, aber unter der Berücksichtigung der Genauigkeit der experimentellen Daten ist die Annahme der Inkompressibilität bestätigt worden. In Abbildung 5.10 ist die seitliche Kontraktion $\delta y/y$ gegen die Dehnung des Elastomerfilms in x-Richtung aufgetragen. Es wurden Elastomerfilme aus **CP3_5B** (●) und **CP3_10B** (○) untersucht, die sich nur im Anteil an vernetzbaren Gruppen (5 und 10 %) unterscheiden. Außerdem ist in dem Diagramm das Dehnungsverhalten unter der Annahme eines isotropen Gummis als durchgezogene Linie eingezeichnet, die man mit dem Poisson-Verhältnis von 0,5 ($V = \text{konst.}, \delta y/y = \delta z/z$) für die Abhängigkeit von x und y nach der Gleichung $\delta y/y = (1 + \delta x/x)^{-1/2} - 1$ erhält.

Als Ergebnis ist festzuhalten, dass die beiden untersuchten Filme in ihrem Dehnungsverhalten qualitativ und quantitativ übereinstimmen. Außerdem lassen sich die experimentellen Daten mit ausreichender Genauigkeit durch das Modell des Gummis beschreiben.

Bei Wegfall der Spannung relaxiert der Elastomerfilm in seinen Ausgangszustand zurück. Die Deformationen sind also reversibel und die smektische Struktur geht infolgedessen aus den Dehnungsexperimenten unverändert wieder hervor. Die beobachteten Kontraktionen können somit nur durch eine Kontraktion der smektischen Schichtstruktur erfolgen. Hierin unterscheiden sich unsere Ergebnisse von den oben angesprochenen der Arbeitsgruppe Finkelmann.⁸¹ Ob dies auf der Verwendung unterschiedlicher Polymersysteme beruht, wird im nächsten Abschnitt anhand von Polymer **HP3_7** untersucht werden.

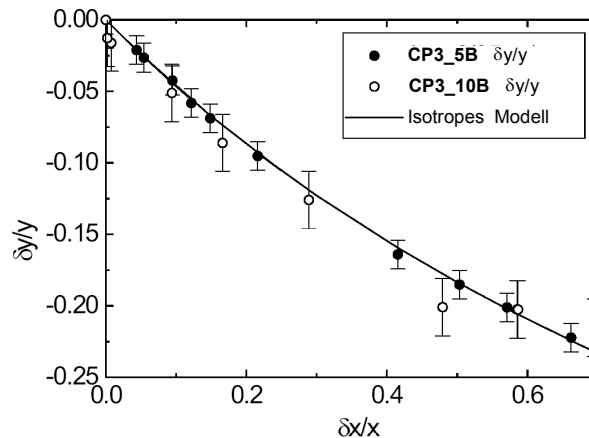


Abbildung 5.10: Auftragung der seitlichen Kontraktion $\delta y/y$ gegen die Filmdehnung $\delta x/x$ für Polymer **CP3_5B** (●) und **CP3_10B** (○), Modell des isotropen Gummis unter der Annahme $1 + \delta y/y = 1 + \delta z/z = (1 + \delta x/x)^{-1/2}$ (—)

Für das Verständnis der Filmkontraktion beim Dehnen sind zwei verschiedene Modelle denkbar (siehe Abbildung 5.11).

Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die smektischen Schichten zusammengedrückt werden, oder zum anderen, dass ein Tilt der mesogenen Seitengruppen induziert wird. Kleine Tiltwinkel haben keinen Einfluss auf die Schichtdicke, da diese vom Kosinus des Winkels abhängt. Aussagen über einen möglicherweise induzierten Tiltwinkel in Richtung der Dehnung lassen sich durch qualitative Untersuchungen machen, indem man den LCE-Film durch einen gekreuzt stehenden Polarisator und Analysator im Mikroskop betrachtet. Die ungetiltete Probe erscheint schwarz, da die optische Achse der Mesogene in die gleiche Richtung zeigt wie die Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichts. Ist die Tiltebene dagegen diagonal zum Polarisator orientiert, würde man ein Erhellen der Probe beim Betrachten durch den Analysator feststellen.

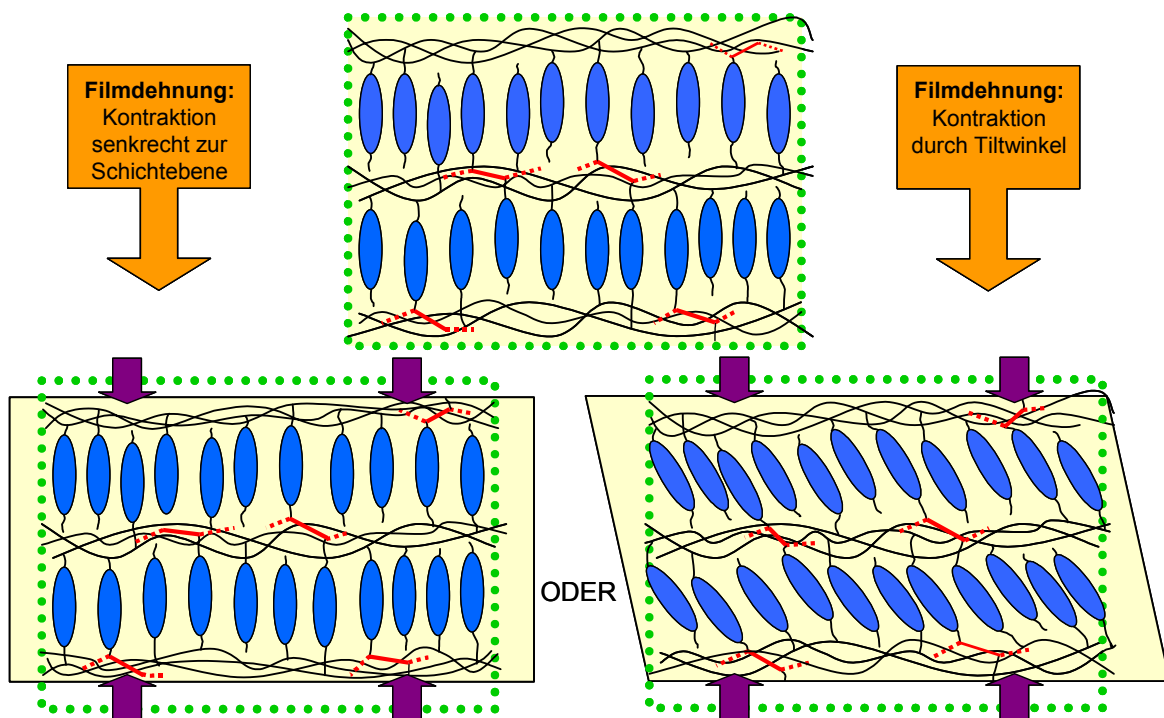


Abbildung 5.11: Modelle für die Filmdickenabnahme im Elastomer aufgrund der Dehnung: Zusammendrücken der smektischen Schichten senkrecht zur Schichtebene (links) oder Induktion eines mechanischen Tiltwinkels (rechts); die „roten“ Bindungen stellen das dreidimensionale Netzwerk dar.

Beim Betrachten der Transmissionsbilder eines Films mit gekreuztem Polarisator und Analysator, die parallel und senkrecht bzw. diagonal zur Dehnungsachse ausgerichtet sind, sollten bei einem induziertem Kippen mit zunehmender Dehnung Differenzen in den Transmissionsintensitäten auftreten. Bereits bei einigen Prozent Dehnung ist eine schwache Doppelbrechung sichtbar, die aber vergleichsweise viel schwächer ist als in der SmC^* -Phase, wo Tiltwinkel bis zu 30° auftreten. Somit kann ein induzierter Tilt nur einige Grad betragen. Möglicherweise wird die schwache Doppelbrechung von einer induzierten Anisotropie des Elastomernetzwerks verursacht.

Aus diesen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass das mechanisch nicht auslösbare Kippen der Seitengruppen für die festgestellte Schichtkontraktion nicht verantwortlich ist und somit der Schichtkompressionsmodul B in verdünnten LCE-Systemen sehr niedrig sein muss.

Die Kontraktion kann also nur nach dem in Abbildung 5.11 (links) gezeigten Modell ablaufen. Die Verwendung eines Copolysiloxans als Polymerrückgrat führt dazu,

dass die Siloxanschicht einen vergleichsweise großen Raum bei der Mikrophasenseparation (siehe Abschnitt 1.3) einnimmt. Vor allem ist dieser Teil der Schichtstruktur flexibel und kann so ohne Schwierigkeiten bei der Filmdehnung komprimiert werden.

5.3.2 Unverdünntes LC-Polysiloxansystem

Zum besseren Verständnis des gefundenen Verhaltens soll als Vergleichssubstanz zusätzlich ein Homopolymer untersucht werden. Da bei diesem an jede Wiederholungseinheit des Polymerrückgrats eine flüssigkristalline Seitengruppe addiert wurde, ist wegen des geringeren Siloxananteils ein höherer Schichtkompressionsmodul zu erwarten.

Für diese Messungen wurde das Polymer **HP3_7** verwendet. Eine Schwierigkeit bei diesen vollständig substituierten Polymersystemen besteht darin, freistehende Filme aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit des Probenmaterials und der damit verbundenen schlechteren Orientierung zu ziehen. Dies ist hier erstmals gelungen.

In Abbildung 5.12 ist der ungedehnte und der auf 123 % gedehnte Elastomerfilm zu sehen. Die Filmdicke bewegt sich zwischen ca. 200 und 400 nm. Da diese Filme weniger stabil sind, können nur Dehnungen bis zu 25 % durchgeführt werden. Anhand der Interferenzfarben der einzelnen Domänen im Film kann wiederum der Effekt der Dehnung auf die Schichtdicke verfolgt werden. Es ist direkt ersichtlich, dass sich die Farben nicht verändern und somit keine Schichtdickenänderung eintritt. Die Dehnung in Richtung der x-Achse wird vollständig durch eine Kontraktion in y-Richtung um –17,5 % ausgeglichen. Dies wird auch durch das Flächenverhältnis vor und nach der Dehnung mit $(1+\delta x/x)(1+\delta y/y) = 0,985 \pm 0,025$ bestätigt.

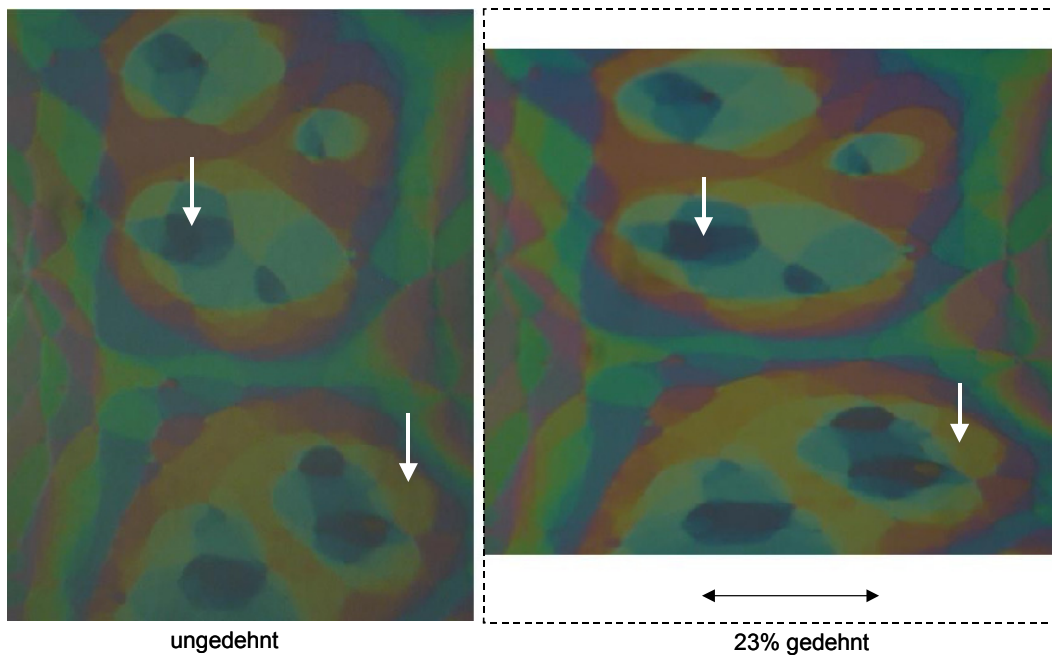


Abbildung 5.12: Detail des Elastomerfilms von Polymer **HP3_7** im ungedehnten (links) und im gedehnten Zustand (rechts), wobei die Dehnung in x-Richtung durch Kontraktion in der y-Richtung ausgeglichen wird (Filmgröße: 0,38 mm x 0,47 mm (links) und 0,50 mm x 0,41 mm (rechts)).

Für die quantitative Auswertung wurde die seitliche Kontraktion $\delta y/y$ gegen die Dehnung $\delta x/x$ in Abbildung 5.13 aufgetragen. Die durchgezogene Linie beschreibt das berechnete Verhalten unter den Annahmen $\delta z = 0$ (Inkompressibilität des Materials senkrecht zur Schichtebene) sowie $(1+\delta x/x)(1+\delta y/y) = 1$ (Volumenerhaltung). Die experimentellen Daten stimmen hervorragend mit dem Modell überein. Für die relative Kontraktion in z-Richtung wurde mit $|\delta z/z| < 0,02$ ein sehr niedriger Wert aus optischen Interferenzprofilen bestimmt. Das völlig andere Verhalten dieses Elastomers gegenüber den verdünnten LCEs wird in dem Diagramm im Vergleich mit dem dort gefundenen isotropen Modell (gepunktete Linie) deutlich.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass der smektische Schichtkompressionsmodul viel größer sein muss als der Beitrag der Entropieelastizität. Damit ist bei den vollständig substituierten Systemen ein ähnliches Verhalten wie durch Finkelmann⁸¹ festgestellt worden.

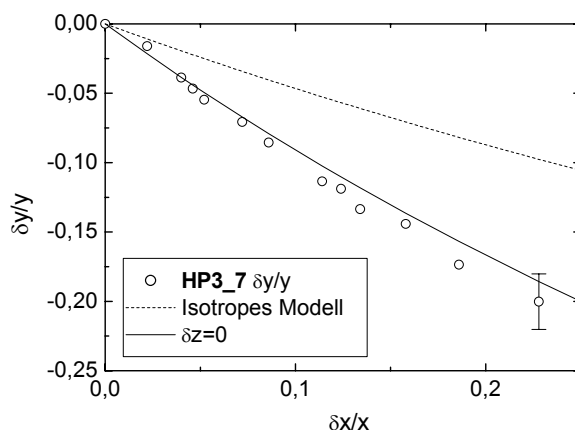


Abbildung 5.13: Auftragung der seitlichen Kontraktion $\delta y/y$ gegen die Dehnung $\delta x/x$ für Polymer **HP3_7** (○); Modell mit inkompressibler Schicht ($\delta z = 0$) (—); Modell des isotropen Gummis (Inkompressibilität und $\delta y/y = \delta z/z$) (-----)

5.4 Brechungsindexbestimmung von flüssigkristallinen Polysiloxanen

Für die Auswertung der Experimente zum Dehnungsverhalten von Elastomerfilmen ist es notwendig, den Brechungsindex des flüssigkristallinen Polysiloxans vor und nach der Vernetzung zu kennen. Allerdings ist es nicht möglich, den Brechungsindex von Polymeren wie den von niedermolekularen organischen Verbindungen mit einem Abbe-Refraktometer zu bestimmen.

Für die Bestimmung des Brechungsindexes der LC-Copolysiloxane haben wir ein Oberflächenplasmonenspektroskop verwendet.

5.4.1 Grundlagen zur Oberflächenplasmonenspektroskopie⁸⁶

Bei dem in Abbildung 5.14 dargestellten Messaufbau (nach E. Kretschmann⁸⁷) wird ein Lichtstrahl an der Grenzfläche zwischen dem optisch dichteren und dem optisch dünneren Medium in das dichtere Medium reflektiert. Allerdings penetriert ein Teil des Lichtes in das dünnere Medium, das als evaneszente Welle bezeichnet wird.

Für die SPS-Messungen wird die Grenzfläche mit einem dünnen Metallfilm beschichtet. Das evaneszente Feld eines monochromatischen p-polarisierten Lichtstrahls kann nun mit den Plasmonen des Metallfilms unter einem bestimmten Einstrahlwinkel in Wechselwirkung treten, wobei man unter Oberflächenplasmonen Ladungsdichtewellen eines fast freien Elektronengases eines Metalls (in unserem

Fall Gold) versteht. Diese breiten sich entlang der Grenzfläche zwischen dem Metall und einem dielektrischen Medium aus.

Wenn die Plasmonen in Resonanz durch den einfallenden Lichtstrahl angeregt werden, nimmt die Intensität des reflektierten Lichtstrahls ab. Die daraus resultierenden Intensitätsunterschiede werden von der SPS winkelabhängig detektiert, wie in Abbildung 5.15 zur Charakterisierung eines Goldfilms zu sehen ist. Die Lage des Intensitätsminimums wird vom Brechungsindex des Mediums über dem Metallfilm beeinflusst, der sich beispielsweise durch Aufbringen eines Polymerfilms ändern kann.

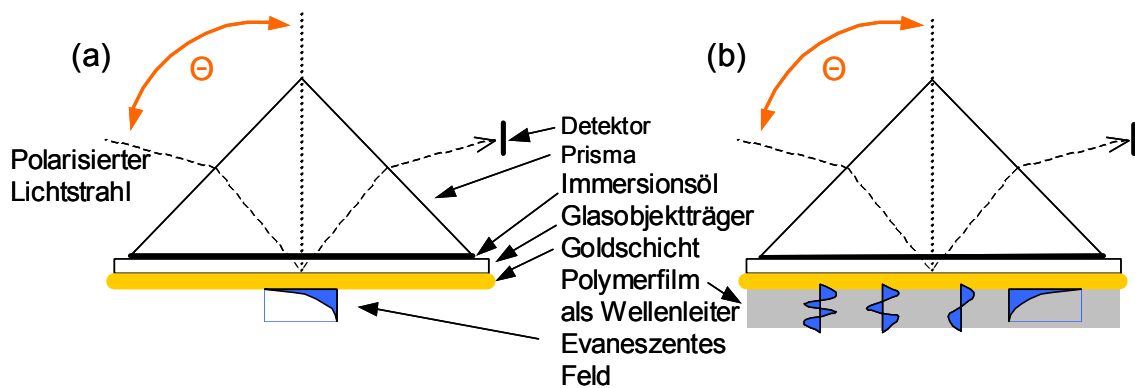


Abbildung 5.14: (a) Messaufbau für die Oberflächenplasmonenspektroskopie mit dem evaneszenten Feld; (b) Darstellung der Moden eines Wellenleiters (planarer Polymerfilm mit ausreichender Dicke)

Durch die Verwendung eines dicken Polymerfilms (Größenordnung von etwa $1 \mu\text{m}$) kommt ein weiterer Effekt hinzu. Falls an den Grenzen des Films eine Totalreflexion auftritt, kann dieser als Wellenleiter fungieren (Auftreten von Wellenleitermoden, Abbildung 5.14 b). Dazu muss der Lichtstrahl durch ein Prisma in den transparenten und gleichmäßig dicken Polymerfilm eingekoppelt werden, wobei dies wiederum winkelabhängig geschieht. Anhand einer Messung können gleichzeitig der Brechungsindex und die Filmdicke bestimmt werden, wenn mindestens zwei Moden auftreten. Das ist für die flüssigkristallinen Polysiloxane notwendig, da beide Werte für den zu untersuchenden Polymerfilm unbekannt sind.

Das Plasmon entspricht unter der Verwendung von p-polarisiertem Licht der Mode mit dem höchsten Winkel, alle weiteren Moden sind dem Wellenleiter zuzuordnen. Es kann auch s-polarisiertes Licht verwendet werden, wobei dann kein Plasmon mehr zu messen ist. Für eine isotrope Probe sind die Brechungsindices für p- und s-polarisiertes Licht gleich; ansonsten gelten sie in Richtung senkrecht (p-polarisiert) und parallel (s-polarisiert) zum Substrat.

Für die Filmdicke findet man unabhängig von der Polarisierungsart des Lichtstrahls das gleiche Ergebnis.

5.4.2 Messprinzip

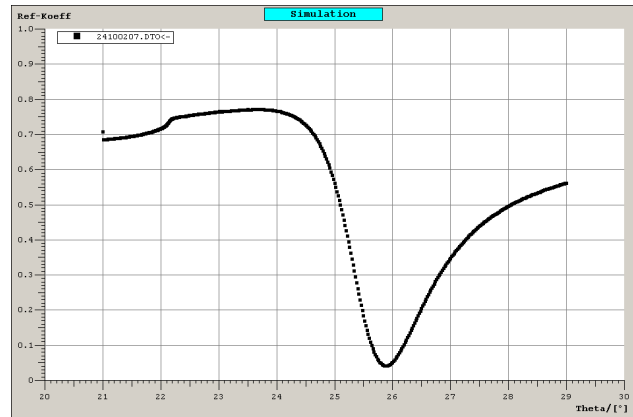
Für die Messung der Wellenleitermoden in Polymerfilmen benötigt man einen mit Gold bedampften Glasträger. Dazu wird das Glas zuerst mit Methanol sowie einer 2 %igen Hellmanex-Lösung (alkalische Tensidlösung) für jeweils ca. 20 Minuten im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Millipore-Wasser sowie Methanol abgespült. Dann wird in einer Aufdampfanlage bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar zunächst eine 2 nm dicke Chromschicht aufgebracht, damit die Haftung der Goldschicht verbessert und ein Verkratzen möglichst verhindert wird. Schließlich wird die Goldschicht langsam mit einer Dicke von etwa 48 nm aufgedampft.

Die Messung erfolgt mit monochromatischem Licht eines HeNe-Lasers ($\lambda = 632,8$ nm), das mit zwei Polarisationsfiltern p- oder s-polarisiert wird und über ein Prisma sowie Immersionsöl auf der unbeschichteten Seite in den mit Gold beschichteten Glasträger (LaSFN9 Glas) eingekoppelt wird. Das von der Probe reflektierte Licht wird auf eine Photodiode gelenkt und das verstärkte Signal von einem Computer zur Auswertung aufgezeichnet, wobei sich Probe und Detektor in einem $\Theta/2\Theta$ -Modus bewegen.

An die gemessene Kurve wird mittels einer Software (WASPLAS des Max Planck-Instituts für Polymerforschung, Mainz) eine auf Fresnel-Gleichungen basierende Theoriekurve angepasst. So erhält man die Dicke und den Brechungsindex des Polymerfilms.

5.4.3 Probenpräparation

Vor dem Aufbringen des Polymers auf den mit Gold bedampften Glasträger wird mit der Oberflächenplasmonenspektroskopie die genaue Dicke der Goldschicht bestimmt, da sie während der Aufdampfung nicht exakt vorher bestimmt werden kann (siehe Abbildung 5.15).



Anschließend wird das LC-Polysiloxan durch Aufschleudern (spincoating) auf den Glasträger aufgetragen. Dadurch erhält man einen relativ gleichmäßigen Film mit einer homöotropen Orientierung.

Abbildung 5.15: Intensitätsänderung des reflektierten Lichtstrahls aufgrund der Wechselwirkung mit dem Oberflächenplasmon; Messung zur Bestimmung der Dicke der Goldschicht

Wie in Abschnitt 5.4.1 beschrieben, muss der Polymerfilm eine gewisse Dicke haben, damit er sich als Wellenleiter verhält. Lösungsmittel, Konzentration des Polysiloxans und Drehgeschwindigkeit während des Aufschleuderns beeinflussen bei der Präparation des Films mittels Spincoating als Variable die Filmdicke. Die Wahl des Lösungsmittels ist zum einen durch das Polymer selbst und zum anderen durch den Einfluss einer mittleren Siedetemperatur (ca. 70 °C) auf die Filmdicke vorgegeben. Für die hier verwendeten flüssigkristallinen Polysiloxane war Tetrahydrofuran das Mittel der Wahl.

Zur Optimierung der beiden anderen Parameter diente eine Versuchsreihe mit Polystyrol, um den Verbrauch des aufwändig herzustellenden LC-Polymers einzuschränken. Wir erhielten folgendes Ergebnis: Eine Lösung von 52 mg flüssigkristallinem Polysiloxan mit 2 Gewichtsprozent Photoinitiator (Lucirin TPO) in 0,5 ml Lösungsmittel Tetrahydrofuran wird bei 1000 Umdrehungen/min für 30 Sekunden auf einen Glasträger von 4,0 cm x 2,5 cm aufgeschleudert.

Die Messungen des aufgeschleuderten LC-Polysiloxanfilms erfolgen vor der Vernetzung sowie nach jeweils 10 Minuten UV-Belichtung. Da der Probenhalter der Messapparatur nicht temperierbar ist, erfolgt die Bestimmung von Filmdicke und

Brechungsindex bei Raumtemperatur, also in der SmX-Phase des flüssigkristallinen Polysiloxans (**CP3_5B**). Es wurde an zwei verschiedenen Stellen des Glasträgers eine Messung durchgeführt.

5.4.4 Untersuchungsergebnisse

In Abbildung 5.16 ist die Messkurve für die Wellenleitermoden des unvernetzten und vernetzten Polymers mit p- sowie s-polarisiertem Licht zu sehen. Daraus ist direkt ersichtlich, dass sich die Eigenschaften des Polysiloxans aufgrund der Vernetzung nur geringfügig ändern, da die Verschiebung der Wellenleitermoden nur sehr klein ausfällt.

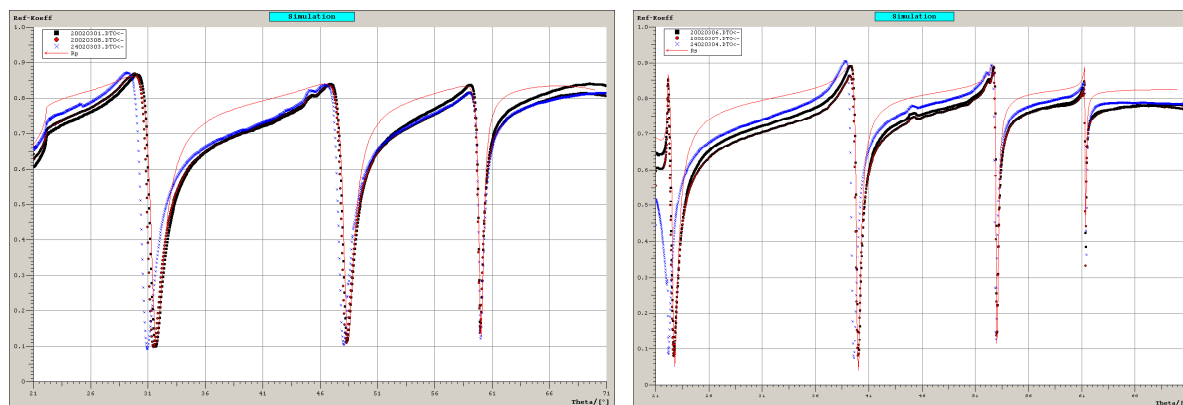


Abbildung 5.16: Wellenleitermoden von **CP3_5B** mit p-polarisiertem (links) und s-polarisiertem Licht (rechts) an der gleichen Filmstelle; unvernetztes (schwarz), 10 Minuten vernetztes (rot) und weitere 10 Minuten vernetztes (blau) LC-Polysiloxan. Die rote Linie gibt die Theoriekurve an.

Einen genaueren Überblick über den Einfluss der Vernetzung auf Filmdicke und Brechungsindex ergibt die quantitative Auswertung (Tabelle 5.1).

	p-Polarisation	p-Polarisation	s-Polarisation	s-Polarisation
Position 1	Schichtdicke [Å]	Brechungsindex	Schichtdicke [Å]	Brechungsindex
vor der Belichtung	9605,3	1,5181	9558,3	1,5175
10 min Belichtung	9573,0	1,5181	9554,6	1,5179
20 min Belichtung	9462,1	1,5193	9437,4	1,5183

Position 2	Schichtdicke [Å]	Brechungsindex	Schichtdicke [Å]	Brechungsindex
vor der Belichtung	9506,6	1,5180	9481,4	1,5172
10 min Belichtung	9483,7	1,5181	9454,7	1,5173
20 min Belichtung	9372,7	1,5196	9350,5	1,5180

Tabelle 5.1: Bestimmung von Filmdicke und Brechungsindex von CP_5 vor und nach der Vernetzung an zwei verschiedenen Stellen des Glaträgers mit dem Polymerfilm

Für die Filmdicke ($\pm 9550 \text{ \AA}$) ergibt sich eine geringfügige Abnahme aufgrund der Vernetzung, die im Mittel 1,4 % beträgt. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, dass durch die Vernetzung die smektischen Schichten dichter gepackt werden. Dieses Ergebnis korrespondiert im Übrigen mit den röntgenographischen Beobachtungen der vernetzungsabhängigen Schichtdicke (siehe Abschnitt 7.5). Diese nimmt für den Fall eines LC-Copolysiloxans mit einem ähnlich niedrigen Anteil an vernetzbaren Gruppen (4-5 %) sehr wenig ab, nämlich um 1 %.

Des weiteren ist festzustellen, dass sich die gemessenen Filmdicken für p- und s-polarisiertes Licht in der gleichen Größenordnung bewegen. Der Unterschied liegt durchschnittlich bei 0,3 % und ist auf Ungenauigkeiten in der Anpassung der Theoriekurve zurückzuführen.

Der Brechungsindex nimmt für beide Schwingungsebenen des polarisierten Lichts leicht zu; dies lässt sich mit der dichteren Packung des Films aufgrund der Vernetzung begründen. Dieser Effekt überwiegt gegenüber dem Einfluss der Umwandlung von Doppelbindungen in Einfachbindungen, die eigentlich zu einer Abnahme des Brechungsindex führen sollte. Wegen des äußerst geringen Anteils an Doppelbindungen im Gesamtmolekül ist die Gewichtung der beiden Effekte verständlich.

Aufgrund der Ordnung in der smektischen Phase ist ein unterschiedlicher Brechungsindex senkrecht (p-polarisiertes Licht) und parallel (s-polarisiertes Licht) zum Substrat zu erwarten. Die hier gemessenen Brechungsindices weichen erst in der dritten Nachkommastelle voneinander ab. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden mussten und sich das

flüssigkristalline Copolysiloxan in der nicht näher identifizierten SmX-Phase befindet.

Insgesamt ist festzuhalten, dass der Brechungsindex übereinstimmend für zwei verschiedene Stellen des Polymerfilms von **CP3_5B** auf drei Stellen nach dem Komma bestimmt werden konnte. Er erhöht sich für p-polarisiertes Licht von 1,518 auf 1,519 und für s-polarisiertes Licht von 1,517 auf 1,518. Durch die Bestimmung des Brechungsindex auf drei Stellen nach dem Komma, wird für Polymere eine ausreichende Genauigkeit erzielt.

6 Rheologische Untersuchungen an flüssigkristallinen Polysiloxanen

6.1 Allgemeines

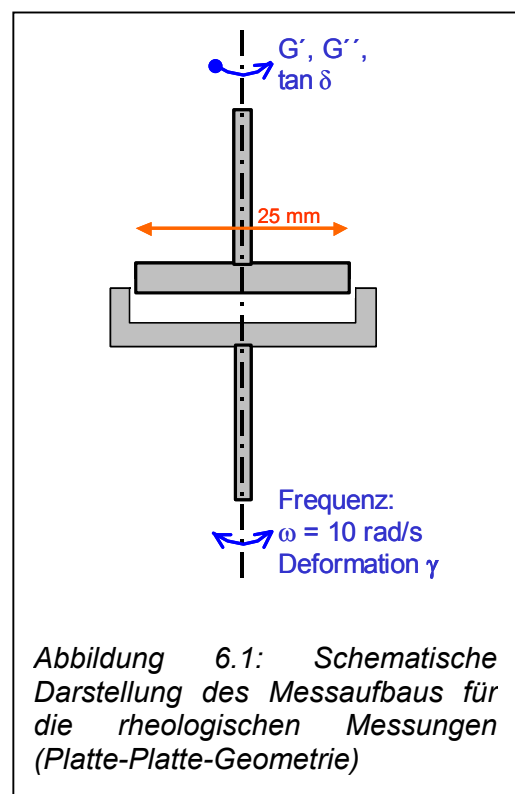
Im vorangegangenen Kapitel wurde das Dehnungsverhalten von Elastomerfilmen als Charakterisierungsmöglichkeit der vernetzten flüssigkristallinen Polysiloxane beschrieben. Eine weitere Möglichkeit, nämlich die Ermittlung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Netzwerken mit einem Rheometer, soll im folgenden dargestellt werden.

Zu diesem Zweck werden der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Frequenz und Temperatur bestimmt. Der Speichermodul G' ist das Maß für die in der Probe elastisch gespeicherte Energie, die von ihr reversibel wieder abgegeben werden kann. Der Verlustmodul G'' ist das Maß für die in der Probe dissipierte Energie. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ($= G''/G'$) steht für das Verhältnis zwischen dissipierter und elastisch speicherbarer Energie. Im Diagramm von $\tan \delta$ gegen die Temperatur deuten Maxima die Bereiche an, denen Konformationsänderungen oder spezifische molekulare Bewegungen zugeordnet werden können.

Mit den dynamisch-mechanischen Eigenschaften unvernetzter und vernetzter flüssigkristalliner Polysiloxane und deren Beeinflussung durch die smektische und die isotrope Phase beschäftigen sich die folgenden Untersuchungen. Außerdem interessiert die rheologische Relevanz der Phasenübergangstemperaturen, die mittels DSC gemessen wurden.

6.2 Probenpräparation und Messprinzip

Die Messungen wurden an einem Rheometer (Rheometrics RDA II; Dynamic Analyzer) mit Platte-Platte-Geometrie durchgeführt. Als



Probenhalter wurde eine Spezialanfertigung mit einem Plattendurchmesser von 25 mm verwendet, die verhindert, dass geschmolzenes Polymer aus der Probengeometrie herauslaufen kann (siehe Abbildung 6.1). Die Probe wurde auf der unteren Platte durch Aufheizen in der isotropen Phase aufgetragen. Wegen des zu hohen Probenbedarfs konnte die verhältnismäßig große Plattenfläche nicht einheitlich und vollständig befüllt werden.

Somit sind die resultierenden Messwerte G' und G'' zwar als relative Größen anzusehen, die aber ebenfalls zur Charakterisierung der temperaturabhängigen Eigenschaften der Probe herangezogen werden können.

Speziell für die Untersuchung von vernetzten Polysiloxanen erfolgte die Probenpräparation auf die gleiche Weise, wobei anschließend das Polymer in der SmA-Phase temperiert wurde und durch Bestrahlung mit UV-Licht die Vernetzung zum Elastomer erfolgte.

Abweichend von der Verfahrensweise durch Aufschmelzen wurde auch eine pulverförmige Probe als Pressling rheometrisch untersucht (siehe Abbildung 6.6), um ein absolutes Maß für die Modulwerte zu erhalten.

Die Werte G' , G'' und $\tan \delta$ wurden als Funktion der Temperatur bei einer konstanten Oszillationsfrequenz von $\omega = 10 \text{ rad/s}$ und einer Heizrate von 3 °C/min bestimmt. Die angewandte Deformation mußte mit steigender Temperatur, d. h. mit zunehmender Probenerweichung, erhöht werden, und zwar von 0,1 % im Bereich der Glastemperatur bis auf etwa 30 % in der isotropen Phase. In diesem Bereich sind der Speicher- und der Verlustmodul von der Deformation unabhängig, jedoch von der Temperatur und der Frequenz abhängig.

6.3 Untersuchungsergebnisse

In Abbildung 6.2 sind die dynamisch-mechanischen Eigenschaften von **HP3** gegen die Temperatur aufgetragen. Es handelt sich um ein unverdünntes

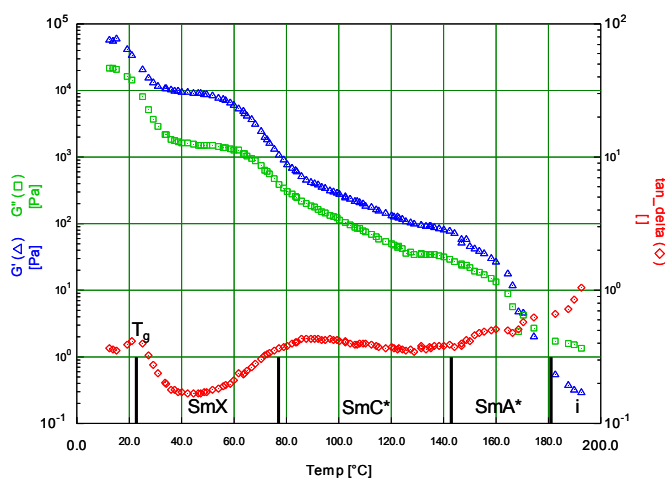


Abbildung 6.2: Dynamisch-mechanische Eigenschaften von **HP3**

Polysiloxan, bei dem an jede Wiederholungseinheit des Polymerrückgrats eine flüssigkristalline Seitengruppe gebunden ist und alle Phasenübergänge - außer der Glas temperatur - 1. Ordnung sind (siehe Kapitel 4). Dies deutet darauf hin, dass sich die Phasen in ihrer Struktur voneinander unterscheiden. Daher sind die Übergänge auch in der rheologischen Messung erkennbar. Die Glas temperatur, die durch ein Maximum im $\tan \delta$ angezeigt wird, liegt bei 21 °C. An den anderen Phasenübergängen fällt sowohl der Speicher- als auch der Verlustmodul (G' und G'') stufenweise über insgesamt fünf Dekaden ab, wobei G' im Temperaturbereich von 15 °C bis 170 °C dominiert. Erst beim Phasenübergang in die isotrope Phase, ändern sich die Verhältnisse, und G'' ist größer als G' . Dieses Ergebnis ist für ein unvernetztes Polymersystem in der Schmelze zu erwarten.

Bei der Betrachtung eines analogen Polymersystems mit vernetzbaren Gruppen **HP3_11** (Abbildung 6.3), stellt man nach der Vernetzung ein völlig anderes Verhalten fest.

Der Speichermodul ist im gesamten Messbereich dominant und fällt im Gegensatz zum unvernetzten **HP3**

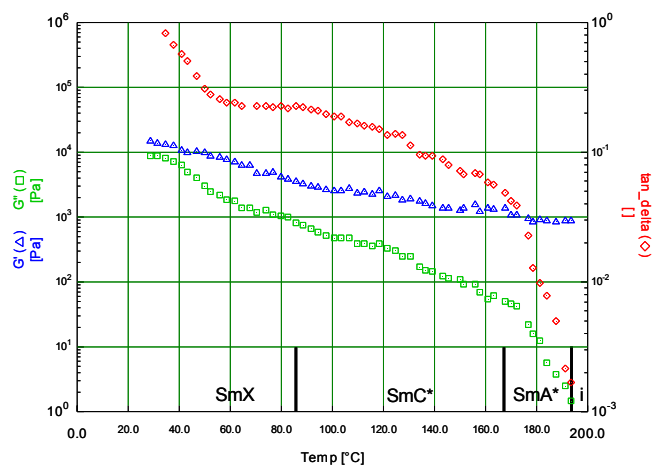


Abbildung 6.3: Dynamisch-mechanische Eigenschaften des vernetzten **HP3_11**

nur um ca. eine Dekade ab. Selbst am Phasenübergang in die isotrope Phase ist wegen der Stabilität des Netzwerks keine Änderung von G' zu beobachten.^I

Der Abstand zwischen G' und G'' wird mit zunehmender Temperatur immer größer und der Verlustmodul nimmt in der gleichen Größenordnung ab wie beim unvernetzten **HP3** (vier Dekaden). Dieses Verhalten lässt sich anschaulich erklären anhand einer Netzwerkstruktur mit Zwischenräumen, in denen sich Mesogene befinden, deren Beweglichkeit mit steigender Temperatur zunimmt.

^I Dieses Ergebnis korreliert gut mit den Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ralf Stannarius, Universität Magdeburg, wo an vernetzten Ballons in der isotropen Phase noch elastische Eigenschaften gemessen werden konnten.

Die einzelnen Phasenübergänge sind hier nicht mehr erkennbar, da aufgrund der Vernetzung die Feinstruktur rheologisch nicht mehr aufgelöst werden kann. Nach der Untersuchung eines unvernetzten und eines vernetzten Polymers auf der Basis eines Homopolysiloxanrückgrats, wird jetzt das rheologische Verhalten der entsprechenden LC-Copolysiloxane betrachtet.

Auffallend ist das Verhalten von G' und G'' von **CP3** (Abbildung 6.4) in den smektischen Phasen, wobei die Werte der beiden Module in diesem Temperaturbereich von der gleichen Größenordnung sind. Dieses verdünnte flüssigkristalline Copolysiloxan zeigt zwar wie das entsprechende unverdünnte Homopolysiloxan (Abbildung 6.2) beim Übergang in die SmC*-Phase einen Abfall der Module; im Anschluss daran ist aber ein ausgeprägtes Plateau in der SmC*- und SmA*-Phase zu erkennen.

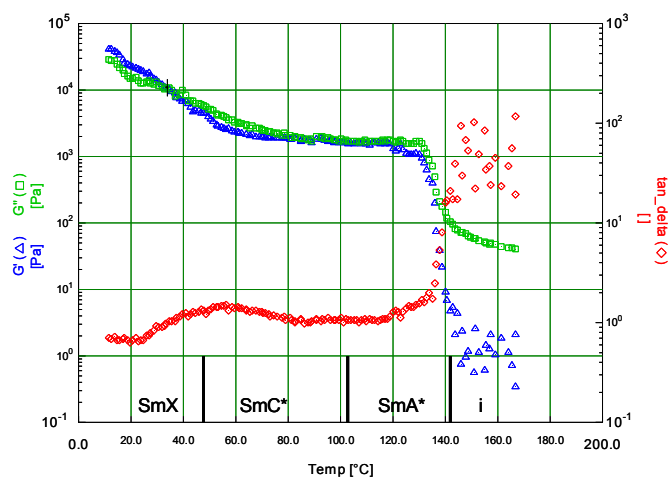


Abbildung 6.4: Dynamisch-mechanische Eigenschaften von **CP3**

Zum einen sorgt die höhere Beweglichkeit des Polymers aufgrund der Verdünnung dafür, dass die elastischen Eigenschaften im Gegensatz zu **HP3** nicht mehr überwiegen. Zum anderen spricht das Plateau dafür, dass sich die Strukturen in der SmC*- und der SmA*-Phase nur sehr geringfügig voneinander unterscheiden. Dieses Ergebnis passt zu dem anhand von DSC-Messungen (siehe Kap. 4) festgestellten Phasenübergang 2. Ordnung (SmC* \leftrightarrow SmA*) sowie zur röntgenographisch an diesem Übergang gefundenen äußerst geringen Schichtdickenänderung und deren Erklärung mit dem de Vries-Modell (siehe Seite 88ff.). Dieses Verhalten wirkt sich also auch auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften von **CP3** aus und ist rheologisch detektierbar. Der Übergang in die isotrope Phase führt zu einem sprunghaften Abfall von G' und G'' sowie einem dominierenden Verlustmodul.

Es ist zu erwarten, dass die Vernetzung eines solchen Systems zu einer ähnlichen Eigenschaftsänderung führt wie bei dem unverdünnten Polysiloxan **HP3_11**. In

Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse für das vernetzte LC-Copolysiloxan **CP3_20** dargestellt.

Ähnlich wie beim vernetzten **HP3_11** (Abbildung 6.3) ist G' im gesamten Messbereich bis in die isotrope Phase größer als G'' , da der Speichermodul G' infolge der Netzwerkbildung dominiert und sogar der relative Wert mit einer Dekade signifikant größer ist als beim unvernetzten **CP3**. Das Material hat damit die Fähigkeit mechanische Energie reversibel zu

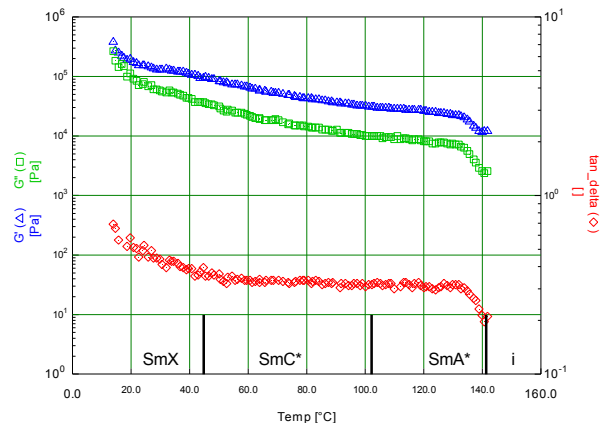


Abbildung 6.5: Dynamisch-mechanische Eigenschaften des vernetzten **CP3_20**

speichern. Mit steigender Temperatur fallen G' und G'' um etwa zwei Dekaden ab - im Vergleich zu vier (G') bzw. drei (G'') Dekaden beim entsprechenden unvernetzten Polymer **CP3**.

Aufgrund des mit 20 % fast doppelt so hohen Anteils an vernetzbaren Gruppen zeigt der Verlustmodul G'' ein anderes Verhalten als beim vernetzten Homopolysiloxan **HP3_11** (Abbildung 6.3). Der Abstand zwischen G' und G'' nimmt bei hohen Temperaturen nur geringfügig zu, und G'' fällt auch am Phasenübergang von SmA* nach isotrop nicht rapide ab. Die sehr dichte Netzwerkstruktur der Probe ist offenbar für eine dichte Packung und die daraus resultierende geringe Beweglichkeit der flüssigkristallinen Seitengruppen verantwortlich.

Wie bereits bei den Ausführungen zur Probenpräparation (siehe Abschnitt 6.2) dargestellt, handelt es sich bei den angegebenen Zahlenwerten für G' und G'' um relative Größen. Um eine Vorstellung von den absoluten Größen des Speicher- und des Verlustmoduls zu erhalten, wurde ein Pressling aus unvernetztem **HP3_11** mit einer definierten Grundfläche untersucht (Durchmesser 8 mm, siehe Abbildung 6.6), was mit einem hohen Materialeinsatz verbunden ist. Für den temperaturabhängigen Verlauf von G' , G'' und $\tan \delta$ ist eine gute Übereinstimmung mit dem entsprechenden Polymersystem ohne vernetzbare Gruppen festzustellen (**HP3**, Abbildung 6.2), das nach der Probenpräparation aus der Schmelze gemessen wurde. Die Phasenübergangstemperaturen lassen sich rheologisch nachweisen und zeigen sich durch Maxima im $\tan \delta$ (T_g , SmX \leftrightarrow SmC*). Die Glasstemperatur konnte

mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Messungen bestimmt werden, nicht jedoch mit der DSC.

Aufgrund der hohen Phasenübergangstemperaturen in dem vollständig substituierten Polysiloxan wird die Probe bereits vor dem Übergang in die Schmelze in der SmA*-Phase sehr weich, und die beiden Module fallen auf Werte ab, die bei dem verdünnten flüssigkristallinen Copolysiloxan **CP3** erst oberhalb der Klärtemperatur gemessen wurden.

Im Bereich der Glas temperatur (30 °C) findet man als Zahlenwerte für den Speichermodul G' 10^7 Pa und für den Verlustmodul G'' $2 \cdot 10^8$ Pa; sie fallen mit steigender Temperatur über 10^5 Pa (G') bzw. $2 \cdot 10^4$ Pa (G'') in der SmC*-Phase (120 °C) auf 70 Pa (G') bzw. $2 \cdot 10^2$ Pa (G'') am Phasenübergang SmA* \leftrightarrow isotrop. Diese gemessenen Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die bei anderen flüssigkristallinen Polysiloxanen gefundenen Speicher- und Verlustmodule.^{67,88}

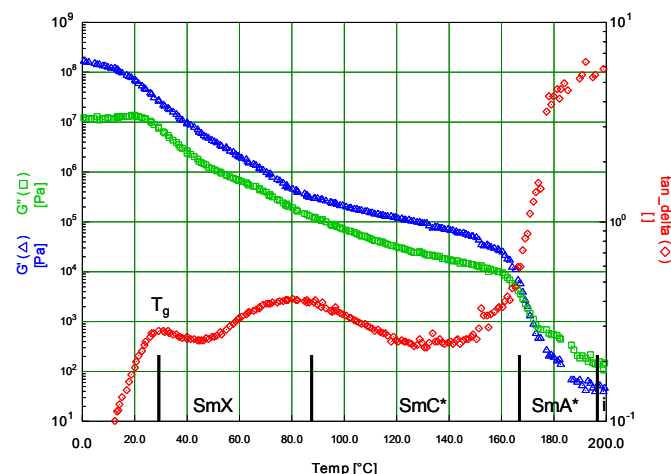


Abbildung 6.6: Dynamisch-mechanische Eigenschaften des unvernetzten **HP3_11**; absolute Werte für G' und G'' gemessen an einem Pressling mit einer definierten Grundfläche (Plattendurchmesser 8 mm)

7 Untersuchungen zum Phasenübergang von smektisch A* nach smektisch C* [‡]

7.1 Allgemeines

Obwohl die flüssigkristallinen Polysiloxane schon seit Jahren bekannt sind, wurde der SmA*-SmC*-Phasenübergang bislang nicht genauer untersucht. Es ist vor allem noch ungeklärt, ob dieser Übergang mit einer Änderung der smektischen Schichtdicke verbunden ist oder ob die Schichtdicke konstant bleibt, m. a. W. ob ein de Vries-Verhalten vorliegt (siehe Abschnitt 1.5). Die älteren Ergebnisse aus den Untersuchungen an LC-Polysiloxanen lassen es sinnvoll erscheinen, deren Verhalten beim Phasenübergang näher zu betrachten.

Für ein ähnliches Polymer wie **CP2** wurde ein hoher elektrokliner Effekt festgestellt; danach beträgt der durch ein elektrisches Feld ($20 \text{ V}/\mu\text{m}$) erzwungene optische Tiltwinkel 20° .⁸⁹ Wie bereits in Kapitel 1 dargestellt, ist dies typisch für Substanzen mit einem de Vries-Verhalten. Außerdem ist es möglich, das ferroelektrische Schalten in der SmA-Phase zu induzieren.^{29,90} In Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke ist auch über der ursprünglichen Phasenübergangstemperatur von SmC* nach SmA* eine spontane Polarisierung zu messen (siehe Abbildung 7.1).

[‡] Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Gießelmann, Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart

7 Untersuchungen zum Phasenübergang von smektisch A* nach smektisch C*

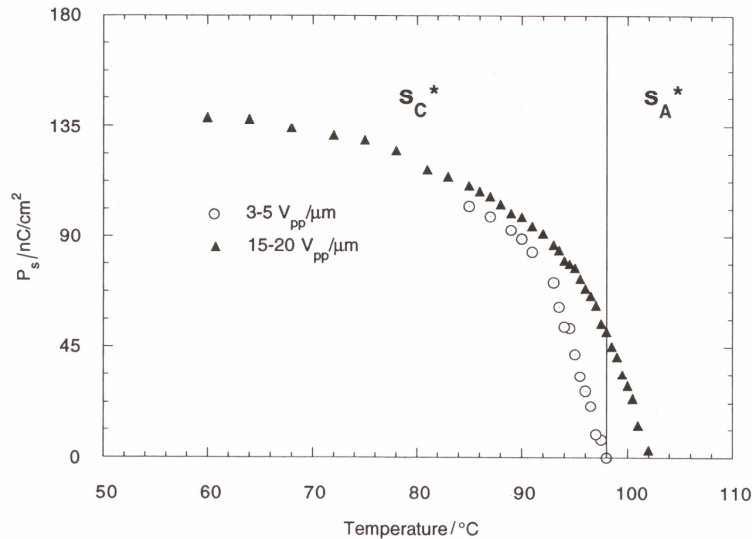


Abbildung 7.1: Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation P_s bei zwei verschiedenen elektrischen Feldern²⁹

Zur Zeit sind nur niedermolekulare flüssigkristalline Verbindungen mit einer konstanten Schichtdicke in der SmC*- und SmA*-Phase bekannt. Vergleicht man aber die Struktur dieser Substanzen mit den von uns untersuchten Copolysiloxanen, so fällt eine gewisse Ähnlichkeit auf: Die in Abbildung 7.2 gezeigten Mesogene enthalten eine perfluorierte Flügelgruppe⁴² bzw. eine Trisiloxanendgruppe,⁴¹ die eine die Orientierung beeinflussende Wechselwirkung zwischen den smektischen Schichten unterdrücken. Ein entsprechender Effekt könnte auch der Mikrophasenseparation von LC-Copolysiloxanen zugeschrieben werden.

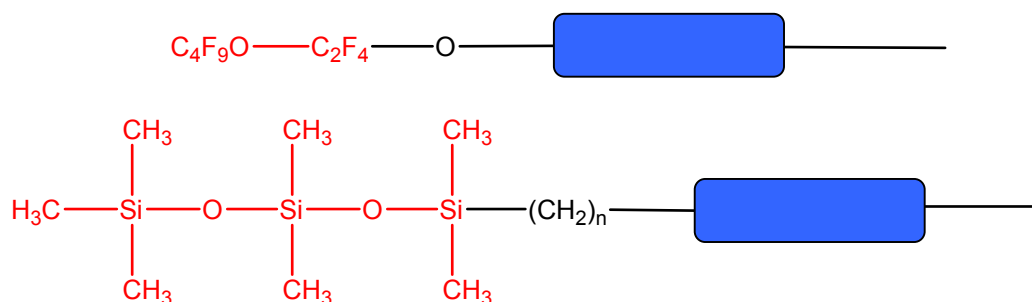


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung von niedermolekularen Substanzen mit einem Phasenübergang vom de Vries-Typ^{41,42}

7.2 Untersuchung von flüssigkristallinen Copolysiloxanen

7.2.1 Texturbetrachtungen

Ein erster Hinweis auf das Verhalten am SmC*-SmA*-Phasenübergang kann durch Texturbetrachtungen gewonnen werden (siehe Abschnitt 2.3). Dazu wurden die Interferenzfarben von **CP2** und **CP3** in EHC-Zellen temperaturabhängig betrachtet. In der SmA*-Phase sind sie zwischen blau und grün. Aus der blauen Farbe des Copolysiloxans mit dem Zweiringmesogen folgt, dass die Doppelbrechung und damit auch die Ordnung niedriger ist als im Vergleich mit **CP3**. Nach ihrem Abkühlen in die SmC*-Phase zeigen beide Copolysiloxane eine Farbverschiebung in Richtung rot. Dies bedeutet, dass die Doppelbrechung am SmA*-SmC*-Phasenübergang und deshalb auch die Ordnung gestiegen ist. Ein solches Verhalten wird für Substanzen mit einer konstanten Schichtdicke erwartet, falls diese mit dem de Vries-Modell erklärt werden kann.

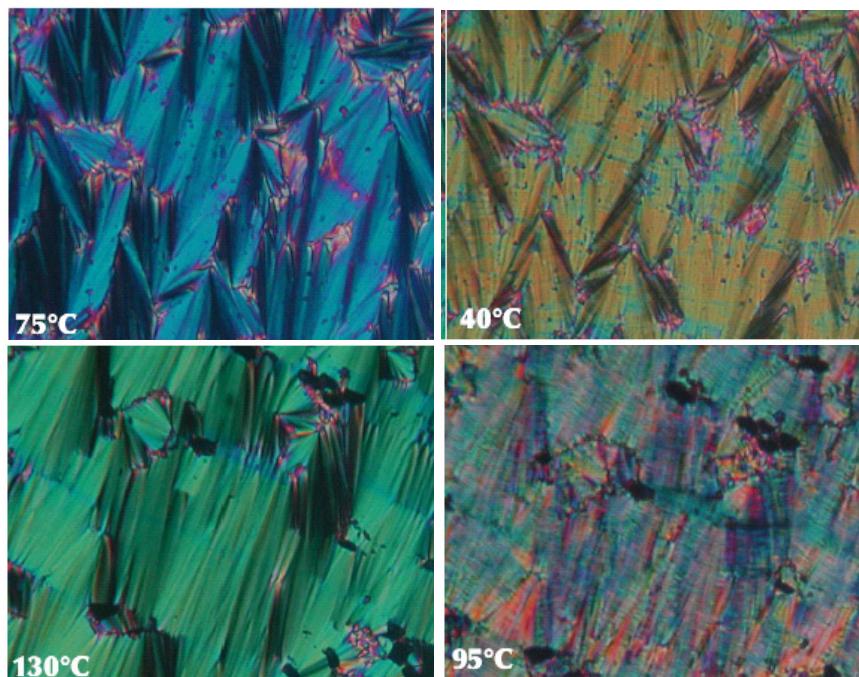


Abbildung 7.3: Texturbilder von **CP2** (obere Reihe) bzw. **CP3** (untere Reihe) in der SmA*-Phase (linke Spalte) und in der SmC*-Phase (rechte Spalte); Betrachtung in einer EHC-Zelle (Abstand 10 μm)

Ein direkter Nachweis des de Vries-Verhaltens lässt sich durch die temperaturabhängige Untersuchung der Schichtdicke mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) erhalten.

7.2.2 Schichtdicke am Phasenübergang von SmA* nach SmC*

In Abbildung 7.4 sind die aus den Röntgenstreudaten ermittelten smektischen Schichtdicken für **CP2** und **CP3** temperaturabhängig aufgetragen (Beschreibung der Meßmethode siehe Abschnitt 2.2). Der Schichtdickenunterschied zwischen der SmC*- und SmA*-Phase ist sehr gering. Die Schichtdicke von **CP2** schrumpft ausgehend von dem maximalen Wert am Phasenübergang in der SmA*-Phase nach SmC* um lediglich 2 % bzw. 0,8 Å. Auch **CP3** zeigt dieses Verhalten; hier beträgt der Unterschied des Schichtabstands 3,5 % bzw. 1,7 Å. In der SmA*-Phase ist bei beiden LC-Copolysiloxanen mit steigender Temperatur ein starker Abfall der Schichtdicke um fast 3 Å zu beobachten, bevor die isotrope Phase erreicht wird. Worauf dieser Effekt zurückzuführen ist, ist noch unklar. Es könnte eine höhere Fluktuation der Orientierungswinkel der Mesogene dafür verantwortlich sein.

Wie niedrig die Änderungen des Schichtabstands am SmA*-SmC*-Phasenübergang sind, wird durch den Vergleich mit den optischen Tiltwinkeln deutlich (siehe Abschnitt 4.2). Diese sind sowohl für **CP2** als auch für **CP3** hoch und daraus kann mit der Gleichung 1.1 die erwartete Schichtdicke in SmC* unter der Annahme berechnet werden, dass sich die Mesogene wie starre Stäbchen verhalten. Anhand dieser Daten wäre durch das Abkühlen aus der SmA*- in die gekippte SmC*-Phase ein Schrumpfen der Schichtdicke um 6,7 Å (**CP2**) bzw. 6,5 Å (**CP3**) zu erwarten gewesen.

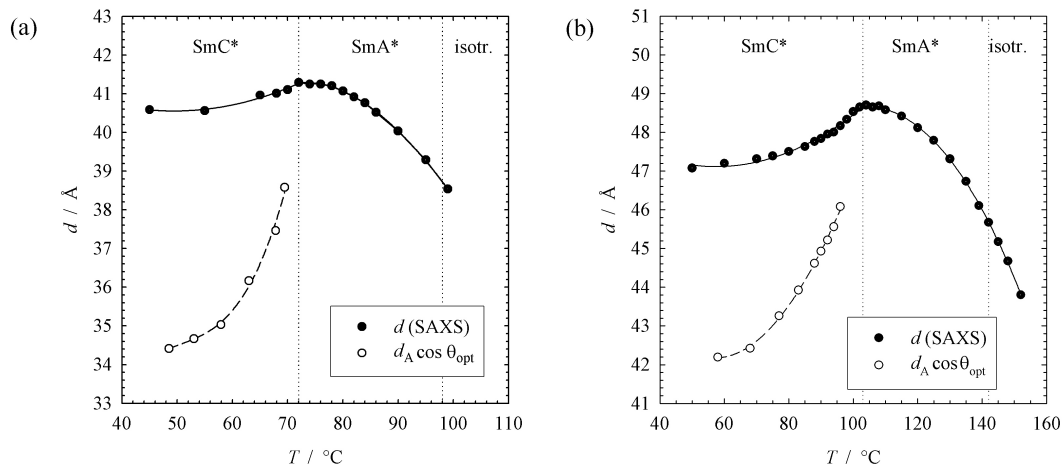


Abbildung 7.4: Temperaturabhängige Schichtdicke d von **CP2** (a) und **CP3** (b); Vergleich der gemessenen d -Werte (●) und den anhand der optischen Tiltwinkel berechneten hypothetischen Werten (○)

Daraus folgt, dass die mittels SAXS festgestellten Schichtdickenänderungen vernachlässigt werden können. Von den in Abbildung 1.13 vorgestellten Erklärungsmodellen für eine konstante Schichtdicke am Phasenübergang lässt sich das hier gefundene Verhalten am besten mit dem de Vries-Modell erklären. Ein Ineinandergreifen von Flügelgruppen benachbarter smektischer Schichten ist aufgrund der Mikrophasenseparation der flüssigkristallinen Copolysiloxane nicht möglich. Es ist zwar möglich, dass Konformationsänderungen einen Beitrag zum Erhalt des Schichtabstands leisten, allerdings können sie nicht allein dafür verantwortlich sein. Denn anhand der Texturbetrachtungen wurde deutlich, dass sich die Ordnung der smektischen Phasen ändert, was bei dem zuletzt genannten Modell nicht der Fall ist, da die parallele Orientierung des starren Teils der Mesogene in der SmA- und SmC-Phase erhalten bleibt.

Soweit uns bekannt ist, wurde damit zum ersten Mal an einem Polymersystem ein SmA*-SmC*-Phasenübergang vom de Vries-Typ festgestellt. Verantwortlich dafür ist – wie schon anhand einiger niedermolekularer LC festgestellt und in Kap. 7.1 erwähnt – die Beeinflussung der Orientierungswechselwirkung zwischen den smektischen Schichten, die in diesem Fall durch die Mikrophasenseparation unterdrückt wird.

Es handelt sich um einen Phasenübergang 2. Ordnung, der mittels DSC-Messungen nicht detektierbar ist (siehe Seite 46).

7.2.3 IR-Messungen am SmC*-SmA*-Phasenübergang

Einen weiteren Hinweis darauf, ob es sich im vorherigen Abschnitt um einen Phasenübergang nach dem de Vries-Modell handelt, erhielt Michael Tammer (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Friedrich Kremer, Institut für Experimentelle Physik I, Universität Leipzig) durch polarisationsabhängige FTIR-Messungen. Dadurch ist es möglich, die Struktur und die Dynamik der flüssigkristallinen Polysiloxane in Abhängigkeit eines elektrischen Feldes und deren Umorientierung am Phasenübergang zu beobachten. Anhand des IR-Absorptionsspektrums wird die Schwingung des Phenylrings (1612 cm^{-1}) und dessen Orientierungswinkel analysiert. Daraus kann entsprechend dem temperaturabhängigen Verhältnis der minimalen zur maximalen Absorption der Ordnungsgrad (Anisotropie) der Probe bestimmt werden. Dieser Wert liegt zwischen 0 und 1 und seine Zunahme ist mit einer abnehmenden Orientierung verbunden.

In Abbildung 7.5 ist das Absorptionsverhältnis mit und ohne ein elektrisches Feld dargestellt. Ohne ein elektrisches Feld ändert sich das Absorptionsverhältnis am SmC*-SmA*-Phasenübergang sprunghaft. Dessen Zunahme ist mit einer niedrigeren Anisotropie in der SmA*-Phase verbunden.

In der SmC*-Phase ist der vorhandene Tilt der Mesogene bzw. in diesem Fall der Phenylringe unabhängig vom elektrischen Feld erkennbar. Durch das elektrische Feld ändert sich das Absorptionsverhältnis beim Übergang nach SmA* kontinuierlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass entweder ein Tiltwinkel induziert oder eine Umorientierung der Mesogene, die zuvor in SmA* auf einem Konus in jede beliebige Richtung gekippt waren, in eine bevorzugte Lage erzwungen wird.

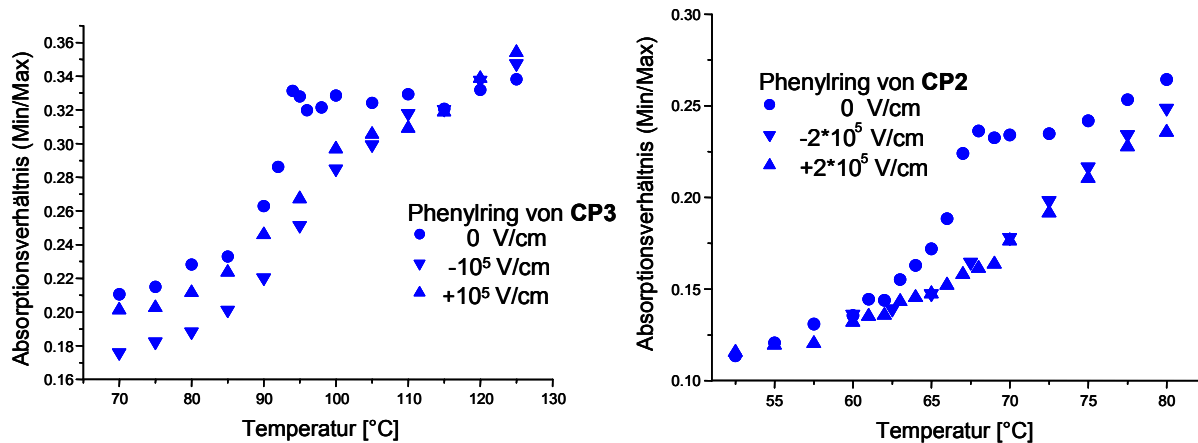


Abbildung 7.5: Absorptionsverhältnis für den Phenyling aus den FTIR-Messungen von **CP2** (links) und **CP3** (rechts) mit und ohne elektrisches Feld

Aus den polarisationsabhängigen FTIR-Messungen folgt, dass der Phasenübergang von SmC* nach SmA* mit einer Abnahme der Anisotropie und damit auch des Ordnungsgrades in der Probe verbunden ist. Dieses Verhalten entspricht dem de Vries-Modell, nach dem die Ordnung der Probe in der SmA*-Phase im Vergleich zur SmC*-Phase geringer ist, da die Korrelation der Mesogene untereinander am Phasenübergang in die SmA*-Phase verloren geht.

Damit ist auch anhand der IR-Messungen ein SmC*-SmA*-Phasenübergang des de Vries-Typs für **CP2** und **CP3** bestätigt worden.

7.2.4 Röntgenmessungen in der isotropen Phase

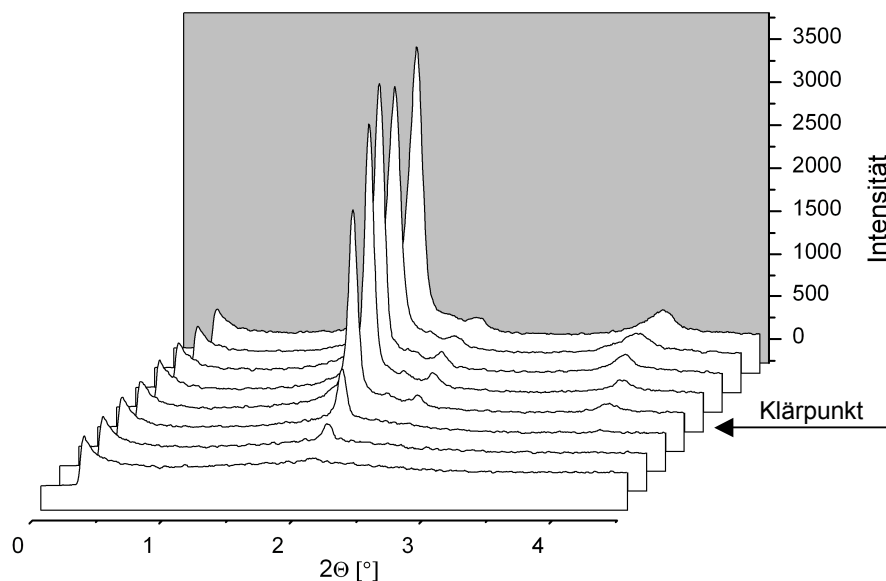


Abbildung 7.6: Röntgenstreu曲ven von **CP3** für verschiedene Temperaturen (von hinten nach vorne: 75, 94, 130, 142 (Klärpunkt), 145, 152, 156 and 160 °C); Phasenübergangstemperaturen: g 5 °C SmX 48 °C SmC* 103 °C SmA* 142 °C i (Die Satellitenpeaks entstehen durch Eisen- K_{α} -Strahlung [1,936 Å]; dies gilt auch für alle weiteren Röntgenstreu曲ven)

Einige ausgewählte Röntgenstreu曲ven von **CP3** sind in Abbildung 7.6 dargestellt (daraus bestimmte Schichtdicken siehe Abbildung 7.4). Es fällt auf, dass die Reflexe der Schichtstruktur am Phasenübergang in die isotrope Phase nicht direkt verschwinden. Die Intensität der Reflexe nimmt zwar ab, aber noch bei 10 °C über der Klärtemperatur sind Hinweise auf eine kurzreichweitige Ordnung festzustellen. Dafür dürfte die Mikrophasenseparation von LC-Copolysiloxanen verantwortlich sein. Anhand der Mikroskopbilder (Abbildung 7.7) ist zu sehen, dass die smektische Ordnung der flüssigkristallinen Seitengruppen in den mesogenreichen Unterschichten am Klärpunkt völlig verloren geht. Die siloxanreichen Unterschichten bleiben dagegen erhalten und sorgen für eine „Restordnung“.

Dieses Verhalten könnte erklären, warum man freistehende Filme sehr gut aus flüssigkristallinen Copolysiloxanen in der isotropen Phase ziehen kann, wie dies bei den Untersuchungen an Elastomerfilmen (siehe Kapitel 5) und früheren Experimenten^{78,91} geschehen ist.

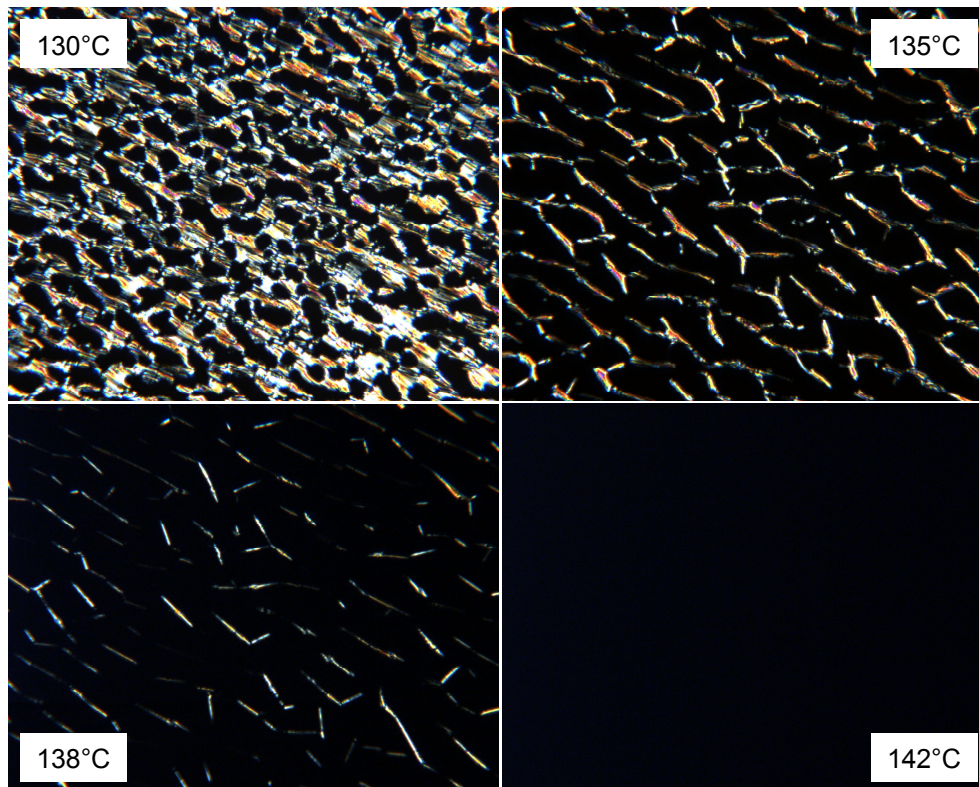


Abbildung 7.7: Mikroskopbilder von **CP3** unter gekreuzten Polarisatoren am Phasenübergang von *SmA** nach isotrop

7.3 Untersuchung von flüssigkristallinen Homopolysiloxanen

Als Vergleich zu den Copolysiloxanen wurden LC-Polysiloxane mit einem anderen Polymerrückgrat untersucht. Der Unterschied besteht darin, dass an jede Wiederholungseinheit ein Mesogen als Seitengruppe angebunden ist (LC-Homopolysiloxane **HP2** und **HP3**). Die SAXS-Messungen dieser Substanzklasse zeigen ein völlig anderes Verhalten im Vergleich zu den entsprechenden Copolymeren (**CP2** und **CP3**, siehe Abbildung 7.4).

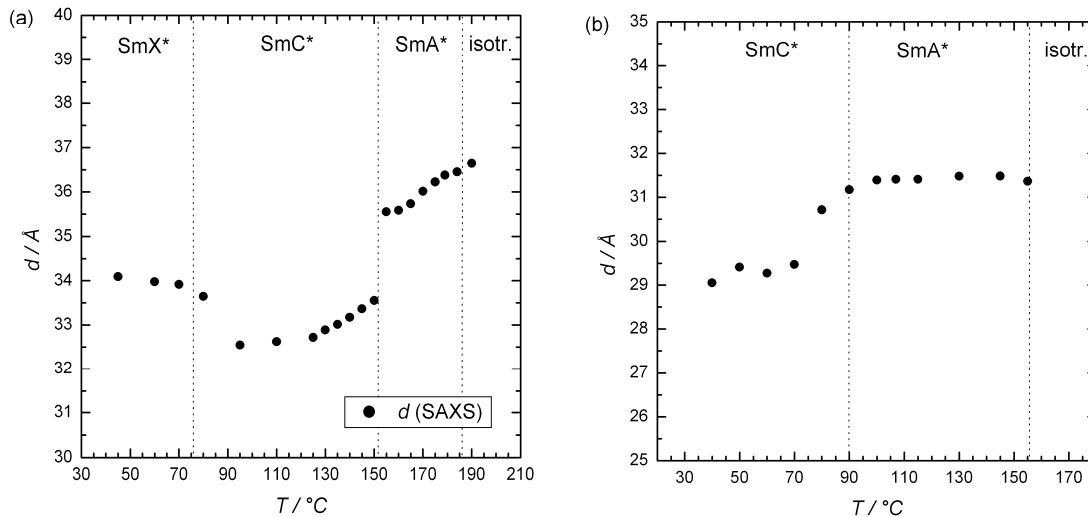


Abbildung 7.8: Temperaturabhängige Schichtdicke von (a) **HP3** (Homopolysiloxan mit Dreiringmesogen) und (b) **HP2** (Homopolysiloxan mit Zweiringmesogen)

Besonders beim Homopolysiloxan mit dem Dreiringmesogen ändert sich die Schichtdicke am SmC^* - SmA^* -Phasenübergang sprunghaft, sie nimmt ausgehend vom Beginn der SmA^* -Phase bis nach SmC^* um 3 \AA ab. Dies entspricht einem Schrumpfen des Schichtabstands um $8,5 \%$ und damit mehr als dem doppelten im Vergleich zu dem entsprechenden Copolysiloxan (**CP3**, siehe Abschnitt 7.2.2). Dieser Phasenübergang ist im Gegensatz zu **CP3** 1. Ordnung, was auch durch die DSC-Messungen (siehe Abbildung 4.2) bestätigt wurde. Der Phasenübergang von SmC^* nach SmA^* ist bereits mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ als endothermer Peak detektierbar, was beim LC-Copolysiloxan selbst nach einer Steigerung der Heizrate auf $40^\circ\text{C}/\text{min}$ nicht möglich ist.

Außerdem tritt mit steigender Temperatur in der SmA^* -Phase kein Schrumpfen der Schichtdicke auf, wie es für **CP3** festgestellt wurde.

Das Homopolysiloxan mit dem Zweiringmesogen (**HP2**) zeigt insgesamt ein ähnliches Verhalten. Der Unterschied im Schichtabstand zwischen der SmC^* -Phase und dem maximalen Wert in der SmA^* -Phase ist mit $1,9 \text{ \AA}$ mehr als doppelt so groß wie der des entsprechenden Copolysiloxan (**CP2**, siehe Abschnitt 7.2.2). Außerdem bleibt die Schichtdicke in der SmA^* -Phase konstant.

7.4 Untersuchung von niedermolekularen Flüssigkristallen

Die niedermolekularen Flüssigkristalle lassen sich ebenfalls röntgenographisch untersuchen. Allerdings haben sie eine andere Phasenfolge: Statt einer höher geordneten SmX-Phase findet man eine kristalline Phase, und das Mesogen mit zwei aromatischen Ringen (**7**) hat nur eine SmA*- und keine SmC*-Phase.

Die Schichtdicke des Dreiringmesogens (**5**, Abbildung 7.9) ändert sich in den beiden smektischen Phasen nur sehr wenig. Die Differenz zwischen dem minimalen und dem maximalen Wert beträgt lediglich etwas mehr als 0,2 Å, d. h. das niedermolekulare Mesogen zeigt ein de Vries-Phasenverhalten. Die in diesem Fall vorhandene Orientierung der Mesogene auf einem Konus und nicht senkrecht zu den smektischen Schichten kann durch den Vergleich mit der berechneten Moleküllänge bestätigt werden (Abbildung 7.10). Die Moleküllänge ist mit 36,4 Å um 2,5 Å größer gegenüber einer gemessenen mittleren Schichtdicke von 33,9 Å in der SmA*-Phase. Allerdings gelten die Werte nur unter der Voraussetzung, dass sich die Mesogene wie starre Stäbchen verhalten.

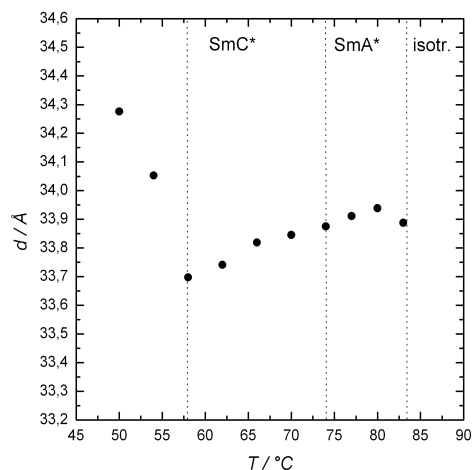


Abbildung 7.9: Temperaturabhängige Schichtdicke des Dreiringmesogens **5** (k 58°C SmC* 74°C SmA* 84°C i) mit Auswertung der Einzelschicht aufgrund der geringen Intensität des Doppelschichtpeaks

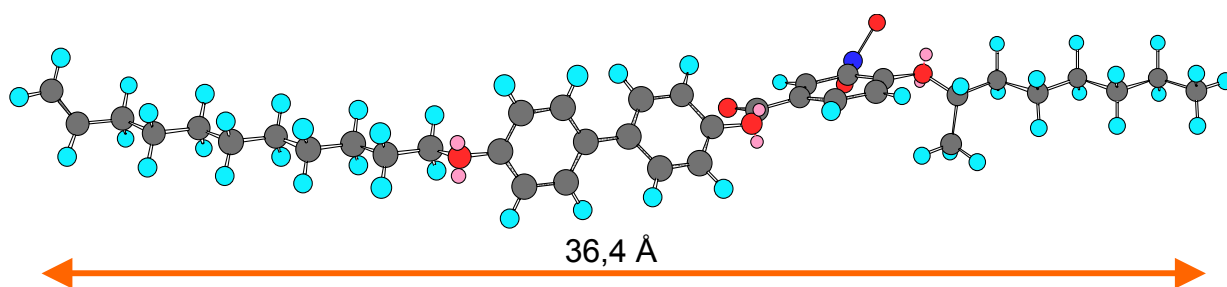


Abbildung 7.10: Berechnete Moleküllänge des niedermolekularen Dreiringmesogens **5** unter der Annahme einer gestreckten Konformation

Anhand der Röntgenstreuukurven (Abbildung 7.11) wird deutlich, dass die Mesogenschichten von einer schwachen Doppelschicht überlagert sind und dass eine gute Orientierung der Probe vorhanden ist, da auch Peaks höherer Ordnung zu sehen sind. Der Peak bei $1,30^\circ$ (2Θ) entspricht der Doppelschicht (1. Ordnung) und die weiteren Peaks bei $2,61^\circ$, $3,87^\circ$, $5,18^\circ$ und $6,45^\circ$ der 2. bis 5. Ordnung. Daraus folgt eine Schichtdicke von $68,2 \text{ \AA}$, $33,9 \text{ \AA}$, $22,9 \text{ \AA}$, $17,1 \text{ \AA}$ und $13,7 \text{ \AA}$. Mit steigender Temperatur geht die Intensität der Peaks aufgrund abnehmender Ordnung in der Probe zurück.

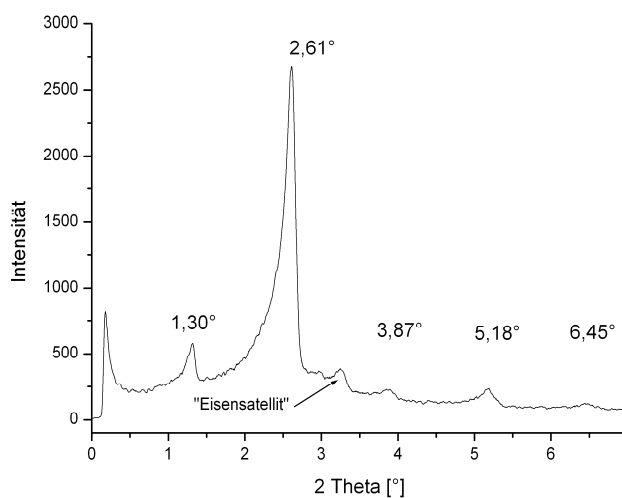


Abbildung 7.11: Röntgenstreuendiagramm des Dreiringmesogens **5** bei 74°C mit Peaks verschiedener Ordnungen (k 58°C SmC^* 74°C SmA^* 84°C i)

Wie bereits oben erwähnt, hat das Mesogen mit zwei aromatischen Ringen (**7**) nur eine SmA^* -Phase. In dieser sind die Moleküle im Gegensatz zum Dreiringmesogen senkrecht zur Schichtebene angeordnet, was aus einem Vergleich der Schichtdicke (Abbildung 7.13 b) mit der berechneten Moleküllänge deutlich wird. Die Schichtdicke hat mit $27,9 \text{ \AA}$ etwa den gleichen Wert wie der gemessene Schichtabstand zwischen $28,5$ und $28,1 \text{ \AA}$. Sie nimmt mit steigender Temperatur in der SmA^* -Phase geringfügig ab, was auf Konformationsänderungen oder eine Neigung der Mesogene zur Schicht zurückzuführen ist.

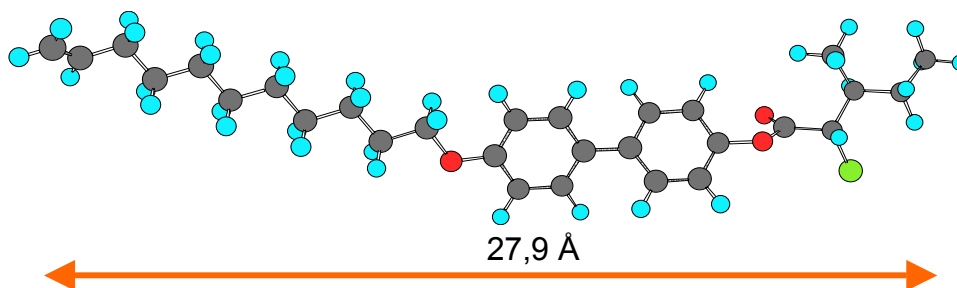


Abbildung 7.12: Berechnete Moleküllänge des niedermolekularen Zweiringmesogens **7**

Der Übergang aus der kristallinen in die smektische Phase lässt sich anhand der Röntgenstreu曲ven erkennen. Er findet in einem Temperaturbereich von 2 °C statt, wobei die Peaks des Kristalls verschwinden und neue Reflexe der smektischen Schicht entstehen. Anhand der Messung von 51 °C wird dies besonders gut deutlich (siehe Abbildung 7.13 a).

In der SmA*-Phase (53 °C) ist ein Vorumwandlungseffekt zur kristallinen Phase bei einem Röntgenstreuwinkel von 1,83° erkennbar.

Die hohe Ordnung in der kristallinen Phase schlägt sich in dem Auftreten der 1. bis 5. Ordnung der Röntgenreflexe bei 48 °C nieder, was den folgenden Winkeln (2Θ) entspricht: 1,80°, 3,59°, 5,36°, 7,14° und 8,99° (Schichtdicke: 49,2 Å, 24,6 Å, 16,5 Å, 12,4 Å und 9,8 Å).

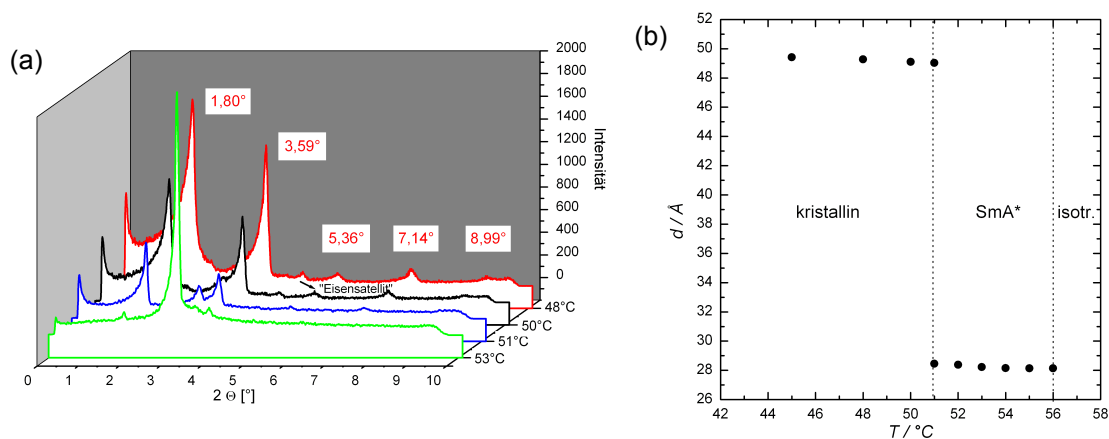


Abbildung 7.13: a) Temperaturabhängige Streukurven des Zweiringmesogens 7 mit Übergang aus der kristallinen in die smektische Phase sowie der Streuwinkel bei 48 °C; b) Temperaturabhängige Schichtdicke (k 51 °C SmA* 56 °C i)

7.5 Untersuchung von vernetzbaren flüssigkristallinen Polysiloxanen

Für andere Experimente (Ballons⁷⁷ oder Dehnungsverhalten von smektischen Elastomerfilmen) werden ferroelektrische flüssigkristalline Polysiloxane mit vernetzbaren Gruppen verwendet. Deshalb wurde die temperaturabhängige Schichtdicke als eine Funktion der Vernetzung mittels SAXS untersucht. In Abbildung 7.14 a) ist das Ergebnis für ein vernetzbares Copolysiloxan (bezogen auf das Polymerrückgrat) mit einem Dreiringmesogen (CP3_5) dargestellt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke folgt, dass dieses Polymer genauso wie

das entsprechende unvernetzbare **CP3** einen SmA*-SmC*-Phasenübergang vom de Vries-Typ zeigt.

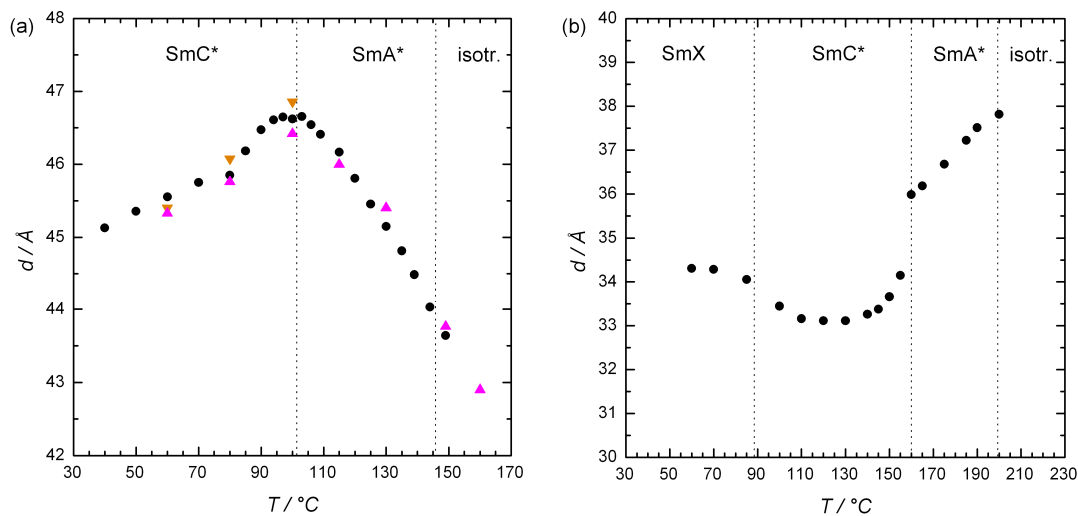


Abbildung 7.14: a) Temperaturabhängige Schichtdicke des vernetzbaren Polymers **CP3_5**; unvernnetz (▼), Vernetzung von 5 Minuten (●) und 30 Minuten (▲). b) Schichtdicke des Homopolysiloxans **HP3_7** nach einer Vernetzung von 30 Minuten

Die Vernetzung hat nur einen geringen Einfluss auf den Schichtabstand, und die Änderungen bewegen sich im Fehlerbereich der Röntgenmessungen. Als Tendenz sind eine Abnahme der smektischen Schichtdicke durch die Vernetzung zu erkennen und eine Stabilisierung in der isotropen Phase. Dies ist zu erwarten, da aufgrund der Vernetzung der Zustand und die Struktur zu diesem Zeitpunkt stabilisiert werden, was bei dieser Messung der Schichtdicke bei 65 °C (Vernetzungstemperatur) entspricht.

Es ist zu berücksichtigen, dass das Polymer nur einen kleinen Anteil an vernetzbaren Gruppen (5 %) enthält. Von Vorteil ist, dass die flüssigkristallinen Eigenschaften von unvernetztem und vernetztem LC-Copolysiloxan erhalten bleiben.

Das vernetzte Homopolysiloxan **HP3_7** (siehe Abbildung 7.14 b) mit einem niedrigen Anteil an vernetzbaren Gruppen (7 %) zeigt ein ähnliches Ergebnis. Nach einer Vernetzung bei 100 °C liegen die Schichtdicken in der gleichen Größenordnung wie die des unvernetzten **HP3**, lediglich der Sprung in der Schichtdicke direkt am SmC*-SmA*-Phasenübergang fällt geringfügig niedriger aus.

Durch eine Erhöhung des Anteils der vernetzbaren Gruppen im LC-Copolysiloxan ist ein größerer Einfluß der Vernetzung auf die Schichtdicke zu erwarten.

Diese Vermutung wird durch die Untersuchung eines mit **CP3_5** vergleichbaren Polysiloxans bestätigt, wobei dieses mit 15 % deutlich mehr vernetzbare Seitengruppen enthält (Abbildung 7.15). Zum einen beträgt beim vernetzten Polymer der Schichtdickenunterschied zwischen der SmC*- und dem Beginn der SmA*-Phase nur 1,3 Å gegenüber 1,7 Å von **CP3**. Zum anderen ist der Verlauf der temperaturabhängigen Schichtdicke in der SmA*- und in der isotropen Phase bemerkenswert. In der SmA*-Phase ist keine abnehmende, sondern eine konstant bleibende Schichtdicke wie bei **CP3** festzustellen. In der isotropen Phase ist die Schichtstruktur noch 50 °C über dem Klärpunkt stabilisiert und röntgenographisch nachzuweisen.

Die genaue maximale Schichtdicke des unvernetzten **CP3_15** in der SmA*-Phase ist schwierig zu bestimmen, da einerseits die Intensität der Röntgenstreuung niedrig ist und andererseits der Abstand zwischen den einzelnen Messwerten 10 °C und mehr beträgt.

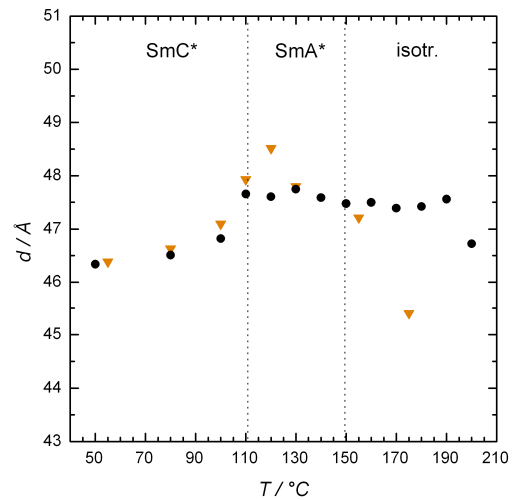


Abbildung 7.15: Temperatur-abhängige Schichtdicke von **CP3_15** vor (▼) und nach der Vernetzung (●)

8 Experimenteller Teil

8.1 Materialien und Messgeräte

Die kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden – soweit nicht anders angegeben – ohne weitere Reinigung verwendet. Die Säulenchromatographie erfolgte mit Kieselgel der Firma Baker und die Dünnschichtchromatographie mit Aluminiumfolien mit Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma Merck.

Für die Charakterisierung der hergestellten Verbindungen wurden folgende Verfahren verwendet:

Infrarot-Spektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Vector 22 der Firma Bruker gemessen, wobei NaCl-Platten, KBr-Presslingen oder eine ATR-Einheit verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit der Software OPUS 3.1.

Kernresonanzspektroskopie

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit verschiedenen FT-Spektrometern der Firma Bruker (200 MHz, 300 MHz und 400 MHz) gemessen und mit der Software WinNMR 6.1.0.0. bearbeitet.

Differentialkalorimetrie

Die kalorimetrischen Messungen erfolgten an einer DSC 7 von Perkin-Elmer mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von ± 10 °C oder ± 40 °C unter Verwendung der Auswertungssoftware Pyris.

Schmelzpunktbestimmung

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde eine Schmelzpunktsapparatur IA 9100 der Firma Electrothermal Engineering verwendet.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen erfolgten an einem varioEL der Firma Foss-Heraeus, mit dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff analysiert wurden.

Massenspektrometrie

Diese Analysen wurden mit einem Feld-Desorptions-Massenspektrometer (FD-MS) MAT 95 der Firma Finigan durchgeführt.

Ferroelektrische Eigenschaften

Die ferroelektrischen Eigenschaften wurden mit Hilfe eines Funktionsgenerators HP 33120A, eines Verstärkers KEPCO BOP 500M sowie eines Speicheroszilloskops HP 54601A gemessen; zur Auswertung der spontanen Polarisierung wurde das Programm HP VEE verwendet.

Diese Untersuchungen wurden in SSFLC-Zellen der Firma EHC aus Tokio durchgeführt. Diese bestehen aus zwei Glassubstraten mit je einer 4x4 mm großen Elektrode aus Indium-Zinnoxid sowie einer Polyimid-Orientierungsschicht, die in gleiche Richtung gerieben ist. Ihr Abstand beträgt 10 μm .

Polarisationsmikroskopie

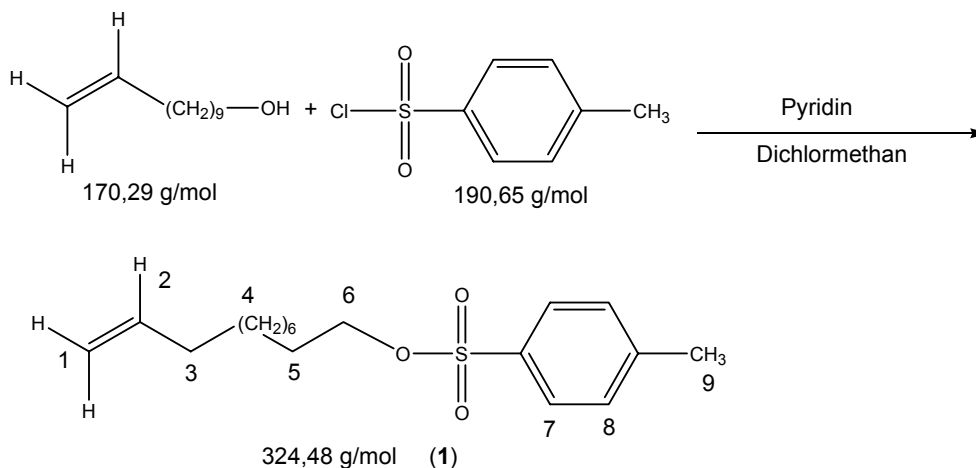
Für polarisationsmikroskopische Untersuchungen sowie optische Mikroskopmessungen wurde ein Olympus BH-2-Mikroskop eingesetzt. Die Temperierung der Proben erfolgte in einem Mettler FP 82 HAT-Heiztisch mit einem Mettler FP 90 Central Prozessor.

Röntgenkleinwinkelstreuung

Für die Röntgenkleinwinkelmessungen wurde eine Kratky-Kompaktkamera (Firma A. Paar, Graz) unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung (Wellenlänge von 1,5418 Å) verwendet. Die Detektion der Streustrahlung erfolgte mit einem Zählrohrdetektor (PSD 50, M. Braun, München).

8.2 Synthese der niedermolekularen Flüssigkristalle

8.2.1 Toluol-4-sulfonsäure-undec-10-enylester (1)⁶¹



120 ml (0,6 mol) 10-Undecen-ol und 51 ml (0,63 mol) Pyridin werden in 80 ml Dichlormethan in einem 1000 ml-Kolben gelöst. Unter Rühren und Eisbadkühlung wird eine Lösung aus 120,1 g Tosylchlorid (0,63 mol) und 120 ml Dichlormethan zugetropft und anschließend bei Raumtemperatur weiter gerührt.

Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel PE:EE 9:1). Das Reaktionsprodukt färbt im Gegensatz zu Tosylchlorid mit Hanes-Isherwood-Reagenz an; der Alkohol Undecenol ist nur durch Anfärben sichtbar.

Da nach einer Reaktionsdauer von 4,5 Stunden immer noch Undecenol nachzuweisen war, werden weitere 10 ml Pyridin und 4 g Tosylchlorid dazugegeben sowie für 2 Stunden im Wasserbad auf 40 °C erwärmt. Nach Rühren über Nacht ist der Umsatz vollständig.

Der entstandene Niederschlag wird über Cellite abgesaugt und zweimal mit Dichlormethan gewaschen und das Filtrat mit Wasser versetzt, um überschüssiges Tosylchlorid zu hydrolysieren. Danach erfolgt die Abtrennung der organischen Phase, die gegen Wasser (mit NaCl gesättigt) ausgeschüttelt wird. Die vereinigten wässrigen Phasen werden zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt und anschließend die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet.

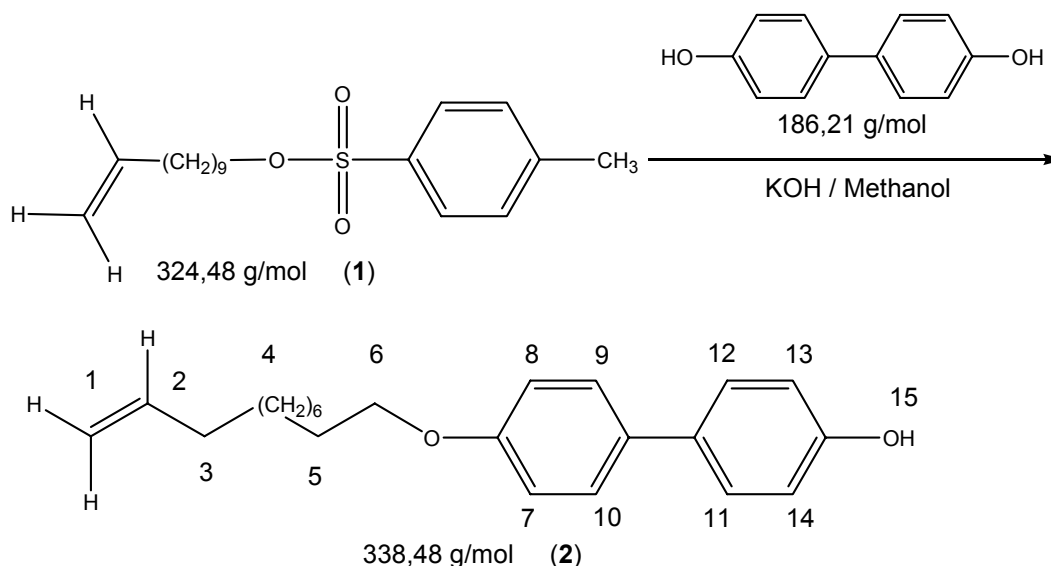
Das Produkt erhält man durch Entfernen des Lösungsmittels bei 40 °C im Vakuum und Trocknen ebenfalls bei 40 °C im Hochvakuum.

Ausbeute: 183,2 g (93,6 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 7.77 (d, 2H, H-6); 7.32 (d, 2H, H-7); 5.77 (m, 1H, H-2); 4.95 (d, 1H, H-1 trans); 4.91 (d, 1H, H-1 cis); 3.99 (t, 2H, H-6); 2.43 (s, 3H, H-9); 2.00 (m, 2H, H-3); 1.61 (m, 2H, H-5); 1.45-1.25 (m, 12H, H-4)

8.2.2 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (2)



104.45 g (0,56 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 33 g (0,59 mol; 1,05 eq.) KOH werden in 700 ml Methanol erhitzt. Der in 500 ml Methanol gelöste Toluol-4-sulfonsäure-undec-10-enylester (182 g, 0,56 mol; **1**) wird langsam in der Hitze zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen über Nacht wird der ausgefallene Niederschlag (Nebenprodukt) abgesaugt und viermal mit wenig Methanol gewaschen. Die vereinigten organischen Lösungen werden einrotiert und in Ethanol umkristallisiert, indem der Feststoff in viel Ethanol in der Hitze gelöst und das bei 20 °C ausgefallene Edukt abfiltriert wird.

Anschließend wird die Mutterlauge einrotiert und der Feststoff mit PE und EE (5:1) ausgekocht. Dabei werden für 100 g Rohprodukt 3 l Ethanol und 1,5 l PE/EE benötigt. Nach Abkühlen der Lösung auf 4 °C wird der Niederschlag abgesaugt.

Ausbeute: 65,8 g (34,7 % d. Th.), feine weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 125 – 127 °C

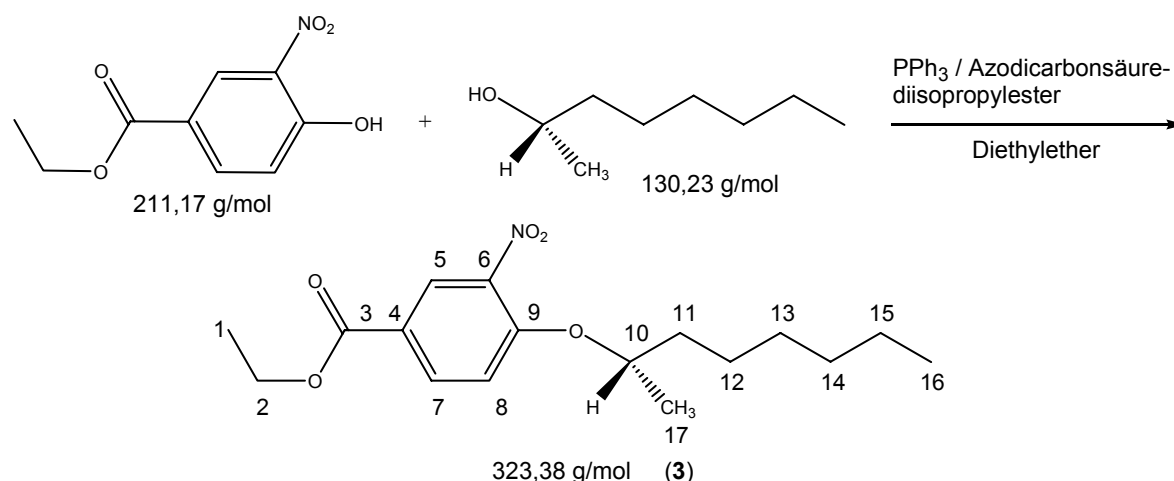
IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3380 (ν OH), 2930, 2851 (ν CH₂, CH₃), 1611, 1503 (ν C=C), 1250 (ν C–O), 821 (δ =C–H)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):

δ [ppm]: 8.39 (s, 1H, H-15); 7.44 (2d, 4H, H-9, H-12); 6.95 (d, 2H, H-8); 6.88 (d, 2H, H-13); 5.80 (m, 1H, H-2); 5.01 (d, 1H, H-1 trans); 4.89 (d, 1H, H-1 cis); 4.00 (t, 2H, H-6); 2.87 (m, 2H, H-3); 1.77 (m, 2H, H-5); 1.50 – 1.30 (m, 12H, H-4)

8.2.3 (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäureethylester (3)⁶²



20 g (95 mmol) Ethyl-4-hydroxy-3-nitro-benzoat, 12,33 g (95 mmol) L(-)-2-Octanol und 24,84 g (95 mmol) Triphenylphosphin werden in 150 ml abs. Diethylether gelöst und mit Eis gekühlt. Anschließend werden 19,15 g (95 mmol) Azodicarbonsäure-diisopropylester in 80 ml abs. Diethylether langsam bei 5 bis 10 °C zugetropft. Danach rührt man für 24 Stunden und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: PE/EE 10:1).

Anschließend wird das ausgefallene Triphenylphosphinoxid über eine Fritte abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und das Filtrat eingeengt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch eine Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: PE/EE 20:1).

Ausbeute: 27,20 g (89 % d. Th.), gelbe, leicht viskose Flüssigkeit

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = + 14,48^\circ$ ($c_{\text{Probe}} = 4,6$ g/100 ml CHCl_3)

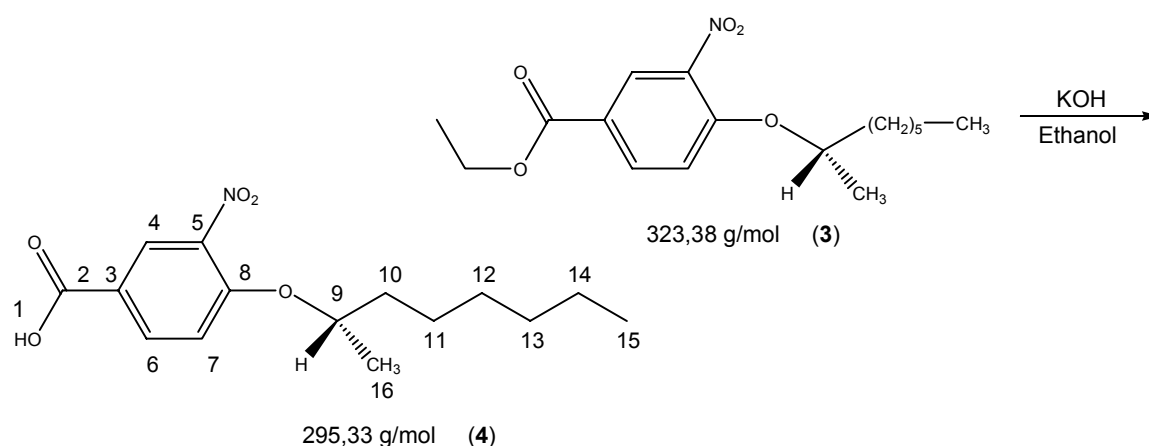
IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3070 (ν $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 2933, 2859 (ν CH_2 , CH_3), 1722 (ν C=O), 1616 (ν $\text{C=C}_{\text{aromat.}}$), 1539 (ν NO_2), 1367 (ν NO_2), 1280 (ν C-O), 1243, 762 (δ $=\text{C-H}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 8.41 (d, 1H, H-5); 8.14 (dd, 1H, H-7); 7.06 (d, 1H, H-8); 4.56 (m, 1H, H-10); 4.36 (q, 2H, H-2); 1.85-1.20 (m, 16H, H-1, H-11, H-12, H-13, H-14, H15); 0.85 (t, 3H, H-16)

8.2.4 (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (4)⁶³



9,44 g Kaliumhydroxid (168,2 mmol) werden in der Wärme in 200 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung aus 27,20 g (84,1 mmol) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäureethylester (3) in 200 ml Ethanol versetzt. Anschließend wird die Lösung 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Beim Abkühlen fällt Kaliumhydroxid aus, und man setzt soviel Wasser zu, bis man eine klare Lösung erhält, die durch Zugabe von 3 N Salzsäure auf pH 4 angesäuert wird.

Zur Aufarbeitung wird das Produkt zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt, wobei zur Phasentrennung viel Wasser zugegeben werden muß. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingengt. Das Produkt erhält man durch Gefriertrocknung aus Benzol.

Ausbeute: 16,75 g (67 % d. Th.), beige, wachsartiger Feststoff

Schmelzpunkt: 60 °C

Masse (FD): $m/z [u e_0^{-1}] = 296,2$ (100%, M^+)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = + 12,81^\circ$ ($C_{\text{Probe}} = 4,9 \text{ g/100 ml CHCl}_3$)

Elementaranalyse:	ber.:	61,00% C	7,17% H	4,74% N
	gef.:	61,07% C	7,15% H	4,74% N

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3084 ($\nu \text{ CH}_{\text{aromat.}}$), 2955, 2859 ($\nu \text{ CH}_2, \text{CH}_3$), 1696 ($\nu \text{ C=O}$), 1615 ($\nu \text{ C=C}_{\text{aromat.}}$), 1538 ($\nu \text{ NO}_2$), 1429 ($\delta \text{ CH}_2, \text{CH}_3$), 1356 ($\nu \text{ NO}_2$), 1283 ($\nu \text{ C-O}$), 938, 766, 686

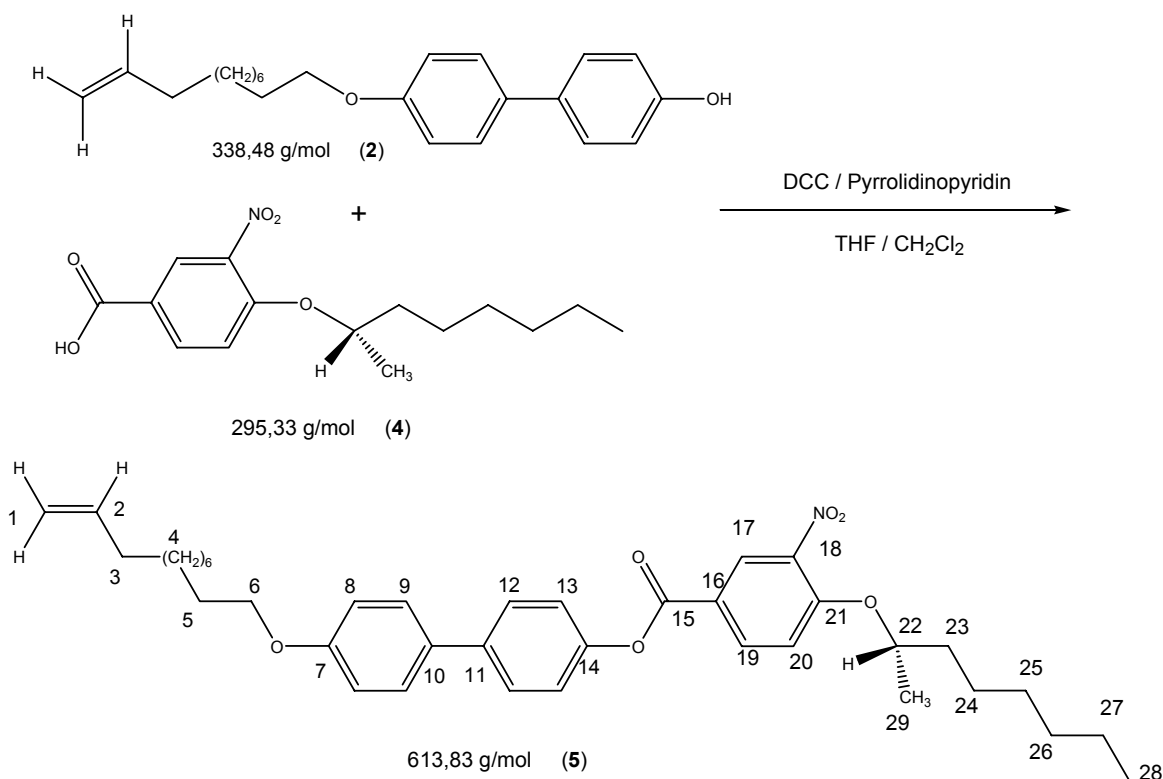
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 10.92 (bs, 1H, H-1); 8.48 (d, 1H, H-4); 8.21 (dd, 1H, H-6); 7.10 (d, 1H, H-7); 4.60 (m, 1H, H-9); 4.36 (q, 2H, H-2); 1.85-1.20 (m, 13H, H-10, H-11, H-12, H-13, H-14, H-16); 0.85 (t, 3H, H-15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75,45 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 170.2 (C-2); 155.6 (C-8); 140.4 (C-5), 135.3 (C-6); 127.8 (C-4); 120.7 (C-3); 114.7 (C-7); 76.6 (C-9); 36.0 (C-10); 31.6 (C-13); 29.1 (C-12); 25.1 (C-11); 22.6 (C-14); 19.4 (C-16); 14.0 (C-15)

8.2.5 (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester (5)⁶⁴



5,96 g (20,2 mmol) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (4), 6,51 g (19,2 mmol) 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (2) und 0,30 g (2,0 mmol) Pyrrolidinopyridin werden vorgelegt, die Apparatur evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Nach der Zugabe von 90 ml abs. Tetrahydrofuran im Stickstoff-Gegenstrom, wird die Lösung auf 0 °C abgekühlt und langsam eine Lösung Dicyclohexycarbodiimid in abs. Dichlormethan zugegeben. Der Ansatz wird über Nacht gerührt und erwärmt sich dabei auf Raumtemperatur. Der vollständige Umsatz der Reaktion lässt sich mittels Dünnschichtchromatographie verfolgen (Laufmittel: PE/EE 15 : 1).

Zur Aufarbeitung wird der ausgefallene Harnstoff durch Absaugen über Cellite abgetrennt und mit Tetrahydrofuran gewaschen. Die organischen Phasen werden eingengt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: PE/EE 9:1) gereinigt. Zur Beschleunigung der Säulenchromatographie wird das Laufmittel kontinuierlich polarer eingestellt. Das Reinprodukt erhält man durch Trocknen im Hochvakuum.

Ausbeute: 10,16 g (86 % d. Th.), gelblicher, wachsartiger Feststoff

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = + 5,69^\circ$

Elementaranalyse:	ber.:	61,00% C	7,17% H	4,74% N
	gef.:	61,07% C	7,15% H	4,74% N

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3050 (ν $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 2923, 2851 (ν CH_2 , CH_3), 1739 (ν C=O), 1624 (ν $\text{C=C}_{\text{aromat.}}$), 1539 (ν NO_2), 1500 (ν $\text{C=C}_{\text{aromat.}}$), 1349 (ν NO_2), 1283 (ν C-O), 1247, 1219, 912, 737

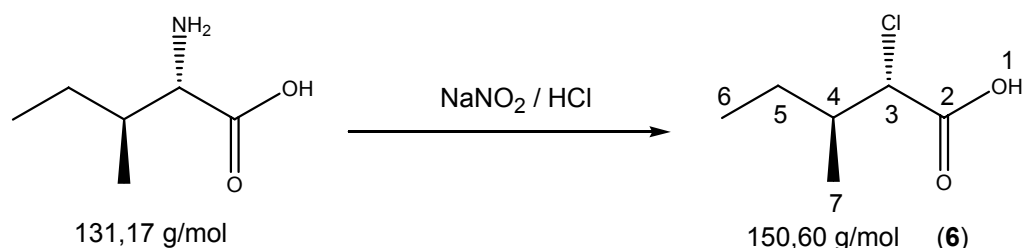
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 8.61 (d, 1H, H-17); 8.30 (dd, 1H, H-19); 7.56 (d, 2H, H-12); 7.49 (d, 2H, H-9); 7.22 (d, 2H, H-13); 7.14 (d, 1H, H-20); 6.95 (d, 2H, H-8); 5.80 (m, 1H, H-2); 5.01 (d, 1H, H-1 trans); 4.89 (d, 1H, H-1 cis); 4.62 (m, 1H, H-22); 3.98 (t, 2H, H-6); 2.02 (m, 2H, H-3) 1.85-1.20 (m, 27H, H-4, H-5, H-23, H-24, H-25, H-26, H-27, H-29); 0.87 (t, 3H, H-28)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75,45 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 163.3 (C-15); 158.9 (C-7); 155.4 (C-21); 149.6 (C-14); 140.5 (C-18); 139.2 (C-2); 139.0 (C-11); 135.4 (C-19); 132.6 (C-10); 128.1 (2C, C-9); 127.8 (2C, C-12); 127.7 (C-17); 121.7 (2C, C-13); 121.2 (C-16); 114.9 (3C, C-8, C-20); 114.2 (C-1); 77.0 (C-22); 68.1 (C-6); 36.1 (C-23); 33.8 (C-3); 31.7 (C-26); 29.5 / 29.4 / 29.4 / 29.3 / 29.1 / 28.9 / 26.1 (8C, C-4, C-5, C-25); 25.2 (C-24); 22.6 (C-27); 19.4 (C-29) 14.1 (C-28)

8.2.6 (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (6)⁶⁵



50,0 g (381 mmol) L-Isoleucin werden in 900 ml 5 N Salzsäure gelöst und im Eis/Kochsalz-Bad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 41,9 g Natriumnitrit (607 mmol) in 150 ml Wasser aus einem gekühlten Tropftrichter unter

starkem Rühren langsam zugetropft. Dabei soll die Temperatur nicht über 5 °C steigen. Anschließend wird weitere 5 Stunden bei 0 - 5 °C und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die bei der Umsetzung entstandenen nitrose Gase werden durch Rühren im Vakuum entfernt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 75 g Natriumcarbonat neutralisiert und viermal mit je 150 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden auf ca. 80 ml einrotiert und mit 20 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die dabei entstehende wässrige Phase wird dreimal mit 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abrotiert. Das Reinprodukt erhält man durch eine fraktionierte Destillation, die zwei produkthaltige Fraktionen ergibt. (Lit.: 59 ± 6 % Ausbeute, Sdp. 112 °C/ 10 mm Hg, $[\alpha]_D^{20} = -4,78^\circ$)

Ausbeute: 1. Fraktion: 13,81 g Siedepunkt: 55 °C (1·10⁻³ mbar)
 2. Fraktion: 7,15 g Siedepunkt: 51 °C (8·10⁻³ mbar)

Gesamtausbeute: 20,96 g (37% d. Th.) klare, farblose Flüssigkeit

Drehwert: 1. Fraktion: $[\alpha]_D^{20} = -4,77^\circ$ (C_{Probe} = 8,69 g/100 ml CHCl₃)
 2. Fraktion: $[\alpha]_D^{20} = -4,61^\circ$ (C_{Probe} = 9,93 g/100 ml CHCl₃)

Elementaranalyse: ber.: 47,85% C 7,36% H
 gef.: 48,32% C 7,68% H

Masse (FD): m/z [u e₀⁻¹] = 151,6 (100%, M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3070 (ν CH_{aromat.}), 2968, 2922, 2862 (ν CH₂, CH₃), 1760 (ν C=O), 1606 (ν C=C_{aromat.}), 1498 (ν C=C_{aromat.}), 1476, 1286 (ν C-O), 1250, 1214, 1172, 1156, 830

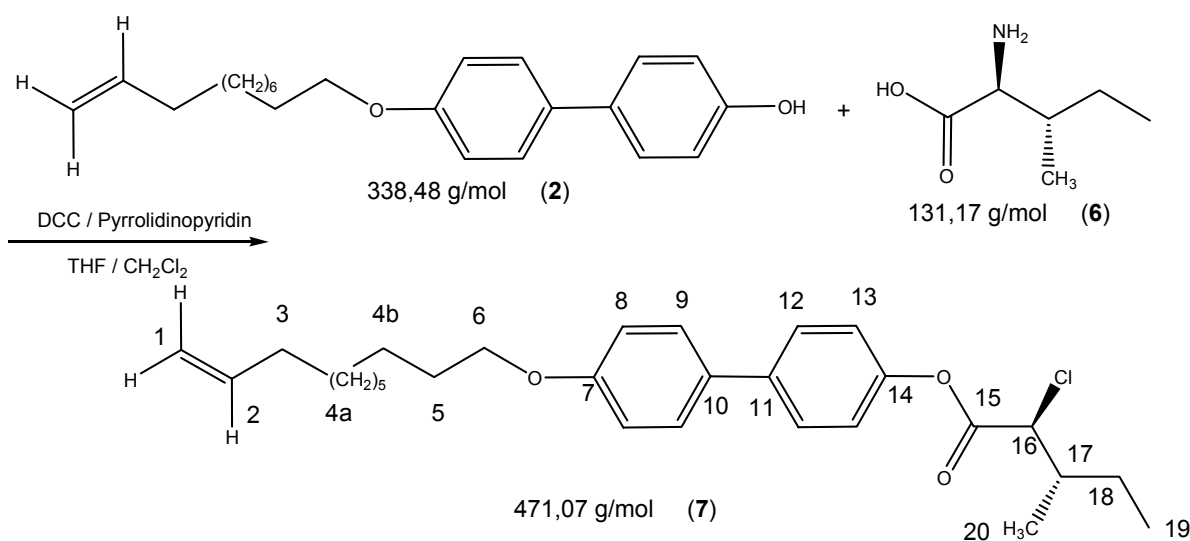
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 10.50 (bs, 1H, H-1); 4.22 (d, 1H, H-3); 2.05 (m, 1H, H-4); 1.60 – 1.30 (m, 2H, H-5); 1.06 – 1.00 (m, 6H, H-6, H-7)

¹³C-NMR (75,45 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 175.3 (1C, C-2); 62.6 (1C, C-3); 38.8 (1C, C-4); 24.9 (1C, C-5); 15.8 (1C, C-7); 10.8 (1C, C-6)

8.2.7 (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylester (7)⁶⁴



4,67 g (31,22 mmol) (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (6), 10,06 g (29,73 mmol) 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (2) und 463 mg 4-Pyrrolidinopyridin (3,12 mmol) werden in einen Kolben gegeben, der evakuiert und mit Stickstoff belüftet wird. Als Lösungsmittel werden im Stickstoffgegenstrom 80 ml abs. Tetrahydrofuran zugegeben. Der Reaktionsansatz wird auf 0 °C abgekühlt und langsam eine Lösung von 6,44 g Dicyclohexylcarbodiimid (31,22 mmol) in 20 ml abs. Dichlormethan zugetropft. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 20 Stunden. Mittels Dünnschichtchromatographie lässt sich der Umsatz verfolgen (Laufmittel: PE/EE 10 : 1).

Der ausgefallene Harnstoff wird über Cellite abgesaugt und zweimal mit Tetrahydrofuran gewaschen. Das Filtrat wird unter Vakuum bei 40 °C eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: PE/EE 10 : 1).

Ausbeute: 11,09 g (79 % d. Th.), weißer Feststoff

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = + 3,90^\circ$ ($C_{\text{Probe}} = 6,1 \text{ g}/100 \text{ ml CHCl}_3$)

IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3070$ (ν O-H), 2980, 2930, 2850 (ν CH₂, CH₃), 1750 (ν C=O), 1480, 1420, 1390, 1290, 1200, 910

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

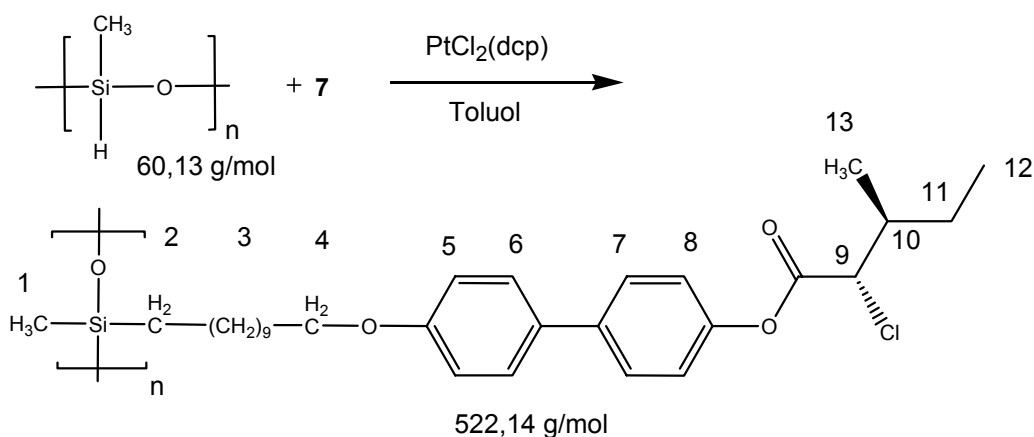
δ [ppm]: 7.58-7.45 (2d, 4H, H-9, H-12); 7.15 (d, 2H, H-13); 6.95 (d, 2H, H-8); 5.80 (m, 1H, H-2); 4.96 (d, 1H, H-1 trans); 4.91 (d, 1H, H-1 cis); 4.38 (d, 1H, H-16), 3.97 (t, 2H, H-6); 2.22 (m, 1H, H-17); 2.02 (m, 2H, H-3); 1.77 (m, 2H, H-5); 1.50-1.25 (m, 14H, H-4, H-18); 1.13 (d, 3H, H-20); 0.98 (t, 3H, H-19)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75,45 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 168.0 (C-15); 158.9 (C-7); 149.2 (C-14); 139.2; 139,1 (3C, C-2, C-11); 132.5 (C-10); 128.1 (2C, C-9); 127.8 (2C, C-12); 121.3 (2C, C-13); 114.8 (2C, C-8); 114.1 (C-1); 68.1 (C-6); 62.7 (C-16); 39.1 (C-17); 33.8 (C-3); 29.5 / 29.4 / 29.4 / 28.9 / 29.1 / 28.9 (6C, C-4a, C-5); 26.0 (C-4b); 25.2 (C-18); 16,0 (C-20); 10,9 (C-19)

8.3 Synthese der flüssigkristallinen Polysiloxane

8.3.1 Homopolysiloxan mit Zweiringmesogen (HP2)



174 mg (2,90 mmol / 1 eq. bezogen auf SiH-Gruppen) Polymethylhydrogensiloxan und 1,50 g (3,19 mmol / 1,1 eq.) (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylester (7) werden in einem Stickstoffkolben unter Stickstoffatmosphäre in 15 ml abs. Toluol gelöst. Die Lösung wird auf 100 °C erhitzt und die Katalysatorlösung (1,3 mg PtCl₂(dcp) in 5 ml abs. Toluol) zugegeben. Da bei der Reaktionskontrolle nach 24 Stunden mittels IR-Spektroskopie die SiH-Bande noch nicht verschwunden ist, werden nochmals 0,5 ml der Katalysatorlösung zugesetzt und weitere 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend ist im IR-Spektrum keine

SiH-Bande mehr sichtbar und es werden 2 ml Pent-1-en zugespritzt. Das Produkt wird in 300 ml Methanol ausgefällt und abzentrifugiert.

Zur weiteren Aufarbeitung wird das Polymer zweimal aus Methanol umgefällt (Lösungsmittel Chloroform), wobei die Lösung einmal durch einen 5µm-Spritzenfilter gegeben wird.

Ausbeute: 986 mg (65 % d. Th.), grau-weißer Feststoff

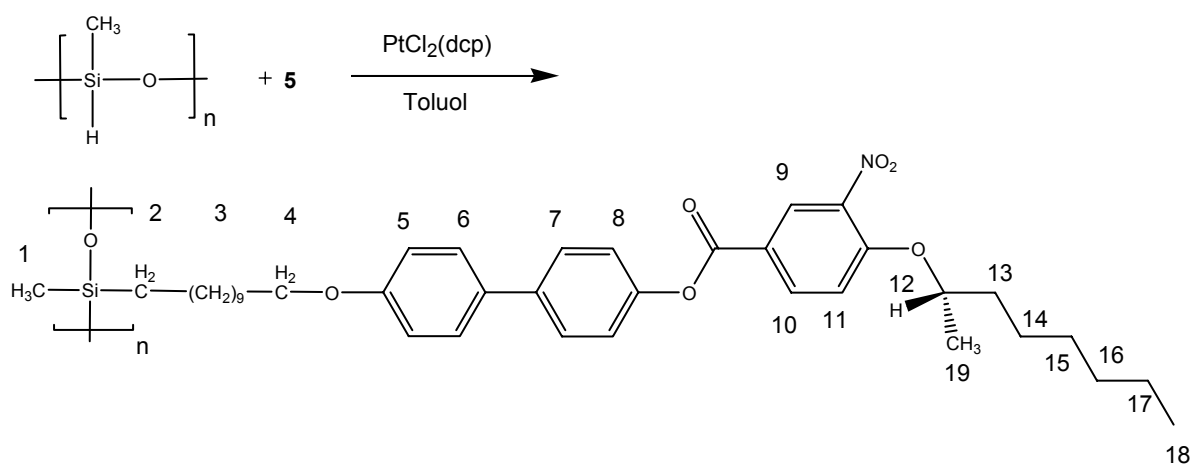
IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2967, 2926, 2855 (ν CH₂, CH₃), 1760 (ν C=O), 1608 (ν C=C_{aromat.}), 1498 (ν C=C_{aromat.}), 1290, 1255, 1232, 1214 (ν C–O), 1030, 807

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 7.48-7.37 (2d, 4H, H-6, H-7); 7.08 (d, 2H, H-8); 6.86 (d, 2H, H-5); 4.35 (d, 1H, H-9); 3.95-3.82 (bs, 2H, H-4); 2.27-2.13 (bs, 1H, H-10); 1.83-1.20 (m, 20H, H-3, H-11), 1.10 (d, 3H, H-13); 0.95 (t, 3H, H-12); 0.60-0.40 (bs, 2H, H-2); 0.08 (m, 3.8H, H-1, Si(CH₃)₃)

8.3.2 Homopolysiloxan mit Dreiringmesogen (HP3)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 89 mg (1,48 mmol / 1 eq. bezogen auf SiH-Gruppen) Polymethylhydrogensiloxan, 1,00 g (1,62 mmol / 1,1 eq.) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester (5), 10 ml abs. Toluol und 0,2 ml Katalysatorlösung (8,6 mg PtCl₂(dcp) in 2 ml abs. Toluol). Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei 100 °C gerührt, wobei der Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch verfolgt wird. Nach Abkühlen der Lösung auf 50 °C wird 1 ml Methanol zugegeben, weitere 15 Minuten gerührt und

die Lösung zum Ausfällen des Produkts über einen Wattefilter in 400 ml Methanol gegeben. Der abzentrifugierte Niederschlag wird in Chloroform gelöst und über eine kurze Aluminiumoxid-Säule (neutral) gegeben, um Platinreste zu entfernen. Das Produkt wird nach Einengen des Eluats in 400 ml Methanol ausgefällt und abzentrifugiert. Als letzter Reinigungsschritt wird der Niederschlag nochmals in Chloroform gelöst, die Polymerlösung durch einen Spritzenvorsatzfilter (5 µm) gegeben und das Polymer in 400 ml Methanol ausgefällt. Das Reinprodukt erhält man durch Trocknen im Hochvakuum.

Ausbeute: 780 mg (78 % d. Th.), weißer Feststoff

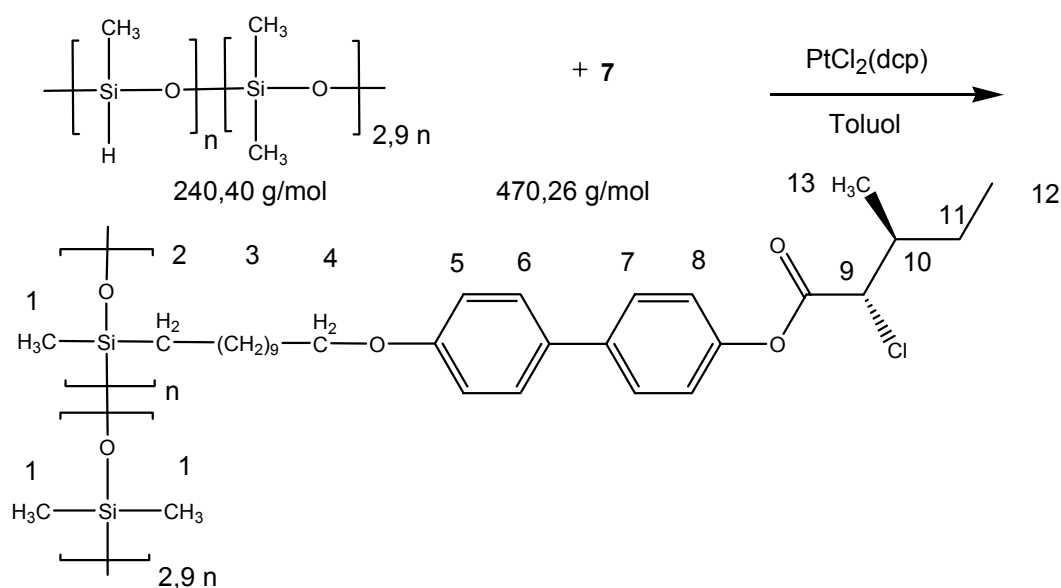
IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923, 2853 (ν CH₂, CH₃), 1739 (ν C=O), 1616 (ν C=C_{aromat.}), 1539 (ν NO₂), 1499 (ν C=C_{aromat.}), 1350 (ν NO₂), 1282 (ν C–O), 1210, 1169, 1092, 1036, 804

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 8.53 (s, 1H, H-9); 8.22 (d, 1H, H-10); 7.55-7.35 (m, 4H, H-6, H-7); 7.20-7.07 (m, 3H, H-8, H-11); 6.87 (d, 2H, H-5); 4.59 (m, 1H, H-12); 3.88 (t, 2H, H-4); 1.85-1.10 (m, 31H, H-3, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17, H-19); 0.84 (t, 3H, H-18); 0.51 (t, 2H, H-2); 0.05 (m, 3.8H, H-1, Si(CH₃)₃)

8.3.3 Copolysiloxan mit Zweiringmesogen (CP2)



426 mg (1,77 mmol / 1 eq. bezogen auf SiH-Gruppen) Poly-(methylhydrogen-codimethyl)-siloxan und 1,00 g (2,13 mmol / 1,2 eq.) (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylester (7) werden unter Stickstoffatmosphäre in 20 ml abs. Toluol gelöst. Die Lösung wird auf 100 °C erhitzt, 0,4 ml der Katalysatorlösung zugegeben (6,5 mg PtCl₂(dcp) in 2ml abs. Toluol) und drei Tage gerührt.

Da bei der Reaktionskontrolle (IR) eine schwache SiH-Bande sichtbar ist, werden 0,2 ml der Katalysatorlösung zugesetzt und einen Tag bei 100 °C weiter gerührt. Anschließend gibt man 1 ml Pent-1-en sowie 0,2 ml der Katalysatorlösung zu und lässt den Reaktionsansatz 1 Stunde rühren.

Das Polymer wird in Methanol ausgefällt, abzentrifugiert und zur Aufarbeitung in Chloroform gelöst und über eine Aluminiumoxidsäule (neutral) filtriert. Vor dem Ausfällen in Methanol wird die eingeeengte Polymerlösung über einen 0,45 µm-Spritzenfilter gegeben. Zweimaliges Umfällen aus Methanol schließt sich an (Lösungsmittel Chloroform).

Ausbeute: 1,05 g (84 % d. Th.), weißer Feststoff

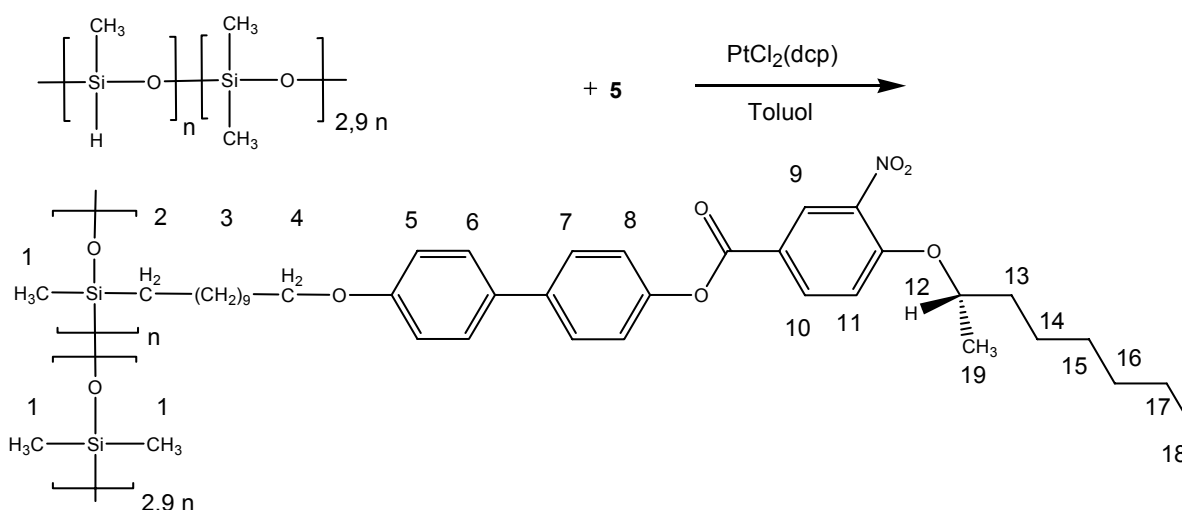
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2963, 2923, 2853 (ν CH₂, CH₃), 1764 (ν C=O), 1607 (ν C=C_{aromat.}), 1498 (ν C=C_{aromat.}), 1258, 1208 (ν C–O), 1084, 1014, 796

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 7.55-7.43 (2d, 4H, H-6, H-7); 7.12 (d, 2H, H-8); 6.91 (d, 2H, H-5); 4.36 (d, 1H, H-9); 3.99-3.87 (bs, 2H, H-4); 2.25-2.13 (bs, 1H, H-10); 1.83-1.20 (m, 20H, H-3, H-11), 1.12 (d, 3H, H-13); 0.96 (t, 3H, H-12); 0.48 (t, 2H, H-2); 0.05 (m, 22.4H, H-1, Si(CH₃)₃)

8.3.4 Copolysiloxan mit Dreiringmesogen (CP3)



450 mg (1,74 mmol / 1 eq. bezogen auf SiH-Gruppen) Poly-(methylhydrogen-codimethyl)-siloxan und 1,17 g (1,89 mmol / 1,1 eq.) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester (**5**) werden unter Inertgasatmosphäre in ein ausgeheiztes Schlenkrohr gegeben und mit 20 ml abs. Toluol sowie der Katalysatorlösung (8 mg PtCl₂(dcp) in Toluol) versetzt. Der Reaktionsansatz wird bei 100 °C drei Tage gerührt. Nach der Reaktionskontrolle mittels IR-Spektroskopie (vollständiger Umsatz der SiH-Gruppen) wird 1 ml Pent-1-en zugespritzt und 2 Stunden weitergerührt.

Das Produkt erhält man durch Ausfällen in 200 ml Methanol als feinen weißen Niederschlag, der bei 0 - 5 °C koaguliert. Nach dem Zentrifugieren (30 min) lässt sich der größte Teil des Polymers abtrennen, und die überstehende milchige Lösung koaguliert über Nacht vollständig. Zur Aufarbeitung wird der gesamte Niederschlag in

Chloroform gelöst und über eine kurze Aluminiumoxidsäule (neutral) filtriert. Die Lösung wird eingengt und das Polymer in Methanol ausgefällt. Anschließend wird das Produkt nochmals in Chloroform gelöst, durch einen Spritzenvorsatzfilter (5 µm) gegeben und aus Methanol gefällt.

Ausbeute: 548 mg (36 % d. Th.), weißer Feststoff

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2961, 2923, 2854 (ν CH₂, CH₃), 1736 (ν C=O), 1615 (ν C=C_{aromat.}), 1536 (ν NO₂), 1498 (ν C=C_{aromat.}), 1281, 1259, 1210 (ν C–O), 1088, 1015, 796

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

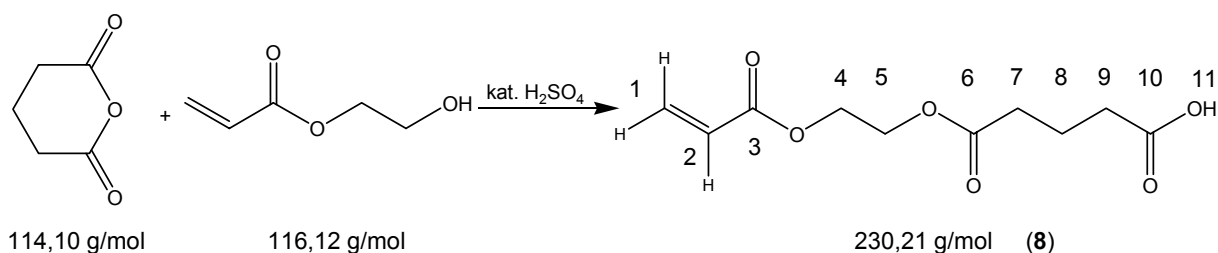
δ [ppm]: 8.59 (s, 1H, H-9); 8.28 (d, 1H, H-10); 7.56-7.46 (dd, 4H, H-6, H-7); 7.20-7.11 (m, 3H, H-8, H-11); 6.94 (d, 2H, H-5); 4.62 (m, 1H, H-12); 3.95 (t, 2H, H-4); 1.85-1.15 (m, 31H, H-3, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17, H-19); 0.86 (t, 3H, H-18); 0.49 (t, 2H, H-2); 0.06 (m, 22.4H, H-1, Si(CH₃)₃)

8.4 Vernetzbare flüssigkristalline Polysiloxane

8.4.1 Synthese der Vernetzer

8.4.1.1 Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (8)

34.2 g (0.3 mol) Glutarsäureanhydrid und 34.8 g (0.3 mol) Acrylsäure-2-hydroxyethyl-ester sowie ein Tropfen Schwefelsäure (konz.) werden gemischt und auf 55-60 °C erhitzt, damit das Glutarsäureanhydrid aufschmelzen kann. Nach etwa 3 Stunden lässt man den Reaktionsansatz abkühlen und gießt ihn auf 300 ml Eiswasser. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit 200 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei 30 °C Temperatur abrotiert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (PE/EE 3:1) gereinigt und unter Stickstoff im Tiefkühlschrank aufbewahrt.



Ausbeute: 24,2 g (35 % d. Th.), farbloses, sehr viskoses Öl

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3250-3100 (ν OH), 2959 (ν CH₂, CH₃), 1730 (ν C=O), 1636 (ν C=C), 1412, 1300, 1188

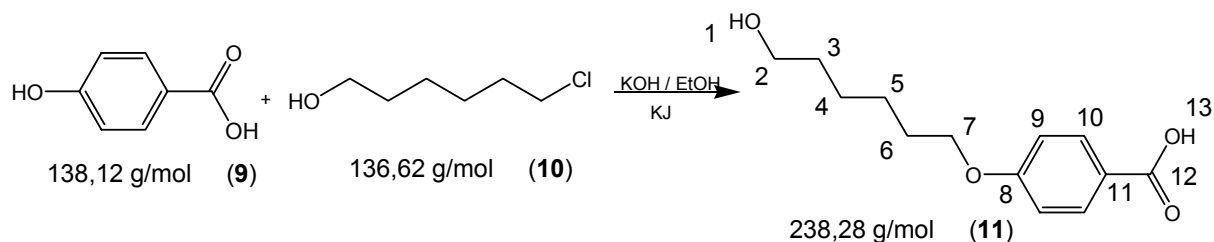
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 10,5 (s, 1H, H-11); 6,44-6,34 (d, 1H, H-1 trans); 6,16-5,95 (m, 1H, H-2); 5,85-5,78 (d, 1H, H-1 cis); 4,33-4,14 (m, 4 H, H-4, H-5); 2,54-2,31 (m, 4 H, H-7, H-9); 1,97-1,85 (m, 2 H, H-8)

¹³C-NMR (75,45 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 178.5 (C-10); 167.3 (C-6); 165,7 (C-3); 131.2 (C-1); 127.6 (C-2); 61.9 (2C, C-4, C-5); 32.7 / 32.6 (2C, C-7, C-9); 19.4 (C-6)

8.4.1.2 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoesäure (11)⁹²



Nach dem Lösen von 23,53 g 4-Hydroxybenzoesäure (170 mmol, 1 eq.) in 60 ml Ethanol wird eine Lösung aus 23 g KOH in 25 ml Wasser bei Raumtemperatur dazu getropft. Nach Zugabe einer Spatelspitze KI in die leicht trübe Lösung, tropft man während des Aufheizens im Ölbad 25,6 g 6-Chlorhexanol (187 mmol, 1.1 eq.) zügig zu. Es bilden sich zwei Phasen, und man lässt die Reaktionslösung 48 Stunden unter Rückfluss kochen, bis sich ein weißer Niederschlag aus KCl bildet.

Den Niederschlag löst man mit Wasser auf und schüttelt die wässrige Phase dreimal

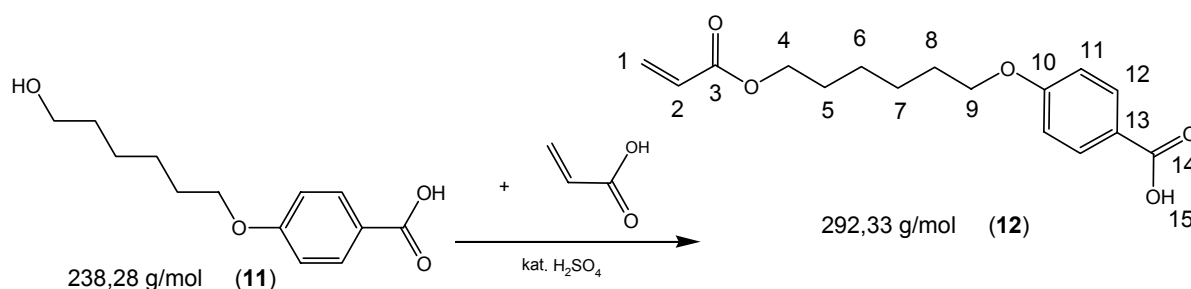
gegen je 100 ml Diethylether aus. Die gelbe wässrige Phase wird zur Entfernung fester Bestandteile filtriert und mit 3 N HCl unter Rühren bis zu einem pH-Wert von 1-2 angesäuert, wobei das Produkt 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoesäure als Niederschlag ausfällt. Man saugt das Rohprodukt ab und wäscht es solange mit Wasser, bis ein pH-Wert von 6 erreicht ist. Das Reinprodukt erhält man durch Umkristallisation mit Ethanol.

Ausbeute: 28,9 g (71 % d. Th.), weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6):

δ [ppm] = 12.57 (s, 1H, H-13); 7.86 (d, 2H, H-10); 6.98 (d, 2H, H-9); 4,35 (s, 1H, H-1); 4.01 (t, 2H, H-7); 3.37 (t, 2H, H-2); 1.75 (m, 2H, H-6); 1.68 – 1.40 (m, 6H, H-3, H-4, H-5)

8.4.1.3 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (12)



30,0 g (126 mmol) 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoesäure (11), 6,4 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 80 ml (84 g, 1,16 mol) frisch destillierte Acrylsäure sowie 2 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol als Inhibitor werden in 300 ml Chloroform gelöst und am inversen Wasserabscheider erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Zur Aufarbeitung wird der abgekühlte Reaktionsansatz mit der dreifachen Menge Diethylether versetzt und mehrmals gegen Wasser ausgeschüttelt. Anschließend trocknet man die organische Phase mit MgSO_4 , filtriert und engt sie auf etwa 400 ml ein. Das Rohprodukt kristallisiert im Gefrierschrank über Nacht aus, wird abgesaugt und zweimal mit lauwarmen Wasser sowie einmal mit kaltem Wasser gewaschen. Das Produkt 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (12) erhält man durch Umkristallisieren mit Diisopropylether (300 – 400 ml). Die Trocknung erfolgt im Hochvakuum.

Ausbeute: 18,77 g (53 % d. Th.), weißes Pulver

Schmelzpunkt: 91,7 °C (Lit.: 92 °C)

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2935, 2913, 2857 (ν CH₂, CH₃), 2668, 2564 (ν OH_{Säure}), 1726 (ν C=O_{Ester}), 1679 (ν C=O_{Säure}), 1606 (ν C=C_{aromat.}), 1432 (δ CH₂, CH₃), 1296, 1253 (ν C–O–C), 1196, 1167, 982, 796, 646

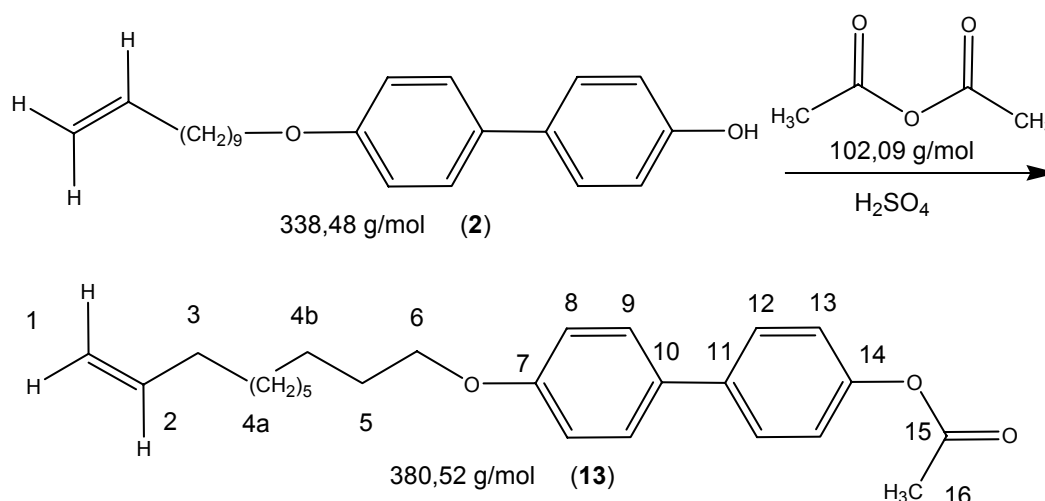
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 8.02 (d, 2H, H-12); 6.91 (d, 2H, H-11); 6.38 (d, 1H, H-1 trans); 6.15 (dd, 1H, H-2); 5.79 (d, 1H, H-1 cis); 4.16 (t, 2H, H-4); 4.01 (t, 2H, H-9); 1.81 (m, 2H, H-8); 1.69 (m, 2H, H-5); 1.47 (m, 4H, H-6, H-7)

¹³C-NMR (75,45 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 172.0 (C-14); 166.4 (C-3); 163.6 (C-10); 132.3 (2C, C-12); 130.6 (C-1); 128.4 (C-2); 121.5 (C-13); 114.2 (2C, C-11); 68.0 (C-9); 64.5 (C-4); 29.0; 28.5 (2C, C-5, C-6); 25.7; 25.6 (2C, C-6, C-7)

8.4.2 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (13)



21,2 g (0,063 mol) 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (2), 120 ml Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure werden im Reaktionskolben vereinigt und 3 Stunden unter Rückfluss in Stickstoffatmosphäre erhitzt. Beim Abkühlen über Nacht erhält man einen Niederschlag, der unter Zugabe von Essigsäureanhydrid aufgeschlämmt und auf Eiswasser gegossen wird. Der weiße Niederschlag wird

isoliert, mit einer Mischung aus Petrolether und Essigsäureethylester aufgeschlämmt, abrotiert und mit Toluol kodestilliert. Nach Trocknen im Hochvakuum über Nacht erhält man das reine Produkt, das sich mit Dünnschichtchromatographie nachweisen lässt (Laufmittel: PE/EE 10:1).

Ausbeute: 21,3 g (89 % d. Th.), weiß glänzende Blättchen

Schmelzpunkt: 90,4 °C

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3075 (ν CH_{aromat.}), 2921, 2851 (ν CH₂, CH₃), 1750 (ν C=O), 1606 (ν C=C_{aromat.}), 1496 (ν C=C_{aromat.}), 1368 (δ CH₃), 1236 (ν C–O), 833

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

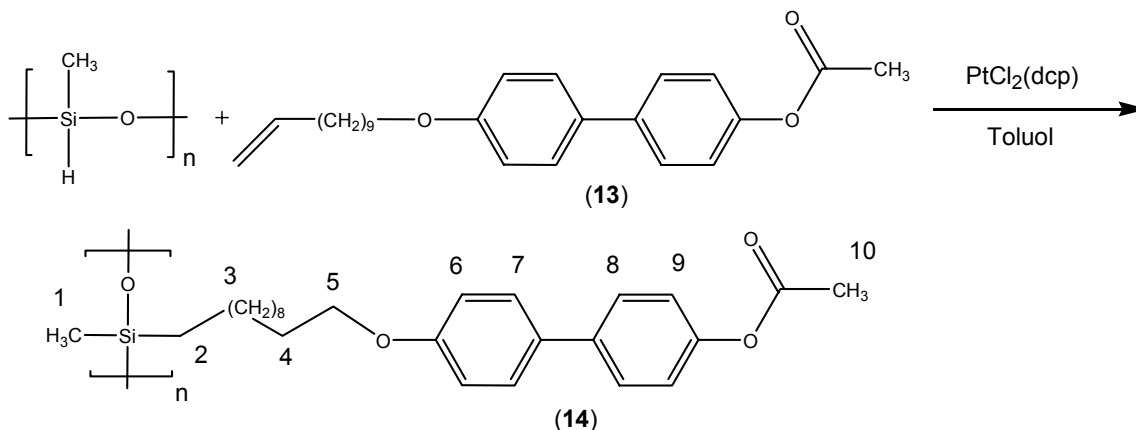
δ [ppm]: 7.47 (dd, 4H, H-9, H-12); 7.11 (d, 2H, H-13); 6.94 (d, 2H, H-8); 5.80 (m, 1H, H-2); 4.98 (d, 1H, H-1 trans); 4.91 (d, 1H, H-1 cis); 3.97 (t, 2H, H-6); 2.30 (s, 3H, H-16); 2.03 (m, 2H, H-3); 1.78 (m, 2H, H-5); 1.45-1.25 (m, 12H, H-4)

¹³C-NMR (75,45 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 169.6 (C-15); 158.8 (C-7); 149.6 (C-14); 139.2 (C-2); 138.7 (C-11); 132.7 (C-10); 128.1 (2C, C-9); 127.7 (C-12); 121.8 (2C, C-13); 114.8 (2C, C-8); 114.1 (C-1); 68.1 (C-6); 33.8 (C-3); 29.5 / 29.4 / 29.4 / 29.3 / 29.1 / 28.9 (6C, C-4a, C-5); 26.1 (C-4b); 21.1 (C-16)

8.4.3 Synthese der vernetzbaren Polysiloxane

8.4.3.1 Acetylgeschütztes Homopolysiloxan (14)



In einen ausgeheizten Stickstoffrundkolben werden unter Inertgasatmosphäre 722 mg (12,0 mmol / 1 eq. bezogen auf SiH-Gruppen) Polydimethylsiloxan, 5,68 g (15,0 mmol / 1,25 eq.) 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (**8**) und 120 ml abs. Toluol gegeben und bei 100 °C gelöst. Anschließend wird 1 ml der Katalysatorlösung (7,2 mg $\text{PtCl}_2(\text{dcp})$ in 2ml abs. Toluol) zugespritzt sowie nach 2 Stunden nochmals 1 ml der Katalysatorlösung. Der Reaktionsansatz wird drei Tage bei 100 °C gerührt.

Zur Absättigung nicht umgesetzter SiH-Gruppen wird 1 ml Pent-1-en zugegeben und nach weiteren 4 Stunden 2 ml Methanol in die heiße Lösung. Die Umsetzung der SiH-Gruppen wird kontinuierlich mittels IR-Spektroskopie verfolgt.

Zur Aufarbeitung fällt man die warme Reaktionsmischung aus Methanol. Der ausgefallene Niederschlag wird abzentrifugiert, anschließend in Chloroform gelöst und auf eine Aluminiumoxid-Säule (neutral) gegeben. Das Filtrat wird im Vakuum auf 150 ml eingengt und über einen Wattefilter aus 600 ml Methanol gefällt. Das Reinprodukt erhält man durch Abzentrifugieren des Niederschlags und Trocknen bei 30 °C im Hochvakuum.

Ausbeute: 3,92 g (74 % d. Th.), grau-brauner Feststoff

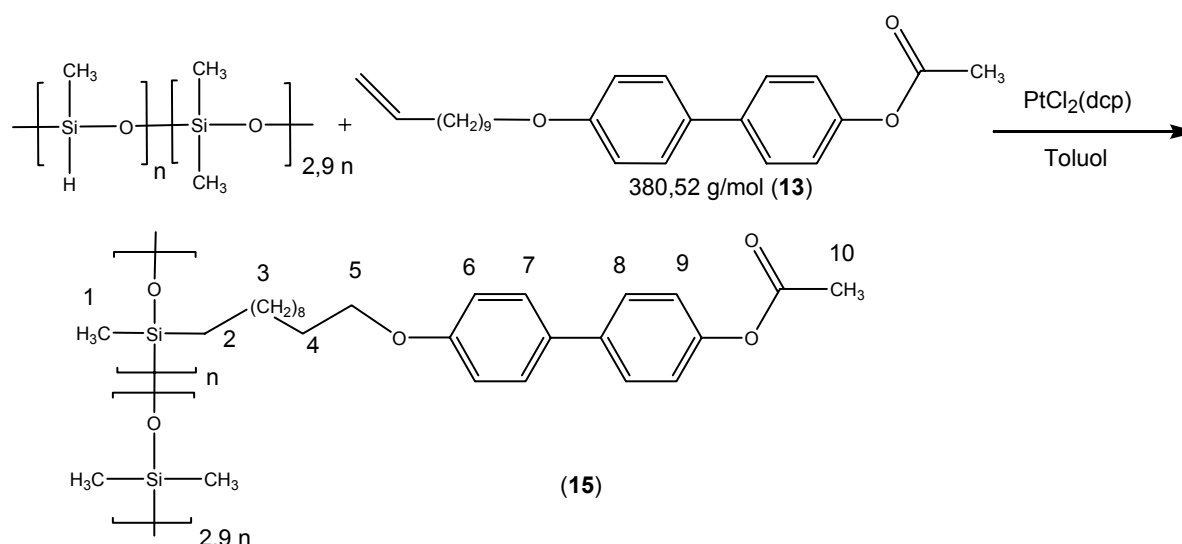
IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2920, 2852 (\nu \text{ CH}_2, \text{ CH}_3), 1756 (\nu \text{ C=O}), 1607 (\nu \text{ C=C}_{\text{aromat.}}), 1498 (\nu \text{ C=C}_{\text{aromat.}}), 1300, 1239, 1205 (\nu \text{ C-O}), 1091, 830, 800$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 7.45-7.36 (2d, 4H, H-7, H-8); 7.05 (d, 2H, H-9); 6.87 (d, 2H, H-6); 3.89 (t, 2H, H-5); 2.26 (s, 3H, H-10); 1.73 (m, 2H, H-4); 1.55-1.15 (m, 16H, H-3); 0.50 (t, 2H, H-2); 0.06 (m, 3.8H, H-1, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

8.4.3.2 Acetylgeschütztes Copolysiloxan (15)



In einen ausgeheizten Stickstoffrundkolben werden unter Inertgasatmosphäre 5 g (19,2 mmol / 1 eq. bezogen auf SiH -Gruppen) Poly-(methylhydrogen-codimethyl)siloxan, 8 g (21,1 mmol / 1,1 eq.) 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (**8**), 180 ml abs. Toluol und 1 Spatelspitze $\text{PtCl}_2(\text{dcp})$ als Katalysator gegeben. Der Reaktionsansatz wird 24 Stunden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Da bei den Reaktionskontrollen eine SiH -Bande im IR-Spektrum zu sehen ist, wird nach weiteren 24 bzw. 48 Stunden zusätzlicher Katalysator der Reaktionsmischung zugesetzt und übers Wochenende weitergerührt.

Anschließend werden 2 ml Pent-1-en sowie 1 Stunde später 2 ml Methanol zugespritzt. Danach lässt man die Lösung abkühlen und engt sie im Vakuum ein.

Der Rückstand wird mit Chloroform verdünnt und aus 600 ml Methanol gefällt. Den abzentrifugierten Niederschlag löst man erneut in Chloroform auf und filtriert ihn über eine kurze Aluminiumoxid-Säule (neutral), wobei mehrmals mit Chloroform nachgewaschen wird. Das gesamte Filtrat wird im Vakuum etwas eingengt, über einen Spritzenvorsatzfilter ($5\text{ }\mu\text{m}$) gegeben und weiter auf ca. 40 ml einrotiert. Das Produkt erhält man durch Fällen aus 450 ml Methanol und Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 9,30 g (76 % d. Th.), grau-brauner Feststoff

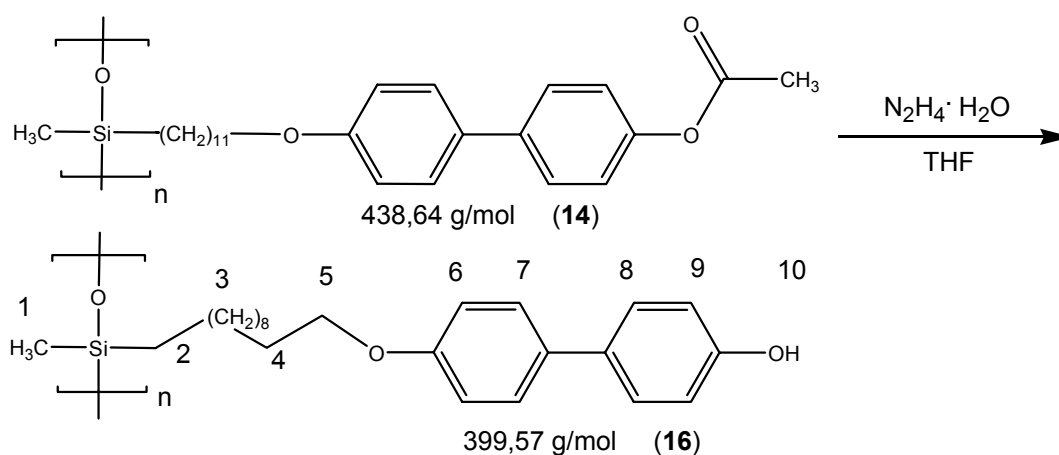
IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962, 2922, 2853 (ν CH_2 , CH_3), 1758 (ν $\text{C}=\text{O}$), 1607 (ν $\text{C}=\text{C}_{\text{aromat.}}$), 1499 (ν $\text{C}=\text{C}_{\text{aromat.}}$), 1260 (ν $\text{Si}-\text{C}$), 1094, 1024, 801

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 7.55-7.40 (dd, 4H, H-7, H-8); 7.09 (d, 2H, H-9); 6.92 (d, 2H, H-6); 3.96 (t, 2H, H-5); 2.30 (s, 3H, H-10); 1.77 (m, 2H, H-4); 1.50-1.15 (m, 16H, H-3); 0.49 (t, 2H, H-2); 0.05 (m, 22.4H, H-1, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

8.4.3.3 Entschütztes Homopolysiloxan (16)



3,9 g (8,89 mmol) des geschützten Homopolysiloxans (14) werden unter Erwärmen in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 18 ml (388 mmol) Hydrazinhydrat-Lösung versetzt. Der Reaktionsansatz wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und eine Stunde auf 100 °C erhitzt.

Anschließend lässt man die Lösung abkühlen und gibt sie auf Eiswasser. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und zur Reinigung in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst sowie in 600 ml Methanol ausgefällt. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,51 g (99 % d. Th.), grau-brauner Feststoff

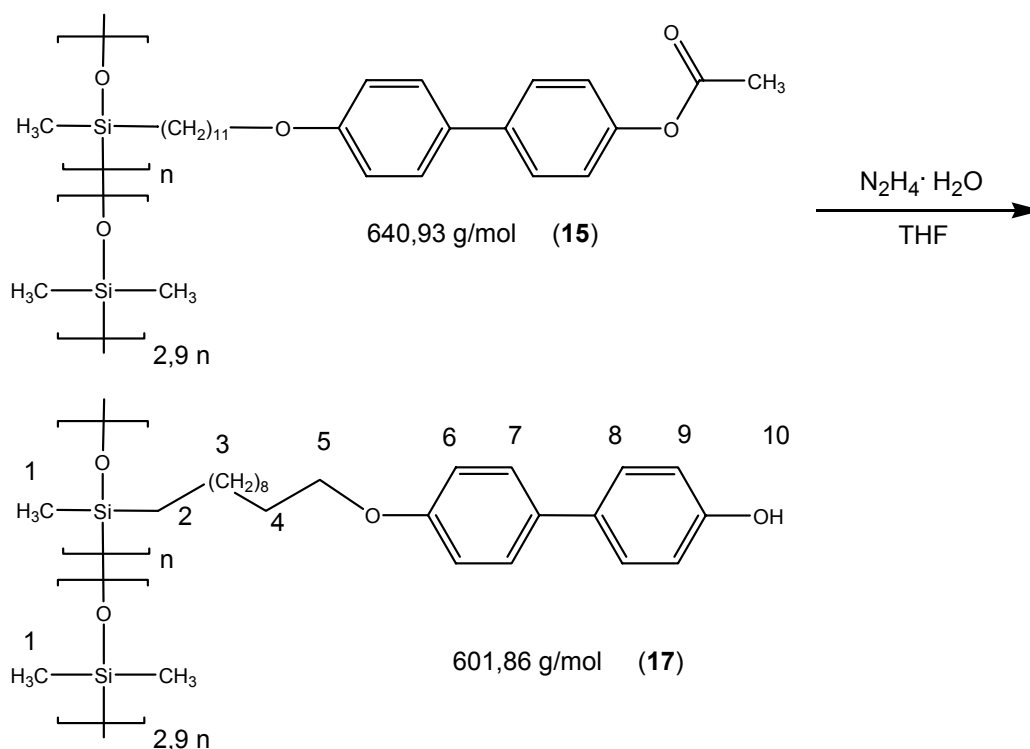
IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3570-3100 (ν OH), 2920, 2852 (ν CH_2 , CH_3), 1610 (ν $\text{C}=\text{C}_{\text{aromat.}}$), 1502 (ν $\text{C}=\text{C}_{\text{aromat.}}$), 1457, 1251 (ν $\text{Si}-\text{C}$), 1018, 821

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8):

δ [ppm]: 8.26 (s, 1H, H-10); 7.41-7.33 (m, 4H, H-7, H-8); 6.86 (d, 2H, H-6); 6.76 (d, 2H, H-9); 3.90 (m, 2H, H-5); 1.55-1.25 (m, 18H, H-3, H-4); 0.59 (m, 2H, H-2); 0.25-0.05 (m, 3.8H, H-1, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

8.4.3.4 Entschütztes Copolysiloxan (17)



5 g (7,8 mmol) des geschützten Copolysiloxans (**15**) werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und tropfenweise mit 15 ml Hydrazinhydratlösung versetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase wird filtriert sowie anschließend in viel Eiswasser gegossen. Dabei fällt das entschützte Polysiloxan aus und wird abzentrifugiert. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt nochmals in Tetrahydrofuran gelöst und in Methanol ausgefällt. Zur besseren Koagulation wird die Lösung über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Danach wird das Reinprodukt abzentrifugiert und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,6 g (55 % d. Th.), grauer Feststoff

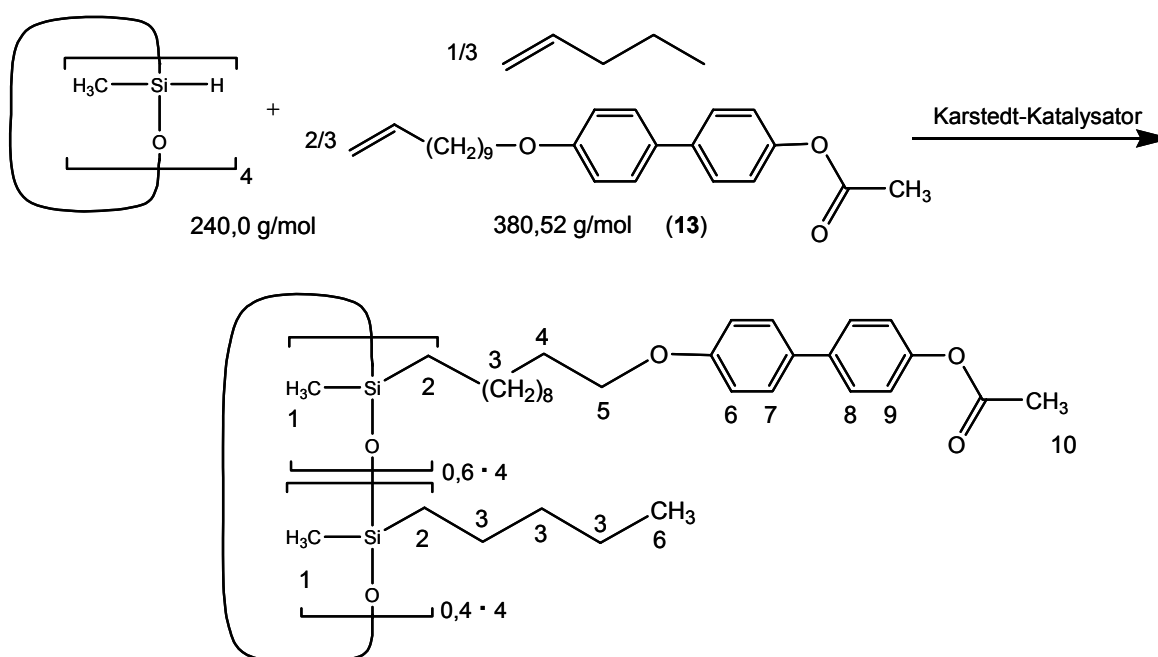
IR (Film auf NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3570-3100 (ν OH), 2962, 2922, 2853 (ν CH₂, CH₃), 1610 (ν C=C_{aromat.}), 1501 (ν C=C_{aromat.}), 1259 (ν Si-C), 1092, 1022, 801

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈):

δ [ppm]: 8.19 (s, 1H, H-10); 7.39 (dd, 4H, H-7, H-8); 6.90 (d, 2H, H-6); 6.77 (d, 2H, H-9); 3.96 (m, 2H, H-5); 1.76 (m, 2H, H-4); 1.55-1.25 (m, 16H, H-3); 0.59 (m, 2H, H-2); 0.25-0.05 (m, 22.4H, H-1, Si(CH₃)₃)

8.4.3.5 Acetylgeschütztes Cyclosiloxan (18)



900 mg (2,37 mmol / 0,65 eq. bezogen auf SiH-Gruppen) 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (**13**) in 10 ml abs. Toluol werden zügig in eine Lösung aus 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan (0,91 mmol / 1 eq.) und drei Tropfen Karstedt-Katalysatorlösung (2,1 – 2,4 % Pt in Xylol) in 5 ml abs. Toluol gespritzt. Der Reaktionsansatz wird fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 2 ml Pent-1-en dazu gegeben und weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der nochmaligen Zugabe von 1 ml Pent-1-en und Rühren für vier Stunden fällt man die Lösung aus Methanol. Zur Reinigung wird der Niederschlag in Chloroform gelöst, über einen Wattefilter gegeben und aus Methanol gefällt. Der Feststoff wird abzentrifugiert und bei 30 °C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 840 mg (70 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 7.53-7.40 (m, 2.4H, H-7, H-8); 7.08 (bs, 1.2H, H-9); 6.89 (d, 1.2H, H-6); 3.90 (t, 1.2H, H-5); 2.30 (s, 1.8H, H-10); 1.75 (bs, 1.2H, H-4); 1.50-1.15 (m, 12H, H-3); 0.86 (t, 1.2H; H-6); 0.49 (t, 2H, H-2); 0.05 (m, 3H, H-1)

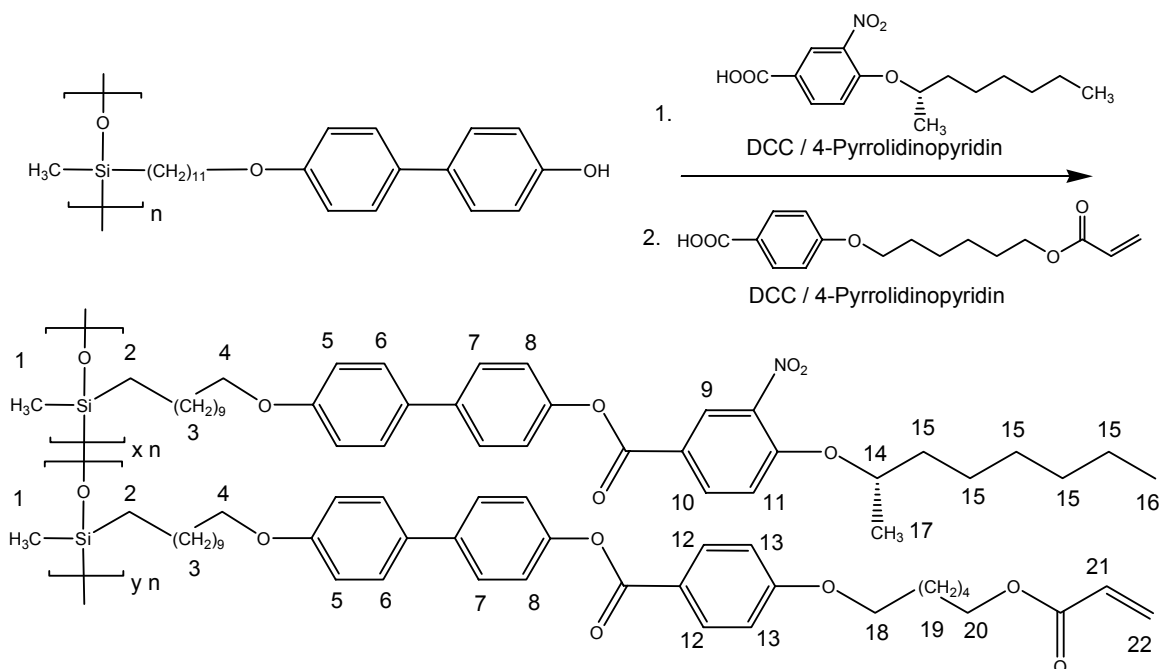
8.4.3.6 Vernetzbare Copolysiloxane mit Dreiringmesogen (HP3_7, HP3_11)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das geschützte Polysiloxan (**16**, **17**), die chirale Säure (0,90 – 1,45 eq. bezogen auf die SiH-Gruppe) und 4-Pyrrolidinopyridin (1/10 Äquivalent zur chiralen Säure) werden in Stickstoffatmosphäre unter leichtem Erwärmen in abs. Tetrahydrofuran gelöst. Danach wird die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung von Dicyclohexylcarbodiimid (äquivalent zur chiralen Säure) in Dichlormethan zugespritzt. Es wird für 18 Stunden unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur weiter gerührt. Durch eine Probefällung und anschließender NMR-Messung lässt sich feststellen, wie viele der phenolischen OH-Gruppen bereits verestert sind.

Die Carbonsäure mit der Acrylatgruppe (Vernetzer; 0,3 eq.) und 4-Pyrrolidinopyridin (0,03 eq.) werden in Tetrahydrofuran gelöst und zugespritzt. Nach Abkühlen auf 0 °C werden Dicyclohexylcarbodiimid (0,3 eq.) in Dichlormethan und Tetrahydrofuran zugespritzt. Man lässt wieder 18 Stunden rühren. Sollte die NMR-Messung nach einer Probefällung einen Hinweis auf nicht umgesetzte phenolische OH-Gruppen liefern, wird nochmals von der chiralen Komponente (einschließlich DCC und Pyrrolidinopyridin) in Analogie zum ersten Reaktionsschritt zugesetzt.

Zur Aufarbeitung wird das ausgefallene Harnstoffderivat durch Filtrieren über Cellite abgetrennt und mit Tetrahydrofuran gewaschen. Das Filtrat wird eingedampft und zum Fällen des Produkts aus Methanol durch einen Wattefilter gegeben. Der Niederschlag wird abzentrifugiert. Anschließend wird das Polymer in der Wärme in Tetrahydrofuran gelöst, durch einen 5 μm -Spritzenfilter filtriert und aus der zehnfachen Menge Methanol gefällt. Getrocknet wird das Produkt bei 30 °C im Hochvakuum.



• Synthese von HP3_11

Ansatz:

1 g (2,50 mmol / 1 eq., bezogen auf SiH-Gruppen) entschütztes Polysiloxan (**17**)

998 mg (3,38 mmol / 1,35 eq.) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**4**)

50 mg (0,34 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

20 ml abs Tetrahydrofuran

697 mg (3,38 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

220 mg (0,75 mmol / 0,3 eq.) 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**12**)

11 mg (0,07 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

10 ml abs. Tetrahydrofuran

155 mg (0,75 mmol / 0,3 eq.) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

Ausbeute: 1,42 g

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8):

δ [ppm]: 8.51 (s, 0.89H, H-9); 8.23 (d, 0.89H, H-10); 8.04 (bs, 0.22H, H-12); 7.59-7.40 (m, 4H, H-6, H-7); 7.33 (d, 0.89H, H-11); 7.20 (d, 2H, H-8); 6.89 (d, 2H, H-5); 6.73 (d, 0.14H, H-13); 6.35-6.29 (d, 0.07H, H-22 trans), 6.14-6.07 (m, 0.07H, H-21); 5.79 (d, 0.07H, H-22 cis); 4.74 (m, 0.93H, H-14); 4.13 (t, 0.22H, H-20); 4.02 (t, 0.22H, H-18); 3.91 (bs, 2H, H-4); 1.85-1.20 (m, 30.45H, H-3, H-15, H-17, H-19); 0.88 (bs, 3H, H-17); 0.63 (bs, 2H, H-2); 0.28-0.1 (m, 3.8H, H-1, Si(CH₃)₃)

- **Synthese von HP3_7**

Ansatz:

1 g (2,50 mmol / 1 eq., bezogen auf SiH-Gruppen) entschütztes Polysiloxan (**16**)

1,072 g (3,63 mmol / 1,45 eq.) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**4**)

54 mg (0,36 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

20 ml abs Tetrahydrofuran

749 mg (3,63 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

220 mg (0,75 mmol / 0,3 eq.) 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**12**)

11 mg (0,07 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

10 ml abs. Tetrahydrofuran

155 mg (0,75 mmol / 0,3 eq.) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

Ausbeute: 1,49 g

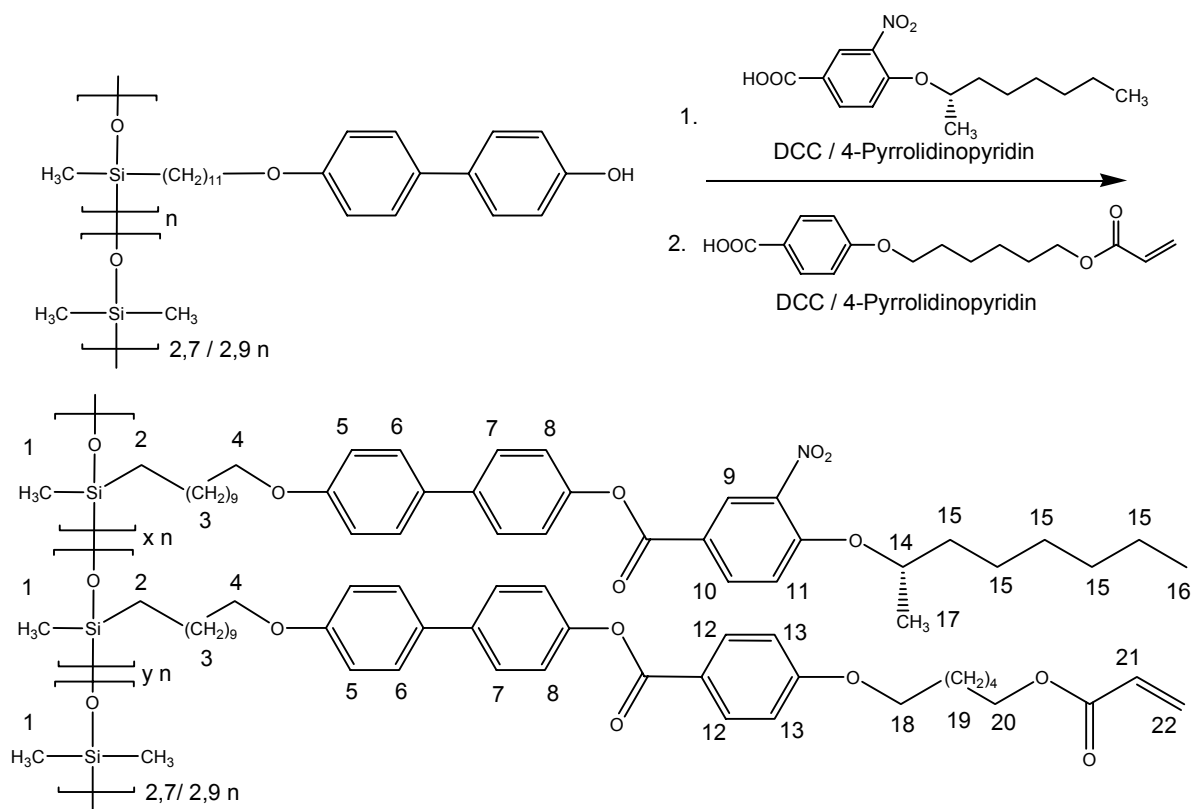
¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈):

δ [ppm]: 8.50 (s, 0.93H, H-9); 8.23 (d, 0.93H, H-10); 8.04 (bs, 0.07H, H-12); 7.59-7.40 (m, 4H, H-6, H-7); 7.33 (d, 0.93H, H-11); 7.20 (d, 2H, H-8); 6.89 (d, 2H, H-5); 6.73 (d, 0.22H, H-13); 6.35-6.30 (d, 0.11H, H-22 trans), 6.14-6.07 (m, 0.11H, H-21); 5.79 (d, 0.11H, H-22 cis); 4.74 (m, 0.89H, H-14); 4.14 (t, 0.07H, H-20); 4.02 (t, 0.07H, H-18); 3.91 (bs, 2H, H-4); 1.85-1.20 (m, 30.65H, H-3, H-15, H-17, H-19); 0.88 (bs, 3H, H-17); 0.63 (bs, 2H, H-2); 0.28-0.1 (m, 3.8H, H-1, Si(CH₃)₃)

- IR (Filme auf NaCl): **HP3_7 / HP3_11**

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852 (ν CH₂, CH₃), 1739 (ν C=O), 1653, 1616, 1539 (ν NO₂), 1499 (ν C=C_{aromat.}), 1283 (ν C-O), 1202, 1168, 1100, 810

8.4.3.7 Vernetzbare Terpolysiloxane mit Dreiringmesogen (CP3_5 / CP3_15 / CP3_20 / CP3_5B / CP3_10B)



Die Durchführung erfolgt analog zu Abschnitt 8.4.3.6

• Synthese von CP3_5

Ansatz:

1 g (1,7 mmol / 1 eq., bezogen auf SiH-Gruppen) entschütztes Polysiloxan

491 mg (1,7 mmol / 1 eq.) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**4**)

25 mg (0,17 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

30 ml abs Tetrahydrofuran

343 mg (1,7 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

146 mg (0,5 mmol / 0,3 eq.) 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**12**)

7,4 mg (0,05 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

1,5 ml abs. Tetrahydrofuran

93,3 mg (0,151 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 1 ml Dichlormethan

Ausbeute: 400 mg

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

δ [ppm]: 8.60 (s, 0.95H, H-9); 8.28 (bs, 0.95H, H-10); 8.12 (bs, 0.10H, H-12); 7.55-7.46 (m, 4H, H-6, H-7); 7.20-7.12 (m, 2.95H, H-8, H-11); 6.93 (m, 2.10H, H-5, H-13); 6.41-6.37 (d, 0.05H, H-22 trans), 6.12-6.02 (m, 0.05H, H-21); 5.81 (d, 0.05H, H-22 cis); 4.62 (m, 0.95H, H-14); 4.16 (t, 0.10H, H-20); 4.02 (t, 0.10H, H-18); 3.95 (bs, 2H, H-4); 1.85-1.10 (m, 30.75H, H-3, H-15, H-17, H-19); 0.87 (t, 2.85H, H-16); 0.50 (t, 2H, H-2); 0.06 (m, 22.4H, H-1, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

• Synthese von CP3_15

Ansatz:

1 g (1,7 mmol / 1 eq., bezogen auf SiH-Gruppen) entschütztes Polysiloxan

442 mg (1,5 mmol / 0,9 eq.) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**4**)

22 mg (0,15 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

30 ml abs Tetrahydrofuran

309 mg (1,5 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

146 mg (0,5 mmol / 0,3 eq.) 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**12**)

7,4 mg (0,05 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

1,5 ml abs. Tetrahydrofuran

93,3 mg (0,151 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 1 ml Dichlormethan

Ausbeute: 500 mg

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): **CP3_15**

δ [ppm]: 8.59 (s, 0.85H, H-9); 8.28 (bs, 0.85H, H-10); 8.11 (bs, 0.30H, H-12); 7.54-7.46 (m, 4H, H-6, H-7); 7.24-7.13 (m, 2.85H, H-8, H-11); 6.93 (m, 2.30H, H-5, H-13); 6.41-6.36 (d, 0.15H, H-22 trans), 6.12-6.02 (m, 0.15H, H-21); 5.80 (d, 0.15H, H-22 cis); 4.61 (m, 0.85H, H-14); 4.16 (t, 0.30H, H-20); 4.02 (bs, 0.30H, H-18); 3.95 (bs, 2H, H-4); 1.77-1.20 (m, 30.25H, H-3, H-15, H-17, H-19); 0.87 (t, 2.55H, H-16); 0.49 (t, 2H, H-2); 0.06 (m, 22.4H, H-1, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

• **Synthese von CP3_20**

Ansatz:

1 g (1,7 mmol / 1 eq., bezogen auf SiH-Gruppen) entschütztes Polysiloxan
 614 mg (2,1 mmol / 1,25 eq.) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**4**)
 31 mg (0,2 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin
 20 ml abs Tetrahydrofuran
 429 mg (1,7 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 4 ml Dichlormethan

146 mg (0,5 mmol / 0,3 eq.) 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**12**)
 7,4 mg (0,05 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin
 1,5 ml abs. Tetrahydrofuran
 93,3 mg (0,151 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 1 ml Dichlormethan

Ausbeute: 1,07 g

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 8.60 (s, 0.80H, H-9); 8.29 (bs, 0.80H, H-10); 8.11 (bs, 0.40H, H-12); 7.58-7.46 (m, 4H, H-6, H-7); 7.24-7.13 (m, 2.80H, H-8, H-11); 6.94 (m, 2.40H, H-5, H-13); 6.43-6.36 (d, 0.20H, H-22 trans), 6.14-6.08 (m, 0.20H, H-21); 5.82 (d, 0.20H, H-22 cis); 4.62 (m, 0.80H, H-14); 4.27 (bs, 0.40H, H-20); 4.17 (t, 0.40H, H-18); 3.96 (bs, 2H, H-4); 1.80-1.25 (m, 30H, H-3, H-15, H-17, H-19); 0.88 (t, 2.4H, H-16); 0.50 (t, 2H, H-2); 0.07 (m, 22.4H, H-1, Si(CH₃)₃)

• **Synthese von CP3_5B**

Ansatz:

500 mg (0,8 mmol / 1 eq., bezogen auf SiH-Gruppen) entschütztes Polysiloxan
 329 mg (1,0 mmol / 1,25 eq.) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**4**)
 31 mg (0,1 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin
 10 ml abs Tetrahydrofuran
 213 mg (1,0 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

97 mg (0,3 mmol / 0,4 eq.) 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**12**)
 5 mg (0,03 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin
 68 mg (0,3 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

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

δ [ppm]: 8.61 (s, 0.95H, H-9); 8.29 (bs, 0.95H, H-10); 8.13 (bs, 0.05H, H-12); 7.55-7.46 (m, 4H, H-6, H-7); 7.14-7.12 (m, 2.95H, H-8, H-11); 6.93 (m, 2.10H, H-5, H-13); 6.41-6.37 (d, 0.05H, H-22 trans), 6.15-6.08 (m, 0.05H, H-21); 5.81 (d, 0.05H, H-22 cis); 4.62 (m, 0.95H, H-14); 4.18 (t, 0.10H, H-20); 4.03 (bs, 0.10H, H-18); 3.95 (bs, 2H, H-4); 1.85-1.10 (m, 30.75H, H-3, H-15, H-17, H-19); 0.87 (t, 2.85H, H-16); 0.50 (t, 2H, H-2); 0.06 (m, 19.2H, H-1)

• Synthese von CP3_10B

Ansatz:

500 mg (0,8 mmol / 1 eq., bezogen auf SiH-Gruppen) entschütztes Polysiloxan

291 mg (0,9 mmol / 1,1 eq.) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**4**)

15 mg (0,1 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

10 ml abs Tetrahydrofuran

188 mg (0,9 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

97 mg (0,3 mmol / 0,4 eq.) 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**12**)

5 mg (0,03 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

68 mg (0,3 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

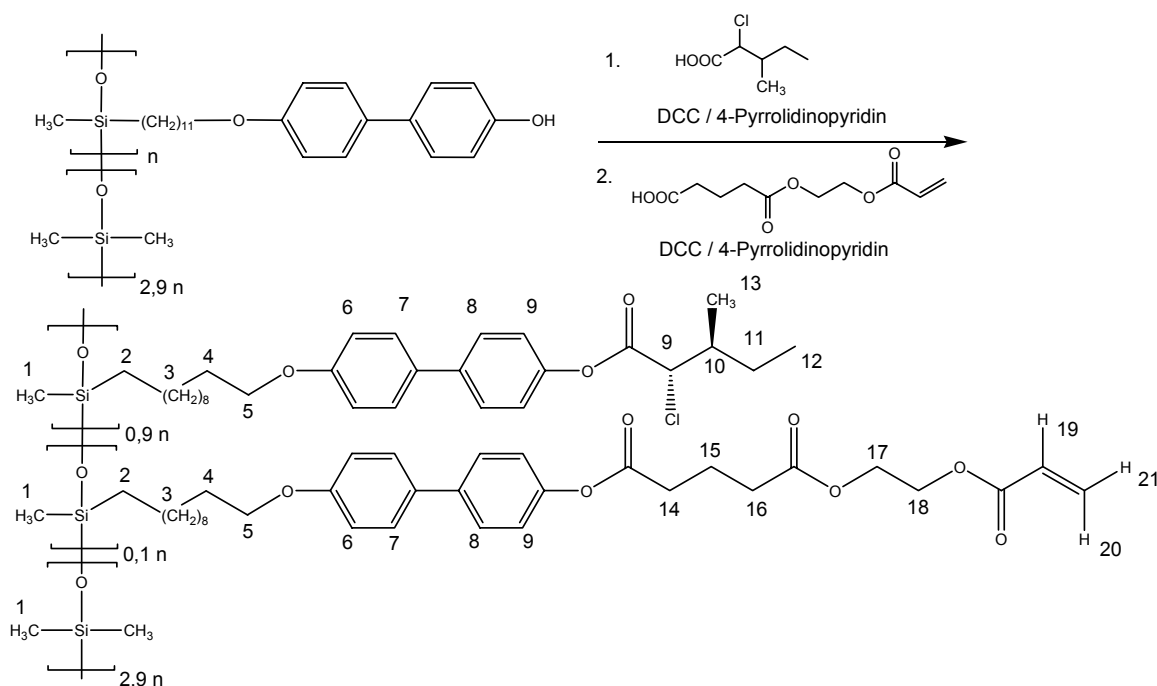
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): **CP3_10B**

δ [ppm]: 8.55 (s, 0.9H, H-9); 8.28 (bs, 0.9H, H-10); 8.13 (bs, 0.1H, H-12); 7.53-7.44 (m, 4H, H-6, H-7); 7.20-7.11 (m, 2.9H, H-8, H-11); 6.93 (m, 2.20H, H-5, H-13); 6.46-6.34 (d, 0.1H, H-22 trans), 6.15-6.08 (m, 0.1H, H-21); 5.81 (d, 0.1H, H-22 cis); 4.60 (m, 0.9H, H-14); 4.18 (t, 0.20H, H-20); 4.03 (bs, 0.20H, H-18); 3.90 (bs, 2H, H-4); 1.9-1.10 (m, 30.5H, H-3, H-15, H-17, H-19); 0.9 (t, 2.7H, H-16); 0.50 (t, 2H, H-2); 0.06 (m, 19.2H, H-1)

• IR (ATR): CP3_5 / CP3_15 / CP3_20 / CP3_5B / CP3_10B

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2923, 2855 (ν CH_2 , CH_3), 1736 (ν C=O), 1615, 1536 (ν NO_2), 1498 (ν $\text{C=C}_{\text{aromat.}}$), 1281 (ν C-O), 1210, 1088, 1015, 797, 677

8.4.3.8 Vernetzbares Terpolysiloxan mit Zweiringmesogen



Die Durchführung erfolgt analog zu Abschnitt 8.4.3.6

Ansatz:

1 g (1,7 mmol / 1 eq., bezogen auf SiH-Gruppen) entschütztes Polysiloxan

225 mg (1,50 mmol / 0,9 eq.) (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (**6**)

22 mg (0,15 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

30 ml abs Tetrahydrofuran

309 mg (1,50 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Dichlormethan

115 mg (0,50 mmol / 0,3 eq.) Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (**8**)

7,4 mg (0,05 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

1,5 ml abs. Tetrahydrofuran

103 mg (0,50 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 1 ml Dichlormethan

Ausbeute: 900 mg

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): **CP2_10**

δ [ppm]: 7.63-7.51 (m, 4H, H-7, H-8); 7.22 (d, 2H, H-9); 7.02 (d, 2H, H-6); 6.50 (d, 0.1H, H-20), 6.21 (m, 0.1H, H-19); 5.92 (d, 0.1H, H-21); 4.46 (m, 1.1H, H-9, H-17, H-18); 4.08 (bs, 2H, H-5); 2.74 (t, 0.2H, H-14); 2.59 (t, 0.2H, H-16); 2.31 (m, 0.9H, H-10); 2,17 (m, 0.2H, H-13); 1,87 (m, 2H, H-4); 1.55-1.35 (m, 17.8H, H-3, H-11); 1,23 (d, 2.7H, H-13); 1.07 (t, 2.7H, H-12); 0.59 (t, 2H, H-2); 0.16 (m, 22.4H, H-1, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

9 Zusammenfassung

Der erste Teil der Arbeit befasste sich mit der Herstellung verschiedener flüssigkristalliner Verbindungen. Dies waren zum einen niedermolekulare Mesogene und zum anderen flüssigkristalline ferroelektrische Polysiloxane, in denen das Mesogen als Seitengruppe angebunden ist. Die Polymere wurden in Bezug auf das verwendete Polymerrückgrat (Homo- und Copolysiloxan) sowie durch den zusätzlichen Einbau von vernetzbaren Seitengruppen variiert. Dabei wurde zum ersten Mal ein vernetzbares Homopolysiloxan hergestellt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Eigenschaften der smektischen Phasen der hergestellten Substanzen näher untersucht.

Ein erster Untersuchungsgegenstand war das Dehnungsverhalten von Polymerfilmen. Dazu wurden freistehende Filme aus LC-Co- und LC-Homopolysiloxanen mit vernetzbaren Gruppen präpariert, wobei erstmals auch freistehende Filme aus einem Homopolysiloxan mit einem vollständig substituierten Polymerrückgrat hergestellt wurden. Durch eine photochemische Netzwerkbildung über die vernetzbaren Gruppen erhält man flüssigkristalline Elastomere (LCE), deren Dehnungsverhalten in Abhängigkeit vom Polysiloxanrückgrat ermittelt wurde.

Bei der Untersuchung von LCE-Filmen aus diesen zwei Polymersystemen wurde ein unterschiedliches Dehnungsverhalten festgestellt. Die verdünnten Polysiloxane verhalten sich wie ein klassischer Gummi. Die uniaxiale Dehnung des Polymerfilms parallel zu den smektischen Schichten wird durch eine gleichmäßige Kontraktion der beiden anderen Richtungen (in der Filmebene und parallel zur Schichtnormalen) ausgeglichen, was auf einen außergewöhnlich niedrigen smektischen Schichtkompressionsmodul zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu ist dieser Modul bei den Homopolymersystemen so groß, dass praktisch senkrecht zu den smektischen Schichten keine Kontraktion stattfindet.

Für die Auswertung der Messungen zum Dehnungsverhalten musste der Brechungsindex eines flüssigkristallinen vernetzbaren Copolysiloxans bestimmt werden. Dazu wurde die Oberflächenplasmonenspektroskopie verwendet, die in der Weise abgewandelt wurde, dass aufgrund der Dicke der hierbei präparierten Filme zusätzlich auch Wellenleitermoden zu messen waren. Nachdem es gelungen war,

aus einem LC-Copolysiloxan mit einem Dreiringmesogen einen ausreichend dicken Film herzustellen, konnte der Brechungsindex vor und nach der Vernetzung ermittelt werden. Der Wert ist unabhängig von der Vernetzung und liegt bei rund 1,52.

Ein zweiter Untersuchungsgegenstand der Netzwerkbildung bestand in der Bestimmung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften der LC-Polysiloxane mittels eines Oszillationsrheometers. Hier erfolgten die Messungen von Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit vom Polymerrückgrat und von der Vernetzung.

Die unvernetzten Systeme zeigten in den smektischen Phasen (oberhalb T_g) noch – im wesentlichen – Festkörpereigenschaften (physikalische Vernetzung) mit einem dominierenden Speichermodul beim LC-Homopolysiloxan.

Beim LC-Copolysiloxan haben beide Module eine gleiche Größenordnung. Am Phasenübergang in die isotrope Phase wurden beide Module absolut kleiner, der Verlustmodul aber relativ größer. In der isotropen Phase verhalten sich die LC-Polymere damit überwiegend wie viskose Schmelzen. Außerdem korrelierten die mittels DSC bestimmten Phasenübergangstemperaturen mit einer Änderung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften.

Nach der Vernetzung dominierte der Speichermodul sowohl beim LC-Homo- als auch beim LC-Copolysiloxan bis in die isotrope Phase, und es war keine Abhängigkeit der Module von Phasenübergängen mehr erkennbar, d. h. es bildete sich eine feste Netzwerkstruktur mit einer rheologisch nicht mehr auflösbaren Feinstruktur.

Als dritter Untersuchungsgegenstand wurde der Phasenübergang zwischen den beiden smektischen Phasen (SmC^* nach SmA^*) sowohl im Fall der niedermolekularen Mesogene als auch der flüssigkristallinen Polysiloxane näher behandelt. Als wichtigstes Ergebnis ist festzuhalten, dass die verdünnten Polysiloxane an diesem Übergang fast keine Schichtdickenänderung aufweisen. Dazu wurde jeweils die röntgenographisch ermittelte Schichtdicke mit der aus den optischen Tiltwinkeln theoretisch berechneten Schichtdicke verglichen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass sich die Phasenübergänge nach dem de Vries-Modell verhalten. Damit konnte zum ersten Mal an Polymersystemen ein de Vries-Verhalten nachgewiesen werden, was zuvor nur bei niedermolekularen Flüssigkristallen gefunden worden war.

Dieses Ergebnis konnte durch weitere Untersuchungen bestätigt werden. Zum einen ergab sich anhand von Texturbetrachtungen in der SmC*-Phase eine größere Doppelbrechung als in der SmA*-Phase, was aufgrund der Verteilung der Mesogene auf einem diffusen Konus und der damit verbundenen geringeren Direktorordnung in der SmA*-Phase beim de Vries-Modell zu erwarten war. Zum anderen zeigten auch FTIR-Messungen die gleiche Abnahme des Ordnungsgrades der Probe am SmC*-SmA*-Phasenübergang.

Im Gegensatz zu den verdünnten verhielten sich unverdünnte LC-Polysiloxane am Phasenübergang völlig anders. Besonders das Homopolysiloxan mit dem Dreiringmesogen zeigte beim Übergang von SmC* nach SmA* einen ausgeprägten Sprung in der Schichtdicke. Wie auch durch DSC-Messungen nachweisbar, lag ein Phasenübergang 1. Ordnung vor. Im Gegensatz dazu liegt bei den LC-Copolysiloxanen ein Phasenübergang 2. Ordnung vor.

Schließlich wurde die Schichtdicke unter dem Einfluss der Vernetzung untersucht, die zu einer Stabilisierung von Zustand und Struktur der Probe bei der Vernetzungstemperatur führen sollte. Beim LC-Copolysiloxan mit dem Dreiringmesogen und einem niedrigen Anteil an vernetzbaren Gruppen (5 %) zeigte sich nur ein äußerst geringer Einfluss auf die Schichtdicke; es war lediglich eine tendenzielle Schichtdickenabnahme aufgrund der Vernetzung abzulesen. Durch eine Erhöhung des Vernetzeranteils wurde eine Stabilisierung der smektischen Phasen erreicht. Zum einen war die Änderung der Schichtdicke am SmC*-SmA*-Phasenübergang geringer im Vergleich zum unvernetzten System und zum anderen war noch 50 °C über der ursprünglichen Klärtemperatur eine smektische Schichtstruktur röntgenographisch nachzuweisen.

Insgesamt ist es mit den verschiedenen Untersuchungsmethoden gelungen, einen systematischen Unterschied zwischen smektischen Homo- und Copolysiloxanen aufzuzeigen, der seinen Ursprung – aller Wahrscheinlichkeit nach – in der Mikrophasenseparation von Mesogenen und Polysiloxanketten findet.

10 Literatur

- ¹ P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem.* **112**, 4384 (2000).
- ² www.merck.de
- ³ F. Reinitzer, *Monatshefte Chemie* **9**, 421 (1888).
- ⁴ O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889).
- ⁵ Stegemeyer, H. (Hrsg.); *Topics in Physical Chemistry* Vol. 3: Liquid Crystals, Steinkopff Darmstadt, Springer New York (1994).
- ⁶ D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess (Hrsg.), *Handbook of Liquid Crystals* Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, New York (1998).
- ⁷ R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. J. Keller, *J. Phys.(Paris) Lett.* **36**, 69 (1975).
- ⁸ A. Schönfeld, F. Kremer, A. Hofmann, R. Zentel, H. Poths, *Polym. Adv. Technol.* **3**, 249 (1992).
- ⁹ A. Schönfeld, F. Kremer, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **13**, 403 (1993).
- ¹⁰ C. Escher, *Kontakte* **2**, 3 (1986).
- ¹¹ P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, in: *The Liquid Book Series* (Hrsg. G. W. Gray, J. W. Goodby, A. Fukuda), Taylor & Francis, London (1997).
- ¹² J. W. Goodby, R. Blinc, N. A. Clark, S.T. Lagerwall, M. A. Osipov, S. A. Pikin, T. Sakurai, K. Yoshino, B. Zeks, *Ferroelectric Liquid Crystals*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (1991).
- ¹³ N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 800 (1980).
- ¹⁴ S. Garhoff, R. B. Meyer, *Phys. Rev. A* **19**, 338 (1979).
- ¹⁵ G. Anderson, I. Dahl, L. Komitov, S. T. Lagerwall, K. Skarp, B. Stebler, *J. App. Phys.* **66**, 4983 (1989).
- ¹⁶ A. Blumstein, *Polymeric Liquid Crystals*, Plenum Press, New York (1985); L. L. Chapoy (Hrsg.), *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, Elsevier, London (1985); R. A. Weiss, C. K. Ober, *Liquid-crystalline Polymers*, ACS Symposium Series 435 (1990); A. Ciferri (Hrsg.), *Liquid Crystallinity in Polymer: Principles and Fundamental Properties*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1991).
- ¹⁷ C.B. Mc Ardle (Hrsg.), *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blackie, Glasgow (1989).
- ¹⁸ R. Zentel, *Liquid Crystalline Polymers* in: H. Stegemeyer (Hrsg.), *Topics in Physical Chemistry* Vol. 3: Liquid Crystals, Steinkopff Darmstadt, Springer New York (1994).

- ¹⁹ J. C. Dubois, P. L. Barny, M. Mauzac, C. Noel, *Acta Polymer* **48**, 47 (1997).
- ²⁰ V. P. Shibaev, M. V. Koslovsky, L. A. Beresnev, L. A. Blinov, N. A. Platé, *Polymer Bull.* **12**, 299 (1984).
- ²¹ G. Scherowsky, *Ferroelectric Liquid Crystal Polymers* in: H. S. Nalwa (Hrsg.), *Ferroelectric Polymers – Chemistry, Physics and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York (1995).
- ²² S. Ushida, K. Morita, K. Miyoshi, K. Hashimoto, K. Kawasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155**, 93 (1988).
- ²³ V. Shibaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **243**, 201 (1994).
- ²⁴ H. Kapitzka, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **192**, 1859 (1991).
- ²⁵ H. Poths, A. Schönfeld, R. Zentel, F. Kremer, K. Siemensmeyer, *Adv. Mater.* **4**, 351 (1992).
- ²⁶ S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hisgen, H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155**, 399 (1988).
- ²⁷ S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hisgen, H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155**, 399 (1988).
- ²⁸ H. Poths, Dissertation, Universität Mainz (1993).
- ²⁹ H. Poths, R. Zentel, R.; *Liq. Cryst.* **16**, 749 (1994).
- ³⁰ M. Brehmer, R. Zentel, G. Wagenblast, K. Siemensmeyer, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 1891 (1994).
- ³¹ M. Brehmer, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 659 (1995).
- ³² H. Finkelmann, H.-J. Kock, G. Rehage, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **2**, 317 (1981).
- ³³ W. Gleim, H. Finkelmann, *Side chain liquid crystalline elastomers*. In: *Side chain liquid crystal polymers* (Hrsg.: C. B. McArdle), Blackie, Glasgow and London (1989), Kapitel 10, S. 287.
- ³⁴ E. Gebhardt, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 902 (2000).
- ³⁵ E. Gebhardt, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 911 (2000).
- ³⁶ M. Brehmer, R. Zentel, F. Gießelmann, R. Germer, P. Zugenmaier, *Liq. Cryst.* **21**, 589 (1996).
- ³⁷ R. Zentel, M. Brehmer, *Chemtech* **25**, 5, 41 (1995).
- ³⁸ T. R. Taylor, S. L. Arora, J. L. Fergason, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 722 (1970).
- ³⁹ Y. Takanishi, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, A. Mochizuki, and M. Nakatsuka, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **29**, L984 (1990).

- 40 M. D. Radcliffe, M. L. Brostrom, K. A. Epstein, A. G. Rappaport, B. N. Thomas, R. F. Shao, N. A. Clark, *Liq. Cryst.* **26**, 789 (1999).
- 41 M. S. Spector, P. A. Heiney, J. Naciri, B. T. Weslowski, D. B. Holt, R. Shashidhar, *Phys. Rev. E* **61**, 1579 (2000).
- 42 F. Giesselmann, P. Zugenmaier, I. Dierking, S. T. Lagerwall, B. Stebler, M. Kaspar, V. Hamplova, and M. Glogarova, *Phys. Rev. E* **60**, 598 (1999); J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, M. D. Radcliffe, *Phys. Rev. E* **66**, 031703 (2002); F. Giesselmann, J. P. F. Lagerwall, G. Andersson, M. D. Radcliffe, , *Phys. Rev. E* **66**, 051704 (2002).
- 43 S. Diele, P. Brand, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16**, 105 (1972).
- 44 R. Bartolino, J. Doucet, G. Durand, *Ann. Phys. (Paris)* **3**, 389 (1978).
- 45 M. Buivydas, S. T. Lagerwall, I. Dierking, F. Gouda, A. Mochizuki, *Ferroelectrics* **212**, 67 (1998).
- 46 A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **11**, 361 (1970).
- 47 Y. Takanishi, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, A. Mochiuzki, M. Nakatsuka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **199**, 111 (1991).
- 48 A. de Vries, *J. Chem. Phys.* **71**, 25 (1979).
- 49 A. de Vries, A. Ekachai, N. Spielberg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **49**, 143 (1979).
- 50 A. de Vries, in *Advances in Liquid Crystal Research and Applications*, Hrsg.: L. Bata, Pergamon Press, Oxford (1980).
- 51 A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **41**, 27 (1977).
- 52 A. J. Leadbetter, E. K. Norris, *Mol. Phys.* **38**, 669 (1979).
- 53 M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 2. Auflage, Basel, Boston, Berlin (1996).
- 54 A. Mochizuki, S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **243**, 77 (1994).
- 55 M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik*, Stuttgart (1977).
- 56 K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L 661 (1983).
- 57 P. Martinot-Lagarde, *J. Phys. (France)* **38**, 41 (1997).
- 58 A. Langhoff, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **3**, 424 (2002).
- 59 J. Extebarria, A. Remon, M. J. Tello, A. Ezcurra, M. A. Pérez-Jubindo, T. Sierra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **150b**, 257 (1987).
- 60 A. Langhoff, Dissertation, Technische Universität Clausthal (2002).
- 61 V. Percec, J. Heck, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **29**, 591 (1991).
- 62 O. Mitsunobu, *Synthesis* **1**, 1 (1981).

- ⁶³ H. Kapitza, Dissertation, Universität Mainz (1990).
- ⁶⁴ B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **90**, 556 (1978).
- ⁶⁵ B. Koppenhöfer, V. Schurig, *Organic Synthesis* **66**, 151 (1988).
- ⁶⁶ E. Gebhard, Diplomarbeit, Universität Mainz (1995); S. Walter, Staats-
examensarbeit, Universität Mainz (1997); T. Wittig, unveröffentlichte Mitteilungen.
- ⁶⁷ M. Brehmer, Dissertation, Universität Mainz (1995).
- ⁶⁸ A. Chalk, J. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 16 (1965).
- ⁶⁹ D. Medeiros, M. Hale, R. Hung, J. Leitko, C. Wilson, *J. Mater. Chem.* **9**, 1453
(1999).
- ⁷⁰ B. D. Karstedt, Ger. Offen., DE2307085; Chem. Abstr. 80:16134.
- ⁷¹ L. N. Lewis, N. Lewis, R. J. Uriarte, *Adv. Chem. Ser.* **230**, 541 (1992).
- ⁷² G. Mehl, J. Goodby, *Chem Ber.* **129**, 521 (1996).
- ⁷³ M. Brehmer, R. Zentel; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **243**, 353 (1994); R. Zentel; *Angew.*
Chem. Adv. Mater. **101**, 1437 (1989).
- ⁷⁴ H. Finkelmann in *Liquid Crystallinity in Polymers*, A. Ciferri (Hrsg.), VCH
Weinheim, 315 (1991).
- ⁷⁵ F. J. Davis; *J. Mat. Chem.* **3**, 551 (1993).
- ⁷⁶ W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Krüger, M.
Lösche, F. Kremer; *Nature* **410**, 447 (2001).
- ⁷⁷ C. Tolksdorf; Dissertation, Universität Mainz (2001).
- ⁷⁸ H. Schüring, R. Stannarius, C. Tolksdorf, R. Zentel; *Macromolecules* **34**, 3962
(2001).
- ⁷⁹ H. Schüring, R. Stannarius, C. Tolksdorf, R. Zentel; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **364**,
305 (2001).
- ⁸⁰ R. Stannarius, R. Köhler, U. Dietrich, M. Lösche, C. Toksdorf, R. Zentel; *Phys.*
Rev. E **65**, 041707 (2002).
- ⁸¹ I. Kundler, E. Nishikawa, H. Finkelmann; *Macromol. Symp.* **117**, 11 (1997).
- ⁸² E. Nishikawa, H. Finkelmann, H. R. Brand; *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 65
(1997).
- ⁸³ E. Nishikawa; Dissertation, Freiburg (1997).
- ⁸⁴ H. Schüring, R. Stannarius; *Langmuir* **18**, 9735 (2003).
- ⁸⁵ R. Köhler et al.; *Proc. SPIE* **4759**, 483 (2002).
- ⁸⁶ W. Knoll, *Optical Properties of Polymers* in: *Material Science and Technology*
(Hrsg. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer), Vol. 12, Weinheim (1993).
- ⁸⁷ E. Kretschmann, *Z. Physik* **241**, 313 (1971).

- ⁸⁸ T. Pakula, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **192**, 2401 (1991).
- ⁸⁹ H. Poths, G. Andersson, K. Skarp, R. Zentel, *Adv. Mater.* **4**, 792 (1992).
- ⁹⁰ H. Poths, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **16**, 749 (1994).
- ⁹¹ J. Reibel, M. Brehmer, R. Zentel, G. Decher, *Adv. Mater* **7**, 849 (1995).
- ⁹² R. Zentel, Dissertation, Universität Mainz (1983).

Publikationen und Vorträge

M. Rössle, R. Zentel, J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann; *Liquid Crystals* **31**, 883 (2004)

R. Stannarius, R. Köhler, M. Rössle, R. Zentel, *Liquid Crystals*, **32**, 895 (2004)

M. Rössle, R. Zentel, J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann; Ferroelectric polysiloxane liquid crystals with „de Vries“-type smectic A* - smectic C* transitions, Vortragsbeitrag zur 32. Arbeitstagung Flüssigkristalle (Halle 2004)