

# **Anisotrope Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich 09  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Melanie Vennes**

geboren in Essen

Mainz, 2006



# Inhaltsverzeichnis

<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>V</b>
<b>SCHEMATAVERZEICHNIS .....</b>	<b>VIII</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>X</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>XII</b>
<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN .....</b>	<b>2</b>
1.1.1 FLÜSSIGKRISTALLINE PHASEN .....	2
1.1.2 CHIRALE FLÜSSIGKRISTALLINE PHASEN .....	3
1.1.2.1 Cholesterische Phasen .....	3
1.1.2.2 Chiral smektische Phasen.....	4
1.1.3 FLÜSSIGKRISTALLINE POLYMERE.....	6
1.1.4 Ferroelektrische flüssigkristalline Seitenkettenpolymere.....	8
<b>1.2 SYNTHESE VON POLYMERLATIZES .....</b>	<b>12</b>
1.2.1 SUSPENSIONSPOLYMERISATION .....	12
1.2.2 EMULSIONSPOLYMERISATION .....	13
1.2.3 DISPERSIONSPOLYMERISATION .....	15
1.2.4 MINIEMULSIONSPROZESS.....	17
<b>1.3 ANISOTROPE KOLLOIDE .....</b>	<b>21</b>
<b>1.4 AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>25</b>
<b>2 SYNTHESE DER MONOMERE UND VERNETZER.....</b>	<b>27</b>
2.1 SYNTHESE VON 4-[2-(2-ACRYLOYLOXYETHOXY)ETHOXY]BENZoesÄURE-4-CYANOPHENYLESTER (M 1) .....	30
2.2 SYNTHESE VON 2-METHYLACRYLSÄURE-2-{2-[2-(4'-METHOXYBIPHENYL-4-YLOXY)ETHOXY]ETHYLESTER (M 2) .....	32
2.3 SYNTHESE VON ACRYLSÄURE-2-(4`-CYANOBIHENYL-4-YLOXY)ETHYLESTER (M 3) ...	33
2.4 SYNTHESE DER ACRYLATMONOMERE MIT 2ER-SPACER.....	34
2.5 SYNTHESE VON ACRYLSÄURE-6-(4`-CYANOBIHENYL-4-YLOXY)HEXYLESTER (M 7) ...	36
2.6 SYNTHESE DER ACRYLATMONOMERE MIT 6ER-SPACER.....	36
2.7 SYNTHESE VON ACRYLSÄURE-6-[4-(4-METHOXYPHENYLAZO)PHENOXY]HEXYLESTER (M 10).....	38
2.8 SYNTHESE DER ACRYLATMONOMERE MIT 11ER-SPACER.....	39
2.9 SYNTHESE VON (S)-4'-(11-ACRYLOYLOXYUNDECYLOXY)BIHENYL-4-CARBOXYL-SÄURE-2,3-DICYANO-4-(1-METHYLHEPTYLOXY)PHENYLESTER (M 16) .....	42
2.10 SYNTHESE DER VERNETZER .....	43
<b>3 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER FLÜSSIGKRISTALLINEN POLYMERE.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1 POLYACRYLATE UND -METHACRYLATE.....</b>	<b>47</b>
3.1.1 SYNTHESE DER POLYACRYLATE UND -METHACRYLATE .....	47

3.1.1.1	<i>Dispersionspolymerisation</i> .....	47
3.1.1.2	<i>Radikalische Polymerisation in Lösung</i> .....	47
3.1.2	CHARAKTERISIERUNG DES PHASENVERHALTENS.....	50
3.1.2.1	<i>Differentialkalorimetrie (DSC, „differential scanning calorimetry“)</i> .....	50
3.1.2.2	<i>Polarisationsmikroskopie</i> .....	54
<b>3.2</b>	<b>FLÜSSIGKRISTALLINE POLYSILOXANE</b> .....	<b>58</b>
3.2.1	SYNTHESE DER AZOBENZOLHALTIGEN POLYSILOXANE .....	58
3.2.2	CHARAKTERISIERUNG DES PHASENVERHALTENS.....	61
3.2.2.1	<i>Differentialkalorimetrie</i> .....	61
3.2.2.2	<i>Polarisationsmikroskopie</i> .....	62
<b>4</b>	<b><u>HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER POLYMERDISPERSIONEN</u></b> .....	<b>65</b>
<b>4.1</b>	<b>DARSTELLUNG VON POLYMERLATIZES DURCH DISPERSIONSPOLYMERISATION</b> .....	<b>65</b>
4.1.1	ALLGEMEINE DURCHFÜHRUNG DER DISPERSIONSPOLYMERISATION .....	66
4.1.2	DISPERSIONSPOLYMERISATION MIT DEN MONOMEREN M 1 UND M 2 .....	68
4.1.3	DISPERSIONSPOLYMERISATION MIT DEN ACRYLATMONOMEREN MIT 2ER-SPACER .....	69
4.1.4	DISPERSIONSPOLYMERISATION MIT DEN ACRYLATMONOMEREN MIT 6ER-SPACER .....	72
4.1.5	DISPERSIONSPOLYMERISATION MIT DEN ACRYLATMONOMEREN MIT 11ER-SPACER.....	76
4.1.6	DISPERSIONSPOLYMERISATION MIT VERNETZER .....	78
4.1.7	SAATPOLYMERISATION .....	80
4.1.8	POLARISATIONSMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER DURCH DISPERSIONSPOLYMERISATION HERGESTELLTEN FLÜSSIGKRISTALLINEN KOLLOIDE.....	81
<b>4.2</b>	<b>DARSTELLUNG VON POLYMERLATIZES DURCH DEN MINIEMULSIONSPROZESS</b> .....	<b>86</b>
4.2.1	ALLGEMEINES ZUM MINIEMULSIONSPROZESS .....	86
4.2.2	MINIEMULSIONSPROZESS MIT POLYSTYROL .....	87
4.2.2.1	<i>Test auf Reproduzierbarkeit</i> .....	88
4.2.2.2	<i>Weitere Ansätze mit Polystyrol</i> .....	88
4.2.3	MINIEMULSIONSPROZESS MIT FLÜSSIGKRISTALLINEN POLYSILOXANEN .....	90
4.2.4	MINIEMULSIONSPROZESS MIT FLÜSSIGKRISTALLINEN HAUPTKETTENPOLYMEREN.....	95
4.2.5	MINIEMULSIONSPROZESS MIT FLÜSSIGKRISTALLINEN POLYACRYLATEN.....	97
4.2.6	CHARAKTERISIERUNG DER DURCH DEN MINIEMULSIONSPROZESS HERGESTELLTEN FLÜSSIGKRISTALLINEN KOLLOIDE .....	98
4.2.6.1	<i>Rasterelektronenmikroskopie (SEM)</i> .....	99
4.2.6.2	<i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)</i> .....	101
<b>5</b>	<b><u>EXPERIMENTE MIT DEN ANISOTROPEN KOLLOIDEN</u></b> .....	<b>107</b>
<b>5.1</b>	<b>EXPERIMENTE MIT ELEKTRISCHEN FELDERN</b> .....	<b>107</b>
<b>5.2</b>	<b>EXPERIMENTE MIT EINER OPTISCHEN PINZETTE</b> .....	<b>109</b>
5.2.1	ALLGEMEINES ZU OPTISCHEN PINZETTEN.....	109
5.2.2	VERSUCHSAUFBAU UND DURCHFÜHRUNG .....	111
5.2.3	VERSUCHSERGEBNISSE .....	114
<b>6</b>	<b><u>ZUSAMMENFASSUNG</u></b> .....	<b>119</b>
<b>7</b>	<b><u>EXPERIMENTELLER TEIL</u></b> .....	<b>123</b>
<b>7.1</b>	<b>VERWENDETE GERÄTE UND MATERIALIEN</b> .....	<b>123</b>
<b>7.2</b>	<b>SYNTHESE DER MONOMERE</b> .....	<b>126</b>
7.2.1	4-[2-(2-HYDROXYETHOXY)ETHOXY]BENZOESÄURE (1).....	126

7.2.2	4-[2-(2-ACRYLOYLOXYETHOXY)ETHOXY]BENZOSÄURE (2) .....	127
7.2.3	4-[2-(2-ACRYLOYLOXYETHOXY)ETHOXY]BENZOSÄURE-4-CYANOPHENYLESTER (M 1) .....	128
7.2.4	4'-METHOXYBIPHENYL-4-OL (3).....	129
7.2.5	2-{2-[2-(4'-METHOXYBIPHENYL-4-YLOXY)ETHOXY]ETHOXY}ETHANOL (4).....	130
7.2.6	2-METHYLACRYLSÄURE-2-{2-[2-(4'-METHOXYBIPHENYL-4-YLOXY)ETHOXY]ETHOXY}- ETHYLESTER (M 2) .....	131
7.2.7	4`-(2-HYDROXYETHOXY)BIPHENYL-4-CARBONSÄURENITRIL (5) .....	132
7.2.8	ACRYLSÄURE-2-(4`-CYANOBIPHENYL-4-YLOXY)ETHYLESTER (M 3) .....	133
7.2.9	4-(2-HYDROXYETHOXY)BENZOSÄURE (6) .....	134
7.2.10	4-(2-ACRYLOYLOXYETHOXY)BENZOSÄURE (7).....	135
7.2.11	4-(2-ACRYLOYLOXYETHOXY)BENZOSÄURE-4-CYANOPHENYLESTER (M 4) .....	136
7.2.12	4-(2-ACRYLOYLOXYETHOXY)BENZOSÄURE-4-METHOXYPHENYLESTER (M 5).....	137
7.2.13	(S)-4-(2-ACRYLOYLOXYETHOXY)BENZOSÄURE-4-(2-METHYLBUTOXY)PHENYLESTER (M 6) .	138
7.2.14	4`-(6-HYDROXYHEXYLOXY)BIPHENYL-4-CARBONSÄURENITRIL (8).....	140
7.2.15	ACRYLSÄURE-6-(4`-CYANOBIPHENYL-4-YLOXY)HEXYLESTER (M 7).....	140
7.2.16	4-(6-HYDROXYHEXYLOXY)BENZOSÄURE (9).....	141
7.2.17	4-(6-ACRYLOYLOXYHEXYLOXY)BENZOSÄURE (10) .....	142
7.2.18	4-(6-ACRYLOYLOXYHEXYLOXY)BENZOSÄURE-4-CYANOPHENYLESTER (M 8) .....	143
7.2.19	4-(6-ACRYLOYLOXYHEXYLOXY)BENZOSÄURE-4-METHOXYPHENYLESTER (M 9).....	145
7.2.20	4-(4-METHOXYPHENYLAZO)PHENOL (11) .....	146
7.2.21	6-[4-(4-HYDROXYPHENYLAZO)PHENOXY]HEXAN-1-OL (12) .....	147
7.2.22	ACRYLSÄURE-6-[4-(4-METHOXYPHENYLAZO)PHENOXY]HEXYLESTER (M 10) .....	147
7.2.23	4-(6-ACRYLOYLOXYHEXYLOXY)BENZOSÄURE-4`-CYANOBIPHENYL-4-YLESTER (M 11).....	149
7.2.24	4-(6-ACRYLOYLOXYHEXYLOXY)BENZOSÄURE-4`-METHOXYBIPHENYL-4-YLESTER (M 12) ....	150
7.2.25	4'-(11-HYDROXYUNDECYLOXY)BIPHENYL-4-OL (13) .....	152
7.2.26	ACRYLSÄURE-11-(4'-HYDROXYBIPHENYL-4-YLOXY)UNDECYLESTER (14) .....	152
7.2.27	(2S,3S)-2-CHLOR-3-METHYLPENTANSÄURE .....	154
7.2.28	(2S,3S)-2-CHLOR-3-METHYLPENTANSÄURE-4'-(11-ACRYLOYLOXYUNDECYLOXY) BIPHENYL- 4-YLESTER (M 13).....	155
7.2.29	(S)-2-CHLOR-4-METHYLPENTANSÄURE .....	156
7.2.30	(S)-2-CHLOR-4-METHYLPENTANSÄURE-4'-(11-ACRYLOYLOXYUNDECYLOXY) BIPHENYL-4- YLESTER (M 14).....	157
7.2.31	(S)-4-(1-METHYLHEPTYLOXY)-3-NITROBENZOSÄUREETHYLESTER.....	158
7.2.32	(S)-4-(1-METHYLHEPTYLOXY)-3-NITROBENZOSÄURE (15) .....	159
7.2.33	(S)-4-(1-METHYLHEPTYLOXY)3-NITROBENZOSÄURE-4'-(11-ACRYLOYLOXYUNDECYLOXY)- BIPHENYL-4-YLESTER (M 15) .....	161
7.2.34	4'-(11-HYDROXYUNDECYLOXY)BIPHENYL-4-CARBONSÄURE (16).....	163
7.2.35	4'-(11-ACRYLOYLOXYUNDECYLOXY)BIPHENYL-4-CARBONSÄURE (17) .....	164
7.2.36	(R)-TOLUOL-4-SULFONSÄURE-1-METHYLHEPTYLESTER (18) .....	165
7.2.37	(S)-3-HYDROXY-6-(1-METHYLHEPTYLOXY)PHTALONITRIL (19) .....	165
7.2.38	(S)-4'-(11-ACRYLOYLOXYUNDECYLOXY)BIPHENYL-4-CARBOXYLSÄURE-2,3-DICYANO-4- (1-METHYLHEPTYLOXY)PHENYLESTER (M 16) .....	166
<b>7.3</b>	<b>SYNTHESE DER VERNETZER.....</b>	<b>168</b>
7.3.1	ACRYLSÄURE-4-ACRYLOYLOXYPHENYLESTER (V 1) .....	168
7.3.2	1,4-DI-[4-(6-ACRYLOYLOXYHEXYLOXY)BENZOYLOXY]BENZOL (V 2) .....	169
<b>7.4</b>	<b>SYNTHESE DER POLYMERE.....</b>	<b>171</b>
7.4.1	SYNTHESE DER POLYACRYLATE UND -METHACRYLATE .....	171
7.4.2	SYNTHESE DER FLÜSSIGKRISTALLINEN POLYSILOXANE.....	173
7.4.2.1	<i>Acetylgeschütztes Polysiloxan (PoSi 2)</i> .....	173
7.4.2.2	<i>Entschütztes Polysiloxan (PoSi 3)</i> .....	174
7.4.2.3	<i>Azobenzolhaltige Polysiloxane</i> .....	175
<b>7.5</b>	<b>HERSTELLUNG DER POLYMERDISPERSIONEN .....</b>	<b>181</b>
7.5.1	DISPERSIONSPOLYMERISATION .....	181

---

7.5.1.1	<i>Fraktionierung von 2-Hydroxypropylcellulose (HPC)</i> .....	181
7.5.1.2	<i>Allgemeine Durchführung und Ansätze</i> .....	181
7.5.1.3	<i>Saatpolymerisationen</i> .....	185
7.5.1.4	<i>Präparation von Monolagen</i> .....	186
7.5.2	MINIEMULSIONSPROZESS.....	187
7.5.2.1	<i>Miniemulsionsprozess mit Polystyrol</i> .....	187
7.5.2.2	<i>Miniemulsionsprozess mit flüssigkristallinen Polysiloxanen</i> .....	188
7.5.2.3	<i>Miniemulsionsprozess mit flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren</i> .....	190
7.5.2.4	<i>Miniemulsionsprozess mit flüssigkristallinen Polyacrylaten</i> .....	191
<b>7.6</b>	<b>EXPERIMENTE MIT DEN ANISOTROPEN KOLLOIDEN</b> .....	<b>192</b>
7.6.1	EXPERIMENTE MIT ELEKTRISCHEN FELDERN.....	192
7.6.2	EXPERIMENTE MIT EINER OPTISCHEN PINZETTE.....	193
7.6.2.1	<i>Versuchsaufbau</i> .....	193
7.6.2.2	<i>Versuchsdurchführung</i> .....	193
7.6.2.3	<i>Auswertung</i> .....	194
<b>8</b>	<b><u>LITERATURVERZEICHNIS</u></b> .....	<b>197</b>

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1.1</b>	Temperaturabhängige spontane Polarisationen und Schaltzeiten der abgebildeten Copolysiloxane (gemessen bei 150 V und 2 Hz in 10 $\mu\text{m}$ Zellen)	11
<b>Abbildung 1.2</b>	SEM-Bild ellipsoidaler Nanopartikel aus einem flüssig-kristallinen Hauptkettenpolyether	23
<b>Abbildung 2.1</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Monomer <b>M 1</b> in $\text{CDCl}_3$ bei 300 MHz	31
<b>Abbildung 2.2</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Monomer <b>M 1</b> in $\text{CDCl}_3$ bei 75 MHz	32
<b>Abbildung 2.3</b>	FT-IR-Spektren von 4-(2-Hydroxyethoxy)benzoesäure ( <b>6</b> ) (grün), 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure ( <b>7</b> ) (rot) und 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure-4-cyanophenylester ( <b>M 4</b> ) (blau)	35
<b>Abbildung 2.4</b>	Polarisationsmikroskopbilder von Monomer <b>M 11</b> bei 117 $^\circ\text{C}$ (links) und Monomer <b>M 12</b> bei 110 $^\circ\text{C}$ (rechts)	38
<b>Abbildung 2.5</b>	Polarisationsmikroskopbild von Monomer <b>M 15</b> nach Abkühlen auf 59 $^\circ\text{C}$	41
<b>Abbildung 2.6</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>V 2</b> in $\text{DMSO-d}_6$ bei 300 MHz	44
<b>Abbildung 2.7</b>	Polarisationsmikroskopbild der nematischen Schlierentextur von <b>V 2</b> bei 139 $^\circ\text{C}$	45
<b>Abbildung 3.1</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Polymer <b>P 5-1</b> in $\text{CDCl}_3$ bei 300 MHz	49
<b>Abbildung 3.2</b>	DSC-Kurven der nematischen Polymere <b>P 3-1</b> (rot) und <b>P 4-1</b> (blau) (Heizrate: 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	51
<b>Abbildung 3.3</b>	DSC-Kurven der smektischen Polymere <b>P 9-1</b> (rot) und <b>DP13-1</b> (blau) (Heizrate: 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	51
<b>Abbildung 3.4</b>	Polarisationsmikroskopbild von Polymer <b>P 2</b> bei 78 $^\circ\text{C}$	54
<b>Abbildung 3.5</b>	Nematische Schlierentexturen der Polymere <b>P 3</b> bis <b>P 5</b> und <b>P 8</b>	55
<b>Abbildung 3.6</b>	Smektische Fächertextur von Polymer <b>P 6</b> bei 95 $^\circ\text{C}$ (links) und gebrochene Fächertextur von Polymer <b>P 6</b> bei 92 $^\circ\text{C}$ (rechts)	55
<b>Abbildung 3.7</b>	Polarisationsmikroskopbilder der Polymere <b>P 7</b> und <b>P 9</b>	56
<b>Abbildung 3.8</b>	Polarisationsmikroskopbilder der Polymere <b>P 13</b> und <b>P 16</b>	57
<b>Abbildung 3.9</b>	FT-IR-Spektren der Polysiloxane <b>PoSi 1</b> bis <b>PoSi 4</b>	60

<b>Abbildung 3.10</b>	DSC-Kurven der Polysiloxane <b>PoSi 4</b> (blau) und <b>PoSi 6</b> (rot)	62
<b>Abbildung 3.11</b>	Polarisationsmikroskopbilder von Polysiloxan <b>PoSi 4</b> bei 54 °C (links) und 62 °C (rechts)	63
<b>Abbildung 3.12</b>	Polarisationsmikroskopbilder von Polysiloxan <b>PoSi 6</b> bei 87 °C (links), 91 °C (Mitte) und 97 °C (rechts)	63
<b>Abbildung 3.13</b>	Polarisationsmikroskopbilder von <b>PoSi 4</b> bei 75 °C vor Bestrahlung (links) und nach 10 min UV-Bestrahlung (rechts)	64
<b>Abbildung 3.14</b>	Polarisationsmikroskopbilder von <b>PoSi 6</b> bei 120 °C vor Bestrahlung (links) und nach 10 min UV-Bestrahlung (rechts)	64
<b>Abbildung 4.1</b>	Mikroskopbilder der Dispersion <b>DP1-1</b> (links) und einer Monolage von <b>DP2-1</b> (rechts)	69
<b>Abbildung 4.2</b>	Mikroskopbilder der Monolagen von <b>DP3-3</b> und <b>DP5-2</b> sowie der Dispersionen <b>DP4-5</b> und <b>DP5-4</b>	70
<b>Abbildung 4.3</b>	Mikroskopbilder von Kolloiden aus <b>P 7</b> , <b>P 8</b> und <b>P 9</b> mit hoher (oben) und geringer (unten) Polydispersität ( <i>oben links: DP7-7; oben Mitte: DP8-7; oben rechts: DP9-3; unten links: DP7-1; unten Mitte: DP8-4; unten rechts: DP9-2</i> )	73
<b>Abbildung 4.4</b>	Mikroskopbilder der Dispersionen <b>DP11-2</b> (links), <b>DP11-3</b> (Mitte) und <b>DP12-3</b> (rechts)	74
<b>Abbildung 4.5</b>	Mikroskopbilder der Monolagen von <b>CoPo 3</b> (links), <b>CoPo 4</b> (Mitte) und <b>CoPo 6</b> (rechts)	75
<b>Abbildung 4.6</b>	Mikroskopbilder der Dispersionen <b>DP13-2</b> (links) und <b>DP13-4</b> (rechts)	77
<b>Abbildung 4.7</b>	Mikroskopbilder der Dispersionen <b>DP14-1</b> (oben links), <b>DP14-2</b> (oben rechts), <b>DP15-4</b> (unten links) und <b>DP15-5</b> (unten rechts)	78
<b>Abbildung 4.8</b>	Mikroskopbild der Monolage von <b>DP8-V1-1</b>	79
<b>Abbildung 4.9</b>	Mikroskopbilder der Monolagen von Kolloiden aus <b>P 8</b> (oben) und <b>P 13</b> (unten), die durch klassische Dispersionspolymerisation (links) und durch Saatpolymerisation (rechts) hergestellt wurden. ( <i>oben links: DP8-5; oben rechts: Saatpolymerisation von M 8 in EtOH/ME 1:1; unten links: DP13-1; unten rechts: Saatpolymerisation von M 13 in EtOH</i> )	81
<b>Abbildung 4.10</b>	Schema der radialen Konfiguration (links) und Polarisationsmikroskopbild eines nematischen Tröpfchens (Durchmesser ca. 10 µm) mit radialer Konfiguration (rechts)	82



<b>Abbildung 4.11</b>	Schema der bipolaren Konfiguration (links) und Polarisationsmikroskopbilder eines nematischen Tröpfchens (Durchmesser ca. 3 $\mu\text{m}$ ) mit bipolarer Konfiguration (rechts)	83
<b>Abbildung 4.12</b>	Polarisationsmikroskopbilder von Kugeln aus Polymer <b>P 8</b> (der Probenhalter wurde gedreht, war aber nicht zentriert, so dass keine Angaben über exakte Drehwinkel gemacht werden können)	84
<b>Abbildung 4.13</b>	Polarisationsmikroskopbilder von Kugeln aus Polymer <b>P 6</b> (links) und Polymer <b>P 15</b> (rechts)	85
<b>Abbildung 4.14</b>	SEM-Bild von <b>MP-S5</b>	99
<b>Abbildung 4.15</b>	SEM-Bild von <b>MP-S27</b>	100
<b>Abbildung 4.16</b>	SEM-Bilder von Kolloiden aus flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren ( <i>oben links: MP-H1; oben Mitte: MP-H2; oben rechts: MP-H5; unten links: MP-H3; unten Mitte: MP-H4; unten rechts: MP-H6</i> )	100
<b>Abbildung 4.17</b>	SEM-Bilder von Kolloiden aus flüssigkristallinen Polyacrylaten ( <i>oben links: MP-P5S; oben rechts: MP-P6S; unten links: MP-P11S; unten rechts: MP-P15S</i> )	101
<b>Abbildung 4.18</b>	TEM-Bilder von Kolloiden aus verdünnten Polysiloxanen mit 3-Ring-Mesogenen ( <i>a: Kryo-TEM-Bild von MP-S19; b: Vergrößerter Ausschnitt von a; c: Kryo-TEM-Bild von MP-S47; d: Kryo-TEM-Bild von MP-S45; e: TEM-Bild von MP-S19</i> )	104
<b>Abbildung 4.19</b>	TEM-Bilder von Kolloiden aus verdünnten Polysiloxanen mit 2-Ring-Mesogenen ( <i>oben: TEM-Bild von MP-S7; unten: Kryo-TEM-Bilder von MP-S7</i> )	105
<b>Abbildung 5.1</b>	<i>links</i> : Schematische Darstellung der Elektrodenanordnung, die von Crawford et al. verwendet wurde; <i>Mitte</i> : Schematische Darstellung der verwendeten Elektrodenanordnung; <i>rechts</i> : Mikroskopbild der verwendeten Elektrodenanordnung	109
<b>Abbildung 5.2</b>	Photos des verwendeten Versuchsaufbaus	113
<b>Abbildung 5.3</b>	Auftragung von $\log_{10}(f)$ gegen $\log_{10}(r)$ für Kolloide aus <b>P 7</b> , <b>P 8</b> und <b>P 9</b> . Für <b>P 8</b> wurde die Gerade ( $y = -3,01x - 0,40$ ) durch einen linearen Fit unter Berücksichtigung der Kolloide bis zu einer Größe von 3,3 $\mu\text{m}$ erhalten. Die gestrichelte Linie mit einer Steigung von -3 ist als Hilfslinie gedacht.	116

## Schemataverzeichnis

<b>Schema 1.1</b>	Einordnung der kalamitischen Mesophasen zwischen dem kristallinen und dem isotrop flüssigen Zustand	2
<b>Schema 1.2</b>	Struktur der cholesterischen Phase	4
<b>Schema 1.3</b>	a) Längsachsenrotation der Mesogene, b) Durch eingeschränkte Rotation verursachte asymmetrische Winkelverteilung der Dipolmomente	5
<b>Schema 1.4</b>	Helikale Überstruktur (a) und aufgewundene Struktur (b) der $s_C^*$ -Phase	6
<b>Schema 1.5</b>	Schematische Darstellung flüssigkristalliner a) Hauptkettenpolymere, b) Seitenkettenpolymere, c) „kombinierter“ Haupt- und Seitenkettenpolymere	7
<b>Schema 1.6</b>	Beispiele für Polymerketten, Spacergruppen und Mesogene flüssigkristalliner Seitenkettenpolymere	8
<b>Schema 1.7</b>	Erstes $s_C^*$ -Seitenkettenpolymer (oben), dessen strukturelle Variationen (Mitte) und erstes schaltendes $s_C^*$ -Seitenkettenpolymer (unten)	9
<b>Schema 1.8</b>	Phase 1 (oben), Phase 2 (unten links) und Phase 3 (unten rechts) der Emulsionspolymerisation	14
<b>Schema 1.9</b>	Mechanismus der Dispersionspolymerisation	16
<b>Schema 1.10</b>	Prinzip der Miniemulsionspolymerisation	17
<b>Schema 1.11</b>	Schematische Darstellung des Homogenisierungsschritts durch Ultraschall	18
<b>Schema 1.12</b>	Schematische Darstellung der unterdrückten Ostwald-Reifung durch Zugabe eines Hydrophobs	19
<b>Schema 2.1</b>	Synthese von Monomer <b>M 1</b>	30
<b>Schema 2.2</b>	Synthese von Monomer <b>M 2</b>	33
<b>Schema 2.3</b>	Synthese von Monomer <b>M 3</b>	33
<b>Schema 2.4</b>	Synthese der Monomere <b>M 4</b> bis <b>M 6</b>	34
<b>Schema 2.5</b>	Synthese von Monomer <b>M 7</b>	36
<b>Schema 2.6</b>	Synthese der Monomere <b>M 8</b> , <b>M 9</b> , <b>M 11</b> und <b>M 12</b>	37
<b>Schema 2.7</b>	Synthese von Monomer <b>M 10</b>	39

---

<b>Schema 2.8</b>	Synthese der Monomere <b>M 13</b> bis <b>M 15</b>	40
<b>Schema 2.9</b>	Synthese der Vorstufen der Monomere <b>M 13</b> bis <b>M 15</b>	41
<b>Schema 2.10</b>	Synthese von Monomer <b>M 16</b>	43
<b>Schema 2.11</b>	Synthese der Vernetzer <b>V 1</b> und <b>V 2</b>	44
<b>Schema 3.1</b>	Synthese der azobenzolhaltigen Polysiloxane <b>PoSi 2</b> bis <b>PoSi 8</b>	59
<b>Schema 4.1</b>	Schematische Darstellung des Miniemulsionsprozesses	87
<b>Schema 4.2</b>	Allgemeine Strukturformel der verwendeten Polysiloxane	90
<b>Schema 4.3</b>	Strukturformeln der verwendeten flüssigkristallinen Hauptkettenpolymere	96
<b>Schema 5.1</b>	Schematische Darstellung der verwendeten Fingerelektroden (oben) sowie der erwarteten (unten links) und gefundenen (unten rechts) Versuchsergebnisse	108
<b>Schema 5.2</b>	Schematische Darstellung einer optischen Pinzette	110
<b>Schema 5.3</b>	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	112
<b>Schema 7.1</b>	Präparation der Fingerelektroden	192
<b>Schema 7.2</b>	Präparation der Elektrodenanordnung für die Drehexperimente	192

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2.1</b>	Übersicht über die hergestellten Monomere und Vernetzer	28
<b>Tabelle 3.1</b>	Radikalische Polymerisation in Lösung	48
<b>Tabelle 3.2</b>	Phasenverhalten der Monomere und Polymere	52
<b>Tabelle 3.3</b>	Vergleich des Phasenverhaltens der Polymere <b>P 8</b> , <b>CoPo 1</b> und <b>CoPo 2</b>	53
<b>Tabelle 3.4</b>	Zusammensetzung der synthetisierten Polysiloxane	61
<b>Tabelle 3.5</b>	Phasenverhalten der synthetisierten Polysiloxane	61
<b>Tabelle 4.1</b>	2-Hydroxypropylcellulose-Fraktionen	67
<b>Tabelle 4.2</b>	Dispersionspolymerisationsansätze mit den Monomeren <b>M 1</b> und <b>M 2</b>	68
<b>Tabelle 4.3</b>	Dispersionspolymerisationsansätze mit den Monomeren <b>M 3</b> , <b>M 4</b> und <b>M 5</b>	69
<b>Tabelle 4.4</b>	Dispersionspolymerisationsansätze mit Monomer <b>M 6</b>	71
<b>Tabelle 4.5</b>	Dispersionspolymerisationsansätze mit Monomer <b>M 5</b> in EtOH/ME 2:1 mit verschiedenen HPC-Fraktionen	71
<b>Tabelle 4.6</b>	Dispersionspolymerisationsansätze mit den Monomeren <b>M 7</b> , <b>M 8</b> und <b>M 9</b>	72
<b>Tabelle 4.7</b>	Dispersionspolymerisationsansätze mit den Monomeren <b>M 11</b> und <b>M 12</b>	74
<b>Tabelle 4.8</b>	Copolymerisationsansätze mit den Monomeren <b>M 8</b> und <b>M 10</b>	75
<b>Tabelle 4.9</b>	Dispersionspolymerisationsansätze mit Monomer <b>M 13</b>	76
<b>Tabelle 4.10</b>	Dispersionspolymerisationsansätze mit den Monomeren <b>M 14</b> bis <b>M 16</b>	77
<b>Tabelle 4.11</b>	Dispersionspolymerisationsansätze mit den Vernetzern <b>V 1</b> und <b>V 2</b>	79
<b>Tabelle 4.12</b>	Vergleich der Kugeldurchmesser	80
<b>Tabelle 4.13</b>	Miniemulsionsprozessansätze zum Test auf Reproduzierbarkeit	88
<b>Tabelle 4.14</b>	Miniemulsionsprozessansätze mit Polystyrol	89
<b>Tabelle 4.15</b>	Verwendete nichtionische Emulgatoren	89

---

<b>Tabelle 4.16</b>	Übersicht über die Zusammensetzung und das Phasenverhalten der verwendeten Polysiloxane	91
<b>Tabelle 4.17</b>	Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polysiloxanen ( <b>USG I</b> )	92
<b>Tabelle 4.18</b>	Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polysiloxanen ( <b>USG II</b> )	94
<b>Tabelle 4.19</b>	Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren	97
<b>Tabelle 4.20</b>	Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polyacrylaten	98
<b>Tabelle 5.1</b>	Durchmesser und Frequenzen der Kolloide aus den Polymeren <b>P 7</b> bis <b>P 9</b> sowie deren dekadischer Logarithmus ( <b>K A-B</b> = Kolloid aus Polymer <b>A</b> , mit <b>B</b> sind die einzelnen Kolloide durchnummeriert)	115
<b>Tabelle 7.1</b>	Radikalische Polymerisation in THF	171
<b>Tabelle 7.2</b>	Radikalische Polymerisation in Toluol	173
<b>Tabelle 7.3</b>	Fraktionierung von 2-Hydroxypropylcellulose	181
<b>Tabelle 7.4</b>	Dispersionspolymerisationsansätze	182
<b>Tabelle 7.5</b>	Miniemulsionsprozessansätze mit Polystyrol	187
<b>Tabelle 7.6</b>	Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polysiloxanen ( <b>USG I</b> )	188
<b>Tabelle 7.7</b>	Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polysiloxanen ( <b>USG II</b> )	190
<b>Tabelle 7.8</b>	Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren	190
<b>Tabelle 7.9</b>	Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polyacrylaten	191
<b>Tabelle 7.10</b>	Durchmesser und Frequenzen der Kolloide aus den Polymeren <b>P 7</b> bis <b>P 9</b> sowie deren dekadischer Logarithmus ( <b>K A-B</b> = Kolloid aus Polymer <b>A</b> , mit <b>B</b> sind die einzelnen Kolloide durchnummeriert)	195

**Abkürzungsverzeichnis**

$[\alpha]_D^{20}$	spezifischer Drehwert bei 20 °C (Natrium-D-Linie)
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATR	abgeschwächte Totalreflexion („attenuated total reflexion“)
bs	breites Singulett (NMR-Spektroskopie)
CDCl <sub>3</sub>	deutერიertes Chloroform
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
d	Durchmesser oder Dublett (NMR-Spektroskopie)
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
DBPO	Dibenzoylperoxid
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
dd	Dublett von Dubletts (NMR-Spektroskopie)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Dispersionspolymerisationsansatz
DSC	Differentialkalorimetrie („differential scanning calorimetry“)
EE	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier transformierte Infrarotspektroskopie
g	glasartig oder Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOAc	Essigsäure
HPC	2-Hydroxypropylcellulose
i	isotrope Phase
$^2J, ^3J$	Kopplungskonstanten
k	kristalline oder höher geordnete smektische Phase
$\lambda$	Wellenlänge
lc	flüssigkristallin
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
$M_n$	Zahlenmittel
$M_w$	Gewichtsmittel
ME	2-Methoxyethanol
MP	Miniemulsionsprozessansatz

---

MS	Massenspektrum
n	nematische Phase
N	normale
$\nu$	Valenzschwingung (IR-Spektroskopie)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
NMR	magnetische Kernresonanz („nuclear magnetic resonance“)
PDI	Polydispersitätsindex $M_w/M_n$
PE	Petrolether
PoSi	Polysiloxan
ppm	„parts per million“
PVA	Polyvinylalkohol
s	Sekunde oder Singulett (NMR-Spektroskopie)
$S_A, S_C, S_E$	smektische Phasen
$S_C^*$	chiral smektisch C
$S_X$	höher geordnete smektische Phase
SDS	Natriumdodecylsulfat
SEM	Rasterelektronenmikroskopie („Scanning Electron Microscopy“)
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
T	Temperatur oder Drehmoment („torque“)
$\tau$	Schaltzeit
$T_g$	Glastemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
USG	Ultraschallgerät





## 1 Einleitung

Flüssigkristalle sind heutzutage in jedem Haushalt zu finden, sei es zum Beispiel als einfache monochrome Anzeigeelemente in Taschenrechnern und Armbanduhr bis hin zu hochauflösenden Farbdisplays in Laptops und Camcordern. Die Entdeckung der Flüssigkristalle geht auf das Jahr 1888 zurück, in dem der Botaniker Friedrich Reinitzer sich mit der Synthese und Charakterisierung von Cholesterylestern beschäftigte.<sup>[1]</sup> Er fand bei der Beobachtung des Schmelzverhaltens dieser Ester das Phänomen des „doppelten Schmelzens“. Werden sie erhitzt, bilden diese Substanzen zunächst opake Flüssigkeiten, die dann bei weiterer Temperaturerhöhung zu isotropen Flüssigkeiten klären. Dieses Phänomen wurde von dem Kristallograph Otto Lehmann genauer untersucht, der die optische Anisotropie dieser opaken Flüssigkeiten feststellte und sie – ohne Kenntnis der chemischen Konstitution von Cholesterol – durch elongierte Moleküle erklärte, die sich mit ihren Längsachsen parallel zueinander anordnen.<sup>[2]</sup> Er prägte die Begriffe „fließende Kristalle“ und „flüssige Kristalle“. Neben diesen „thermotropen“ Flüssigkristallen, bei denen die flüssigkristalline Phase durch Erhitzen der reinen Verbindung erhalten wird, experimentierten Lehmann und andere auch mit „lyotropen“ Flüssigkristallen, bei denen sich die flüssigkristalline Phase beim Mischen mit einem Lösemittel bildet. Anfang des 20. Jahrhunderts führte Daniel Vorländer umfassende synthetische Arbeiten durch, um einen Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Auftreten einer flüssigkristallinen Phase zu finden.<sup>[3]</sup> Im Jahr 1922 gelang es dann G. Friedel erstmals ein Klassifikationsschema bezüglich des strukturellen Aufbaus der flüssigkristallinen Phasen vorzustellen.<sup>[4]</sup>

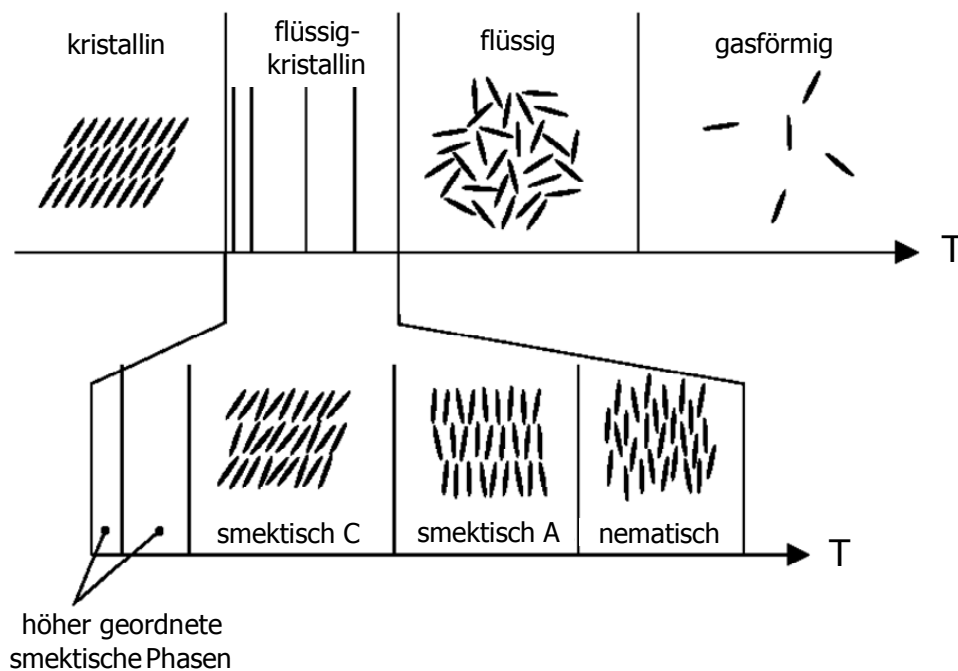
Während sich sowohl die frühen Arbeiten als auch die meisten neueren Studien auf niedermolekulare Flüssigkristalle konzentrierten, nahm man sehr bald an, dass auch polymere Flüssigkristalle existieren. In den 50er Jahren postulierte P. J. Flory, dass Polymere mit der Gestalt von Stäbchen in konzentrierten Lösungen oberhalb einer bestimmten Konzentration geordnete Strukturen ausbilden sollten.<sup>[5]</sup> Dies wurde mit Arbeiten an konzentrierten Lösungen von Poly( $\gamma$ -methylglutamat) und Poly( $\gamma$ -benzylglutamat) erstmals experimentell bewiesen.<sup>[6, 7]</sup> In den 70er Jahren wurden dann auch thermotrope flüssigkristalline Polymere gefunden.<sup>[8,9]</sup>

## 1.1 Flüssigkristalline Verbindungen

Bei flüssigkristallinen Verbindungen handelt es sich um Moleküle, die zwischen dem kristallinen Festkörper und der isotropen Flüssigkeit einen weiteren Aggregatzustand aufweisen, der durch das gleichzeitige Vorliegen von struktureller Ordnung und molekularer Beweglichkeit gekennzeichnet ist. Je nach Grad der Ordnung werden in diesem intermediären Bereich verschiedene thermodynamisch stabile Phasen unterschieden, die als „flüssigkristalline Phasen“ oder auch „Mesophasen“ bezeichnet werden.<sup>[10,11,12]</sup> Abhängig davon, ob sich die flüssigkristalline Phase durch Temperaturänderung oder durch Zugabe eines Lösemittels ausbildet, wird zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen unterschieden. Damit eine thermotrope flüssigkristalline Phase auftritt, muss die Verbindung formanisotrope Molekülteile (Mesogene) zum Beispiel in Form von Stäbchen (kalamitische Mesogene), Scheiben (diskotische Mesogene) oder Brettern (sanidische Mesogene) aufweisen. Zur Gewährleistung der Beweglichkeit müssen die Moleküle außerdem flexible Endgruppen besitzen.

### 1.1.1 Flüssigkristalline Phasen

Das Schema 1.1 zeigt die wichtigsten kalamitischen flüssigkristallinen Phasen. Ihrem Ordnungsgrad entsprechend werden sie in zwei Hauptgruppen, die nematischen und die smektischen Phasen, eingeteilt. Sie lassen sich anhand ihrer charakteristischen Texturen im Polarisationsmikroskop oder durch Röntgenmessungen identifizieren.<sup>[13,14]</sup>



**Schema 1.1** Einordnung der kalamitischen Mesophasen zwischen dem kristallinen und dem isotrop flüssigen Zustand

Bei der nematischen Phase handelt es sich um die flüssigkristalline Phase mit der niedrigsten Ordnung. Es liegt nur eine Orientierungs-, jedoch keine Positionsfernordnung vor, d.h. die Moleküle ordnen sich bezüglich ihrer Längsachsen innerhalb von Domänen weitgehend parallel an, die Molekülschwerpunkte sind jedoch wie in einer Flüssigkeit isotrop verteilt.

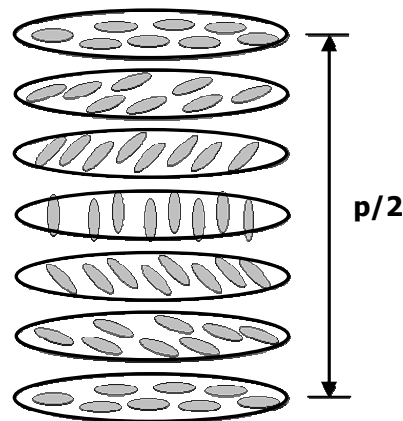
Bei den smektischen Phasen tritt neben der Orientierungsfernordnung zusätzlich eine ein- bis höherdimensionale Positionsfernordnung auf, die zu einer Anordnung der Molekülschwerpunkte in Schichten führt. Bis heute wurden mehr als zehn verschiedene smektische Phasen identifiziert, die sich voneinander nur bezüglich der Lage und der Packung innerhalb der Schichten unterscheiden. Die bekanntesten smektischen Phasen sind die smektisch A-Phase ( $s_A$ ) und die smektisch C-Phase ( $s_C$ ). In der  $s_A$ -Phase sind die Moleküle innerhalb der Schichten parallel zueinander angeordnet, wobei der Direktor  $\vec{n}$  senkrecht zur Schichtebene steht. Die  $s_C$ -Phase unterscheidet sich von der  $s_A$ -Phase dadurch, dass die Moleküllängsachsen um einen Tiltwinkel  $\theta$  gekippt zur Schichtnormalen vorliegen.<sup>[11]</sup> Die smektischen Phasen können in fünf „wahre“ (weniger geordnete) Phasen mit einer zweidimensionalen flüssiganalogen ( $s_A$ ,  $s_C$ ) oder hexatischen Packung ( $s_B$ ,  $s_I$ ,  $s_F$ ) innerhalb der smektischen Schicht und sechs „quasi“-smektische, kristalline Modifikationen mit typischer Fehlordnung (crystal B, crystal J, crystal G, crystal E, crystal K, crystal H) eingeteilt werden. Außerdem wird zwischen orthogonalen ( $s_A$ ,  $s_B$ , crystal B, crystal E) und gekippten ( $s_C$ ,  $s_I$ ,  $s_F$ , crystal J, crystal G, crystal K, crystal H) Phasen unterschieden.<sup>[11,15,16]</sup>

### 1.1.2 Chirale flüssigkristalline Phasen

Enthalten die flüssigkristallinen Verbindungen chirale Gruppen oder werden sie mit chiralen Verbindungen gemischt, so wird in der nematischen Phase und in den „wahren“ gekippten smektischen Phasen eine helikale Überstruktur aufgebaut. Es entstehen die cholesterische Phase bzw. die chiral smektischen Phasen. Die orthogonalen smektischen Phasen hingegen werden nicht beeinflusst.

#### 1.1.2.1 Cholesterische Phasen

In cholesterischen Phasen sind die Moleküle lokal nematisch angeordnet, aber der Direktor  $\vec{n}$  beschreibt durch kontinuierliche Verdrehung der Vorzugsrichtung der Mesogene eine Helix (siehe Schema 1.2), die sowohl rechts- als auch linksgängig sein kann. Als Ganghöhe („pitch“  $p$ ) der Helix ist dabei der Abstand zweier nematischer Schichten entlang der Helixachse definiert, der eine Umdrehung von  $360^\circ$  beschreibt. Diese liegt üblicherweise im Bereich von 200 bis 1000 nm und wird mit steigender Temperatur meist kleiner.



**Schema 1.2** Struktur der cholesterischen Phase

### 1.1.2.2 Chiral smektische Phasen

Bereits 1975 haben R. B. Meyer et al. durch Symmetriebetrachtungen gezeigt, dass alle gekippten smektischen Phasen, die aus chiralen Molekülen mit einem Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse aufgebaut sind, eine spontane Polarisierung und somit Ferroelektrizität aufweisen.<sup>[17]</sup> Die  $s_C^*$ -Phase nimmt dabei unter allen gekippten chiral smektischen Phasen die wichtigste Stellung ein, da sie von diesen die niedrigste Ordnung und die höchste Fluidität aufweist und somit für elektrooptische Anwendungen am besten geeignet ist.

Die spontane Polarisierung steht sowohl senkrecht zur Schichtnormalen als auch senkrecht zur Kipprichtung der Mesogene. Sie ist definiert als Dipolmoment  $\vec{\mu}$  pro Volumeneinheit  $V$  und wird in der Einheit  $[\text{nC}/\text{cm}^2]$  angegeben, was einer Ladung pro Fläche entspricht:

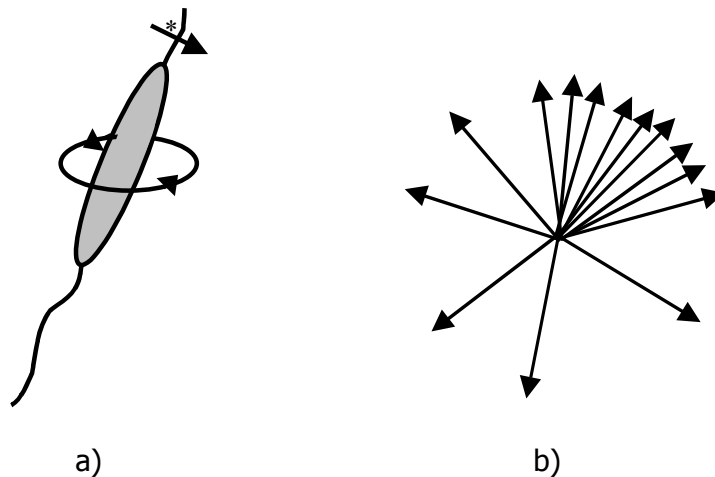
$$\vec{P}_s = \frac{\vec{\mu}}{V} = \frac{q\vec{r}}{V} \left[ \frac{C}{m^2} \right]$$

Diese makroskopische Polarisierung wird durch zwei Effekte reduziert:

Zum einen kommt es in calamitischen Flüssigkristallen im allgemeinen zu einer sehr schnellen Längsachsenrotation der Mesogene und somit auch ihrer lateralen Dipolmomente. Der Einbau chiraler Gruppen führt jedoch zu sterischen und dipolaren Wechselwirkungen mit den Nachbarmolekülen, was bei der Rotation der Mesogene um die molekulare Längsachse zu einer leichten Vorzugsorientierung führt. Es kommt zu einer asymmetrischen Winkelverteilung der Dipolmomente und zur Ausbildung einer spontanen (Rest-) Polarisierung innerhalb der einzelnen Schichten (siehe Schema 1.3).<sup>[18,19]</sup> Eine möglichst hohe spontane Polarisierung wird somit durch folgende Strukturelemente begünstigt:<sup>[20]</sup>

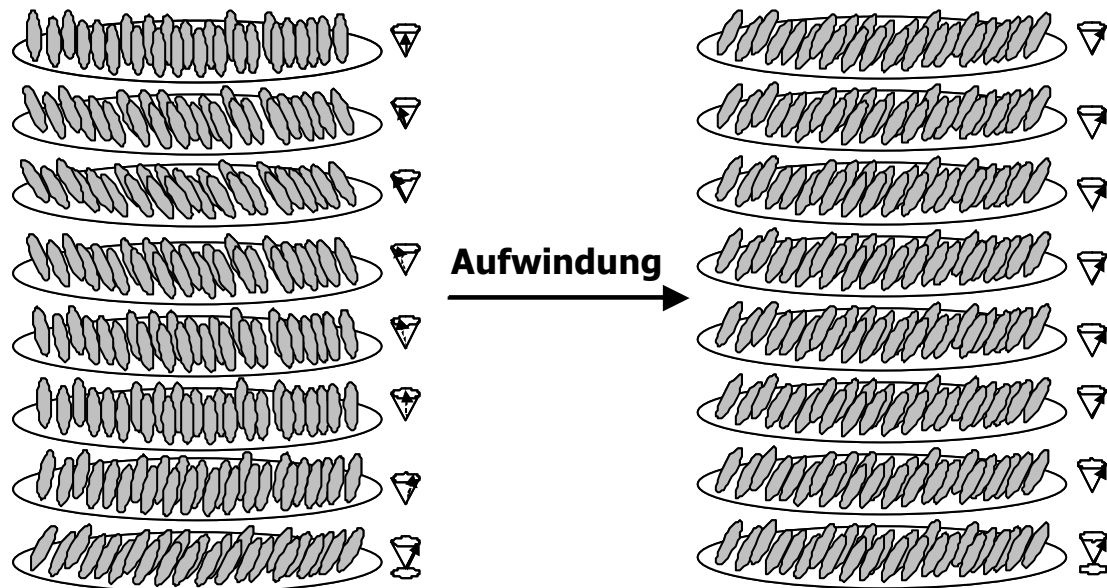
- möglichst großer Dipol am bzw. in der Nähe des chiralen Zentrums

- möglichst eingeschränkte Rotationsfreiheit des chiralen Zentrums, z.B. durch Verkürzung des Abstands zwischen Chiralitätszentrum und mesogenem Kern, Verzweigungen, Verlängerungen oder Ringbildungen in der aliphatischen Kette
- starre mesogene Kerne, die zum Teil zusätzliche dipolare Gruppen oder unpolare Substituenten tragen



**Schema 1.3** a) Längsachsenrotation der Mesogene, b) Durch eingeschränkte Rotation verursachte asymmetrische Winkelverteilung der Dipolmomente

Zur Minimierung der freien Energie wird die spontane Polarisation in einer chiral smektischen Phase außerdem makroskopisch durch Ausbildung einer helikalen Überstruktur kompensiert (siehe Schema 1.4). Auf einer Längenskala, die deutlich kleiner ist als die Helixganghöhe, ist ein ferroelektrischer Flüssigkristall also spontan polar, auf einer größeren aber apolar. Deshalb wird die  $s_C^*$ -Phase im feldfreien Zustand auch als helielektrische Phase bezeichnet. Die Helix entsteht dadurch, dass sich die Kipprichtung der chiralen Mesogene bei konstantem Tiltwinkel von Schicht zu Schicht kontinuierlich dreht. Die Ganghöhe der Helix liegt im Bereich von einigen  $\mu\text{m}$ , da die Verdrehung von Schicht zu Schicht minimal ist.<sup>[21]</sup> Im Gegensatz zur nematischen Helix wird hier mit steigender Temperatur die Ganghöhe meist größer und der Tiltwinkel kleiner. Um eine makroskopisch messbare spontane Polarisation zu erhalten, kann die Helix durch das Anlegen von äußeren elektrischen oder magnetischen Feldern oder durch spezielle Oberflächeneffekte wie zum Beispiel in den von N. A. Clark und S. T. Lagerwall<sup>[22]</sup> eingeführten SSFLC-Zellen (SSFLC = „Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal“) aufgewunden werden. Die Mesogene sind dann in allen smektischen Schichten in die gleiche Richtung geneigt, so dass die polaren Eigenschaften der einzelnen Schichten auf die gesamte  $s_C^*$ -Phase übertragen werden.<sup>[15,20]</sup>

a)  $P_s = 0$ b)  $P_s > 0$ 

**Schema 1.4** Helikale Überstruktur (a) und aufgewundene Struktur (b) der  $s_C^*$ -Phase

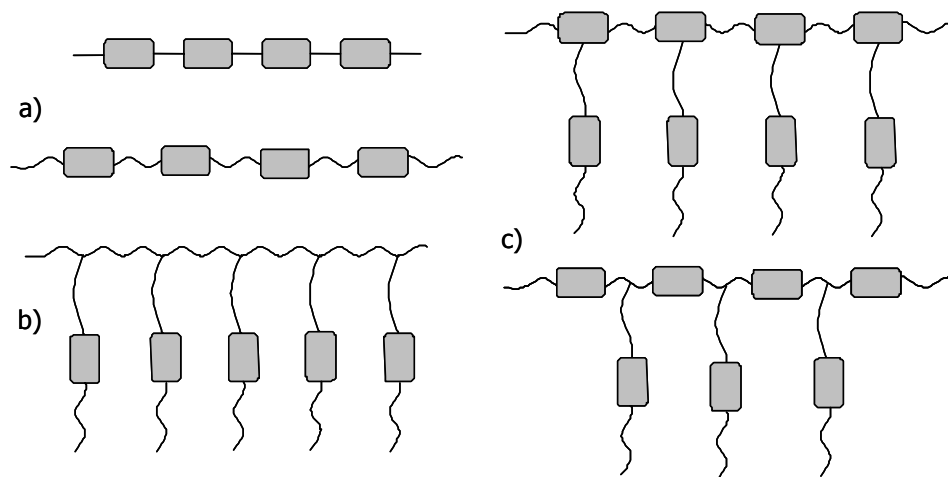
Nach Aufwindung der Helix kann die spontane Polarisation mit Hilfe eines elektrischen Feldes zwischen zwei stabilen Zuständen hin- und hergeschaltet werden, die auch nach Ausschalten des Feldes erhalten bleiben (sogenanntes bistabiles Schalten).<sup>[12]</sup> Die Zeit, die zum Schalten von einem in den anderen Zustand benötigt wird, wird als Schaltzeit  $\tau$  bezeichnet.

Es kann auch vorkommen, dass die Kipprichtung der Mesogene von Schicht zu Schicht alterniert. Eine solche smektische Phase ist antiferroelektrisch und zeigt keine spontane Polarisation. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann sie in eine ferroelektrische Struktur überführt werden, die nach Ausschalten des Feldes jedoch wieder verschwindet.

Wie bereits erwähnt, weisen chirale orthogonale Phasen keine spontane Polarisation auf. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird jedoch eine Neigung der Moleküle induziert; dies wird als elektrokliner Effekt bezeichnet. Nach Ausschalten des Feldes gehen die Mesogene wieder in ihre Ausgangsstellung zurück.<sup>[23]</sup>

### 1.1.3 Flüssigkristalline Polymere

Zur Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen sind nicht nur niedermolekulare Verbindungen, sondern auch Polymere befähigt. Flüssigkristalline Polymere werden durch den Einbau mesogener Gruppen in ein Polymer erhalten, wobei zwischen Haupt- und Seitenkettenpolymeren, sowie einer Kombination aus beiden unterschieden wird (siehe Schema 1.5).<sup>[24,25,26,27,28,29]</sup>

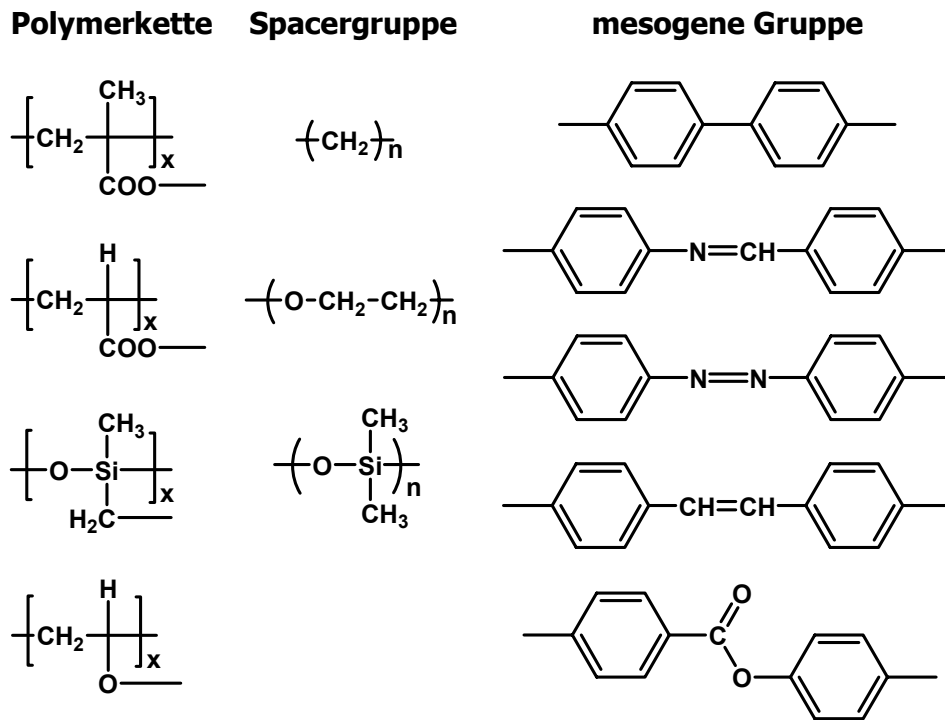


**Schema 1.5** Schematische Darstellung flüssigkristalliner a) Hauptkettenpolymere, b) Seitenkettenpolymere, c) „kombinierter“ Haupt- und Seitenkettenpolymere

Die direkte Verknüpfung calamitischer Mesogene führt zu starren, stäbchenförmigen Makromolekülen, den sogenannten „rigid-rod“-Polymeren, die bevorzugt nematische Phasen ausbilden und eine hohe thermische und mechanische Stabilität aufweisen. Diese Polymere sind zur Herstellung hoch zugfester Werkstoffe und Fasern von technischem Interesse. Eine Schmelzpunktniedrigung kann durch Lösemittelzugabe oder durch den Einbau von Knickstellen (Kinken) oder lateralen Substituenten erreicht werden. Werden die Mesogene über flexible Spacer verknüpft, führt dies zu den „semiflexiblen“ Hauptkettenpolymeren.<sup>[29]</sup>

Flüssigkristalline Seitenkettenpolymere werden erhalten, wenn die mesogenen Gruppen über flexible Spacer (häufig Alkylketten, neben Oligoethylenoxiden und Oligosiloxanen) mit einem Polymerrückgrat verbunden werden. Der flexible Spacer dient dabei zur Entkopplung der Mesogene von der als statistisches Knäuel vorliegenden Polymerhauptkette, so dass diese unabhängig von der Konformation der Polymerhauptkette eine flüssigkristalline Ordnung ausbilden können. Mit Ausnahme ihrer viel höheren Viskosität und des Auftretens eines Glasübergangs anstelle eines Schmelzpunkts sind flüssigkristalline Seitenkettenpolymere den niedermolekularen Flüssigkristallen sehr ähnlich. Die Darstellung der Seitenkettenpolymere erfolgt zum Beispiel durch Polymerisation (z.B. Polyacrylate, Polymethacrylate), durch polymeranaloge Umsetzung (Polysiloxane) oder durch Polykondensation (Polyester).<sup>[26,29,30]</sup>

Einige typische Strukturelemente, die zum Aufbau flüssigkristalliner Seitenkettenpolymere verwendet werden, sind in Schema 1.6 dargestellt.<sup>[31]</sup>



**Schema 1.6** Beispiele für Polymerketten, Spacergruppen und Mesogene flüssigkristalliner Seitenkettenpolymere

Für die Seitenkettenpolymere lassen sich folgende Abhängigkeiten erkennen:<sup>[31]</sup>

- bei gleicher mesogener Gruppe nehmen die Phasenübergangstemperaturen in der Reihenfolge Polymethacrylat > Polyacrylat > Polysiloxan ab
- ebenso sinken die Phasenübergangstemperaturen mit zunehmender Spacerlänge
- die Ordnung und zum Teil auch die Anzahl der flüssigkristallinen Phasen erhöht sich mit zunehmender Spacerlänge

Die Variation der mesogenen Gruppe hat ebenfalls einen großen Einfluss auf das Phasenverhalten. So sind zum Beispiel Phenylcyclohexane für ihre niedrigen Viskositäten, niedrigen Schmelzpunkte und die Bevorzugung nematischer Phasen bekannt.

#### 1.1.4 Ferroelektrische flüssigkristalline Seitenkettenpolymere

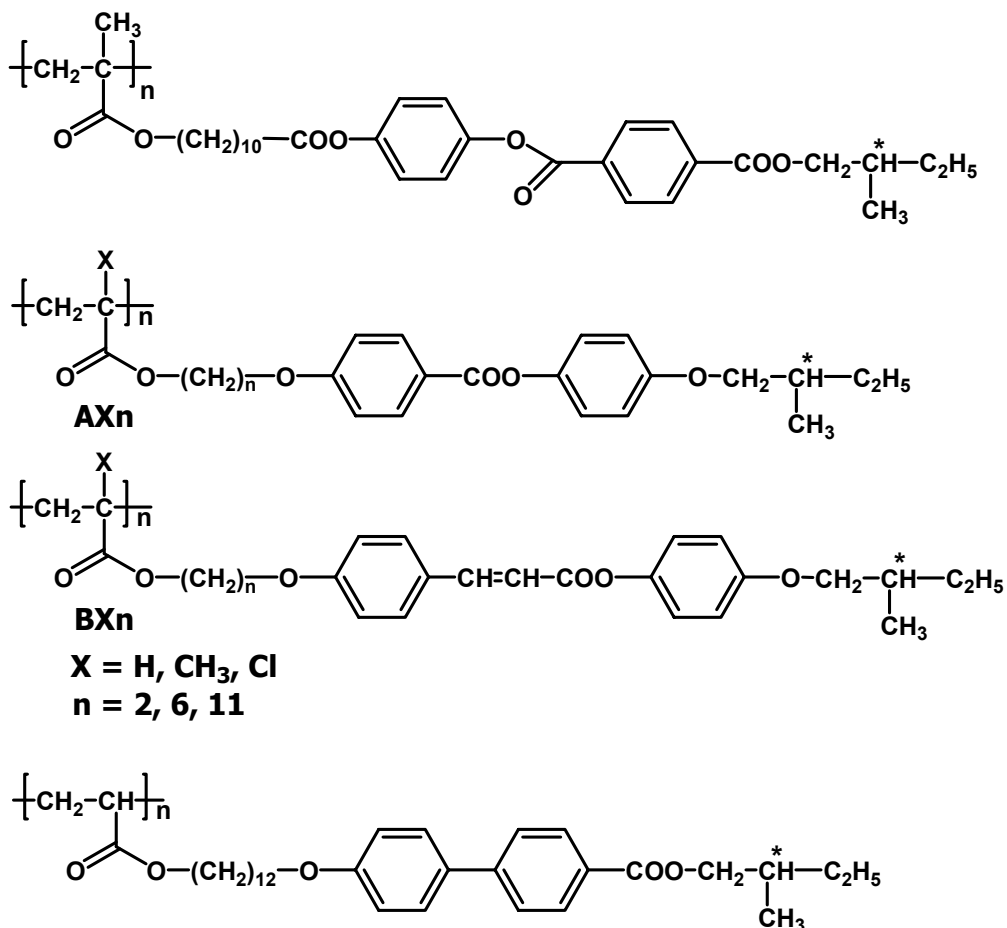
Analog zu den niedermolekularen ferroelektrischen Flüssigkristallen sind auch bei den entsprechenden Seitenkettenpolymeren die Existenz einer gekippten smektischen Phase und ein Chiralitätszentrum mit einem Querdipolmoment Voraussetzungen für das Auftreten einer spontanen Polarisation.<sup>[32]</sup>

Über die spontane Polarisation eines  $s_c^*$ -Seitenkettenpolymers (siehe Schema 1.7 oben) wurde erstmals 1984 von Shibaev et al.<sup>[33,34]</sup> berichtet. In der folgenden Zeit wurden zahlreiche Strukturmodifikationen durchgeführt, um weitere  $s_c^*$ -Seitenkettenpolymere zu erhalten, wobei das erforderliche Chiralitätszentrum immer in der terminalen Gruppe



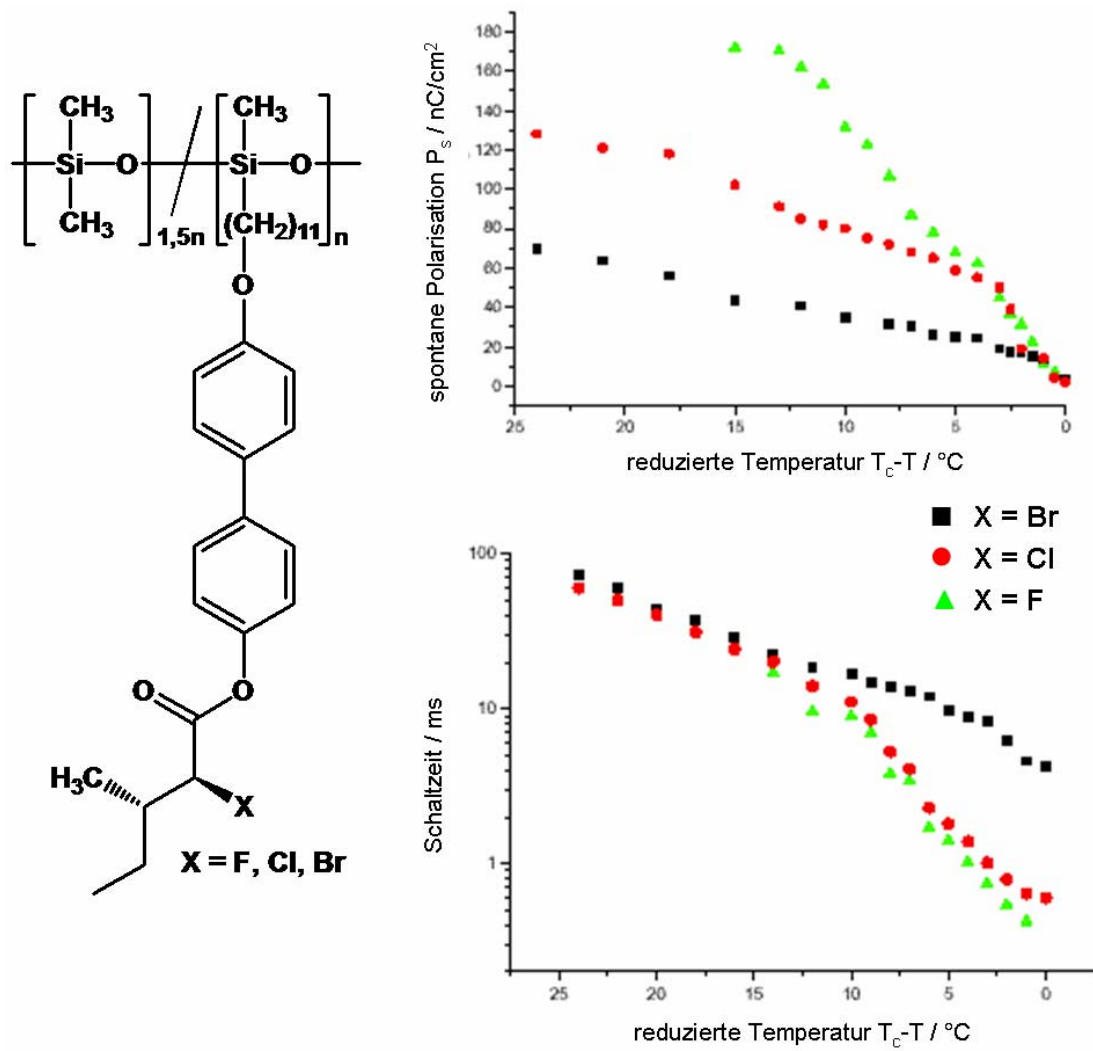
eingebaut wurde. So synthetisierten zum Beispiel Decobert et al.<sup>[35]</sup> und Guglielminetti et al.<sup>[36]</sup> Modifikationen des Polymers von Shibaev mit den Strukturen AX<sub>n</sub> und BX<sub>n</sub> (siehe Schema 1.7 Mitte), um den Einfluss von Polymerrückgrat, Spacerlänge und mesogener Gruppe auf das Vorhandensein einer ferroelektrischen Phase herauszufinden. Diese wurden mit Hilfe von Röntgenstreuung, DSC („Differential Scanning Calorimetry“) und Polarisationsmikroskopie charakterisiert. In vier Fällen (A-H-2, A-CH<sub>3</sub>-2, A-CH<sub>3</sub>-11, B-CH<sub>3</sub>-11) wurde eine s<sub>c</sub>\*-Phase gefunden. Die spontane Polarisation der Polymere konnte jedoch aufgrund mangelnder Ausrichtung der Polymere nicht bestimmt werden, so dass die Ferroelektrizität der Polymere nicht bewiesen werden konnte.<sup>[26,37,38]</sup>

Über das elektrooptische Schalten eines ferroelektrischen flüssigkristallinen Polymers (siehe Schema 1.7 unten) wurde erstmals 1988 von Ushida et al.<sup>[39]</sup> berichtet. Es weist abhängig vom Molekulargewicht eine spontane Polarisation von maximal 3 nC/cm<sup>2</sup> und Schaltzeiten zwischen 3 und 50 ms bei einem Feld von 200 V auf.



**Schema 1.7** Erstes s<sub>c</sub>\*-Seitenkettenpolymer (oben), dessen strukturelle Variationen (Mitte) und erstes schaltendes s<sub>c</sub>\*-Seitenkettenpolymer (unten)

Aufgrund der geringen Beweglichkeit der Polyacrylate und Polymethacrylate und daraus resultierenden Problemen bei der Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften wurden in den folgenden Arbeiten fast ausschließlich Polysiloxane untersucht. Diese sind für ihre niedrigen Viskositäten und ihre niedrigen Glasübergangstemperaturen bekannt<sup>[26]</sup> und somit sehr gut für die Anwendung als schnell schaltbare ferroelektrische flüssigkristalline Polymere bei Raumtemperatur geeignet. Durch Optimierung der anfangs hohen Schaltzeiten von über 10 ms und der niedrigen Werte von einigen nC/cm<sup>2</sup> für die spontane Polarisation der ferroelektrischen Polysiloxane konnten Schaltzeiten im Bereich von einigen hundert µs und spontane Polarisationen von über 500 nC/cm<sup>2</sup> erreicht werden.<sup>[26,40,41,42,43]</sup> Positiv für ein schnelles Schalten sind dabei das flexible Polymerrückgrat, ein niedriges Molekulargewicht und lange, entkoppelnde Spacer. Sehr kurze Schaltzeiten werden auch für Copolysiloxane erhalten, bei denen nur ein Teil der Dimethylsiloxaneinheiten des Polymerrückgrats mit mesogenen Gruppen substituiert ist. Drei Beispiele für diese sogenannten „verdünnten“ Polysiloxane sind in Abbildung 1.1 dargestellt.<sup>[44]</sup> Der Vergleich der Copolysiloxane zeigt, dass mit zunehmender Elektronegativität des Halogens und somit zunehmendem Dipolmoment die spontane Polarisation zu- und die Schaltzeit abnimmt. Für „verdünnte“ Polysiloxane deuten Röntgenuntersuchungen außerdem auf eine Mikrophasenseparation zwischen den Mesogenen und dem Copolysiloxanrückgrat hin.<sup>[45,46,47]</sup> Durch den zusätzlichen Einbau vernetzbarer Gruppen ist es möglich, die Eigenschaften flüssigkristalliner Polymere mit den elastischen Eigenschaften und der Formstabilität polymerer Netzwerke zu kombinieren. Von Vorteil ist dabei, dass die elektrooptischen Eigenschaften in den so erhaltenen ferroelektrischen Elastomeren bei der Netzwerkbildung erhalten bleiben.<sup>[48,49]</sup>



**Abbildung 1.1** Temperaturabhängige spontane Polarisationen und Schaltzeiten der abgebildeten Copolysiloxane (gemessen bei 150 V und 2 Hz in 10  $\mu\text{m}$  Zellen)

## 1.2 Synthese von Polymerlatizes

Durch Verwendung verschiedener Techniken lassen sich Polymerlatizes mit Durchmessern im Größenbereich von unter 100 nm bis hin zu einigen  $\mu\text{m}$  herstellen.

Zum einen können die Kugeln aus einer radikalischen Polymerisation hervorgehen. Hierfür stehen als Herstellungsmethoden zum Beispiel die Suspensions-, Emulsions-, Dispersions- und Miniemulsionspolymerisation zur Verfügung. Bei allen Methoden handelt es sich um Reaktionen in einem Mehrphasengemisch, so dass die bei der Reaktion entstehende Wärme über die Lösemittelphase leicht abgeführt werden kann und die Produkte als Partikel anfallen. Die Mechanismen dieser Polymerisationstechniken unterscheiden sich jedoch voneinander. Eine neuere Methode, um Polymere in Kolloide zu überführen, stellt der Miniemulsionsprozess dar. Durch ihn ist es möglich, auch nicht durch radikalische Polymerisation erhältliche Polymere wie zum Beispiel flüssigkristalline Polysiloxane für die Herstellung von Polymerlatizes zu verwenden.

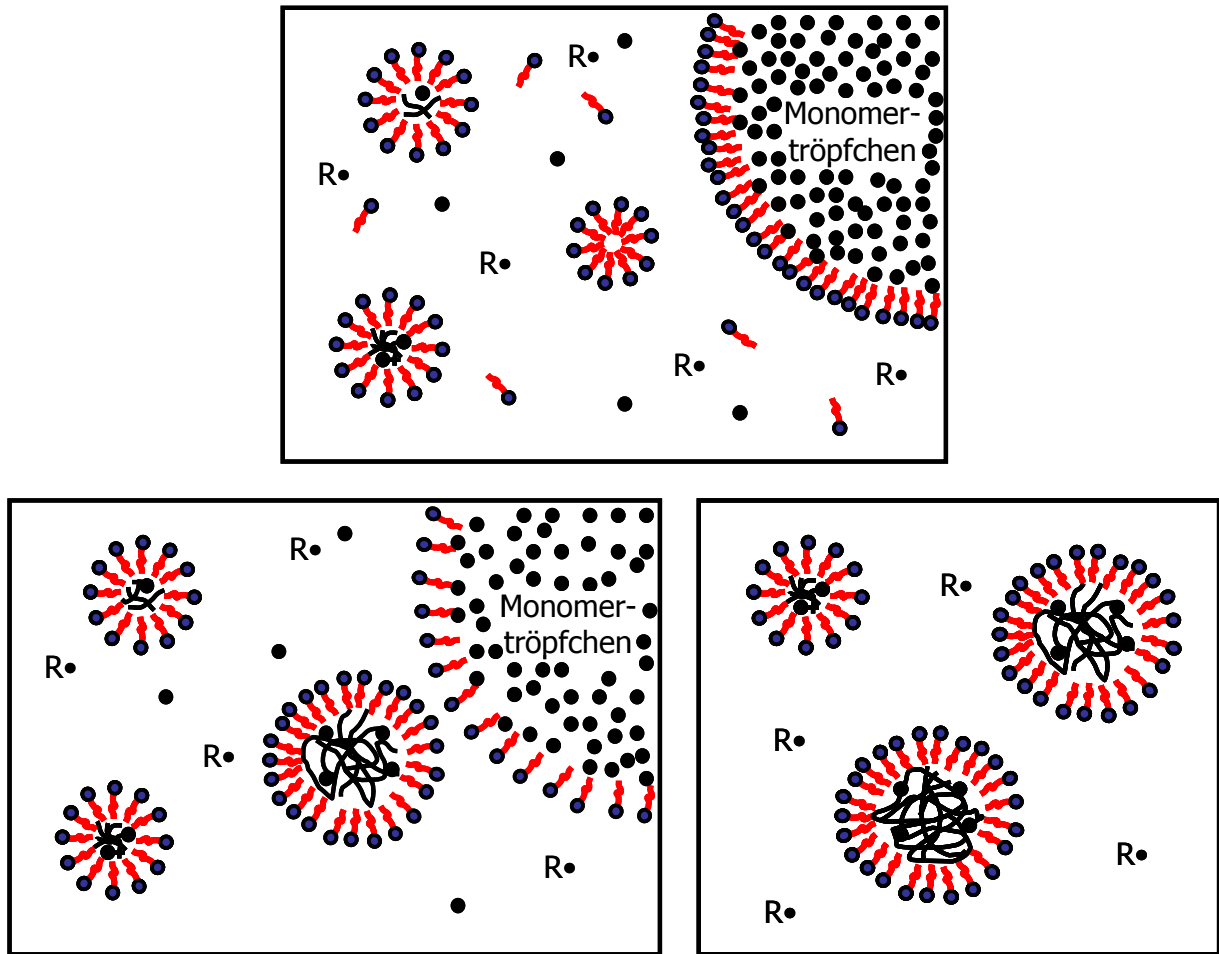
### 1.2.1 Suspensionspolymerisation

Bei der Suspensionspolymerisation oder auch Perlpolymerisation sind Monomer und Lösemittel, meist Wasser, nicht miteinander mischbar. Die Monomerphase wird durch starkes Rühren der Reaktionsmischung in Form kleiner Tröpfchen in der Lösemittelphase dispergiert. Da der Initiator monomerlöslich ist, findet die Polymerisation in der Monomerphase statt. Je nach Reaktionsbedingungen (Rührtechnik, Temperatur, Stöchiometrie, Dichte und Viskosität der Phasen, Grenzflächenspannung) werden Kugeln in der Größenordnung von 10  $\mu\text{m}$  bis 5 mm erhalten.<sup>[ 50 ]</sup> Um die Größenverteilung der Kugeln zu beeinflussen, können Dispergiermittel wie zum Beispiel Cellulosederivate zugesetzt werden. Diese lagern sich an der Grenzfläche zwischen Monomertröpfchen und Lösemittelphase an, wodurch die Grenzflächenspannung verringert und die Agglomeration der Polymerlatizes unterdrückt wird. Bei der Suspensionspolymerisation in den stabilisierten Monomertröpfchen handelt es sich um eine Substanzpolymerisation, die in vielen kleinen Reaktoren stattfindet. Demnach entspricht die Kinetik ebenfalls der der Substanzpolymerisation. Die Tröpfchen gehen von flüssigen Monomertröpfchen über viskose, mit Monomer gequollene Polymerlatizes in feste Polymerkugeln über. Der dabei auftretende Trommsdorff-Effekt wird jedoch dadurch abgeschwächt, dass die freiwerdende Reaktionswärme gut über das Lösemittel abgeführt werden kann.

### 1.2.2 Emulsionspolymerisation

Der Unterschied zwischen Suspensions- und Emulsionspolymerisation liegt hauptsächlich in der Löslichkeit des Initiators. Ein Reaktionsansatz für eine Emulsionspolymerisation besteht im wesentlichen aus entmineralisiertem Wasser, einem hydrophoben, aber noch teilweise wasserlöslichen Monomer, einem wasserlöslichen Initiator und einem Emulgator. Als Emulgatoren werden typischerweise Amphiphile mit kationischen oder anionischen Kopfgruppen (zum Beispiel Natriumdodecylsulfat) oder nichtionische Tenside (zum Beispiel Fettalkoholethoxylate) verwendet. Auch hier entstehen durch Rühren der Reaktionsmischung Monomertröpfchen, die durch den Emulgator stabilisiert werden. Der Durchmesser dieser Monomertröpfchen liegt in der Größenordnung von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  und ist somit größer als der Durchmesser der erhaltenen Polymerlatizes, der im Bereich von 10 bis 1000 nm liegt. Dies ist auf den von der Suspensionspolymerisation abweichenden Reaktionsmechanismus zurückzuführen. Im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation dienen die emulgierten Monomertröpfchen bei der Emulsionspolymerisation nicht als Reaktoren, sondern als Monomerspeicher. Nach Harkins<sup>[51]</sup> lässt sich der Ablauf der Emulsionspolymerisation in drei Phasen unterteilen (siehe Schema 1.8), wobei sich die im folgenden genannten absoluten Werte auf die Polymerisation von Styrol mit Peroxodisulfat bei 50 °C beziehen.

In der sogenannten Teilchenbildungsphase besteht die Reaktionsmischung üblicherweise aus  $10^{10}$  emulgierten Monomertröpfchen pro  $\text{cm}^3$  Lösung mit einer Größe von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ , in der wässrigen Phase gelöstem Initiator, einem kleinen Teil gelösten Monomer sowie  $10^{14}$  bis  $10^{15}$  sowohl belegten als auch unbelegten Mizellen aus überschüssigem Emulgator. Da trotz des geringeren Volumens die Gesamtoberfläche der Mizellen viel größer ist als die Gesamtoberfläche der Monomertröpfchen, dringen die in der wässrigen Phase gebildeten Initiatormoleküle ( $\text{R}\bullet$ ) bevorzugt in diese ein und starten im Innern der belegten Mizellen die Polymerisation. Die Mizellen nehmen mit fortschreitender Polymerisation sehr schnell an Größe zu und gehen in die sogenannten Latexteilchen über. Das aus der wässrigen Phase verbrauchte Monomer wird dabei laufend aus den Monomertröpfchen nachgeliefert. Außerdem werden zur Stabilisierung auch immer mehr Emulgatormoleküle aus der wässrigen Phase an der Oberfläche der Latexteilchen adsorbiert, wodurch die leeren Mizellen langsam verschwinden. Während die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit in dieser Phase noch steigt, wird sie konstant, sobald die Konzentration des noch freien Emulgators unter die kritische Mizellenkonzentration (CMC) sinkt. Ab jetzt können keine neuen Latexteilchen mehr gebildet werden und die Phase 1 ist somit nach ca. 10 bis 20 % Umsatz abgeschlossen.



**Schema 1.8** Phase 1 (oben), Phase 2 (unten links) und Phase 3 (unten rechts) der Emulsionspolymerisation

In Phase 2 besteht die Reaktionsmischung aus Monomertröpfchen und Latexteilchen im Verhältnis  $10^{14}$  zu  $10^{10}$ . Etwa alle 10 Sekunden dringt ein Initiatorradikal in ein Latexteilchen ein, in dem aufgrund der geringen Größe und sehr schnellen Rekombination der Radikale nur ein oder kein Radikal existieren kann. In dieser Phase bilden sich Polymere mit ähnlichen Molekulargewichten, da die Diffusionsrate der Monomere und die Polymerisationsgeschwindigkeit konstant bleiben. Wenn alle Monomertröpfchen verschwunden sind (nach ca. 60 bis 80 % Umsatz), endet Phase 2.

In Phase 3 befindet sich das gesamte Monomer in den Latexteilchen. Von nun an nehmen Monomerkonzentration und Polymerisationsgeschwindigkeit in den Latexteilchen stetig ab, bis die Polymerisation schließlich endet.

Das beschriebene Modell stimmt nicht mit allen experimentellen Daten überein, es bietet jedoch einen guten Überblick über den Verlauf einer Emulsionspolymerisation.

Die Polydispersität der durch Emulsionspolymerisation hergestellten Partikel hängt davon ab, wie kontrolliert der Nukleationsprozess abläuft. Es wird zwischen zwei Nukleationsmechanismen unterschieden:<sup>[52,53,54,55,56,57,58,59]</sup>

Bei der mizellaren Nukleation dringt das Radikal in die Mizelle ein und reagiert dort mit den Monomermolekülen. In der Wachstumsphase geben die nicht mit Polymer gefüllten Mizellen ihre Monomere sowie Emulgatormoleküle an diese wachsenden Mizellen ab. Die Nukleation endet, wenn die CMC unterschritten wird.

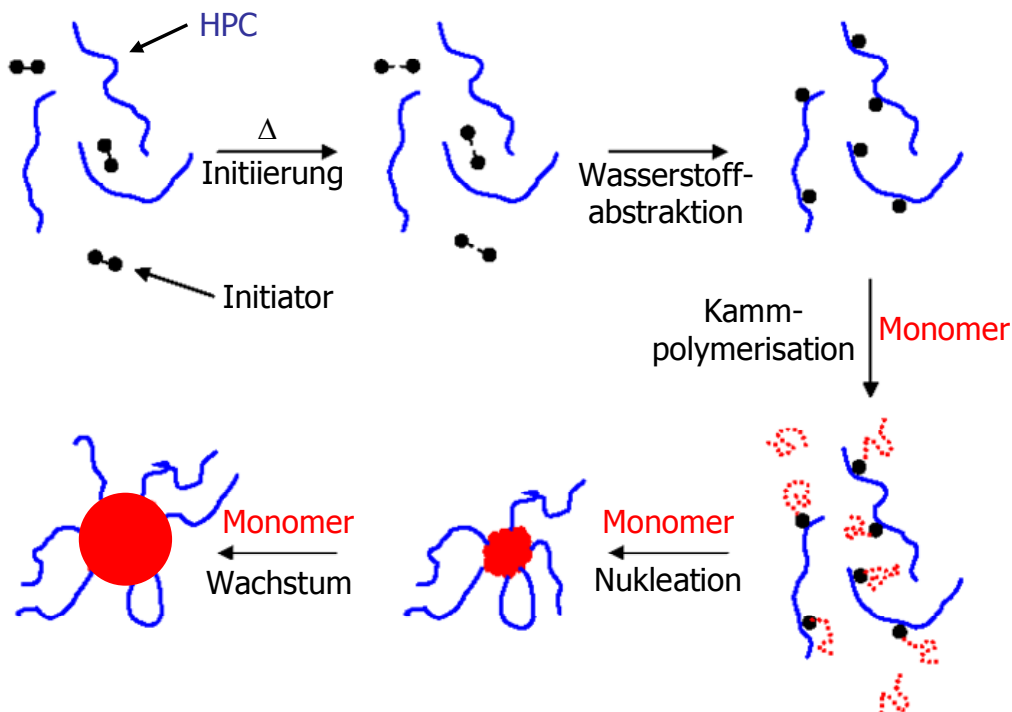
Im Gegensatz dazu wachsen bei der homogenen Nukleation in der wässrigen Phase solange Oligomerradikale aus wasserlöslichen Monomeren, bis diese ausfallen und mit Emulgatormolekülen stabilisiert werden. Ab diesem Zeitpunkt wachsen die so gebildeten Teilchen wie oben beschrieben. Die homogene Nukleation ist bei der sogenannten emulgatorfreien Emulsionspolymerisation von Bedeutung.<sup>[60, 61]</sup> Bei dieser Variante der Emulsionspolymerisation wird auf die Zugabe des Emulgators verzichtet. Stattdessen ersetzen die zu Beginn der Polymerisation gebildeten Oligomere mit ihren hydrophilen Kopfgruppen aus Initiatorrest und ihrem hydrophoben Schwanz aus Oligomer den Emulgator. Da der Zeitraum von der Initiierung bis zur Latexbildung relativ kurz ist, lassen sich so Polymerlatizes mit geringer Polydispersität herstellen.

### 1.2.3 Dispersionspolymerisation

Mit der Dispersionspolymerisation ist es möglich, Polymerlatizes in der Größenordnung von 1 bis 50  $\mu\text{m}$  zu erhalten.<sup>[62,63,64,65,66]</sup> Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Verfahren sind bei der Dispersionspolymerisation Monomer, Initiator und Stabilisator im Lösemittel löslich, so dass zu Beginn der Reaktion eine homogene Lösung vorliegt. Außerdem sind die Polymerpartikel hier nicht wie bei der Emulsionspolymerisation elektrostatisch, sondern sterisch stabilisiert. Diese sterische Stabilisierung beruht auf der Löslichkeit des sich an der Oberfläche der Partikel befindlichen Stabilisators (Polymer) im umgebenden Medium. Bei der Annäherung zweier Partikel durchdringen sich die löslichen Stabilisator Ketten, wodurch es zu einem Konzentrationsungleichgewicht zwischen dem umgebenden Medium und dem Durchdringungsvolumen kommt. Um dies auszugleichen, diffundiert Lösemittel in den Durchdringungsbereich und drückt die Partikel auseinander, bis sich die Stabilisator Ketten nicht mehr berühren. Die Schicht des gelösten Stabilisators liegt in der Größenordnung von 10 nm, was für eine Stabilisierung von Partikeln mit Durchmessern von bis zu 10  $\mu\text{m}$  ausreicht.<sup>[67]</sup>

Der Mechanismus der Dispersionspolymerisation lässt sich am Beispiel der Polymerisation von Styrol mit 2-Hydroxypropylcellulose (HPC) als Stabilisator und Dibenzoylperoxid als Initiator wie folgt erklären (siehe Schema 1.9):<sup>[62,63,64]</sup>

Zu Beginn der Dispersionspolymerisation sind Monomer, Stabilisator und Initiator im Lösemittel gelöst. Durch den temperaturinitiierten Zerfall des Initiators und der anschließenden Abstraktion von Wasserstoffradikalen von den HPC-Ketten werden Stabilisatorradikale gebildet, so dass es neben der Lösungspolymerisation auch zu einer Kammpolymerisation kommt. Diese findet solange statt, bis die Kammpolymere aus der Reaktionslösung ausfallen und zu Keimen nukleieren. Sowohl die Lösungspolymere als auch die weiter gebildeten Kammpolymere lagern sich dann an diese Keime an. Sofern das Monomer und das entsprechende Polymer gut mischbar sind, quellen die Polymerpartikel ab einer bestimmten Größe auch mit Monomer. Die Polymerisation endet, wenn alle Monomere in der Lösung und in den Polymerpartikeln verbraucht sind.



**Schema 1.9** Mechanismus der Dispersionspolymerisation<sup>[62]</sup>

Als Ergebnis der Dispersionspolymerisation werden Suspensionen von festen Polymerpartikeln in einer flüssigen Phase erhalten.

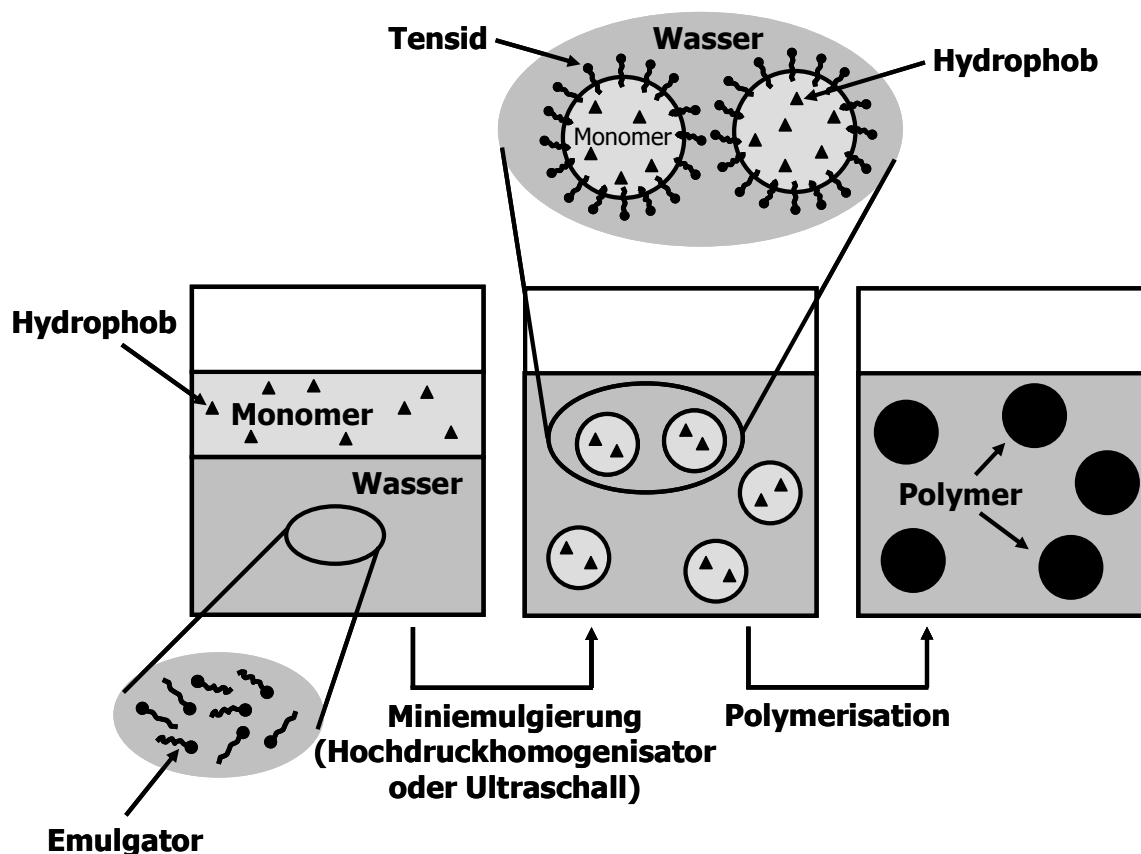
Die Schwierigkeit bei der Polydispersitätskontrolle der erhaltenen Partikel beruht darauf, dass die Nukleationskeime aus einer homogenen Lösung ausfallen und es sich nicht wie bei der Emulsionspolymerisation von Beginn an um ein mehrphasiges System handelt. Für die Nukleation bei der Dispersionspolymerisation sind zahlreiche Mechanismen postuliert, die je nach Stabilisator, Lösemittel und Monomer mehr oder weniger gut zutreffen. Bei den durchgeführten Polymerisationen wird für die Herstellung monodisperser Kolloide von einer schnellen Homonukleation der entstehenden Kammpolymere ausgegangen, die nach kurzer



Zeit Sekundärkoagulate bilden, welche danach während der weiteren Polymerisation gleichmäßig und ohne Sekundärnukleation wachsen. Dies trifft nicht bei allen Polymerisationen zu. Mit geeignet gewählten Polymerisationsparametern ist es jedoch möglich, monodisperse Polymerpartikel zu erhalten.

#### 1.2.4 Miniemulsionsprozess

Beim Miniemulsionsprozess werden durch Einbringen großer Scherkräfte in ein System bestehend aus dispergierter Phase, kontinuierlicher Phase, Tensid und dem sogenannten Hydrophob sehr kleine monodisperse Tröpfchen mit Durchmessern im Größenbereich von 30 bis 500 nm erzeugt.<sup>[68,69,70]</sup> Sowohl das Tensid als auch das Hydrophob, eine Verbindung mit verschwindend kleiner Wasserlöslichkeit, dienen dabei zur Stabilisierung der Tröpfchen. Sofern es sich um Monomertröpfchen handelt, können diese in einem zweiten Schritt polymerisiert werden. Das Prinzip der Miniemulsionspolymerisation ist in Schema 1.10 dargestellt.



**Schema 1.10** Prinzip der Miniemulsionspolymerisation<sup>[68]</sup>

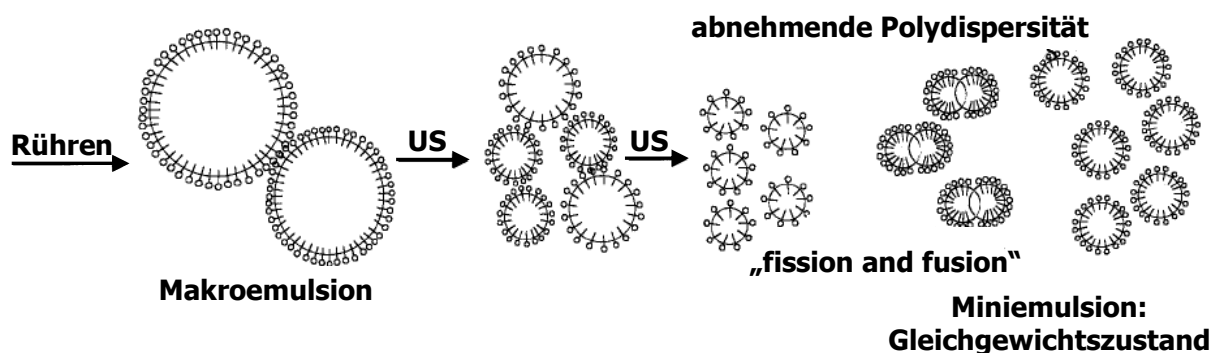
Das Hydrophob wird in der Monomerphase und das Tensid im Wasser gelöst. Nachdem die beiden Lösungen vereinigt und zur Voremulgierung gerührt wurden, wird die Mischung

mittels Ultraschall oder unter Verwendung eines Hochdruckhomogenisators emulgiert. Die so gebildeten Monomertröpfchen können dann sowohl mittels eines wasserlöslichen Initiators als auch eines öllöslichen Initiators, der vor der Emulgierung in der Monomerphase gelöst wurde, polymerisiert werden.

Die Nukleation findet im Gegensatz zur konventionellen Emulsionspolymerisation hauptsächlich in den Tröpfchen statt (Tröpfchennukleation). Da idealerweise eine Umverteilung durch Monomerdiffusion in der Wasserphase nicht stattfindet,<sup>[71]</sup> können die Tröpfchen als Nanoreaktoren betrachtet werden, die unabhängig voneinander sind. Somit haben die Monomertröpfchen vor und die Polymerpartikel nach der Polymerisation ungefähr dieselbe Größe.<sup>[72]</sup>

Schlüsselfaktoren bei der Herstellung einer Miniemulsion sind der Homogenisierungsschritt und die Zugabe eines Hydrophobs.<sup>[68]</sup> Diese beiden Faktoren werden im folgenden kurz erläutert.

Der Homogenisierungsschritt ist wichtig, um monodisperse kleine Tröpfchen zu erzeugen. Um die dafür erforderlichen Energiemengen in das System einzubringen, werden für kleine Mengen im Labormaßstab heutzutage Ultraschallgeräte verwendet, wohingegen Hochdruckhomogenisatoren für größere Mengen nötig sind. Nach der Voremulgierung durch Rühren ist die Polydispersität der Tröpfchen noch ziemlich hoch. Durch den durch die hohen Scherkräfte hervorgerufenen andauernden „fission and fusion“-Prozess nehmen jedoch sowohl die Größe als auch die Polydispersität solange ab, bis die Miniemulsion einen Gleichgewichtszustand erreicht.<sup>[73]</sup> Wie in Schema 1.11 gezeigt, werden bei diesem Prozess die Tröpfchen kurzfristig zu noch kleineren Tröpfchen zerschlagen, die sich dann sofort durch Kollision wieder vereinigen.



**Schema 1.11** Schematische Darstellung des Homogenisierungsschritts durch Ultraschall<sup>[68]</sup>

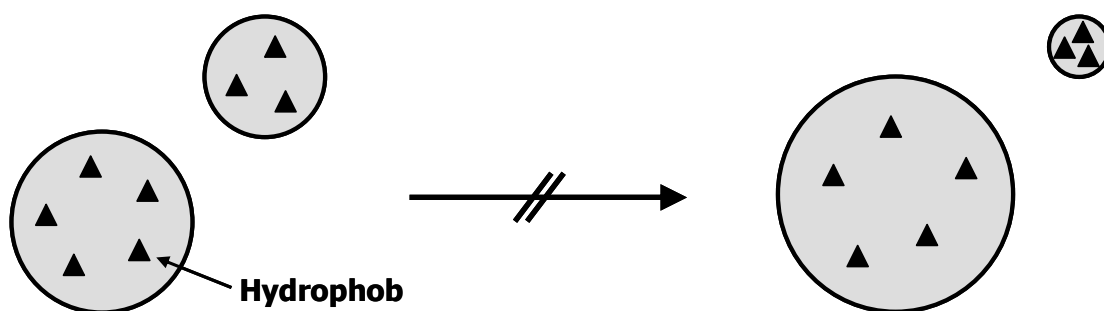
Der Prozess der Homogenisierung kann durch verschiedene Methoden wie zum Beispiel durch Trübungs- oder Oberflächenspannungsmessungen verfolgt werden. Dabei zeigt sich ein weiteres wichtiges Charakteristikum der Miniemulsion: Die Tröpfchen sind nur

unvollständig mit Tensid bedeckt; das Tensid wird also sehr effizient genutzt. Je kleiner die Tröpfchen sind, desto größer ist die Gesamtoberfläche. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Tensid nimmt daher weiter ab, wodurch die Tröpfchen instabil werden. Das erklärt ihre teilweise Vereinigung nach Ende des Homogenisierungsschritts.

Die Größe der Tröpfchen kann durch die Menge und Art des Tensids beeinflusst werden.<sup>[74]</sup> Bei Verwendung anionischer und kationischer Tenside bilden sich monodisperse Tröpfchen im Größenbereich von 30 bis 200 nm. Nichtionische oligomere oder polymere Tenside führen dagegen zu Tröpfchengrößen im Bereich von 100 bis 800 nm.

Um eine stabile Miniemulsion zu erhalten, müssen die durch die Homogenisierung erhaltenen kleinen Tröpfchen gegen Ostwald-Reifung<sup>[75]</sup> durch Diffusionsprozesse und gegen Koaleszenz durch Kollisionen stabilisiert werden. Koaleszenz wird durch den effektiven Einsatz eines Tensids verhindert, Ostwald-Reifung hingegen lässt sich durch Zugabe eines Hydrophobs zur dispergierten Phase unterdrücken.<sup>[69]</sup>

Als Ostwald-Reifung wird der Prozess bezeichnet, bei dem sich kleine Tröpfchen zugunsten größerer Tröpfchen aufgrund ihrer unterschiedlichen Laplace-Drücke auflösen. Durch Zugabe eines Hydrophobs, das nicht durch die kontinuierliche Phase diffundieren kann, wird in den Tröpfchen ein osmotischer Druck aufgebaut, der dem Laplace-Druck entgegenwirkt. Die Monomerdiffusion von den kleinen zu den großen Tröpfchen wird unterdrückt, da es sonst wie in Schema 1.12 gezeigt zu einer Aufkonzentration des Hydrophobs in den kleiner werdenden Tröpfchen kommen würde.



**Schema 1.12** Schematische Darstellung der unterdrückten Ostwald-Reifung durch Zugabe eines Hydrophobs<sup>[68]</sup>

Eine Vielzahl von Verbindungen wie zum Beispiel Hexadekan, fluorierte Alkane, Silane, Siloxane sowie Polymere können als Hydrophob verwendet werden.<sup>[68]</sup> Es kann aber auch so ausgewählt werden, dass es für das Produkt nützliche Eigenschaften aufweist, wie zum Beispiel Farbstoffe, Comonomere oder Vernetzer.<sup>[69]</sup> Allgemein ist die Effektivität des Hydrophobs umso besser, je geringer seine Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase ist.

Ein Vorteil des Miniemulsionsprozesses ist, dass er nicht auf radikalische Polymerisationen beschränkt ist, sondern auch für eine Vielzahl anderer Reaktionen angewendet werden kann.<sup>[68]</sup> So wurden unter anderem bereits Polyadditionen durchgeführt,<sup>[ 76 , 77 ]</sup> Hybridmaterialien durch Einschluss von Harzen,<sup>[78]</sup> Pigmenten<sup>[79,80]</sup> oder Flüssigkeiten<sup>[81]</sup> hergestellt und anorganische niedrig schmelzende Salze und Metalle in Kolloide überführt.<sup>[82]</sup>

### 1.3 Anisotrope Kolloide

Isotrope Kolloide werden seit langem in verschiedenen industriellen Produkten im Bereich der Ernährung, Farben, Kosmetika etc. verwendet.<sup>[83,84]</sup> Auf dem Gebiet der Materialwissenschaften, der Chemie und der Biologie wird ebenfalls an unterschiedlichen Arten von Kolloiden und ihrer Aggregation geforscht. Die am meisten untersuchten Kolloide mit Größen im Bereich von 10 nm bis 100 µm bestehen aus Siliziumdioxid<sup>[85]</sup> oder aus amorphen Polymeren.<sup>[86,87]</sup>

Anisotrope Kolloide hingegen sind in der Literatur weit weniger bekannt. Sie haben jedoch in den letzten Jahren wachsendes Interesse gefunden, da sie sich mit Hilfe optischer Pinzetten manipulieren lassen. So wurden optisch anisotrope Kolloide zum Beispiel benutzt, um den Bahndrehimpuls und Spindrehimpuls von Licht nachzuweisen<sup>[88]</sup> und um im Mikrometerbereich quantitativ Viskositäten in flüssigen Medien zu messen.<sup>[89]</sup> Außerdem sind sie als potentielle optische Schalter von Interesse und könnten im Bereich der Mikrofluidik als Rührer und Ventile Anwendung finden.<sup>[90,91,92]</sup>

Anisotrope Partikel können aus anorganischen Materialien wie Calciumcarbonat (Vaterit)<sup>[89]</sup> oder aus Fluorpolymeren<sup>[93]</sup> bestehen. Außerdem können sie zum Beispiel als sogenannte Janus-Mizellen<sup>[94]</sup> durch Wiederauflösen von speziellen Terblockcopolymer Phasen oder durch eine Desymmetrisierung an Grenzflächen erhalten werden. So lassen sich beispielsweise dipolare Kolloide durch Stempeln („microcontact printing“) eines Films aus wasserlöslichen, ionischen Tensiden auf eine Monolage entgegengesetzt geladener Kolloide herstellen.<sup>[95]</sup> Durch anschließendes Resuspendieren werden Kugeln erhalten, deren Oberfläche halb mit positiven und halb mit negativen Ladungen bedeckt ist.

Eine weitere Möglichkeit, zu Kolloiden mit erniedrigter Symmetrie zu gelangen, ist die Ausnutzung flüssigkristalliner Phasen. Die in der Literatur beschriebenen Flüssigkristall-emulsionen wurden meist entweder durch Extrusion eines niedermolekularen flüssigkristallinen Materials in einen mitfließenden Flüssigkeitsstrom<sup>[96]</sup> oder durch einfaches Tropfen einer Flüssigkristalllösung in das Dispersionsmittel<sup>[97,98]</sup> hergestellt. Beide Methoden weisen Nachteile auf. Während mit der „co-flowing stream“-Methode keine großen Mengen hergestellt werden können und sie für höhere Viskositäten nicht mehr durchführbar ist, werden bei der Dispersionsmittel-Methode im Fall von Partikelgrößen oberhalb einiger hundert Nanometer sehr große Polydispersitäten erhalten.

Anisotrope Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren wurden erst ansatzweise untersucht. Um die Stabilität der mit den zuvor beschriebenen Methoden hergestellten Kolloide zu erhöhen, wurden Mischungen aus photopolymerisierbaren Diacrylaten und Photoinitiatoren verwendet und die gebildeten Tröpfchen durch UV-Bestrahlung polymerisiert.<sup>[90,97,98,99]</sup> Auf

diese Weise wurden Anfang 2001 erstmals nematische Polymerkugeln durch photochemische Polymerisation von in Glycerol suspendierten nematischen Flüssigkristalltröpfchen hergestellt.<sup>[90]</sup> Die so erhaltenen Kugeln haben einen Durchmesser von ungefähr 10  $\mu\text{m}$  und lassen sich in elektrischen Feldern schnell drehen.

Der weiteren Miniaturisierung solcher im elektrischen Feld leicht manipulierbarer Teilchen steht prinzipiell nichts im Weg, da aus Untersuchungen an flüssigkristallinen Blockcopolymeren und in Zeolithen eingebetteten flüssigkristallinen Materialien bekannt war, dass die flüssigkristalline Phase mindestens bis herab zu einer Größe von 50 nm erhalten bleibt.<sup>[100]</sup>

Über flüssigkristalline Kolloide aus ferroelektrischen Polymeren ist noch nichts bekannt. Es werden jedoch Systeme beschrieben, in denen ferroelektrische Flüssigkristalltröpfchen in einer Polymermatrix dispergiert sind (sogenannte PDFLC-Systeme, „polymer dispersed ferroelectric liquid crystal“).<sup>[100]</sup> In solchen Systemen sollte aufgrund der Ausbildung einer helikalen Überstruktur keine makroskopische spontane Polarisation vorhanden sein, sofern die flüssigkristallinen Tröpfchen größer als die Ganghöhe der ferroelektrischen Helix sind. Erst nach Aufwinden der Helix ist ein bistabiles Schalten zwischen zwei Zuständen mit unterschiedlicher Polarität möglich. Kitzerow und Molsen<sup>[101]</sup> haben bei ihren Studien an PDFLC-Filmen jedoch abhängig von der Herstellungsmethode zum Teil bistabiles Schalten anstatt eines linear elektrooptischen Effekts beobachtet. Das bistabile Schalten wird dabei für sehr kleine Tröpfchengrößen (Durchmesser < Helixganghöhe) beobachtet und ist nach ihren Kenntnissen das erste Beispiel für einen schnell schaltenden flexiblen Film, der zwischen zwei optisch verschiedenen Zuständen geschaltet werden kann, die ohne ein externes Feld stabil sind. Demnach sollte es möglich sein, aus miniaturisierten ferroelektrischen flüssigkristallinen Polymeren Kugeln mit einer polaren Struktur herzustellen, sofern deren Durchmesser kleiner als die Ganghöhe der Helix sind.

Die zuvor beschriebenen Kolloide sind optisch anisotrop. Zusätzlich dazu kann die Anisotropie jedoch auch geometrischer Natur sein. Optisch und geometrisch anisotrope Kolloide wurden zum Beispiel von Fernández-Nieves et al. durch Stretchen eines dünnen Films von polymerisierbaren flüssigkristallinen bipolaren Tröpfchen in Polyvinylalkohol erhalten.<sup>[99]</sup> Durch anschließende UV-Polymerisation der Tröpfchen und Auflösen des Polyvinylalkoholfilms wurden abgeflachte und gestreckte Ellipsoide erhalten.

Über die Herstellung ellipsoidaler Nanopartikel aus flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren (siehe Abbildung 1.2) wurde erstmals 2005 von Huck et al. berichtet.<sup>[102]</sup> Die nichtrunde Form beruht wahrscheinlich darauf, dass die Hauptkette in der nematischen Phase „Haarnadel“-Konformationen einnimmt, welche die thermische Bewegung der Kette beeinträchtigen. Durch

Temperaturänderung in die isotrope Phase können die Partikel reversibel in die runde Kugelform überführt werden.



**Abbildung 1.2** SEM-Bild ellipsoidaler Nanopartikel aus einem flüssigkristallinen Hauptkettenpolyether (der weiße Balken entspricht 200 nm)





## 1.4 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese, Charakterisierung und Manipulation anisotroper Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren. Flüssigkristalline Kolloide erscheinen unter zwei Aspekten interessant. Zum einen gehören sie bezüglich ihrer flüssigkristallinen Eigenschaften in den Bereich der „Flüssigkristalle in eingeschränkten Geometrien“. Hierbei sind zum Beispiel die untere kritische Größe von flüssigkristallinen Domänen sowie die Korrelation zwischen der flüssigkristallinen Struktur und der Orientierung innerhalb der Kolloide von Interesse. Andererseits ermöglichen sie bezüglich ihrer Kolloideigenschaften die Herstellung von anisotropen Kolloiden, die sogar eine polare Symmetrie haben können. Solche Kolloide ermöglichen zum Beispiel als Sensoren das Studium der Rotation in Kolloidlösungen und sie lassen sich mit Hilfe optischer Pinzetten manipulieren.

In den bisherigen Studien zu Kolloiden aus flüssigkristallinen Polymeren wurde immer nur ein kommerziell erhältliches Monomer (RM257 oder RMM14 von Merck) verwendet. Es scheint keine systematischen Untersuchungen zur Herstellung anisotroper Kolloide aus unterschiedlichen Flüssigkristallen sowie den Einfluss des flüssigkristallinen Materials und seiner Phasen auf die Eigenschaften der resultierenden Kolloide zu geben. Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb zunächst ein breiter synthetischer Zugang zu solchen Kolloiden erarbeitet werden. Durch Verwendung verschiedener Techniken (Dispersionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Miniemulsionsprozess) sollen anisotrope Kolloide aus verschiedenen nematischen, smektischen und ferroelektrischen Polymeren über einen breiten Größenbereich systematisch hergestellt werden. Die Durchmesser der Kolloide sollen dabei im Bereich von unter 100 nm (in diesem Bereich liegt die untere Grenze für die Existenz von flüssigkristallinen Phasen) bis ca. 5  $\mu\text{m}$  variiert werden.

Durch *Dispersionspolymerisation* können Kolloide im unteren Mikrometerbereich erhalten werden. Um die Bandbreite an Monomeren für diesen Prozess zu erweitern und den Einfluss der Monomerstruktur auf die Bildung der Kolloide zu untersuchen, soll eine Vielzahl verschiedener Acrylat- und Methacrylatmonomere mit unterschiedlichen Spacerlängen, mesogenen Einheiten und Polaritäten synthetisiert werden. Außerdem soll durch Variation des für die Dispersionspolymerisation verwendeten Lösemittels sowie durch Saftpolymerisation Einfluss auf die Größe der entstehenden Kolloide genommen werden. Die gezielte Synthese größerer Kolloide ( $d > 2 \mu\text{m}$ ) ist hierbei von Interesse, da sich diese für die Experimente mit einer optischen Pinzette besser eignen.

Kolloide im Nanometerbereich lassen sich durch *Emulsionspolymerisation* oder durch den *Miniemulsionsprozess* herstellen.

Um mittels *Emulsionspolymerisation* Kolloide herzustellen, müssen die Monomere eine ausreichende Wasserlöslichkeit aufweisen. Deshalb sollen hierfür Monomere mit Ethylenoxidspacern synthetisiert werden, da diese im Vergleich zu den Monomeren mit Alkylspacern hydrophilere Eigenschaften besitzen.

Der *Miniemulsionsprozess* wurde ausgewählt, da er die Möglichkeit bietet, auch nicht durch radikalische Polymerisation erhältliche Polymere für die Herstellung von Kolloiden zu verwenden. Durch diesen Prozess sollen vor allem ferroelektrische Polysiloxane, aber auch flüssigkristalline Hauptkettenpolymere und Polyacrylate in Kolloide im Nanometerbereich überführt werden. Dabei ist unter anderem von Interesse, ob in Analogie zu Huck et al. Partikel mit einer unrunder Form hergestellt werden können. Um durch UV-Bestrahlung Einfluss auf die flüssigkristallinen Phasen und somit eventuell die Partikelform nehmen zu können, sollen azobenzolhaltige Copolysiloxane für den Miniemulsionsprozess synthetisiert werden.

Nach Herstellung der Kolloide können diese anschließend – abhängig von ihrer Größe – mittels Lichtstreuung, Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder durch optische Mikroskopie und Polarisationsmikroskopie charakterisiert werden.

Abschließend sollen die ausreichend großen, optisch sichtbaren Kolloide für Experimente zur Manipulation der Kolloide mit elektrischen Feldern und mit einer optischen Pinzette verwendet werden.

Zusammenfassend ergab sich somit folgender Arbeitsplan:

1. Auswahl, Synthese und Charakterisierung geeigneter Acrylat- und Methacrylatmonomere
2. Synthese und Charakterisierung der flüssigkristallinen Polymere
3. Synthese und Charakterisierung unterschiedlich großer Kolloide aus verschiedenen flüssigkristallinen Polymeren
4. Experimente zur Manipulation der großen, optisch sichtbaren Kolloide mit elektrischen Feldern und einer optischen Pinzette

## 2 Synthese der Monomere und Vernetzer

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die Bandbreite an Monomeren zu erweitern, die für die Herstellung flüssigkristalliner Kolloide verwendet werden. Es soll untersucht werden, welchen Einfluss die Monomerstruktur auf die Bildung der Kolloide hat. Von besonderem Interesse ist außerdem die Herstellung von Kolloiden mit Durchmessern größer als 2  $\mu\text{m}$ , da sich größere Kolloide für die Experimente mit einer optischen Pinzette besser eignen.

Aus diesen Gründen wurde eine Vielzahl von verschiedenen Acrylat- und Methacrylatmonomeren mit unterschiedlichen Spacerlängen, mesogenen Einheiten und Polaritäten synthetisiert (siehe Tabelle 2.1).

Die Monomere **M 1** und **M 2** mit Ethylenoxidspacer sind hydrophiler als die anderen Acrylatmonomere und sollten somit auch für die Emulsionspolymerisation geeignet sein.

Um Polymere mit ähnlicher Struktur, aber verschiedenen Spacerlängen (2, 6 oder 11  $\text{CH}_2$ -Gruppen) und verschiedenen Mesogenen (2- oder 3-Ring-Mesogene) vergleichen zu können, wurden die Monomere **M 3** bis **M 9**, **M 11** und **M 12** synthetisiert.

Monomer **M 10** wurde mit Monomer **M 8** copolymerisiert, um azogruppenhaltige Copolymere zu erhalten, die sich durch *trans-cis*-Isomerisierung der Azogruppe photochemisch schalten lassen.

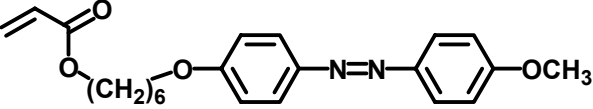
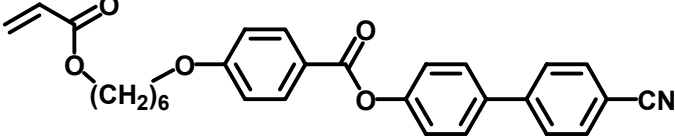
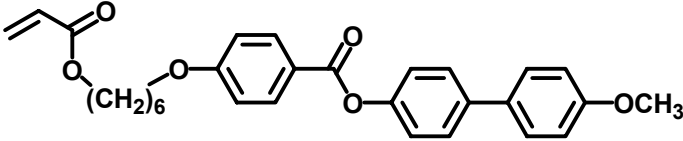
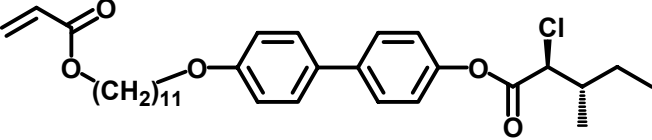
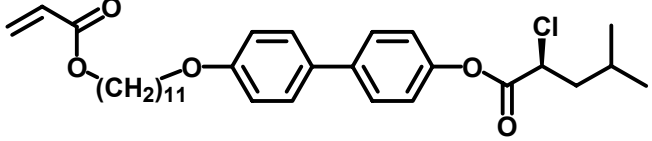
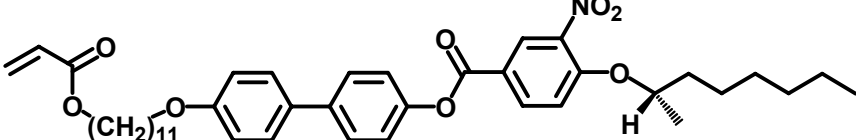
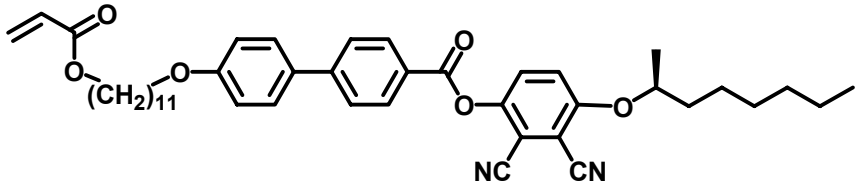
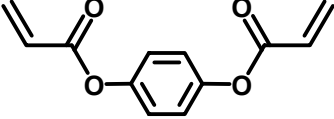
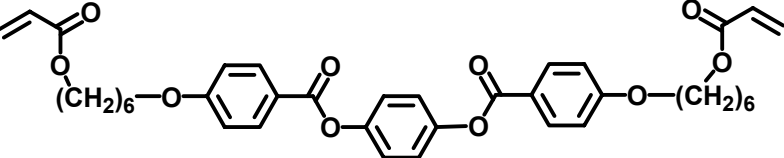
Die chiralen Monomere **M 6** und **M 13** bis **M 16** könnten zu Kolloiden mit einer besonders niedrigen Symmetrie führen. Solche anisotropen Kolloide aus Polymeren mit einer ferroelektrischen  $s_C^*$ -Phase sind interessant, weil sie eine polare Achse haben müssen, sofern die Partikel klein genug werden (Durchmesser kleiner als die Ganghöhe der Helix). Bei Monomer **M 6** handelt es sich um eines der wenigen literaturbekannten Monomere,<sup>[26,35,37]</sup> das zu einem ferroelektrischen Polyacrylat führt, wobei die spontane Polarisierung des Polymers jedoch aufgrund der hohen Viskosität nicht gemessen werden konnte. Die Monomere **M 13** bis **M 15** wurden in Analogie zu ferroelektrischen Polysiloxanen synthetisiert und sollten zu Polymeren mit einer hohen spontanen Polarisierung führen. Monomer **M 16** ist noch nicht literaturbekannt. Das entsprechende Polymer sollte – sofern es eine gekippte smektische Phase ausbildet – aufgrund der zwei Cyanogruppen ebenfalls eine hohe spontane Polarisierung aufweisen.

Um die Stabilität der erhaltenen Kolloide durch Vernetzung der Polymere zu erhöhen, wurden außerdem zwei Diacrylate synthetisiert. Der Vernetzer **V 1** lässt sich sehr einfach in einer einstufigen Synthese herstellen. Der Vernetzer **V 2** weist eine den Monomeren sehr ähnliche Struktur auf und sollte deshalb die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase nur wenig beeinflussen.

**Tabelle 2.1** Übersicht über die hergestellten Monomere und Vernetzer

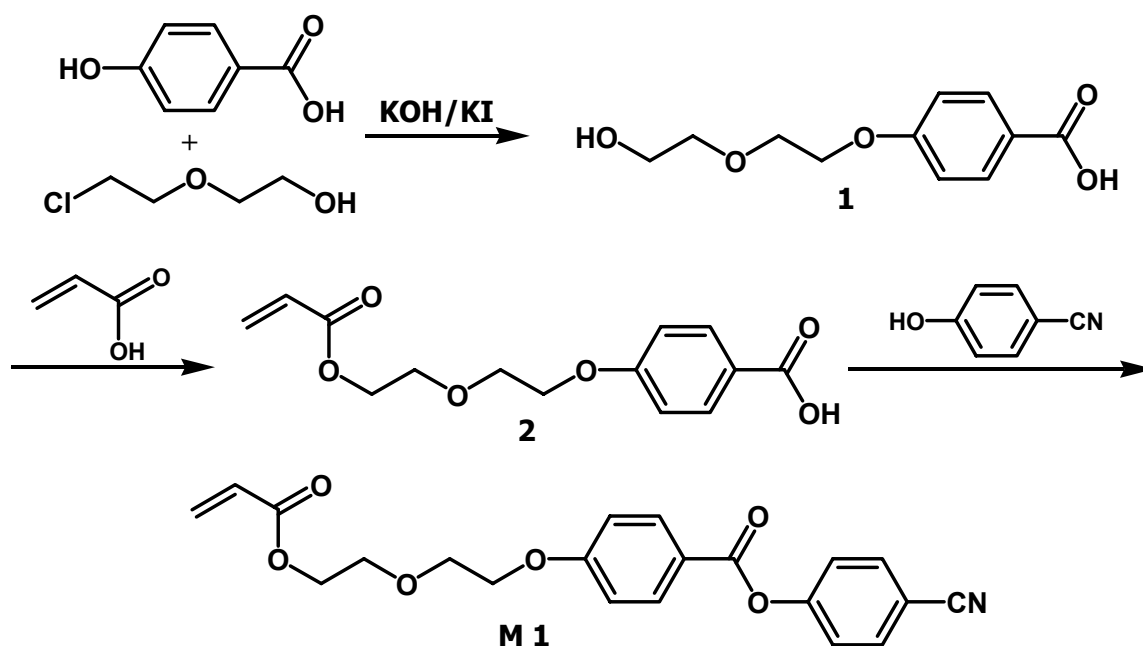
Monomer	Strukturformel
M 1	
M 2	
M 3	
M 4	
M 5	
M 6	
M 7	
M 8	
M 9	

Fortsetzung Tabelle 2.1

Monomer	Strukturformel
M 10	
M 11	
M 12	
M 13	
M 14	
M 15	
M 16	
V 1	
V 2	

## 2.1 Synthese von 4-[2-(2-Acryloyloxyethoxy)ethoxy]benzoesäure-4-cyanophenylester (**M 1**)

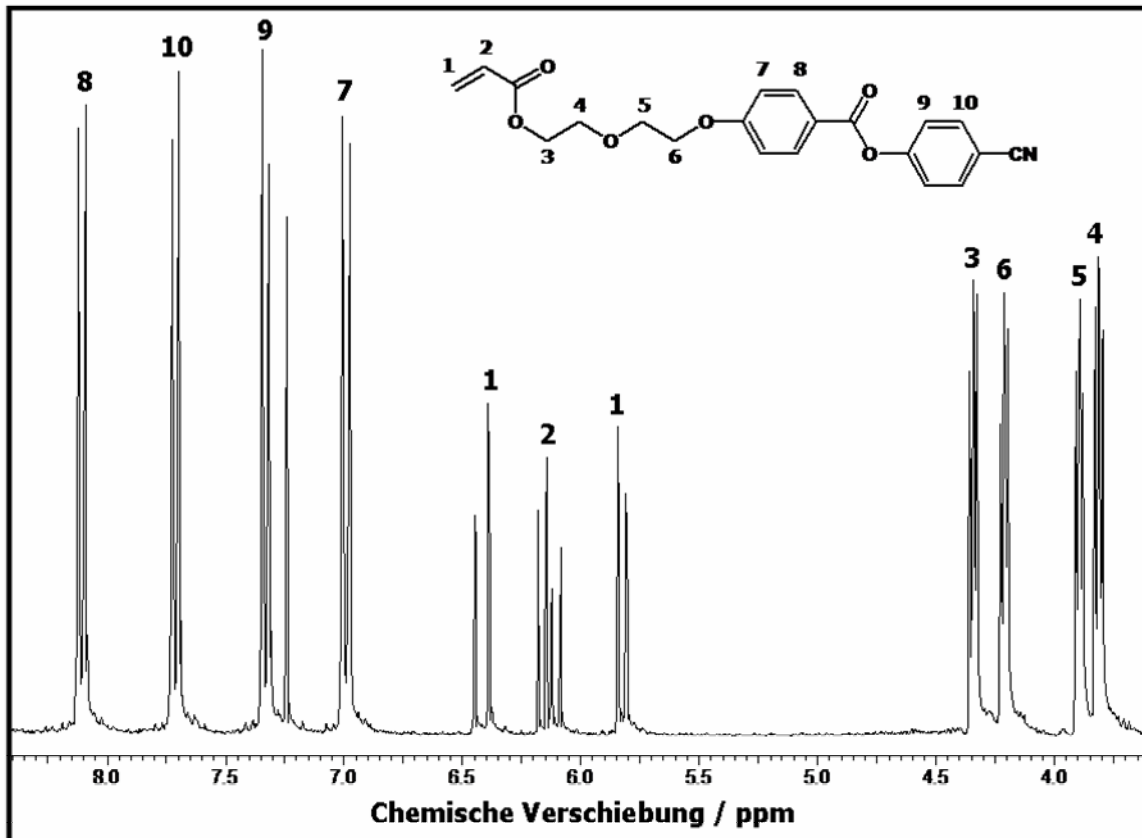
Die Synthese des Monomers **M 1** ist in Schema 2.1 dargestellt. Als erstes wurde der Ethylenoxidspacer durch eine Williamson-Veretherung<sup>[103]</sup> von 4-Hydroxybenzoesäure mit 2-(2-Chlorethoxy)ethanol eingeführt. Dabei ließ sich 4-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy]benzoesäure (**1**) durch Umkristallisation aus Diethylether/Aceton 3:1 oder Essigsäureethylester mit einer Ausbeute von 41 % isolieren. Als nächstes wurde die polymerisierbare Doppelbindung durch azeotrope Veresterung<sup>[104]</sup> mit Acrylsäure eingeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: CHCl<sub>3</sub>) konnte 4-[2-(2-Acryloyloxyethoxy)ethoxy]benzoesäure (**2**) mit einer Ausbeute von 57 % erhalten werden. Durch Behandlung mit Thionylchlorid wurde die Säure in das entsprechende Säurechlorid überführt, das dann in Gegenwart von Triethylamin mit 4-Hydroxybenzocyanid umgesetzt wurde. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Hexan/EE 2:1) wurde der 4-[2-(2-Acryloyloxyethoxy)ethoxy]benzoesäure-4-cyanophenylester (**M 1**) mit einer Ausbeute von 52 % erhalten.



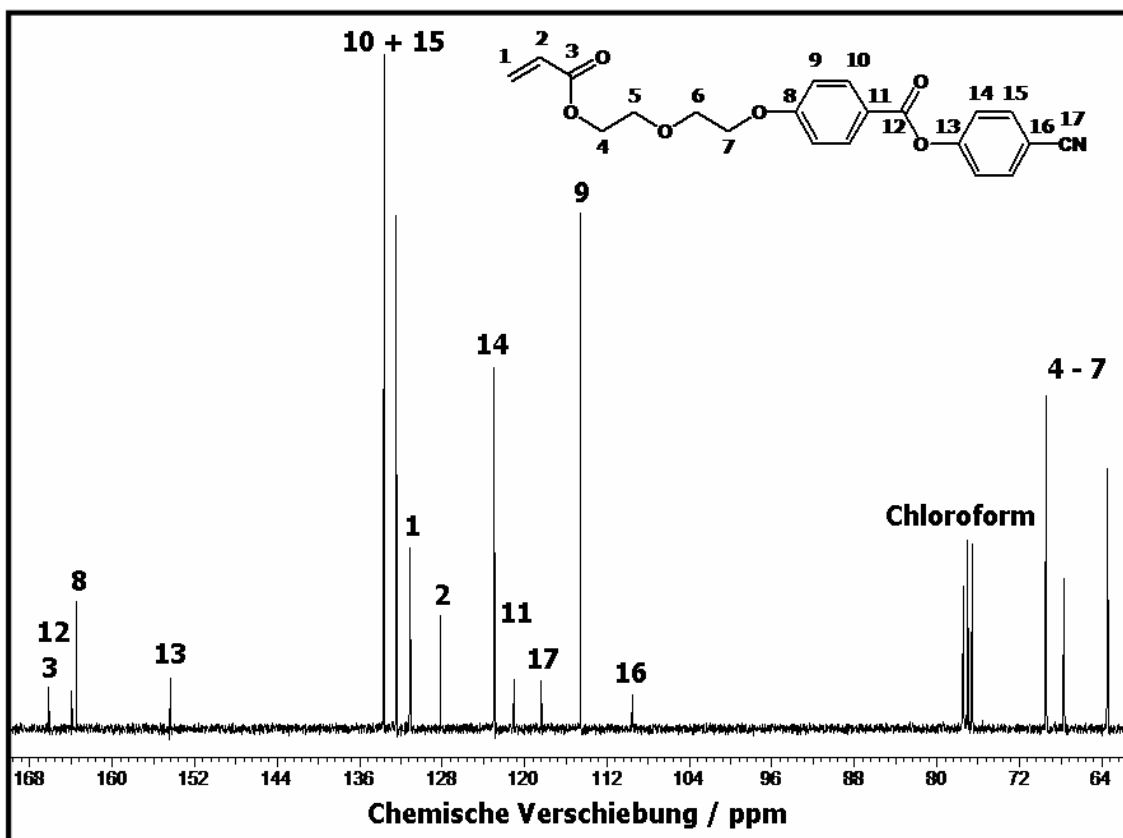
**Schema 2.1** Synthese von Monomer **M 1**

Das Monomer wurde – wie alle Monomere – durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektroskopie charakterisiert. Beispielhaft sind das <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Monomer **M 1** in den Abbildungen 2.1 und 2.2 dargestellt. Die Spektren zeigen, dass das oben genannte Monomer in reiner Form isoliert werden konnte. Im Bereich von 8.3 bis 6.8 ppm des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums in deuteriertem

Chloroform werden die aromatischen Protonen als Dubletts detektiert. Die Signale der vinylichen Protonen des Acrylsäureesters werden im Bereich von 6.5 bis 5.8 ppm und die Signale der aliphatischen Protonen im Bereich von 4.4 bis 3.7 ppm gefunden. Die genauen Daten können dem Experimentellen Teil entnommen werden.



**Abbildung 2.1**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Monomer **M 1** in  $\text{CDCl}_3$  bei 300 MHz

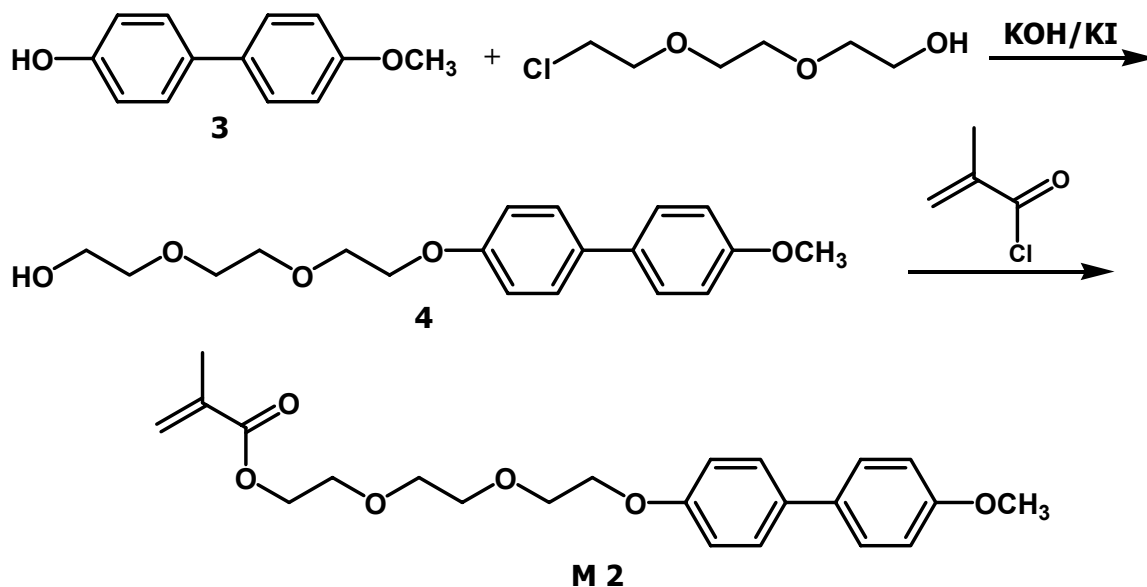


**Abbildung 2.2** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Monomer **M 1** in CDCl<sub>3</sub> bei 75 MHz

## 2.2 Synthese von 2-Methylacrylsäure-2-{2-[2-(4'-methoxybiphenyl-4-yloxy)ethoxy]ethoxy}ethylester (**M 2**)

Zur Synthese des Monomers **M 2** wurde zunächst 4'-Methoxybiphenyl-4-ol (**3**) durch Methylierung von 4,4'-Dihydroxybiphenyl mit Dimethylsulfat hergestellt. Anschließend wurde durch Williamson-Veretherung mit 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol der Spacer eingeführt (siehe Schema 2.2). Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt und 2-{2-[2-(4'-Methoxybiphenyl-4-yloxy)ethoxy]ethoxy}ethanol (**4**) mit einer Ausbeute von 63 % erhalten. Durch abschließende Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid in Gegenwart von Triethylamin und Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sowie Umkristallisation aus Heptan konnte 2-Methylacrylsäure-2-{2-[2-(4'-methoxybiphenyl-4-yloxy)ethoxy]ethoxy}ethylester (**M 2**) mit einer Ausbeute von 60 % isoliert werden.

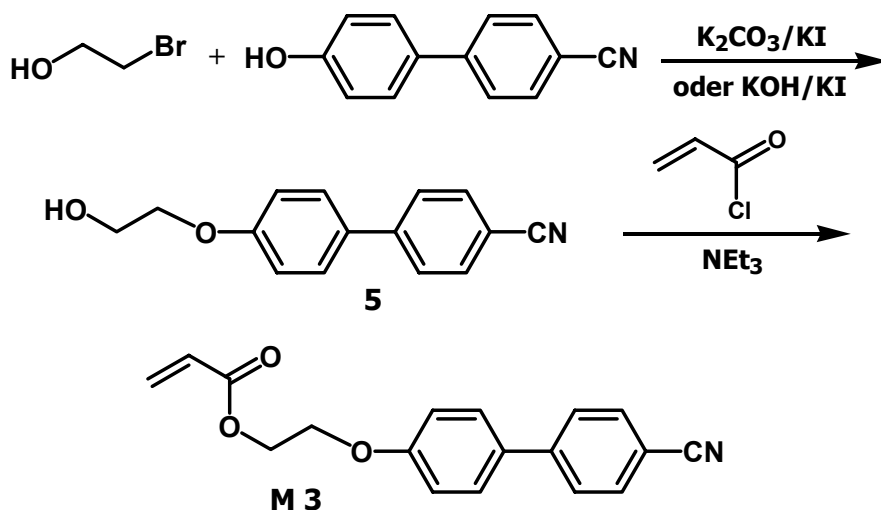




**Schema 2.2** Synthese von Monomer **M 2**

### 2.3 Synthese von Acrylsäure-2-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy)ethylester (**M 3**)

Das Monomer **M 3** ließ sich in einer zweistufigen Synthese ausgehend von 2-Bromethanol und 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurenitril herstellen (siehe Schema 2.3). Die Veretherung zu 4'-(2-Hydroxyethoxy)biphenyl-4-carbonsäurenitril (**5**) wurde sowohl nach Claisen als auch nach Williamson durchgeführt, wobei die Williamson-Veretherung die etwas bessere Ausbeute lieferte (70 %). Anschließend wurde die polymerisierbare Gruppe durch Veresterung mit Acrylsäurechlorid in Gegenwart von Triethylamin eingeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) konnte Acrylsäure-2-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy)ethylester (**M 3**) mit einer Ausbeute von 41 % erhalten werden.



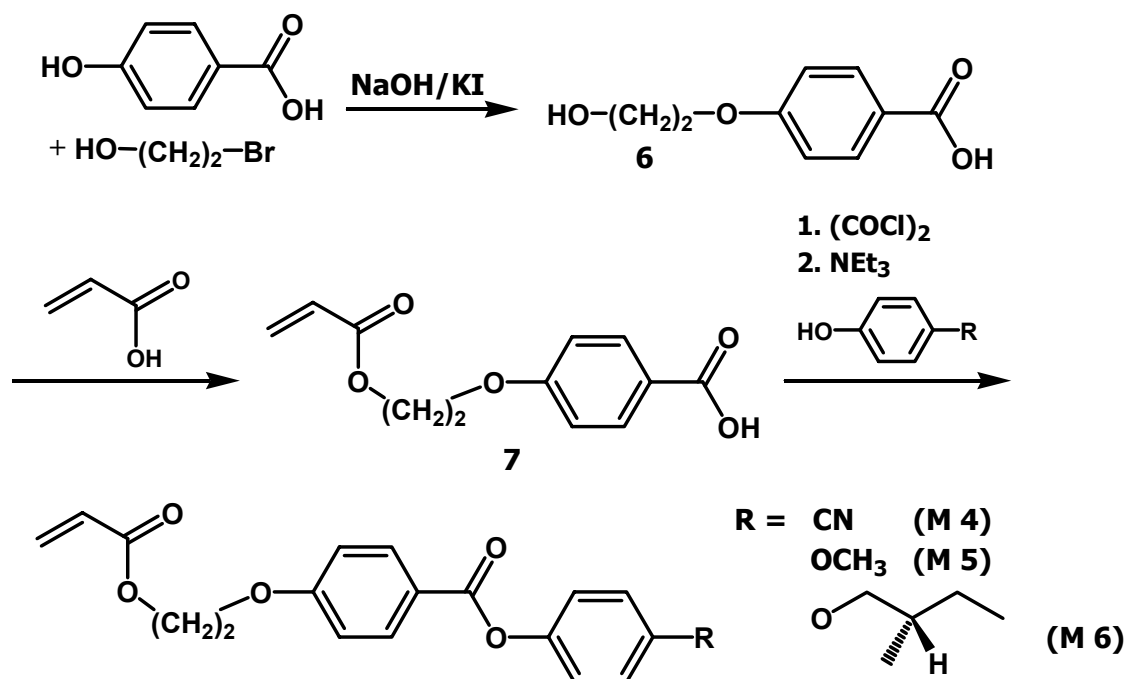
**Schema 2.3** Synthese von Monomer **M 3**

## 2.4 Synthese der Acrylatmonomere mit 2er-Spacer

Die Synthese der Monomere **M 4** bis **M 6** ist in Schema 2.4 zusammengefasst. Zunächst wurde die 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure (**7**) ausgehend von 4-Hydroxybenzoesäure und 2-Bromethanol durch eine Williamson-Veretherung und anschließende azeotrope Veresterung des Produkts (**6**) mit Acrylsäure hergestellt. Durch Umkristallisation aus Hexan/Aceton 7:5 konnte die Vorstufe der drei Monomere mit einer Ausbeute von 87 % isoliert werden. Zur Synthese der Monomere wurde die 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure (**7**) dann durch Behandlung mit Oxalylchlorid in das entsprechende Säurechlorid überführt. Diese Methode wurde gewählt, da alle Nebenprodukte (CO, CO<sub>2</sub>, HCl) gasförmig sind und das überschüssige Oxalylchlorid aufgrund seines niedrigen Siedepunkts von 63 – 64 °C leicht destillativ abgetrennt werden kann. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das Säurechlorid in Gegenwart von Triethylamin mit den entsprechenden Phenolderivaten umgesetzt.

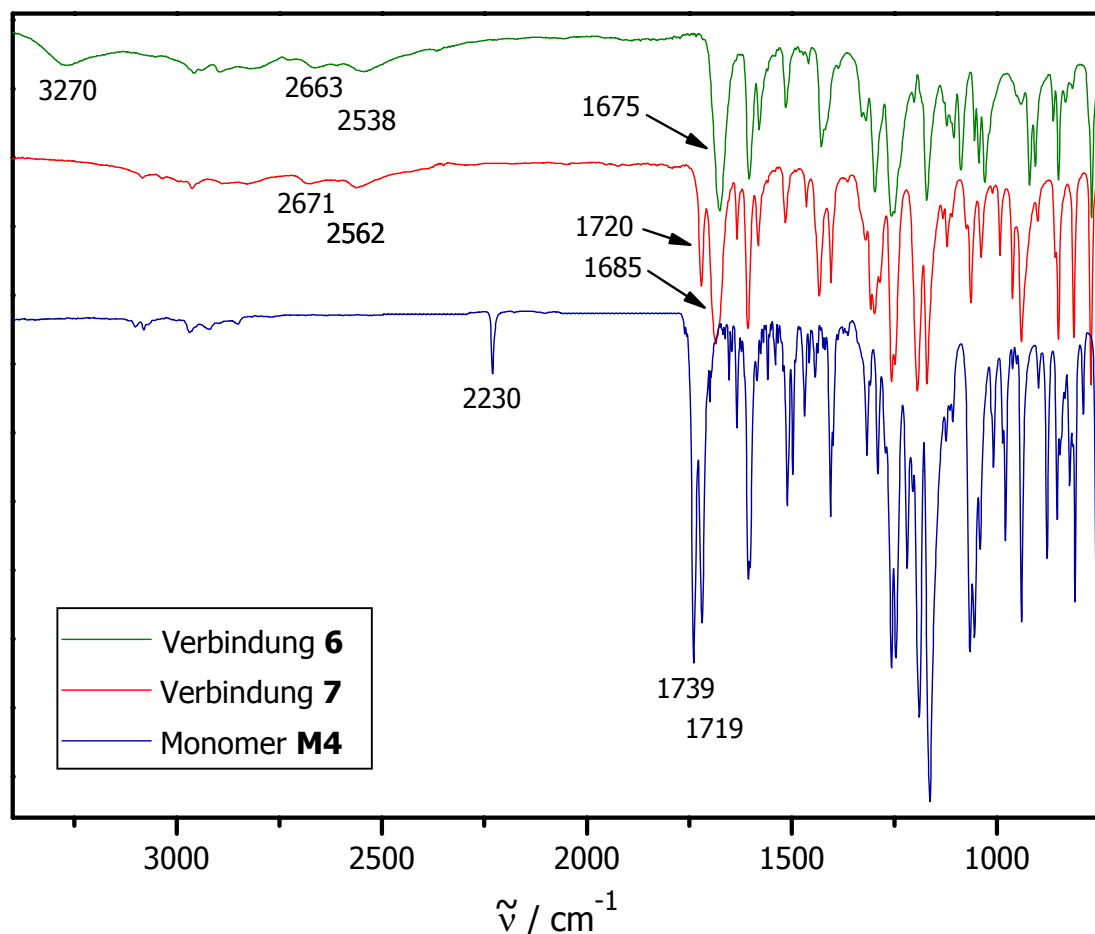
Durch Reaktion mit 4-Hydroxybenzonnitril konnte Monomer **M 4** nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: CHCl<sub>3</sub>) mit einer Ausbeute von 79 % erhalten werden, während die Reaktion mit 4-Methoxyphenol das Monomer **M 5** nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) mit einer Ausbeute von 69 % lieferte.

Das chirale Monomer **M 6** wurde durch Umsetzung mit (*S*)-4-(2-Methylbutoxy)phenol und anschließende Umkristallisation des Rohprodukts aus n-Hexan mit einer Ausbeute von 71 % isoliert. Das Monomer besitzt eine spezifische Drehung ( $[\alpha]_D^{20}$ ) von + 5,32° in Chloroform.



Schema 2.4 Synthese der Monomere **M 4** bis **M 6**

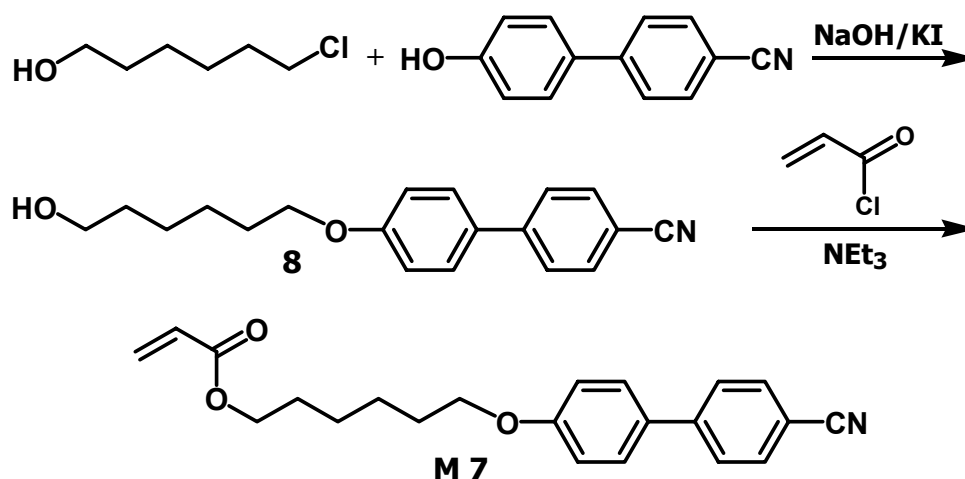
Die FT-IR-Spektren von 4-(2-Hydroxyethoxy)benzoesäure (**6**), 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure (**7**) und 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure-4-cyanophenylester (**M 4**), anhand denen sich der Reaktionsverlauf verfolgen lässt, sind beispielhaft in Abbildung 2.3 dargestellt. Das FT-IR-Spektrum von 4-(2-Hydroxyethoxy)benzoesäure (**6**) zeigt die Carbonylbande der Säuregruppe bei  $1675\text{ cm}^{-1}$  sowie die OH-Banden sowohl des Alkohols als auch der Säuregruppe bei  $3270\text{ cm}^{-1}$ ,  $2663\text{ cm}^{-1}$  und  $2538\text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum der 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure (**7**) ist die OH-Bande des Alkohols verschwunden und eine weitere Carbonylbande des Esters bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  ist zur Carbonylbande der Säure bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  dazugekommen. Nach Umsetzung zu Monomer **M 4** sind dann sowohl die OH-Banden als auch die Carbonylbande der Säure nicht mehr im FT-IR-Spektrum zu erkennen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Produkt frei von Säure und Alkohol ist. Das FT-IR-Spektrum des Monomers zeigt als charakteristische Banden die (C=O)-Valenzschwingungen der beiden Estergruppen bei  $1739\text{ cm}^{-1}$  und  $1719\text{ cm}^{-1}$  sowie die (C≡N)-Valenzschwingung bei  $2230\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 2.3** FT-IR-Spektren von 4-(2-Hydroxyethoxy)benzoesäure (**6**) (grün), 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure (**7**) (rot) und 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure-4-cyanophenylester (**M 4**) (blau)

## 2.5 Synthese von Acrylsäure-6-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy)hexylester (M 7)

Die Synthese von Monomer **M 7** erfolgte analog der Synthese von Monomer **M 3** ausgehend von 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurenitril (siehe Schema 2.5). Zuerst wurde der flexible Spacer durch eine Williamson-Veretherung mit 6-Chlorhexan-1-ol eingeführt. Das durch säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: PE/EE 2:1) mit einer Ausbeute von 47 % erhaltene Produkt (**8**) wurde dann mit Acrylsäurechlorid in Gegenwart von Triethylamin verestert. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EE 3:1) konnte Acrylsäure-6-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy)hexylester (**M 7**) mit einer Ausbeute von 45 % isoliert werden.



Schema 2.5 Synthese von Monomer **M 7**

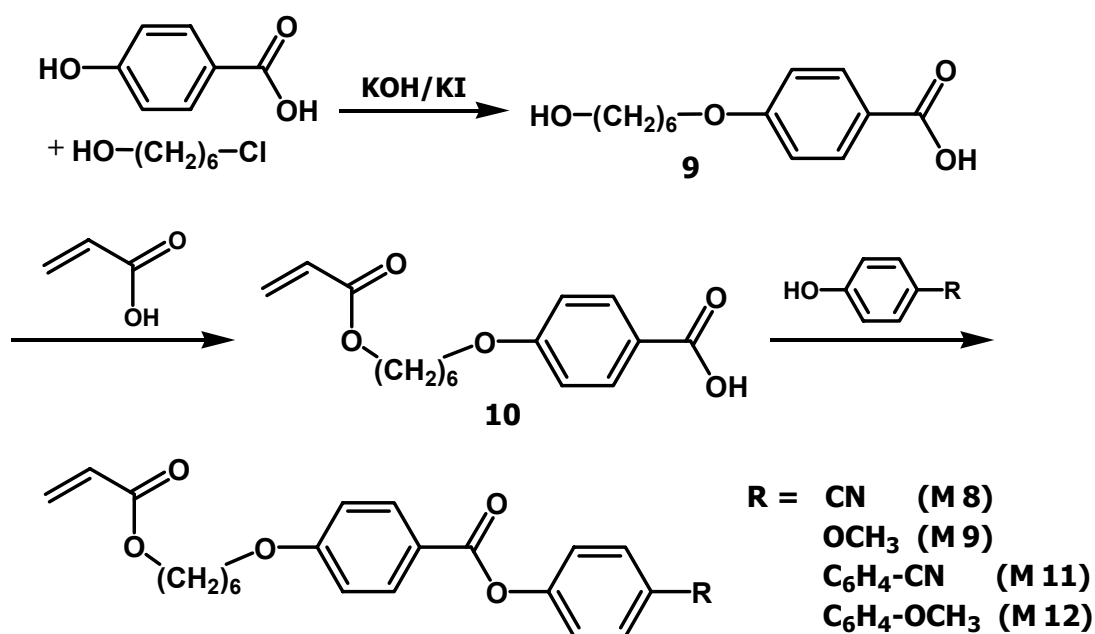
## 2.6 Synthese der Acrylatmonomere mit 6er-Spacer

Das Schema 2.6 zeigt die Synthese der Monomere **M 8**, **M 9**, **M 11** und **M 12**. Als erstes wurde der flexible Spacer durch eine Williamson-Veretherung von 4-Hydroxybenzoesäure mit 6-Chlorhexan-1-ol eingeführt. Dabei ließ sich 4-(6-Hydroxyhexyloxy)benzoesäure (**9**) durch Umkristallisation aus Ethanol mit einer Ausbeute von 62 % isolieren. Als nächstes wurde die polymerisierbare Doppelbindung durch azeotrope Veresterung mit Acrylsäure eingeführt. Nach Umkristallisation aus Isopropanol konnte 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**) mit einer Ausbeute von 72 % erhalten werden. Die Monomere wurden abschließend durch Veresterung über die Zwischenstufe des Säurechlorids oder über DCC-Kupplung<sup>[105]</sup> (DCC: N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid) mit den entsprechenden Phenolderivaten synthetisiert.

Durch Umsetzung des Säurechlorids mit 4-Hydroxybenzonnitril bzw. 4-Methoxyphenol und anschließender Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) konnten die Monomere **M 8** und **M 9** mit einer Ausbeute von 66 % bzw. 48 % hergestellt werden.

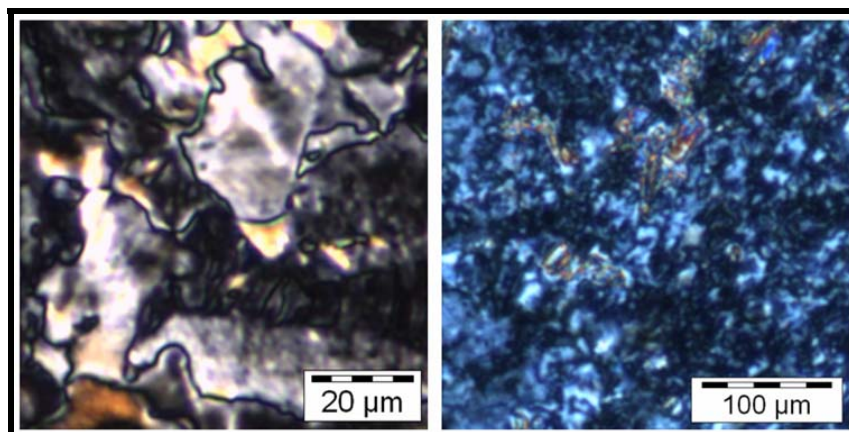
Die Veresterung mit 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurenitril zu Monomer **M 11** wurde sowohl über das Säurechlorid als auch als DCC-Veresterung durchgeführt, wobei die DCC-Veresterung mit 84 % die bessere Ausbeute lieferte.

Monomer **M 12** ließ sich nur durch DCC-Kupplung synthetisieren. Die Umsetzung von 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**) und 4'-Methoxybiphenyl-4-ol (**3**) mit N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin als Katalysator ergab 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4'-methoxybiphenyl-4-ylester (**M 12**) mit einer Ausbeute von 69 %.



**Schema 2.6** Synthese der Monomere **M 8**, **M 9**, **M 11** und **M 12**

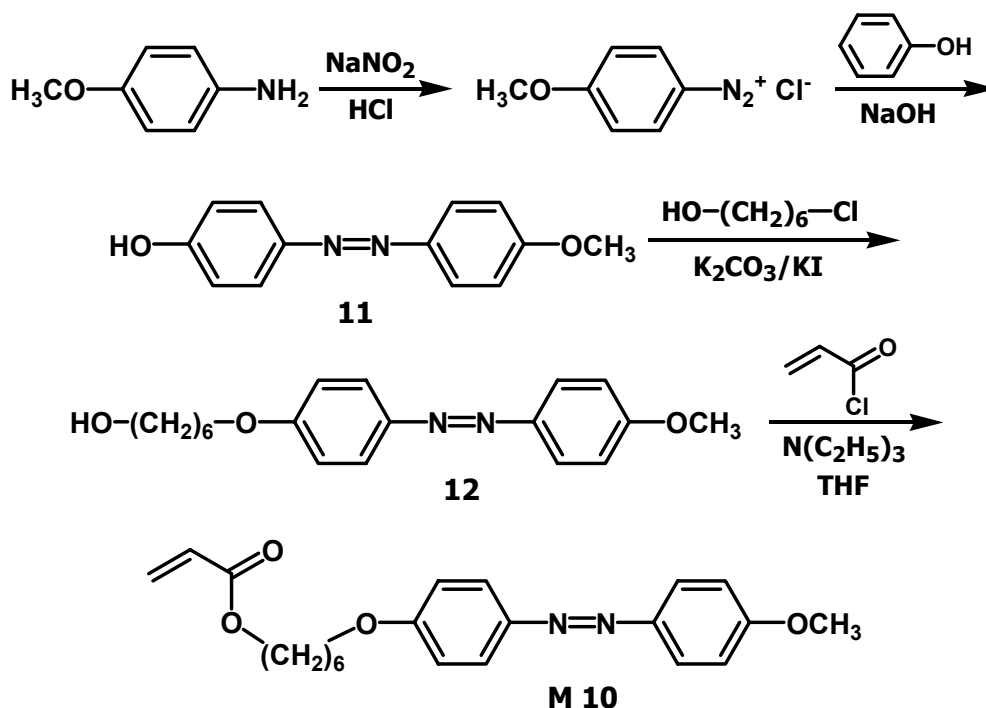
Die Monomere **M 11** und **M 12** sind ab einer Temperatur von 111 °C bzw. 99 °C flüssigkristallin (siehe Abbildung 2.4). Das genaue Phasenverhalten konnte jedoch aufgrund thermischer Polymerisation beim Aufheizen der jeweiligen Probe nicht bestimmt werden.



**Abbildung 2.4** Polarisationsmikroskopbilder von Monomer **M 11** bei 117 °C (links) und Monomer **M 12** bei 110 °C (rechts)

## 2.7 Synthese von Acrylsäure-6-[4-(4-methoxyphenylazo)phenoxy]-hexylester (**M 10**)

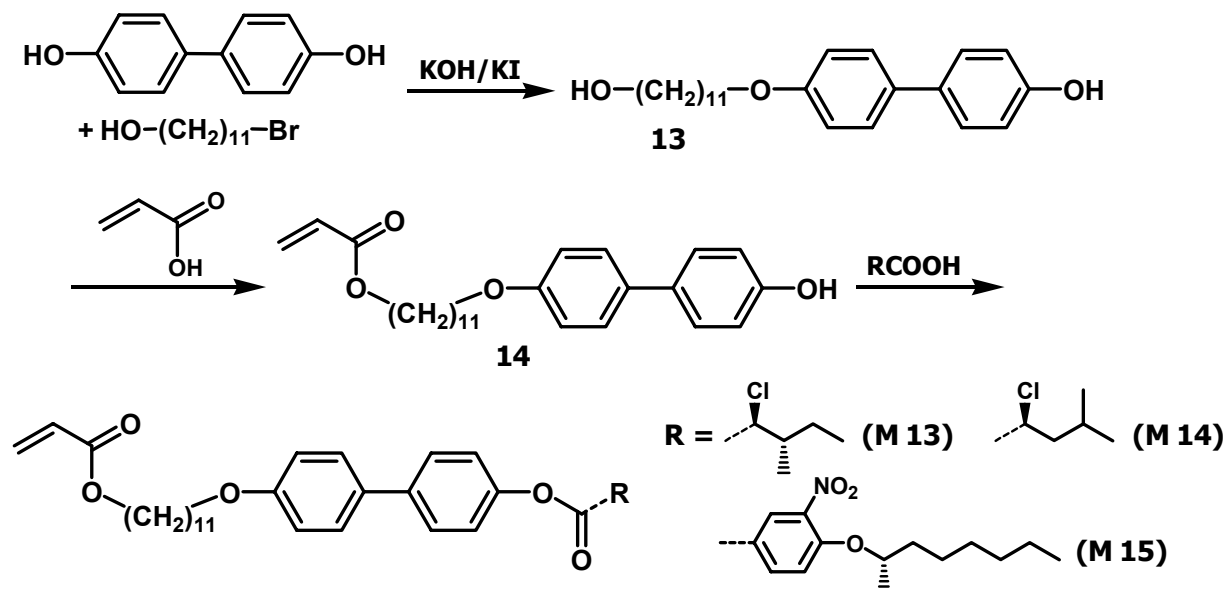
Die Synthese des Monomers **M 10** ist in Schema 2.7 zusammengefasst. Zunächst wurde *p*-Anisidin durch Diazotierung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung in das entsprechende Diazoniumsalz überführt, das dann durch Azokupplung mit Phenol zu 4-Hydroxy-4'-methoxyazobenzol (**11**) umgesetzt wurde. Die Ausbeute nach Umkristallisation aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch betrug 41 %. Anschließend wurde der flexible Spacer durch Claisen-Veretherung mit 6-Chlorhexan-1-ol eingeführt. Nach Umkristallisation aus Aceton konnte 4-(6-Hydroxyhexyloxy)-4'-methoxyazobenzol (**12**) mit einer Ausbeute von 30 % erhalten werden. Abschließend wurde die polymerisierbare Gruppe durch Veresterung mit Acrylsäurechlorid in Gegenwart von Triethylamin eingeführt. Durch Umkristallisation aus Methanol ließ sich Acrylsäure-6-[4-(4-methoxyphenylazo)phenoxy]hexylester (**M 10**) mit einer Ausbeute von 86 % isolieren.



**Schema 2.7** Synthese von Monomer **M 10**

## 2.8 Synthese der Acrylatmonomere mit 11er-Spacer

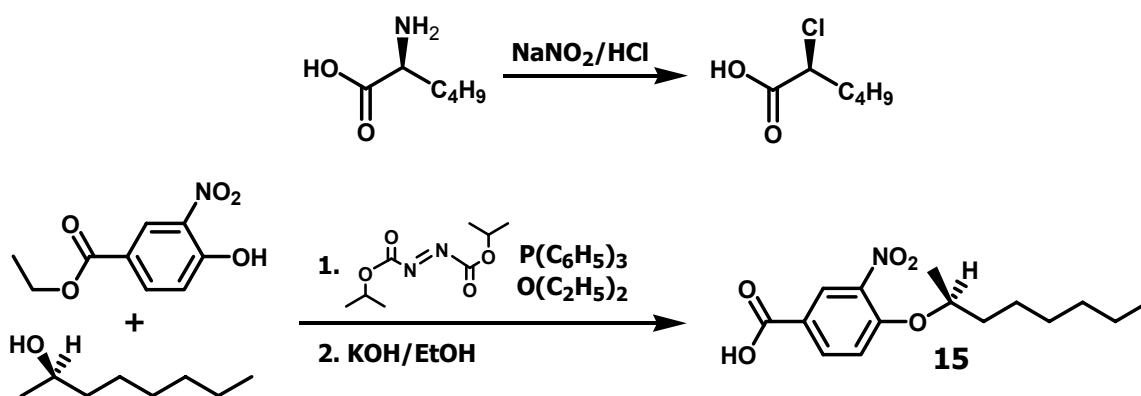
In Schema 2.8 und Schema 2.9 sind die Synthesen der Monomere **M 13** bis **M 15** sowie ihrer Vorstufen dargestellt. Zuerst wurde Acrylsäure-11-(4'-hydroxybiphenyl-4-yloxy)undecylester (**14**) in einer zweistufigen Synthese ausgehend von 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 11-Bromundecan-1-ol durch eine Williamson-Veretherung und anschließende azeotrope Veresterung der reaktiveren aliphatischen Hydroxygruppe des Produkts (**13**) mit Acrylsäure hergestellt. Die Verbindung (**14**) konnte nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) mit einer Ausbeute von 66 % erhalten werden. Durch Reaktion mit den entsprechenden chiralen Säuren wurden dann die Monomere synthetisiert.



**Schema 2.8** Synthese der Monomere **M 13** bis **M 15**

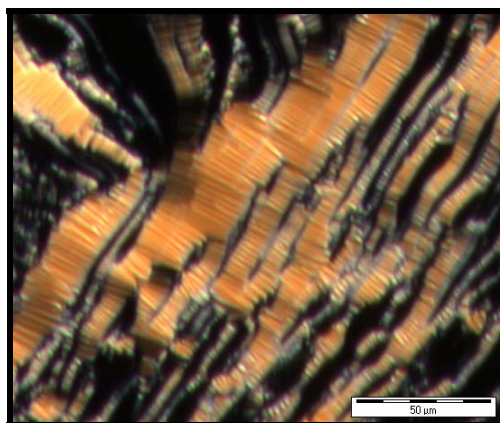
Die für die Synthese der Monomere **M 13** und **M 14** verwendeten chiralen Säuren ließen sich ausgehend von (2*S*,3*S*)-Isoleucin bzw. (*S*)-Leucin herstellen. Durch Diazotierung wurden die Verbindungen in ein Diazoniumsalz umgewandelt, das dann durch nucleophile Substitution über das  $\alpha$ -Lacton in die (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentansäure bzw. (*S*)-2-Chlor-4-methylpentansäure überführt wurde.<sup>[106]</sup> Die Reaktionen verlaufen unter Retention der Konfiguration am Chiralitätszentrum. Die anschließende Veresterung erfolgte nicht über das Säurechlorid, sondern über DCC-Kupplung, um eine eventuelle Eliminierung von HCl zu verhindern. Dazu wurden der Acrylsäure-11-(4'-hydroxybiphenyl-4-yloxy)undecylester (**14**) und die chirale Säure mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid in Gegenwart von 4-Pyrrolidinopyridin als Katalysator umgesetzt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EE 20:1) konnte das Monomer **M 13** mit einer Ausbeute von 75 % und einer spezifischen Drehung ( $[\alpha]_D^{20}$ ) von + 1,91° in Chloroform erhalten werden. Monomer **M 14** wurde mit einer Ausbeute von 92 % und einer spezifischen Drehung ( $[\alpha]_D^{20}$ ) von – 12,03° in Chloroform hergestellt.





**Schema 2.9** Synthese der Vorstufen der Monomere **M 13** bis **M 15**

Zur Synthese von Monomer **M 15** wurde (*S*)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**15**) in zwei Schritten durch Veretherung nach Mitsunobu<sup>[107]</sup> und anschließende Verseifung des Esters hergestellt. Bei der Mitsunobu-Kupplung wurde (*R*)-2-Octanol als chirale Flügelgruppe mit 4-Hydroxy-3-nitrobenzoesäureethylester unter Verwendung von Azodicarbonsäure-diisopropylester und Triphenylphosphin umgesetzt. Die Reaktion verläuft unter milden, neutralen Bedingungen und unter strenger Inversion der Konfiguration am Chiralitätszentrum. Der (*S*)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäureethylester konnte nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EE 19:1) mit einer Ausbeute von 83 % erhalten werden. Die anschließende Verseifung zur (*S*)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**15**) erfolgte unter basischen Bedingungen mit einer Ausbeute von 85 % nach säulenchromatographischer Reinigung. Durch Behandlung mit Oxalylchlorid wurde die Säure in das entsprechende Säurechlorid überführt und in Gegenwart von Triethylamin mit Acrylsäure-11-(4'-hydroxybiphenyl-4-yloxy)undecylester (**14**) verestert. Die säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$  1:1) ergab Monomer **M 15** mit einer Ausbeute von 67 %, einer spezifischen Drehung ( $[\alpha]_D^{20}$ ) von  $+4,79^\circ$  in Chloroform und einem Phasenverhalten von  $k_1$  30 °C  $k_2$  59 °C s 65 °C i (starke Unterkühlung beim Abkühlen) (siehe Abbildung 2.5).

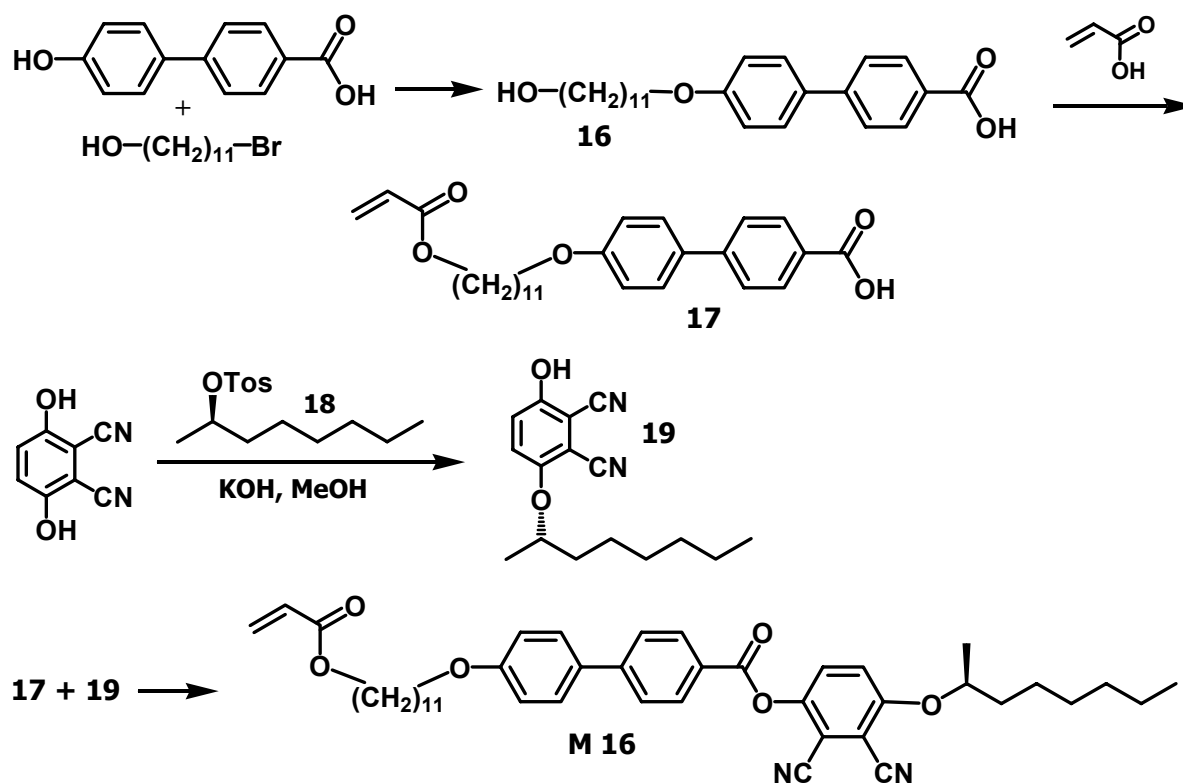


**Abbildung 2.5** Polarisationsmikroskopbild von Monomer **M 15** nach Abkühlen auf 59 °C

## 2.9 Synthese von (*S*)-4'-(11-Acryloyloxyundecyloxy)biphenyl-4-carboxylsäure-2,3-dicyano-4-(1-methylheptyloxy)phenylester (**M 16**)

Zur Synthese von Monomer **M 16** wurde zum einen 4'-(11-Acryloyloxyundecyloxy)biphenyl-4-carbonsäure (**17**) ausgehend von 4-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure und 11-Bromundecan-1-ol hergestellt (siehe Schema 2.10). Diese Verbindung konnte durch eine Williamson-Veretherung und anschließende azeotrope Veresterung des Produkts (**16**) mit Acrylsäure nach Umkristallisation aus Ethanol mit einer Ausbeute von 48 % erhalten werden. Zum anderen wurde (*S*)-3-Hydroxy-6-(1-methylheptyloxy)phtalonitril (**19**) ausgehend von (*R*)-2-Octanol synthetisiert. Dies wurde zunächst durch Mitsunobu-Veretherung versucht, da die Reaktion unter strenger Inversion der Konfiguration am Chiralitätszentrum verläuft. Das Produkt konnte jedoch nur in sehr geringer Ausbeute (< 5 %) und unrein erhalten werden. Deshalb wurde in einem weiteren Versuch das (*R*)-2-Octanol durch Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zunächst in das entsprechende Tosylat (**18**) überführt, welches dann mit 2,3-Dicyanohydrochinon umgesetzt wurde. Auch hier konnte das Produkt (**19**) nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EE 2:1) nur in geringer Ausbeute von 12 %, aber zumindest rein mit einer spezifischen Drehung ( $[\alpha]_D^{24}$ ) von + 56,6° in Chloroform erhalten werden.

Im nächsten Schritt wurden dann die 4'-(11-Acryloyloxyundecyloxy)biphenyl-4-carbonsäure (**17**) und (*S*)-3-Hydroxy-6-(1-methylheptyloxy)phtalonitril (**19**) mittels DCC-Kupplung verestert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1) ließ sich Monomer **M 16** mit einer Ausbeute von 71 % und einer spezifischen Drehung ( $[\alpha]_D^{24}$ ) von + 21,8° in Chloroform isolieren.



**Schema 2.10** Synthese von Monomer **M 16**

## 2.10 Synthese der Vernetzer

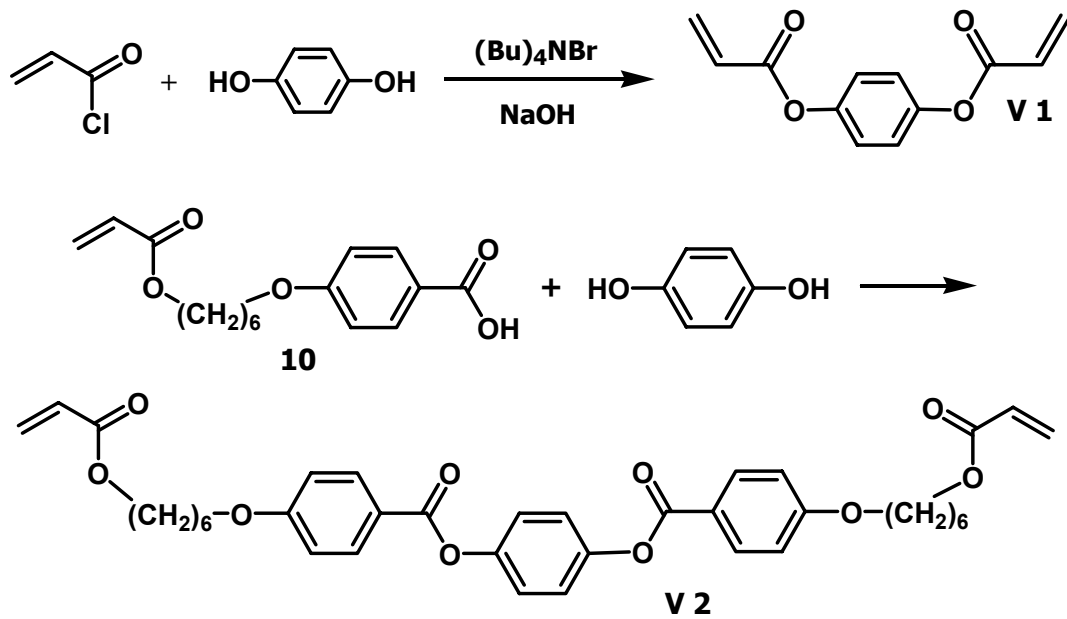
Als Vernetzer für die flüssigkristallinen Polymere wurden zwei Diacrylate hergestellt, deren Synthese in Schema 2.11 dargestellt ist.

Der Vernetzer **V 1** ließ sich durch Reaktion von Hydrochinon mit Acrylsäurechlorid synthetisieren. Die Reaktion wurde in einem Zweiphasensystem mit Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: PE/EE 3:1) konnte Acrylsäure-4-acryloyloxyphenylester (**V 1**) mit einer Ausbeute von 54 % erhalten werden.

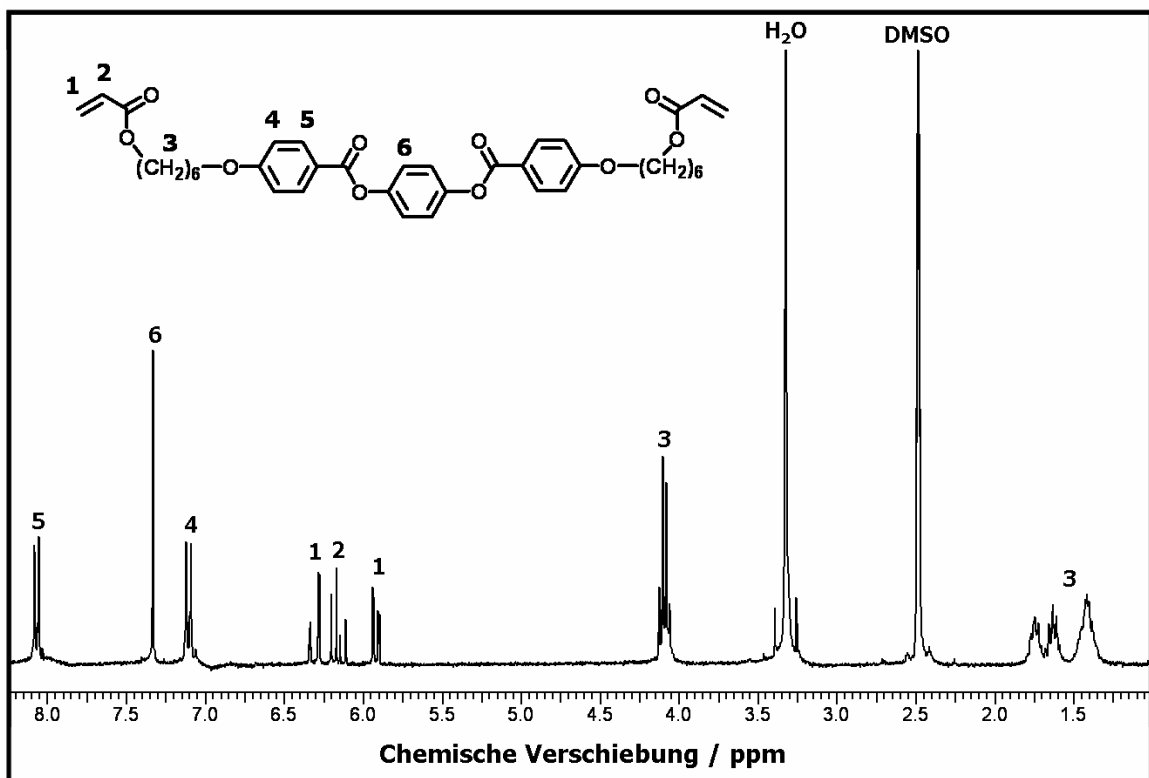
Die Synthese des Vernetzers **V 2** erfolgte analog der Synthese der Monomere **M 8** und **M 9** über das 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäurechlorid, das in Gegenwart von Triethylamin mit Hydrochinon verestert wurde. Nach Umkristallisation aus Isopropanol ließ sich 1,4-Di-[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]benzol (**V 2**) mit einer Ausbeute von 55 % isolieren.

Die Verbindungen wurden durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektroskopie charakterisiert. Das beispielhaft in Abbildung 2.6 dargestellte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Vernetzers **V 2** in  $\text{DMSO-d}_6$  zeigt die Resonanzsignale der aromatischen Protonen im Bereich von 8.1 bis 7.0 ppm. Im Bereich von 6.4 bis 5.8 ppm werden die vinylic Protonen als Dublett von Dubletts sowie im Bereich von 4.2 bis 4.0

und 1.8 bis 1.2 ppm die Signale der aliphatischen Protonen detektiert. Die genauen Daten können dem Experimentellen Teil entnommen werden.

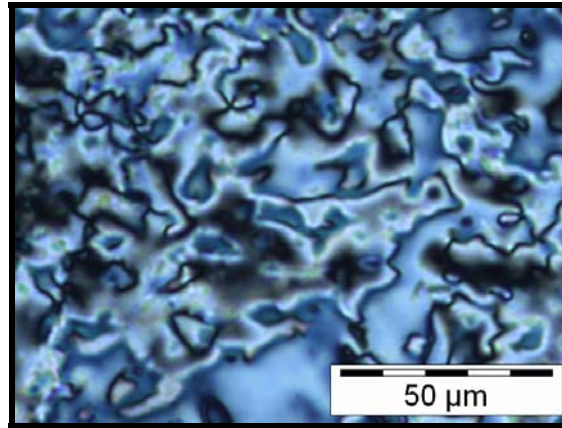


**Schema 2.11** Synthese der Vernetzer **V 1** und **V 2**



**Abbildung 2.6**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **V 2** in  $\text{DMSO-d}_6$  bei 300 MHz

Der Vernetzer **V 2** weist ab einer Temperatur von 111 °C eine nematische Phase auf. Die Abbildung 2.7 zeigt die nematische Schlierentextur der Verbindung bei 139 °C. Das genaue Phasenverhalten konnte jedoch nicht bestimmt werden, da die Verbindung beim Erhitzen thermisch polymerisierte.



**Abbildung 2.7** Polarisationsmikroskopbild der nematischen Schlierentextur von **V 2** bei 139 °C



### 3    **Synthese und Charakterisierung der flüssigkristallinen Polymere**

In den folgenden Kapiteln wird die Synthese von flüssigkristallinen Polyacrylaten, Polymethacrylaten und Polysiloxanen sowie deren Charakterisierung durch Differentialkalorimetrie und Polarisationsmikroskopie beschrieben.

#### 3.1    **Polyacrylate und -methacrylate**

##### 3.1.1    **Synthese der Polyacrylate und -methacrylate**

Die synthetisierten Acrylat- und Methacrylatmonomere wurden hauptsächlich durch Dispersionspolymerisation, aber auch durch freie radikalische Polymerisation in Lösung polymerisiert.

###### *3.1.1.1 Dispersionspolymerisation*

Auf die Darstellung von Polymerlatizes durch Dispersionspolymerisation wird ausführlich in Kapitel 4.1 eingegangen, so dass die Durchführung der Dispersionspolymerisation hier nur kurz allgemein beschrieben wird:

Eine Monomer/2-Hydroxypropylcellulose (HPC)-Lösung wurde unter Sauerstoffausschluss mit einer Initiatorlösung versetzt und 24 Stunden bei der jeweils angegebenen Temperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde kurz zentrifugiert und der Bodensatz von der Kolloiddispersion abgetrennt. Dieser abgetrennte Bodensatz wurde zur Reinigung zwei- bis dreimal in Tetrahydrofuran gelöst (bzw. gequollen) und in Ethanol gefällt, getrocknet und zum Teil zur Charakterisierung der Polymere verwendet.

Die hergestellten Polymere werden mit **DP A-B** bezeichnet, wobei **A** die Nummer des verwendeten Monomers angibt und mit **B** die einzelnen Ansätze durchnummeriert werden.

Die genauen Reaktionsbedingungen und die Polymerbezeichnungen können dem Experimentellen Teil entnommen werden.

###### *3.1.1.2 Radikalische Polymerisation in Lösung*

Die durch Dispersionspolymerisation hergestellten Polymere enthalten 2-Hydroxypropylcellulose. Um die Polyacrylate und -methacrylate ohne den Einfluss von HPC bezüglich ihres Phasenverhaltens charakterisieren zu können, wurden sie auch durch freie radikalische Polymerisation in Lösung synthetisiert. Außerdem wurden die so hergestellten Polymere für den Miniemulsionsprozess verwendet (siehe Kapitel 4.2.5).

Für die Polymerisation wurde eine Lösung aus Monomer und Azobisisobutyronitril (AIBN) in THF oder Toluol in einem 10 ml Schlenkrohr mit Septum in dem als „Freeze-Pump thaw“ bekannten Verfahren evakuiert und mit Stickstoff begast. Anschließend wurde 24 Stunden bei 60 °C bzw. 55 °C gerührt. Nach Fällung in Methanol wurde das Polymer zwei- bis dreimal in Tetrahydrofuran gelöst und in Methanol gefällt. Abschließend wurde das Polymer im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

**Tabelle 3.1** Radikalische Polymerisation in Lösung

<b>Polymer</b>	<b>Monomer</b>	<b>Lösemittel</b>	<b><math>M_n</math></b> kg/mol	<b><math>M_w</math></b> kg/mol	<b>PDI</b>
<b>P 1-1</b>	<b>M 1</b>	THF	---	---	---
<b>P 2-1</b>	<b>M 2</b>	THF	8,1	15,7	1,9
<b>P 2-2</b>	<b>M 2</b>	Toluol	41,9	80,3	1,9
<b>P 3-1</b>	<b>M 3</b>	THF	3,1	4,4	1,4
<b>P 4-1</b>	<b>M 4</b>	THF	4,7	7,6	1,6
<b>P 5-1</b>	<b>M 5</b>	THF	6,7	9,3	1,4
<b>P 5-2</b>	<b>M 5</b>	THF	4,1	5,7	1,4
<b>P 6-1</b>	<b>M 6</b>	THF	4,8	9,7	2,0
<b>P 7-1</b>	<b>M 7</b>	THF	3,5	4,7	1,4
<b>P 7-2</b>	<b>M 7</b>	Toluol	12,1	56,6	4,7
<b>P 8-1</b>	<b>M 8</b>	THF	4,2	5,9	1,4
<b>P 8-2</b>	<b>M 8</b>	Toluol	29,2	70,9	2,4
<b>P 9-1</b>	<b>M 9</b>	THF	4,8	6,4	1,3
<b>P 11-1</b>	<b>M 11</b>	THF	3,8	5,6	1,5
<b>P 11-2</b>	<b>M 11</b>	THF	3,6	5,2	1,4
<b>P 11-3</b>	<b>M 11</b>	Toluol	15,9	35,0	2,2
<b>P 12-1</b>	<b>M 12</b>	THF	---	---	---
<b>P 12-2</b>	<b>M 12</b>	THF	---	---	---
<b>P 12-3</b>	<b>M 12</b>	Toluol	---	---	---
<b>P 13-1</b>	<b>M 13</b>	THF	4,1	5,5	1,4
<b>P 13-2</b>	<b>M 13</b>	Toluol	11,6	21,2	1,8
<b>P 14-1</b>	<b>M 14</b>	THF	4,6	6,3	1,4
<b>P 15-1</b>	<b>M 15</b>	THF	2,3	6,9	3,0
<b>P 16-1</b>	<b>M 16</b>	THF	3,5	4,7	1,3

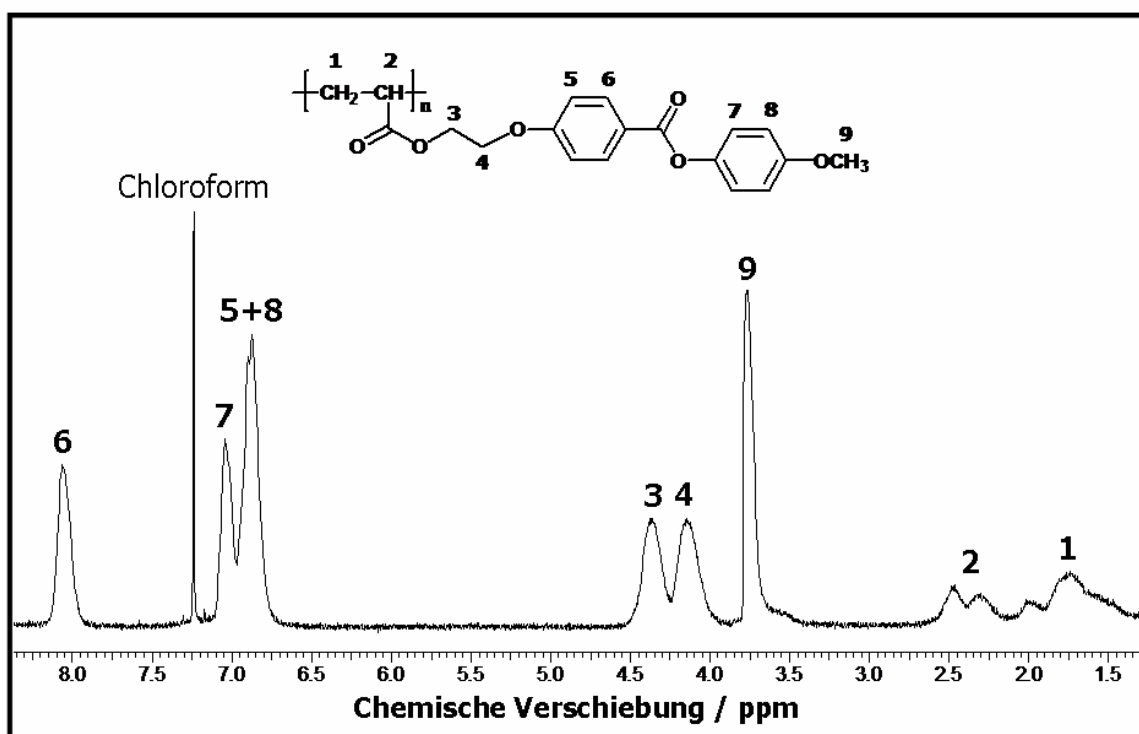


Die so hergestellten Polymere sind in Tabelle 3.1 aufgeführt und werden mit **PA-B** bezeichnet, wobei **A** die Nummer des verwendeten Monomers angibt und mit **B** die einzelnen Ansätze durchnummeriert werden. Die genauen Reaktionsbedingungen können dem Experimentellen Teil entnommen werden.

Die Molekulargewichte und Polydispersitäten der hergestellten Polymere wurden mittels GPC in THF bestimmt. Bei Verwendung von THF als Polymerisationslösemittel wurden nur niedrige Molekulargewichte erhalten (siehe Tabelle 3.1). Durch Verwendung von Toluol konnten die Molekulargewichte jedoch erhöht werden. Die Polydispersitäten sind wie für eine freie radikalische Polymerisation erwartet für alle Ansätze relativ groß.

Außerdem wurden einige Polymere durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert. Als Beispiel hierfür ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polymer **P 5-1** in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Vergleich mit dem Spektrum des Monomers zeigt, dass die Signale der olefinischen Protonen im Bereich von 6.5 bis 5.8 ppm verschwunden sind und dass die Signale – wie für Polymere charakteristisch – verbreitert sind.

Die genauen Daten können dem Experimentellen Teil entnommen werden.



**Abbildung 3.1**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polymer **P 5-1** in  $\text{CDCl}_3$  bei 300 MHz

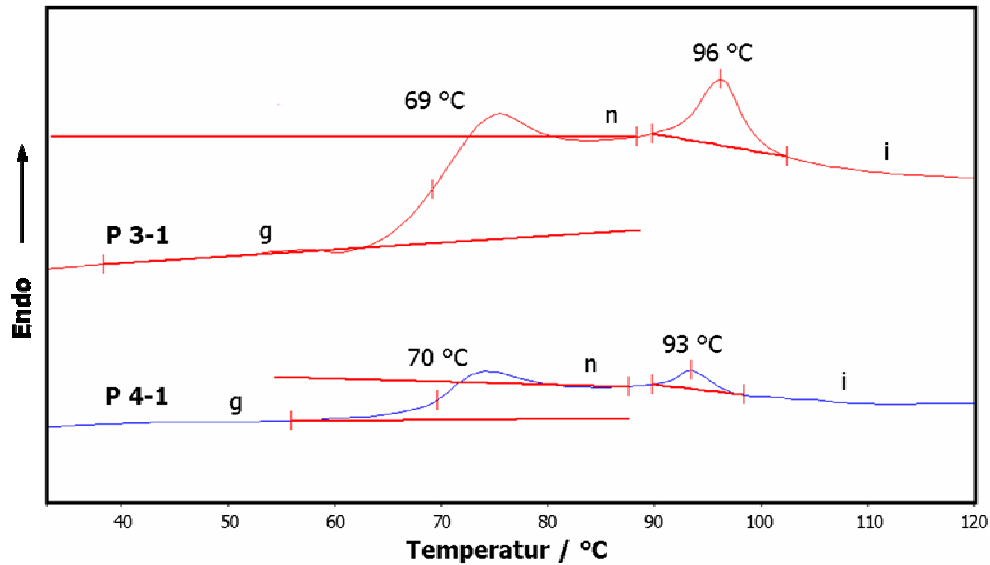
### 3.1.2 Charakterisierung des Phasenverhaltens

Das Phasenverhalten einiger Polymere wurde bereits in der Literatur beschrieben. Da von den Polymeren nur geringe Mengen zur Verfügung standen, wurden sie nur mit Hilfe von differentialkalorimetrischen Messungen und polarisationsmikroskopischen Untersuchungen charakterisiert bzw. wurde überprüft, ob die in der Literatur beschriebenen Phasen ebenfalls gefunden werden konnten.

#### 3.1.2.1 Differentialkalorimetrie (DSC, „differential scanning calorimetry“)

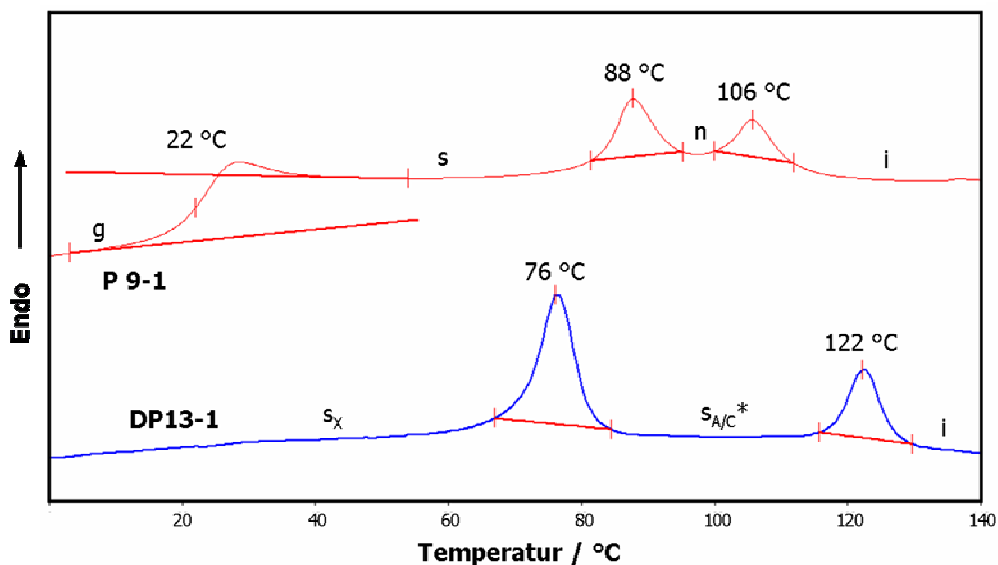
Grundlage für diese Messtechnik ist die mit der chemischen oder physikalischen Änderung einer Substanz verbundene Enthalpieänderung. Bei einer DSC-Messung werden die Probe und eine Referenzsubstanz mit gleicher Geschwindigkeit so erhitzt, dass beide immer die gleiche Temperatur aufweisen. Beim Auftreten eines Phasenübergangs in der zu untersuchenden Probe wird Wärmeenergie verbraucht (oder frei), die dann der Probe (oder der Referenzsubstanz) als zusätzliche Wärmeenergie  $\Delta Q$  pro Zeiteinheit  $dt$  zugeführt werden muss. Gemessen wird die zeitliche Änderung der Wärmeenergie  $d(\Delta Q)/dt$  der Probe, die direkt proportional zur spezifischen Wärme bei konstantem Druck  $c_p$  ist.<sup>[108]</sup> Aus einer DSC-Kurve, die durch Auftragung von  $d(\Delta Q)/dt$  gegen die Temperatur erhalten wird, lassen sich die flüssigkristallinen Phasenübergänge sowie die damit verbundenen Enthalpieänderungen bestimmen. Ein Übergang erster Ordnung, wie zum Beispiel beim Wechsel von nematischen zu smektischen Phasen und zwischen höher geordneten smektischen Phasen, führt zu einem Peak, dessen Fläche ein Maß für die Übergangsenthalpie  $\Delta H$  ist. Bei einem Übergang zweiter Ordnung, wie zum Beispiel dem Glasübergang oder einem Übergang zwischen der  $s_A$ - und der  $s_C$ -Phase, kommt es hingegen zu einer Stufe im Kurvenverlauf. In den Abbildungen 3.2 und 3.3 sind typische DSC-Kurven von flüssigkristallinen Polymeren dargestellt.

Die Proben der nematischen Polymere **P 3-1** und **P 4-1** wurden mit einer Heizrate von 40 °C/min erhitzt (siehe Abbildung 3.2). Beide DSC-Kurven zeigen sowohl einen Übergang zweiter Ordnung von der glasartigen in die nematische Phase sowie einen Übergang erster Ordnung von der nematischen in die isotrope Phase. Im Fall von Polymer **P 3-1** liegt der Glasübergang bei 69 °C und der Klärpunkt bei 96 °C, für Polymer **P 4-1** liegen die Umwandlungstemperaturen bei 70 °C und 93 °C.



**Abbildung 3.2** DSC-Kurven der nematischen Polymere **P 3-1** (rot) und **P 4-1** (blau) (Heizrate: 40 °C/min)

Die DSC-Kurve des smektischen Polymers **P 9-1** zeigt zusätzlich zu dem Glasübergang bei 22 °C und dem Klärpunkt bei 106 °C noch einen weiteren Peak bei 88 °C, der dem Übergang von der smektischen in die nematische Phase zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 3.3). Im Gegensatz dazu zeigt die DSC-Kurve des smektischen Polymers **DP13-1** zwei Peaks bei 76 °C und 122 °C, die dem Übergang von einer höher geordneten in eine weniger geordnete smektischen Phase sowie dem Klärpunkt entsprechen. Ob es sich bei der weniger geordneten smektischen Phase um eine  $s_C^*$ - oder  $s_A$ -Phase handelt, konnte mit den verwendeten Untersuchungsmethoden nicht geklärt werden.



**Abbildung 3.3** DSC-Kurven der smektischen Polymere **P 9-1** (rot) und **DP13-1** (blau) (Heizrate: 40 °C/min)

Das Phasenverhalten der verschiedenen Polymere ist in Tabelle 3.2 zusammengefasst, wobei bei der Phasenzuordnung die Ergebnisse der Polarisationsmikroskopie berücksichtigt wurden. Die DSC-Proben wurden jeweils mit einer Heizrate von 40 °C/min erhitzt.

Zusätzlich sind außerdem das Phasenverhalten der entsprechenden Monomere sowie die Literaturergebnisse für das Phasenverhalten der Polymere in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Im allgemeinen stimmen die gefundenen Ergebnisse mit den Literaturergebnissen überein. Die Polymere weisen jedoch aufgrund ihrer niedrigen Molekulargewichte bzw. „Verunreinigung“ mit HPC (im Fall der Dispersionspolymerisationsansätze) oft niedrigere Phasenumwandlungstemperaturen sowie schmalere und im Fall von Polymer **P 7** weniger flüssigkristalline Phasen im Vergleich zu den Literaturergebnissen auf.

**Tabelle 3.2** Phasenverhalten der Monomere und Polymere

Monomer	<u>Phasenverhalten</u> °C	Polymer	<u>Phasenverhalten</u> °C	<u>Phasenverhalten</u> <u>Literatur</u> °C
<b>M 1</b>	k 87 i	<b>P 1</b>	g 32 i	---
<b>M 2</b>	k 58 i	<b>P 2</b> <sup>[109,110]</sup>	k 65 lc 95 i	s <sub>E,glas</sub> 55 s <sub>E</sub> 113 i
<b>M 3</b>	k 75 i	<b>P 3</b> <sup>[111]</sup>	g 69 n 96 i	g 50 n 112 i
<b>M 4</b>	k 115 i	<b>P 4</b> <sup>[112,113]</sup>	g 70 n 93 i	g 75 n 110 i
<b>M 5</b>	k 94 i	<b>P 5</b> <sup>[112,113]</sup>	g 52 n 96 i	g 62 n 116 i
<b>M 6</b>	k 70 i	<b>P 6</b> <sup>[26,35,37]</sup>	g 70 s <sub>C</sub> * 98 s <sub>A</sub> 134 i	g 65 s <sub>C</sub> * 110 s <sub>A</sub> 146 i
<b>M 7</b>	k 70 i	<b>P 7</b> <sup>[111,114]</sup>	g 25 s <sub>A</sub> 107 i	g 38 n <sub>re</sub> ≈ s <sub>A</sub> 115 n 123 i
<b>M 8</b>	k 73 i	<b>P 8</b> <sup>[112,113]</sup>	g 31 n 127 i	g 33 n 133 i
<b>M 9</b>	k 56 i	<b>P 9</b> <sup>[112,113]</sup>	g 22 s <sub>A</sub> 88 n 106 i	g 22 s <sub>A</sub> 90 n 109i
<b>M 11</b>	k 111 lc #	<b>P 11</b> <sup>[115]</sup>	g 53 lc 171 i	g 90 s 220 i
<b>M 12</b>	k 99 lc #	<b>P 12</b> <sup>[112]</sup>	g 58 k <sub>1</sub> 110 k <sub>2</sub> 120 lc 135 n 258 i	g 56 k <sub>1</sub> 110 k <sub>2</sub> 118 s 138 n 257 i
<b>M 13</b>	k 56 i	<b>P 13</b> <sup>[116]</sup>	s <sub>X</sub> 76 s <sub>A/C</sub> * 122 i	g 47 k 70 s 117 i
<b>M 14</b>	k 74 i	<b>P 14</b>	k 92 lc 107 i	---
<b>M 15</b>	k <sub>1</sub> 30 k <sub>2</sub> 59 s 65 i <sup>##</sup>	<b>P 15</b> <sup>[117]</sup>	s <sub>X</sub> 59 s <sub>C</sub> * 162 i	s <sub>X</sub> 56 s <sub>C</sub> * 158 i
<b>M 16</b>	k 80 i	<b>P 16</b>	k 105 lc 134 i	---

(k = kristallin oder höher geordnet smektisch, i = isotrop, g = glasartig, n = nematisch, s = smektisch, s<sub>E</sub> = smektisch E, s<sub>A</sub> = smektisch A, s<sub>X</sub> = höher geordnet smektisch, s<sub>C</sub>\* = chiral smektisch C, lc = flüssigkristallin, # = thermisch polymerisiert, ## = starke Unterkühlung beim Abkühlen)

Von den Polymeren mit Ethylenoxidspacer stellte sich Polymer **P 1** – trotz der strukturellen Ähnlichkeit zu den Polymeren **P 4** und **P 8** – als nicht flüssigkristallin heraus. Bei Polymer **P 2** handelt es sich um eines der wenigen literaturbekanntesten flüssigkristallinen Polymere mit Ethylenoxidspacer, das moderate Phasenübergangstemperaturen aufweist.<sup>[109,110]</sup> Laut Literatur besitzt es eine höher geordnete smektisch E-Phase. Dies konnte mit den verwendeten Untersuchungsmethoden jedoch nicht verifiziert werden.

Die Polymere **P 3** bis **P 5** und **P 8** weisen eine nematische Phase auf, wohingegen Polymer **P 9** zusätzlich eine smektische Phase hat. Polymer **P 7** soll laut Literatur<sup>[111,114]</sup> – zusätzlich zur smektischen und nematischen Phase – eine nematische reentrant Phase haben, ohne jedoch Hinweise darauf zu geben, wie dies bewiesen wurde. Für diese reentrant Phase konnte kein Beweis gefunden werden, so dass davon ausgegangen wird, dass das Polymer nur smektisch und – im Fall ausreichend hoher Molekulargewichte – nematisch ist.

Das chirale Polymer **P 6** weist eine smektisch C\* und eine smektisch A-Phase auf, was anhand charakteristischer Texturen verifiziert werden konnte (siehe Kapitel 3.1.2.2). Für die chiralen Polymere **P 13** und **P 16** wurden ebenfalls smektische Phasen gefunden, aber aufgrund der hohen Viskosität der Proben konnten sie nicht gut genug orientiert werden, um zwischen den verschiedenen Phasen durch Texturbeobachtung zu unterscheiden.

Für die Polymere **P 11**, **P 12**, **P 14** und **P 15** konnte nur gezeigt werden, dass sie flüssigkristallin sind. Das genaue Phasenverhalten konnte mit den verwendeten Methoden - unter anderem aufgrund der hohen Viskosität der Proben - jedoch nicht ausreichend analysiert werden.

Der Vergleich des Phasenverhaltens von Polymer **P 8** mit dem Phasenverhalten der Copolymere **CoPo 1** (95 % **M 8**, 5 % **M 10**) und **CoPo 2** (62,5 % **M 8**, 37,5 % **M 10**) zeigt, dass sich mit zunehmenden Anteil des azobenzolhaltigen Monomers **M 10** die Phasenübergänge zu niedrigeren Temperaturen verschieben und die nematische Phase aufgrund der Störung durch Monomer **M 10** schmaler wird (siehe Tabelle 3.3).

**Tabelle 3.3** Vergleich des Phasenverhaltens der Polymere **P 8**, **CoPo 1** und **CoPo 2**

<b>Polymer</b>	<b>Phasenverhalten</b> °C
<b>P 8</b>	g 31 n 127 i
<b>CoPo 1</b> (5 % <b>M 10</b> )	g 23 n 113 i
<b>CoPo 2</b> (37,5 % <b>M 10</b> )	g 19 n 73 i

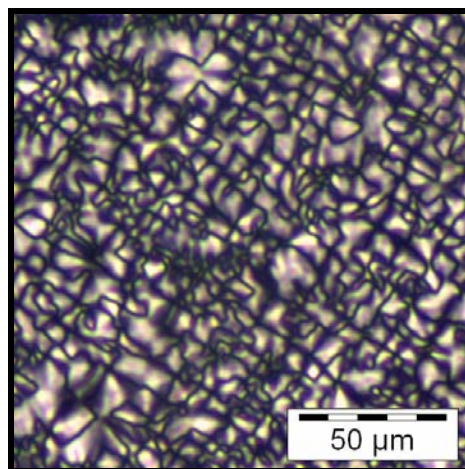
### 3.1.2.2 Polarisationsmikroskopie

Oftmals lassen sich flüssigkristalline Phasen anhand charakteristischer Texturen identifizieren, wenn dünne Schichten des Polymers bei einer bestimmten Temperatur im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet werden.

Der erste Polarisator, der sich im Strahlengang vor der Probe befindet, filtert aus unpolarisiertem Licht alle Komponenten bis auf eine Schwingungsebene heraus. Im Gegensatz dazu ist der sich hinter der Probe befindende zweite Polarisator (Analysator) so angeordnet, dass die Durchlassschwingungsrichtungen beider Polarisatoren um  $90^\circ$  versetzt sind (gekreuzte Polarisatoren). Isotrope Phasen, die die Schwingungsrichtung des Lichts nicht drehen, erscheinen deshalb zwischen gekreuzten Polarisatoren schwarz. Anisotrope Materialien wie Flüssigkristalle und nichtkubische Kristalle sind hingegen durch ihre Doppelbrechung sichtbar. Flüssigkristalle unterscheiden sich dabei von Kristallen durch ihre Beweglichkeit, so dass die Textur bei Scher- oder Druckeinwirkung unter Bildung charakteristischer, langsam verheilender Störungen fließt.

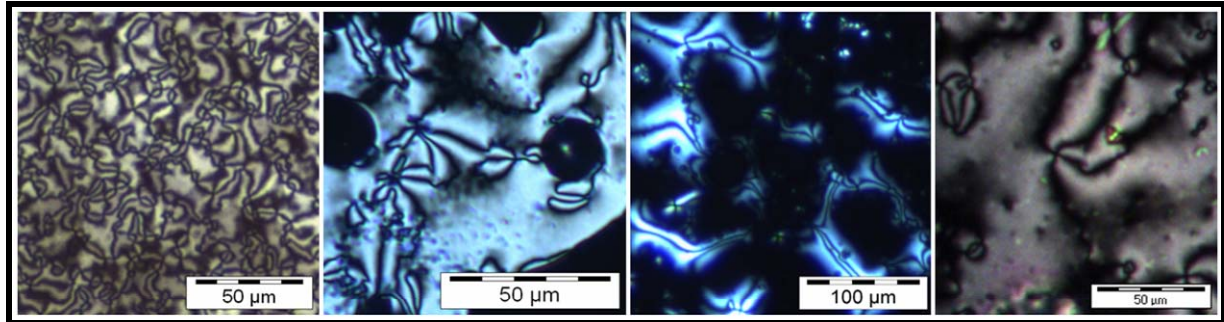
Die im Vergleich zu niedermolekularen Flüssigkristallen höhere Viskosität von Polymeren wirkt sich negativ auf die Entstehung gut ausgebildeter Texturen aus. Charakteristische Texturen können jedoch durch Tempern bei Temperaturen nahe unterhalb der Phasenumwandlungstemperaturen erhalten werden.

Die Abbildung 3.4 zeigt das Polarisationsmikroskopbild der flüssigkristallinen Textur von Polymer **P 2** bei  $78^\circ\text{C}$ . Ob es sich – wie in der Literatur beschrieben – bei der flüssigkristallinen Phase um eine smektisch E-Phase handelt, konnte anhand der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen nicht verifiziert werden.

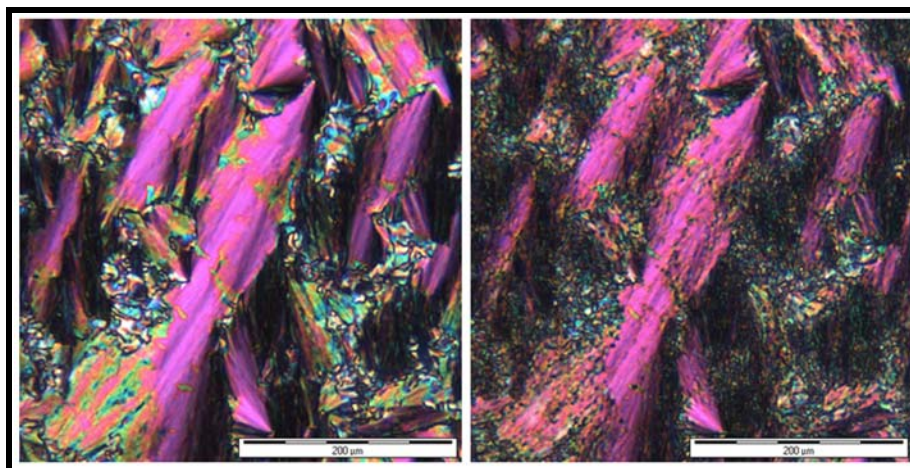


**Abbildung 3.4** Polarisationsmikroskopbild von Polymer **P 2** bei  $78^\circ\text{C}$

Die Polymere **P 3** bis **P 5** sowie **P 8** bildeten durch Tempern bei den in Abbildung 3.5 angegebenen Temperaturen eine für nematische Phasen charakteristische Schlierentextur aus.<sup>[14,118]</sup> Diese Schlierentextur zeigt breite, dunkle Linienmuster, die den ausgelöschten Bereichen entsprechen, in denen der Direktor parallel oder senkrecht zum Polarisator steht. Jeweils vier oder zwei dieser Linien laufen in einem Punkt zusammen.

**P 3** bei 90 °C**P 4** bei 80 °C**P 5** bei 86 °C**P 8** bei 113 °C**Abbildung 3.5** Nematische Schlierentexturen der Polymere **P 3** bis **P 5** und **P 8**

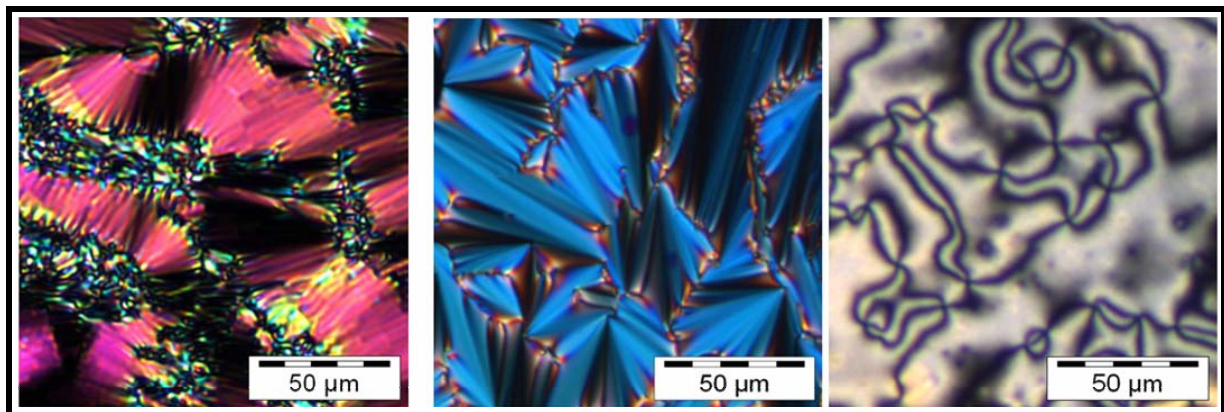
Durch Tempern des flüssigkristallinen Polymers **P 6** bei 95 °C bildete sich die für  $s_A$ -Phasen typische smektische Fächertextur (siehe Abbildung 3.6 links).<sup>[14,118]</sup> Beim Abkühlen auf 92 °C veränderte sich die Textur der zuvor glatten Fächer, was in Übereinstimmung mit den DSC-Messergebnissen auf den Phasenübergang in die  $s_C^*$ -Phase zurückzuführen ist (siehe Abbildung 3.6 rechts).

**Abbildung 3.6** Smektische Fächertextur von Polymer **P 6** bei 95 °C (links) und gebrochene Fächertextur von Polymer **P 6** bei 92 °C (rechts)

Für Polymer **P 7** wurde ebenfalls eine für  $s_A$ -Phasen typische Fächertextur gefunden, die auch nach Tempern über Nacht bei 59 °C erhalten blieb (siehe Abbildung 3.7). Für die in der

Literatur beschriebene nematische reentrant Phase konnten keine Beweise gefunden werden. Beim Erhitzen konnte außerdem keine für nematische Phasen charakteristische Schlierentextur gefunden werden, was in Übereinstimmung mit den DSC-Ergebnissen steht, wo ebenfalls kein weiterer Übergang gefunden wurde. Dies ist wahrscheinlich auf das geringe Molekulargewicht des Polymers zurückzuführen, aufgrund dessen die in der Literatur beschriebene ohnehin nur sehr schmale nematische Phase (115 bis 123 °C) ganz verschwindet.

Polymer **P 9** weist hingegen ein mit der Literatur übereinstimmendes Phasenverhalten auf. Bei 75 °C wurde eine smektische Fächertextur gefunden, die beim Erhitzen auf 90 °C in eine nematische Schlierentextur überging (siehe Abbildung 3.7).



**P 7** bei 59 °C

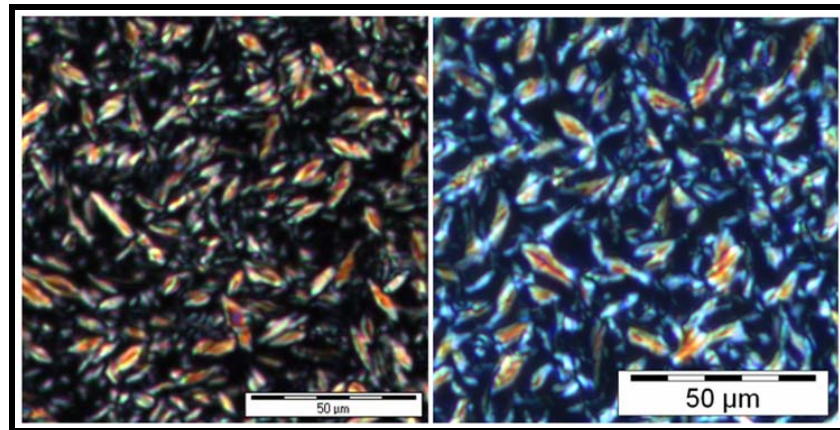
**P 9** bei 75 °C

**P 9** bei 90 °C

**Abbildung 3.7** Polarisationsmikroskopbilder der Polymere **P 7** und **P 9**

Abbildung 3.8 zeigt die für smektische Phasen charakteristischen Bâtonnets,<sup>[14,118]</sup> die sich für die Polymere **P 13** und **P 16** nach Tempern im zweiphasigen Bereich knapp unterhalb des Klärpunkts bildeten. Um welche smektische Phase es sich genau handelt, konnte nicht geklärt werden.



**P 13** bei 118 °C**P 16** bei 124 °C**Abbildung 3.8** Polarisationsmikroskopbilder der Polymere **P 13** und **P 16**

Für die Polymere **P 11**, **P 12**, **P 14** und **P 15** konnten – bis auf eine nematische Schlierentextur für **P 12** bei 191 °C – keine charakteristischen Texturen gefunden werden, so dass das Phasenverhalten dieser Polymere nicht geklärt werden konnte. Zum Teil vernetzten die Polymere während der Polymerisation oder beim Erhitzen, was sich durch die Unlöslichkeit in organischen Lösemitteln und das elastomerartige Verhalten bei Druckeinwirkung zeigte.

## 3.2 Flüssigkristalline Polysiloxane

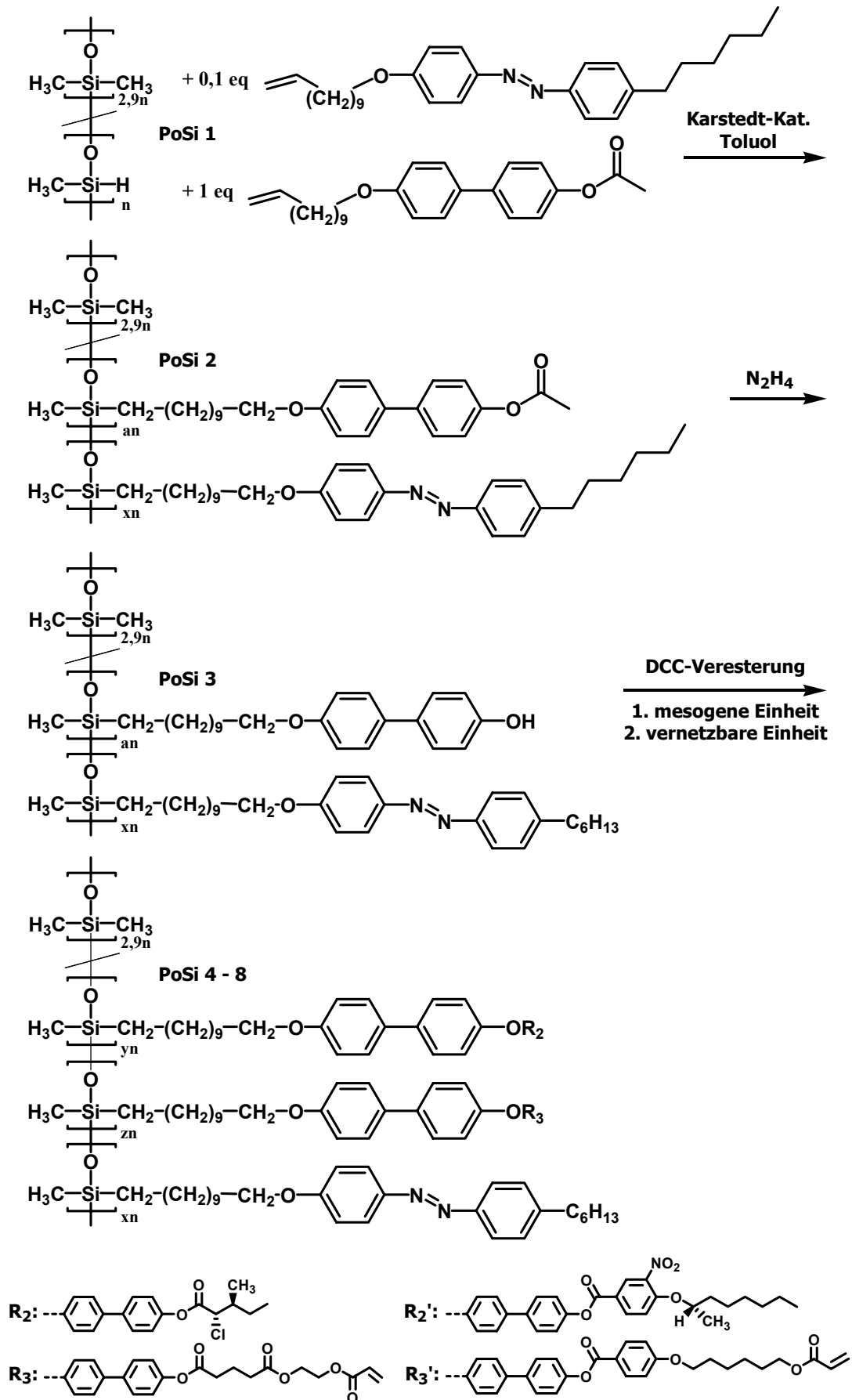
Im Rahmen dieser Arbeit wurden photoschaltbare, azobenzolhaltige Polysiloxane synthetisiert, um sie für den Miniemulsionsprozess zu verwenden. Durch UV-Bestrahlung der aus diesen Polymeren hergestellten Kolloide sollte es dann möglich sein, die flüssigkristallinen Phasen bzw. Phasenumwandlungstemperaturen und somit eventuell die Partikelform oder Orientierung innerhalb dieser Kolloide zu beeinflussen.

### 3.2.1 Synthese der azobenzolhaltigen Polysiloxane

Die Synthese der azobenzolhaltigen flüssigkristallinen Seitenkettenpolysiloxane erfolgte ausgehend von Poly(methylhydrogen-*co*-dimethyl)siloxan (**PoSi 1**) (siehe Schema 3.1). Dieses wurde zunächst in einer polymeranalogen Hydrosilylierungsreaktion mit 4-(Undec-10-enyloxy)-4'-(*n*-hexyl)azobenzol und 4-(Undec-10-enyloxy)-4'-acetoxybiphenyl zum geschützten Polysiloxan **PoSi 2** umgesetzt. Hierbei handelt es sich um die Addition einer Vinyl Doppelbindung an die Si-H-Gruppe des Polymerrückgrats. Die Reaktion verläuft unter homogener Platinkatalyse, wobei als Katalysator der sehr reaktive Karstedt-Katalysator (Platin<sup>0</sup>-divinyltetramethylsiloxan) verwendet wurde, der eine quantitative Anknüpfung der zuerst eingesetzten Azobenzolverbindung an das Polysiloxan ermöglichte. Nach zweistündiger Reaktion bei Raumtemperatur wurden die restlichen Si-H-Gruppen mit einem kleinen Überschuss an 4-(Undec-10-enyloxy)-4'-acetoxybiphenyl umgesetzt. Die Verwendung der acetoxygeschützten Verbindung war nötig, da die Hydrosilylierungsreaktion sehr empfindlich auf die Anwesenheit acider Protonen reagiert. Um sicherzustellen, dass die Si-H-Gruppen vollständig abgesättigt sind, wurde der erste Reaktionsschritt durch Zugabe von Pent-1-en beendet.

Anschließend wurde die Schutzgruppe durch Hydrazinolyse mit Hydrazinhydrat abgespalten, so dass ein Polysiloxan mit freien phenolischen Hydroxygruppen (**PoSi 3**) erhalten wurde. Dieses wurde abschließend in einer DCC-Veresterung mit chiralen und vernetzbaren Carbonsäuren zu flüssigkristallinen vernetzbaren Polysiloxanen (**PoSi 4 – 8**) umgesetzt.

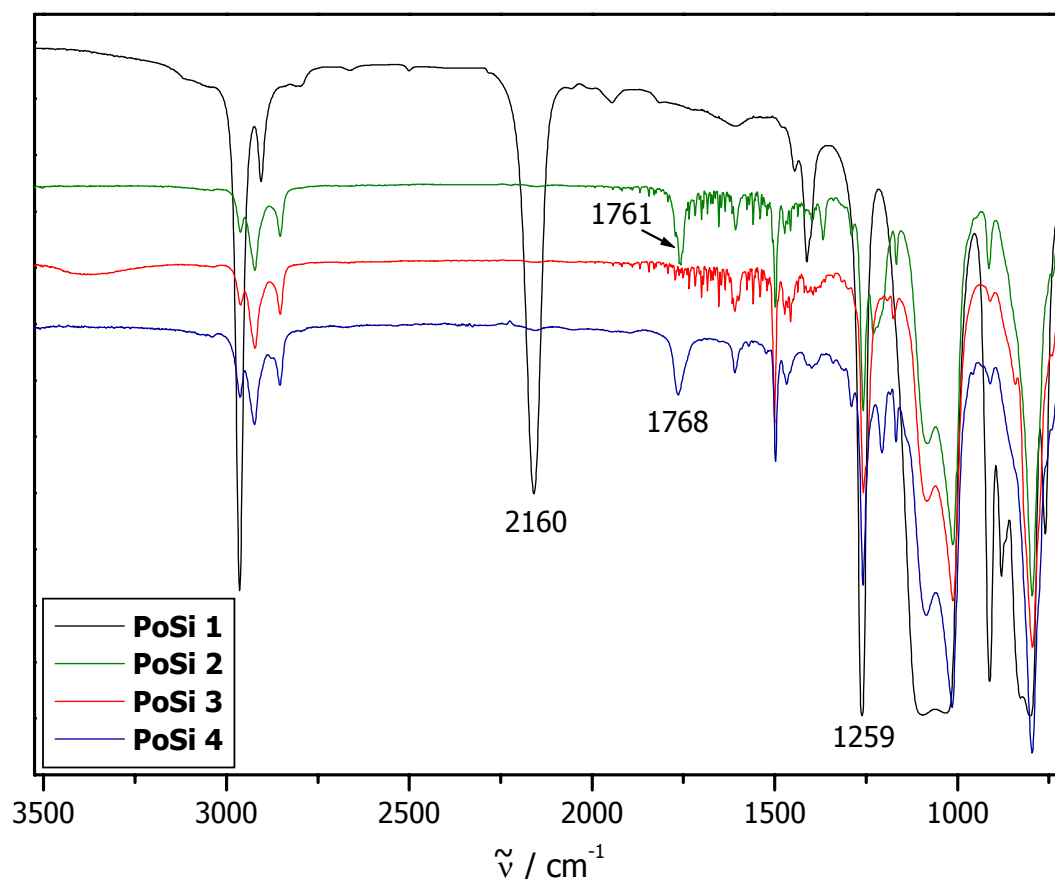
Für die Synthese der flüssigkristallinen Polysiloxane **PoSi 4** und **PoSi 5** mit sogenannten 2-Ring-Mesogenen (Mesogene mit zwei Benzolringen) wurde **PoSi 3** in einer polymeranalogen DCC-Veresterung mit 4-Pyrrolidinopyridin als Katalysator zunächst mit (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentansäure und anschließend mit Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]monoester umgesetzt. Diese Reihenfolge wurde gewählt, da frühere Studien gezeigt haben, dass bei umgekehrter Reihenfolge oft kein Vernetzer eingebaut werden kann. Bei der Synthese von **PoSi 5** zeigte die anschließende NMR-spektroskopische Charakterisierung jedoch, dass auch auf dem gewählten Weg kein Vernetzer eingebaut wurde.



Schema 3.1 Synthese der azobenzolhaltigen Polysiloxane **PoSi 2** bis **PoSi 8**

Durch DCC-Veresterung des Polysiloxans **PoSi 3** mit (*S*)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**15**) und 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**) wurden dagegen flüssigkristalline Polysiloxane mit sogenannten 3-Ring-Mesogenen erhalten (**PoSi 6** bis **PoSi 8**).

Der Reaktionsverlauf konnte dabei mittels FT-IR-Spektroskopie verfolgt werden (siehe Abbildung 3.9). Das FT-IR-Spektrum des Polysiloxans **PoSi 2** zeigt keine Si-H-Bande bei  $2160\text{ cm}^{-1}$  mehr, so dass davon ausgegangen werden kann, dass bei der Hydrosilylierungsreaktion die Si-H-Gruppen vollständig umgesetzt wurden. Die Carbonylbande bei  $1761\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von **PoSi 2** ist nach der Entschützung durch Hydrazinolyse im Spektrum von **PoSi 3** verschwunden, wohingegen eine OH-Bande im Bereich von  $3500$  bis  $3200\text{ cm}^{-1}$  dazugekommen ist. Nach der abschließenden DCC-Veresterung zu **PoSi 4** weist das Spektrum wieder eine Carbonylbande bei  $1768\text{ cm}^{-1}$  auf und die OH-Bande ist verschwunden. Alle Spektren zeigen eine charakteristische (Si-C)-Valenzschwingung bei  $1259\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 3.9** FT-IR-Spektren der Polysiloxane **PoSi 1** bis **PoSi 4**

Die Zusammensetzung der flüssigkristallinen Polysiloxane (siehe Tabelle 3.4) wurde anhand der gemessenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt.

**Tabelle 3.4** Zusammensetzung der synthetisierten Polysiloxane

<b>Polysiloxan</b>	<b>R</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
<b>PoSi 4</b>	<b>2,3</b>	0,05	0,85	0,10
<b>PoSi 5</b>	<b>2</b>	0,09	0,91	0
<b>PoSi 6</b>	<b>2', 3'</b>	0,09	0,84	0,07
<b>PoSi 7</b>	<b>2', 3'</b>	0,09	0,82	0,09
<b>PoSi 8</b>	<b>2', 3'</b>	0,09	0,76	0,15

Die anderen für den Miniemulsionsprozess verwendeten Polysiloxane wurden nicht selber synthetisiert, sondern von Martin Röble und Christian Tolksdorf zur Verfügung gestellt. Strukturformeln, Zusammensetzung sowie Phasenverhalten dieser Polysiloxane sind in Kapitel 4.2.3 zusammengefasst.

### 3.2.2 Charakterisierung des Phasenverhaltens

Es ist bereits literaturbekannt, dass Polysiloxane mit den verwendeten Mesogenen und Vernetzerguppen eine höher geordnete  $s_X$ -, eine ferroelektrische  $s_C^*$ - sowie eine  $s_A$ -Phase aufweisen. Durch den Einbau der Azobenzolverbindung sollte diese Phasensequenz prinzipiell erhalten bleiben, was durch differentialkalorimetrische Messungen und polarisationsmikroskopische Untersuchungen bestätigt wurde.

#### 3.2.2.1 Differentialkalorimetrie

Die Phasenumwandlungstemperaturen der synthetisierten Polysiloxane wurden mittels DSC bestimmt, wobei die Proben mit einer Heizrate von 40 °C/min erhitzt wurden (siehe Tabelle 3.5).

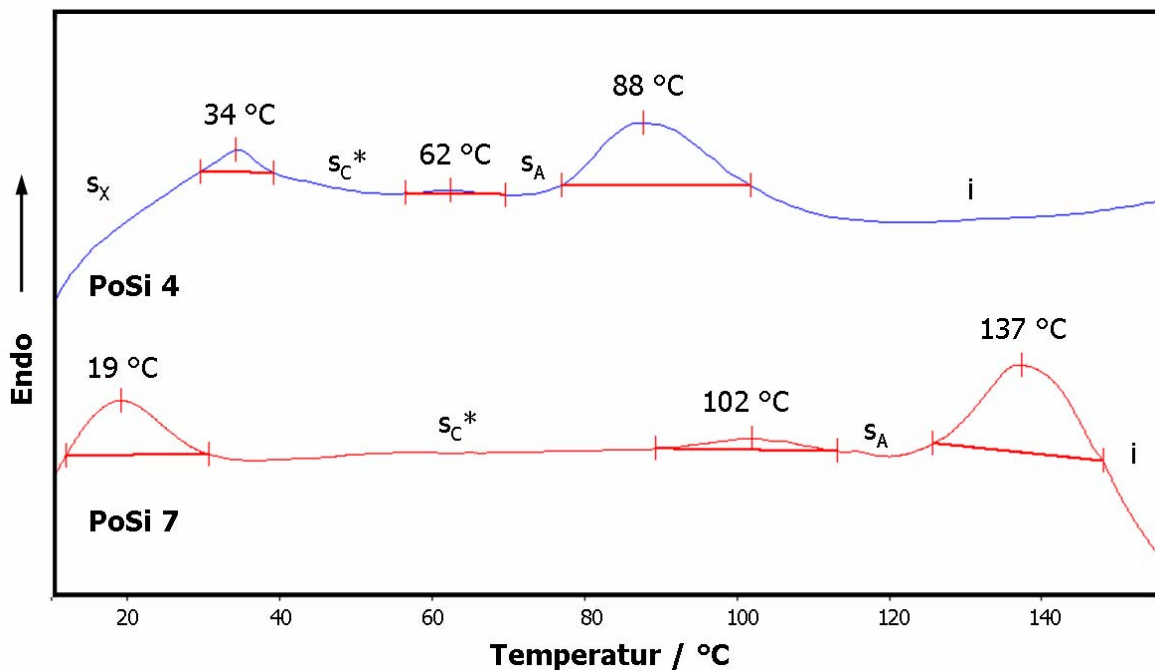
**Tabelle 3.5** Phasenverhalten der synthetisierten Polysiloxane

<b>Polysiloxan</b>	<b>Phasenverhalten</b> °C
<b>PoSi 4</b>	$s_X$ 34 $s_C^*$ 62 $s_A$ 88 i
<b>PoSi 5</b>	$s_X$ 41 $s_C^*$ 67 $s_A$ 91 i
<b>PoSi 6</b>	$s_X$ 19 $s_C^*$ 102 $s_A$ 137 i
<b>PoSi 7</b>	$s_X$ 26 $s_C^*$ 101 $s_A$ 135 i
<b>PoSi 8</b>	$s_X$ 23 $s_C^*$ 64 $s_A$ 135 i

Der Einbau des Azobenzolverbindung hat nur geringen Einfluss auf das Phasenverhalten der Verbindungen im Vergleich zu analogen Polysiloxanen ohne Azobenzolrest. Die

Phasenumwandlungstemperaturen sind lediglich zu etwas niedrigeren Temperaturen verschoben.

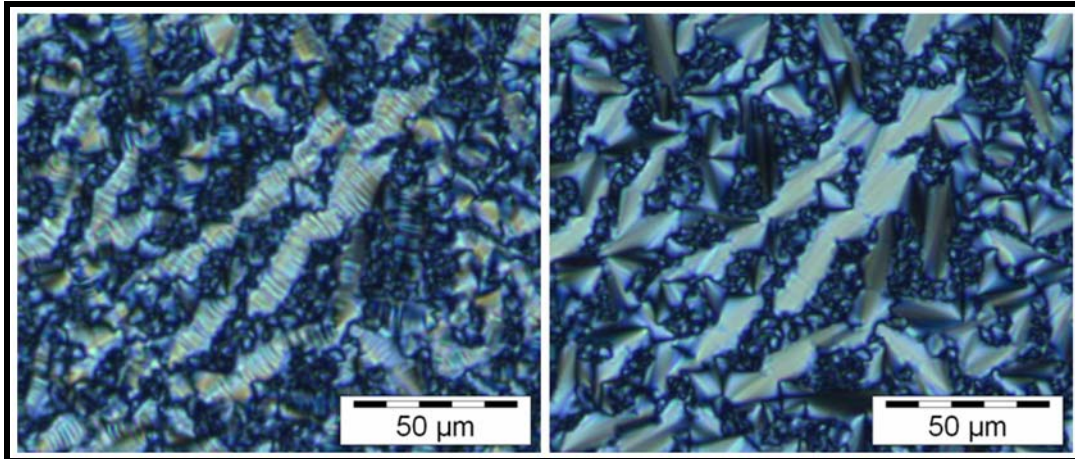
Die Abbildung 3.10 zeigt die DSC-Kurven der Polysiloxane **PoSi 4** und **PoSi 6**. Während die Phasenübergänge  $s_x - s_C^*$  sowie  $s_A - i$  deutlich als Übergänge erster Ordnung zu erkennen sind, ist der Phasenübergang zwischen der  $s_C^*$ - und der  $s_A$ -Phase nur schwach ausgeprägt.



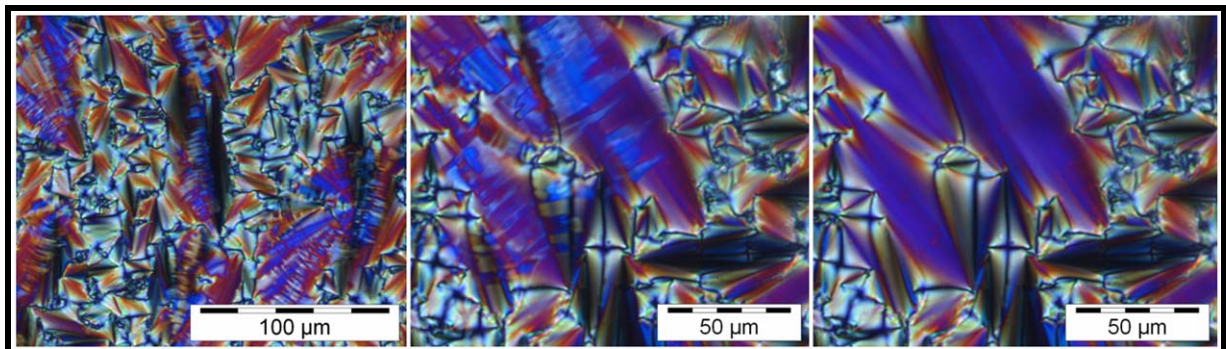
**Abbildung 3.10** DSC-Kurven der Polysiloxane **PoSi 4** (blau) und **PoSi 6** (rot)

### 3.2.2.2 Polarisationsmikroskopie

Das Vorhandensein einer  $s_C^*$ - und einer  $s_A$ -Phase konnte durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen der Polysiloxane bestätigt werden. Sowohl **PoSi 4** als auch **PoSi 6** zeigen in der  $s_A$ -Phase eine charakteristische Fächertextur, die beim Abkühlen in die  $s_C^*$ -Phase in eine gebrochene Fächertextur übergeht (siehe Abbildungen 3.11 und 3.12).



**Abbildung 3.11** Polarisationsmikroskopbilder von Polysiloxan **PoSi 4** bei 54 °C (links) und 62 °C (rechts)

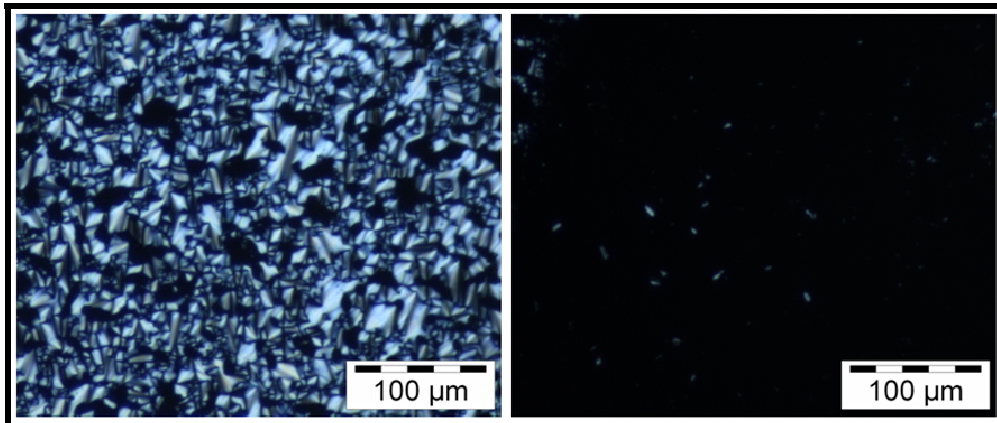


**Abbildung 3.12** Polarisationsmikroskopbilder von Polysiloxan **PoSi 6** bei 87 °C (links), 91 °C (Mitte) und 97 °C (rechts)

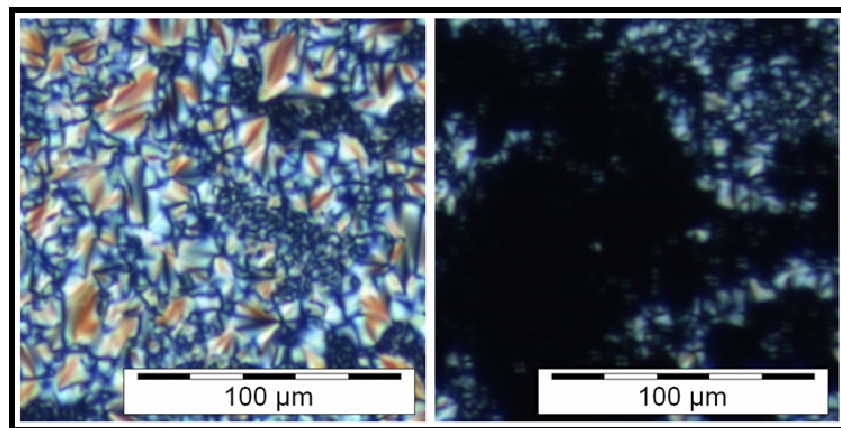
Wie bereits literaturbekannt ist,<sup>[119,120]</sup> lassen sich die Phasenumwandlungstemperaturen azobenzolhaltiger Polysiloxane durch UV-Bestrahlung senken. Grund hierfür ist die durch die Bestrahlung verursachte *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzolreste. In der im thermodynamischen Gleichgewicht überwiegend vorliegenden *trans*-Form passen sich die Azobenzolreste aufgrund ihrer mesogenartigen Struktur gut an die flüssigkristalline Phase an. Durch die gewinkelte Struktur der *cis*-Form wird hingegen die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase gestört.

Um wieviel Grad die Phasenumwandlungstemperaturen durch UV-Bestrahlung gesenkt werden können, wurde nicht untersucht. Es wurde nur mittels Polarisationsmikroskopie überprüft, ob der Klärpunkt mittels UV-Bestrahlung gesenkt werden kann. Dazu wurde eine Probe des Polysiloxans bei einer Temperatur einige Grad unterhalb des Klärpunkts 10 Minuten mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 365 \text{ nm}$  im Absorptionsbereich der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande bestrahlt. Der Vergleich der Polarisationsmikroskopbilder vor und nach der UV-Bestrahlung zeigt, dass durch die Bestrahlung die smektische Phase sowohl der Polysiloxane mit 2-Ring-

Mesogenen als auch mit 3-Ring-Mesogenen gestört wurde. Die jeweils rechten Bilder der Abbildungen 3.13 und 3.14 zeigen große schwarze Bereiche, in denen sich die Proben in der isotropen Phase befinden. Es ist also prinzipiell möglich, durch UV-Bestrahlung eine isotherme Phasenumwandlung zu bewirken. Genauere Untersuchungen hierzu wurden von P. Beyer et al. durchgeführt.<sup>[119]</sup>



**Abbildung 3.13** Polarisationsmikroskopbilder von **PoSi 4** bei 75 °C vor Bestrahlung (links) und nach 10 min UV-Bestrahlung (rechts)



**Abbildung 3.14** Polarisationsmikroskopbilder von **PoSi 6** bei 120 °C vor Bestrahlung (links) und nach 10 min UV-Bestrahlung (rechts)



## 4 Herstellung und Eigenschaften der Polymerdispersionen

Durch Verwendung verschiedener Techniken wurden sowohl Kolloide im Nanometer- als auch im unteren Mikrometerbereich aus verschiedenen smektischen und nematischen Polymeren hergestellt. Die Acrylat- und Methacrylatmonomere wurden hauptsächlich durch Dispersionspolymerisation, die Polysiloxane und andere Polymere durch den Miniemulsionsprozess in Kolloide überführt.

### 4.1 Darstellung von Polymerlatizes durch Dispersionspolymerisation

Wie bereits in Kapitel 1.2 beschrieben, stehen als Herstellungsmethoden für Polymerlatizes die Suspensions-, Emulsions-, Dispersions- und Miniemulsionspolymerisation zur Auswahl. Nach Abwägung der Vor- und Nachteile der Polymerisationsarten wurden die Acrylat- und Methacrylatmonomere hauptsächlich durch Dispersionspolymerisation in Kolloide überführt. Die Emulsionspolymerisation bietet besonders in der Variante der „surfactant free emulsion polymerisation“<sup>[60,61]</sup> zwar die Möglichkeit, Polymerlatizes mit sehr geringer Polydispersität herzustellen. Versuche zur Emulsionspolymerisation zeigten jedoch, dass – auch bei Verwendung der im Vergleich zu den anderen Acrylatmonomeren polarerer Monomere mit Ethylenoxidspacer (**M 1** und **M 2**) – mit dieser Methode keine Kolloide erhalten werden können. Ursache hierfür ist, dass die Emulsionspolymerisation eine gewisse Monomerlöslichkeit in Wasser erfordert, die bei relativ unpolaren, großen Monomeren jedoch meist nicht vorhanden ist. Zudem ist es – wie auch bei der Suspensions- und Miniemulsionspolymerisation – für die Emulgierung der Monomerphase von Vorteil, wenn die Monomere in flüssiger Form vorliegen. Dies ist bei den verwendeten Monomeren zumindest bei Raumtemperatur nicht der Fall, was die praktische Durchführung erschwerte. So war es zum Beispiel schwierig, Monomer **M 2** zu Beginn der Polymerisation in Wasser zu emulgieren, obwohl der Schmelzpunkt des Monomers mit 58 °C deutlich unterhalb der Reaktionstemperatur von 80 – 90 °C liegt. Gelingt die anfängliche Emulgierung zum Beispiel durch Verwendung von Ultraschall doch, fiel während der Polymerisation jedoch fast das gesamte Polymer als Feststoff aus, der sich an Kolbenrand und Rührfisch anlagerte. Eine ausreichende Wasserlöslichkeit scheint also trotz des Ethylenoxidspacers nicht vorhanden zu sein, so dass die Polymerisation nicht in den Mizellen, sondern in den Monomertröpfchen stattfindet, die agglomerieren.

Im Gegensatz dazu werden bei der Dispersionspolymerisation die Monomere in organischen Lösemitteln (Alkoholen) gelöst, so dass auch feste Monomere verwendet werden können. Außerdem sind die Polymerpartikel sterisch stabilisiert, so dass eine etwaige polare Struktur der Kolloide nicht durch Ladungen überdeckt wird.

Ein weiterer Vorteil der Dispersionspolymerisation ist die Größenordnung der Durchmesser der entstehenden Partikel, die im unteren Mikrometerbereich liegt. Dadurch ist es möglich, die Kugeln unter dem Polarisationsmikroskop zu betrachten und sie zum Beispiel für Experimente mit einer optischen Pinzette zu verwenden.

In den folgenden Kapiteln wird zunächst die Durchführung der Dispersionspolymerisation allgemein beschrieben und dann auf die Dispersionspolymerisationen der verschiedenen Acrylat- und Methacrylatmonomere im einzelnen eingegangen. Die Größe der erhaltenen Partikel ist dabei von verschiedenen thermodynamischen und kinetischen Faktoren wie zum Beispiel der Monomer-Polymer-Löslichkeit, der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, der Temperatur und dem Lösemittel abhängig. So beeinflusst zum Beispiel die Temperatur sowohl die thermodynamischen Faktoren wie Löslichkeit als auch die Kinetik des Initiatorzerfalls, der wiederum die Polymerisationsrate und die Partikelnukleation bestimmt. In Voruntersuchungen<sup>[a]</sup> wurde durch Variation verschiedener Polymerisationsparameter versucht, deren Einfluss auf die Größe und die Polydispersität der Kolloide herauszufinden. Diese Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Variation des zur Polymerisation verwendeten Lösemittels den größten Einfluss auf die Größe und Polydispersität der erhaltenen Kolloide hat, wohingegen die Variation der Stabilisator- oder Initiatormenge nur geringen Einfluss haben. Deshalb wurde für die Dispersionspolymerisationen der verschiedenen Monomere jeweils nur das Lösemittel variiert, um Kolloide verschiedener Größe und Polydispersität herzustellen.

#### **4.1.1 Allgemeine Durchführung der Dispersionspolymerisation**

Wichtig für den Erhalt monodisperser Kugeln durch Dispersionspolymerisation ist, dass nach der Bildung einer bestimmten Anzahl von Nukleationskeimen keine weitere Nukleation mehr eintritt. Dann lagern sich in Lösung gebildete Oligomere und Polymere an diese Keime an und die Partikel wachsen kontinuierlich durch Polymerisation in den nun nicht mehr löslichen Polymerpartikeln und in Lösung. Durch die breite Molekulargewichtsverteilung kommerziell erhältlicher 2-Hydroxypropylcellulose (HPC) kommt es jedoch zu einer sehr undefinierten Nukleation. Deshalb wurde für die Dispersionspolymerisation die HPC zunächst durch Verwendung verschiedener Ethanol/Heptan-Gemische wie im Experimentellen Teil beschrieben fraktioniert.<sup>[121]</sup> Die Molekulargewichte der so erhaltenen Fraktionen wurden mittels GPC in THF bestimmt (siehe Tabelle 4.1). Für die Dispersionspolymerisation wurde - sofern nicht anders beschrieben - die vierte Fraktion (**HPC IV**) verwendet.

<sup>a</sup> M. Vennes, *Diplomarbeit*, Mainz **2003**

**Tabelle 4.1** 2-Hydroxypropylcellulose-Fractionen

<b>Fraktion</b>	<b><math>M_n</math> kg/mol</b>	<b><math>M_w</math> kg/mol</b>	<b>PDI</b>
<b>HPC I</b>	9,8	18,8	1,9
<b>HPC II</b>	24,0	30,1	1,3
<b>HPC III</b>	30,9	44,6	1,4
<b>HPC IV</b>	82,0	138,0	1,7
<b>HPC V</b>	110,4	158,6	1,4

Die Dispersionspolymerisation der Acrylat- und Methacrylatmonomere wurde immer nach dem gleichen Prinzip durchgeführt:

Die verschiedenen Lösemittel, das Monomer und die fraktionierte HPC sowie das Dibenzoylperoxid (DBPO) wurden jeweils separat ca. 30 Minuten mit Stickstoff begast. Anschließend wurde die Hauptmenge des jeweils verwendeten Lösemittels oder Lösemittelgemisches zur Monomer/HPC-Mischung in einem mit Septum verschlossenen 10 ml Reagenzglas mit Schliff gespritzt. Die Reaktionsmischung wurde eine halbe bis dreiviertel Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt (Rührgeschwindigkeit  $700 \text{ Umin}^{-1}$ ), bis sich das Monomer und die HPC vollständig gelöst hatten. Dann wurde der Rest des Lösemittels oder Lösemittelgemisches zur entsprechenden Menge DBPO gespritzt, die Lösung wurde 3 bis 5 Minuten auf Reaktionstemperatur erhitzt und die Dispersionspolymerisation durch Zuspritzen der Initiatorlösung gestartet. Die Reaktionslösung wurde meist nach wenigen Minuten trüb. Nach 24 Stunden wurde die Polymerisation durch Öffnen des Reagenzglases beendet.

Ein Tropfen der Suspension wurde ohne weitere Aufarbeitung zur Bestimmung der Latexgröße auf einem Objektträger unter dem optischen Mikroskop betrachtet.

Zur Aufarbeitung wurde die Suspension zunächst kurz (ca. 30 s) mit  $2000 \text{ Umin}^{-1}$  zentrifugiert und der Bodensatz abgetrennt. Danach wurde die Suspension zentrifugiert, bis sich eine klare Lösung über dem Bodensatz gebildet hatte. Der klare Überstand wurde abgegossen und der Bodensatz in Ethanol resuspendiert (unabhängig vom zuvor verwendeten Lösemittel). Dieser Vorgang wurde ein- bis zweimal wiederholt. Dies ergab die gereinigten Polymerdispersionen.

Zur Gewinnung von flüssigkristallinen Polymeren, zum Beispiel für die Phasenzuordnung, wurde auch der zuerst abgetrennte Bodensatz zwei- bis dreimal in Tetrahydrofuran gelöst und in Ethanol gefällt und anschließend getrocknet. Hierbei wurde ein unstrukturiertes Polymerpulver erhalten.

Die so hergestellten Dispersionen werden mit **DP A-B** bezeichnet, wobei **A** die Nummer des verwendeten Monomers angibt und mit **B** die einzelnen Ansätze durchnummeriert werden. Die genauen Polymerisationsbedingungen können dem Experimentellen Teil entnommen werden.

Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung sind die Mikroskopbilder der Polymerdispersionen vor allem bei kleinen Kugelgrößen oft sehr unscharf. Zum Teil wurden deshalb Monolagen der Kugeln durch Langmuir-Blodgett-Transfer auf hydrophilisierte Glasträger übertragen. Dazu wurde ein Glasträger schräg in eine mit Wasser gefüllte Kristallisierschale gestellt und einige Tropfen verdünnter Polymerdispersion wurden auf die Wasseroberfläche gegeben, bis sich ein durchgehender Film auf der Oberfläche gebildet hatte. Der Film wurde dann durch vorsichtiges Herausheben des Glasträgers auf diesen übertragen und an der Luft getrocknet.

#### 4.1.2 Dispersionspolymerisation mit den Monomeren **M 1** und **M 2**

Die Monomere **M 1** und **M 2** wurden analog der allgemeinen Vorschrift in den in Tabelle 4.2 angegebenen Lösemitteln oder Lösemittelgemischen polymerisiert und die Kugeldurchmesser – wie bei allen weiteren Ansätzen auch – durch Vermessen einzelner Kugeln auf den von den Dispersionen aufgenommenen Mikroskopbildern bestimmt. Als Maß für die Polydispersität wird die aus den gemessenen Kugeldurchmessern berechnete Standardabweichung angegeben.

**Tabelle 4.2** Dispersionspolymerisationsansätze mit den Monomeren **M 1** und **M 2**

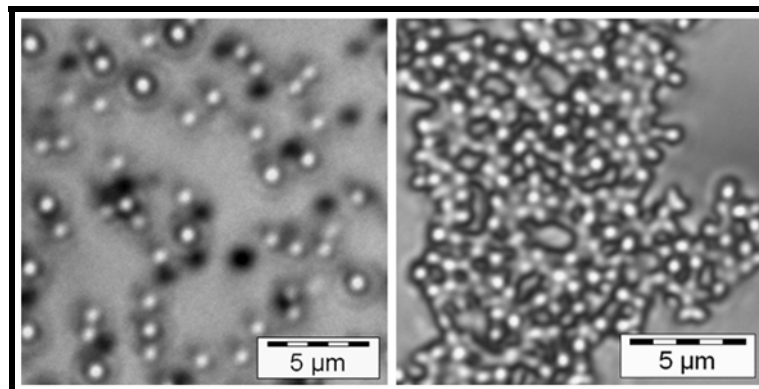
<b>Ansatz</b>	<b>Lösemittel</b>	<b>d µm</b>
<b>DP1-1</b>	EtOH	0,83 ± 0,28
<b>DP2-1</b>	EtOH	0,75 ± 0,12
<b>DP2-2</b>	EtOH/ME 10:1	0,85 ± 0,26
<b>DP2-3</b>	EtOH/ME 1:1	1,37 ± 0,30

(d = Kugeldurchmesser, EtOH = Ethanol, ME = 2-Methoxyethanol)

Durch Dispersionspolymerisation von Monomer **M 1** lassen sich Kolloide herstellen, wobei die Kolloide unter dem Polarisationsmikroskop jedoch nicht doppelbrechend erscheinen. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Polymercharakterisierung überein, wo Polymer **P 1** sich als nicht flüssigkristallin herausstellte. Da Monomer **M 1** also nicht zu anisotropen Kolloiden führt, wurden mit diesem Monomer keine weiteren Dispersionspolymerisationsansätze durchgeführt.

Im Gegensatz dazu lassen sich durch Dispersionspolymerisation von Monomer **M 2** anisotrope Kolloide erhalten. Die Größe der Kolloide lässt sich durch Variation des verwendeten Lösemittelgemisches (Ethanol/2-Methoxyethanol) variieren. In Übereinstimmung mit Ergebnissen von Ober et al.<sup>[62]</sup> nimmt mit zunehmenden Anteil an 2-Methoxyethanol die Kugelgröße zu.

Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft die Mikroskopbilder der Dispersion **DP1-1** und der Monolage von **DP2-1**.



**Abbildung 4.1** Mikroskopbilder der Dispersion **DP1-1** (links) und einer Monolage von **DP2-1** (rechts)

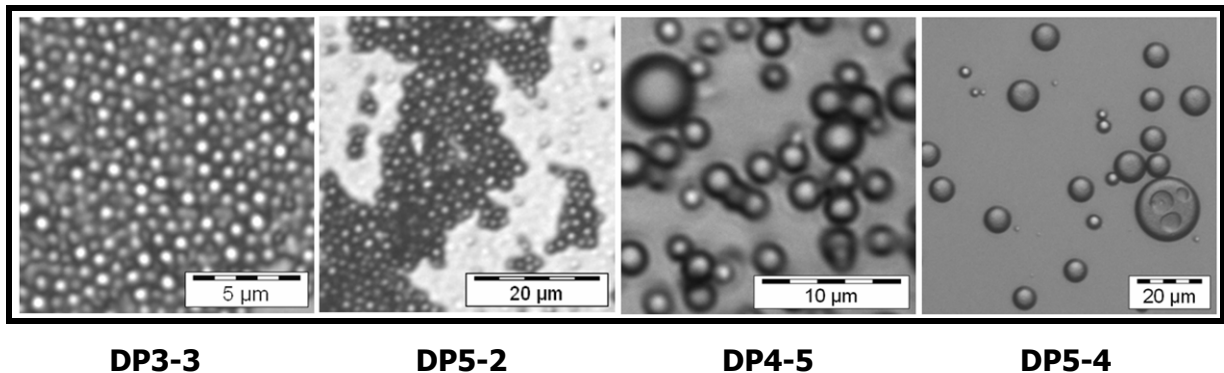
#### 4.1.3 Dispersionspolymerisation mit den Acrylatmonomeren mit 2er-Spacer

Alle synthetisierten Monomere mit 2er-Spacer lassen sich prinzipiell analog der allgemeinen Vorschrift durch Dispersionspolymerisation in Kolloide überführen, wobei die in den Tabellen 4.3 und 4.4 angegebenen Lösemittel oder Lösemittelgemische verwendet wurden.

**Tabelle 4.3** Dispersionspolymerisationsansätze mit den Monomeren **M 3**, **M 4** und **M 5**

Lösemittel	Ansatz	$\underline{d}$ $\mu\text{m}$	Ansatz	$\underline{d}$ $\mu\text{m}$	Ansatz	$\underline{d}$ $\mu\text{m}$
<b>EtOH</b>	<b>DP3-1</b>	$0,66 \pm 0,06$		---		---
<b>EtOH/ME 10:1</b>	<b>DP3-2</b>	$0,76 \pm 0,07$	<b>DP4-1</b>	$0,71 \pm 0,08$	<b>DP5-1</b>	$0,90 \pm 0,09$
<b>EtOH/ME 2:1</b>	<b>DP3-3</b>	$0,87 \pm 0,15$	<b>DP4-2</b>	$0,76 \pm 0,10$	<b>DP5-2</b>	$1,21 \pm 0,15$
<b>EtOH/ME 1:1</b>	<b>DP3-4</b>	$1,82 \pm 0,62$	<b>DP4-3</b>	$1,03 \pm 0,29$	<b>DP5-3</b>	0,6 – 6
<b>EtOH/ME 1:2</b>	<b>DP3-5</b>	0,8 – 8,2	<b>DP4-4</b>	$1,44 \pm 0,58$	<b>DP5-4</b>	1,3 – 22
<b>EtOH/ME 1:10</b>	<b>DP3-6</b>	schwach trüb 1 – 22 $\mu\text{m}$	<b>DP4-5</b>	schwach trüb 0,8 – 8 $\mu\text{m}$	<b>DP5-5</b>	keine Kugeln
<b>ME</b>		---	<b>DP4-6</b>	keine Kugeln		---

Durch Variation des Lösemittelgemisches konnten analog zu Monomer **M 2** mit zunehmendem Anteil an 2-Methoxyethanol größere Latizes erhalten werden. Außerdem nahm mit zunehmendem Anteil an 2-Methoxyethanol zusätzlich zum Durchmesser auch die Polydispersität der Kolloide zu. Die Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft die Mikroskopbilder einiger Dispersionen mit geringerer und hoher Polydispersität. Ab einem bestimmten Anteil 2-Methoxyethanol (EtOH/ME 1:10 bzw. 1:2) wurden für die Monomere **M 3** bis **M 5** nur schwach trübe Dispersionen mit wenigen, über einen breiten Größenbereich (ca. 1 – 22  $\mu\text{m}$ ) verteilten Kugeln erhalten. In reinem 2-Methoxyethanol bzw. EtOH/ME 1:10 für **M 5** wurden dann keine Kolloide mehr erhalten, da das Polymer in der Hitze in dem Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch löslich war.



**Abbildung 4.2** Mikroskopbilder der Monolagen von **DP3-3** und **DP5-2** sowie der Dispersionen **DP4-5** und **DP5-4**

Im Gegensatz dazu wurden für Monomer **M 6** schon bei geringeren 2-Methoxyethanolanteilen größere Kolloide als bei den Monomeren **M 3** bis **M 5** erhalten (siehe Tabelle 4.4). Bei einem Ethanol/2-Methoxyethanol-Verhältnis von 1:1 bildete sich bereits neben Kolloiden auch anderer Feststoff. Bei diesem Feststoff handelt es sich wahrscheinlich um Polymer, das in der Hitze noch gelöst war und erst beim Abkühlen ausgefallen ist. Bei einem Ethanol/2-Methoxyethanol-Verhältnis von 1:2 entstanden keine Kugeln mehr.

**Tabelle 4.4** Dispersionspolymerisationsansätze mit Monomer **M 6**

<b>Ansatz</b>	<b>Lösemittel</b>	<b><math>\underline{d}</math> <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>DP6-1</b>	EtOH	0,7 -1,9
<b>DP6-2</b>	EtOH/ME 10:1	1,81 $\pm$ 0,15
<b>DP6-3</b>	EtOH/ME 6:1	1,4 – 3,4
<b>DP6-4</b>	EtOH/ME 3:1	1 – 10
<b>DP6-5</b>	EtOH/ME 1:1	Kugeln + Feststoff 1 – 40 $\mu\text{m}$
<b>DP6-6</b>	EtOH/ME 1:2	keine Kugeln

Um zu zeigen, dass das Molekulargewicht sowie die Polydispersität der bei der Dispersionspolymerisation verwendeten 2-Hydroxypropylcellulose tatsächlich Einfluss auf die Größe und Polydispersität der entstehenden Kolloide haben, wurde die Dispersionspolymerisation von Monomer **M 5** in EtOH/ME 2:1 mit verschiedenen HPC-Fractionen durchgeführt (siehe Tabelle 4.5). Neben der unfraktionierten 2-Hydroxypropylcellulose sowie der bei der Fraktionierung von 2-Hydroxypropylcellulose erhaltenen vierten Fraktion (**HPC IV**) wurden außerdem zwei weitere Fraktionen verwendet, deren Molekulargewichte in Tabelle 4.5 aufgeführt sind.

**Tabelle 4.5** Dispersionspolymerisationsansätze mit Monomer **M 5** in EtOH/ME 2:1 mit verschiedenen HPC-Fractionen

<b>Ansatz</b>	<b><math>\underline{d}</math> <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>HPC</b>	<b><math>\underline{M}_n</math> kg/mol</b>	<b><math>\underline{M}_w</math> kg/mol</b>	<b>PDI</b>
<b>DP5-2</b>	1,21 $\pm$ 0,15	<b>HPC IV</b>	82,0	138,0	1,7
<b>DP5-6</b>	1,29 $\pm$ 0,12	<b>HPC VIII</b>	300,0	490,5	1,6
<b>DP5-7</b>	1,44 $\pm$ 0,14	<b>HPC IX</b>	537,3	749,6	1,4
<b>DP5-8</b>	1,47 $\pm$ 0,43	unfraktioniert	---	---	---

Der Vergleich der Ansätze zeigt, dass die Kugeldurchmesser mit zunehmendem Molekulargewicht der 2-Hydroxypropylcellulose größer werden und bestätigt den Zusammenhang zwischen dem PDI der 2-Hydroxypropylcellulose und der Polydispersität der erhaltenen Kolloide. Wie bereits zuvor beschrieben, ist es für den Erhalt monodisperser Kugeln durch Dispersionspolymerisation wichtig, dass nach der Bildung einer bestimmten Anzahl von Nukleationskeimen keine weitere Nukleation mehr eintritt. Durch die breite Molekulargewichtsverteilung der kommerziell erhältlichen HPC kommt es jedoch zu einer sehr undefinierten Nukleation und somit hohen Polydispersität der entstehenden Kolloide.

#### 4.1.4 Dispersionspolymerisation mit den Acrylatmonomeren mit 6er-Spacer

Die synthetisierten 2-Kerner-Monomere mit 6er-Spacer (**M 7** bis **M 9**) konnten ebenfalls alle analog der allgemeinen Vorschrift durch Dispersionspolymerisation in Kolloide überführt werden, wobei die in Tabelle 4.6 angegebenen Lösemittel oder Lösemittelgemische verwendet wurden.

**Tabelle 4.6** Dispersionspolymerisationsansätze mit den Monomeren **M 7**, **M 8** und **M 9**

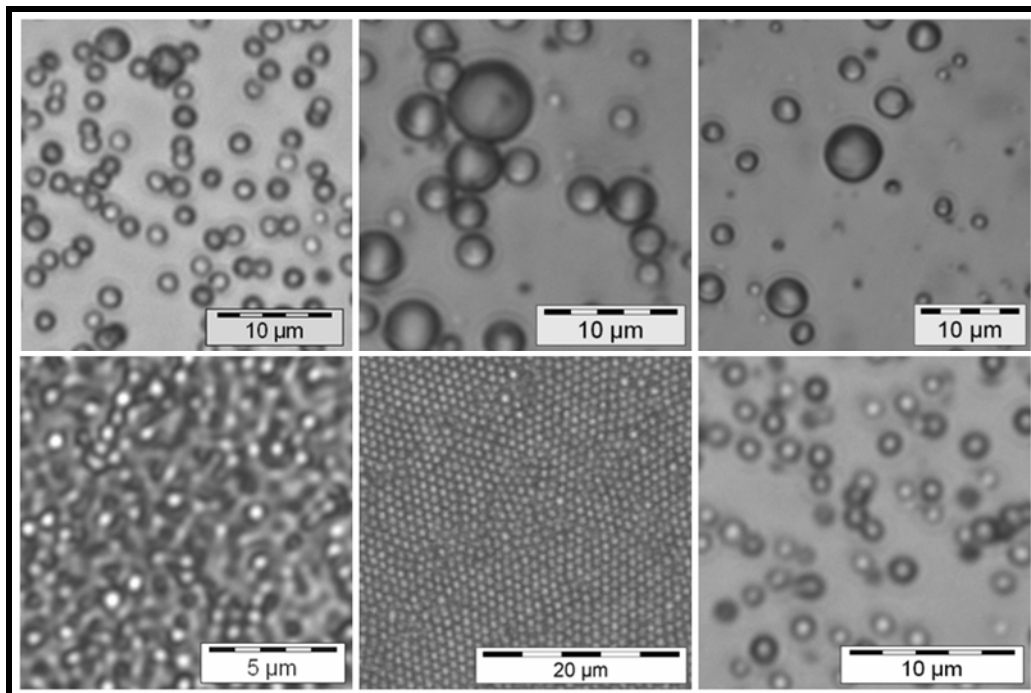
Lösemittel	Ansatz	$\bar{d}$ $\mu\text{m}$	Ansatz	$\bar{d}$ $\mu\text{m}$	Ansatz	$\bar{d}$ $\mu\text{m}$
<b>EtOH</b>	<b>DP7-1</b>	0,74 ± 0,08	<b>DP8-1</b>	0.69 ± 0.05	<b>DP9-1</b>	0.78 ± 0.08
<b>EtOH/ME 10:1</b>	<b>DP7-2</b>	0,89 ± 0,18	<b>DP8-2</b>	0.75 ± 0.05	<b>DP9-2</b>	1.10 ± 0.18
<b>EtOH/ME 5:1</b>	<b>DP7-3</b>	1,11 ± 0,36		---		---
<b>EtOH/ME 4:1</b>		---	<b>DP8-3</b>	0.83 ± 0.06		---
<b>EtOH/ME 2:1</b>	<b>DP7-4</b>	1,16 ± 0,33	<b>DP8-4</b>	1.01 ± 0.08		---
<b>EtOH/ME 1:1</b>	<b>DP7-5</b>	1,52 ± 0,61	<b>DP8-5</b>	1.16 ± 0.07	<b>DP9-3</b>	0.6 – 6
<b>EtOH/ME 2:3</b>		---	<b>DP8-6</b>	1.74 ± 0.75		---
<b>EtOH/ME 1:2</b>	<b>DP7-6</b>	1,98 ± 0,56	<b>DP8-7</b>	0.7 – 6.6	<b>DP9-4</b>	keine Kugeln
<b>EtOH/ME 1:5</b>	<b>DP7-7</b>	1,0 – 3,2	<b>DP8-8</b>	1.3 – 3.5		---
<b>EtOH/ME 1:10</b>		---		---		---
<b>ME</b>	<b>DP7-8</b>	0,6 – 6,7 + größere unrunde Gebilde	<b>DP8-9</b>	nur wenige Kugeln bis zu 30 $\mu\text{m}$		---

Für diese Monomere wurde wiederum der gleiche Zusammenhang zwischen dem für die Dispersionspolymerisation verwendeten Lösemittelgemisch und der Kugelgröße gefunden wie schon bei den Monomeren **M 2** bis **M 6** zuvor: Mit zunehmendem Anteil an 2-Methoxyethanol nehmen sowohl die Kugeldurchmesser als auch die Polydispersitäten zu. Während für die Monomere **M 7** und **M 8** selbst in reinem 2-Methoxyethanol noch Kugeln erhalten wurden, konnten für Monomer **M 9** bereits bei Verwendung einer Ethanol/2-Methoxyethanol-Mischung im Verhältnis von 1:2 keine Kugeln mehr hergestellt werden. Die Abbildung 4.3 zeigt beispielhaft Mikroskopbilder von Kolloiden aus den Polymeren **P 7** bis **P 9** sowohl mit hoher (Abbildung 4.3 oben) als auch geringer (Abbildung 4.3 unten) Polydispersität. Die Monolage von **DP8-4** zeigt weitgehend eine hexagonale Anordnung der Kolloide, was auf eine relativ gute Monodispersität der Kolloide hinweist. Die Kolloide aus **DP7-1** sind hingegen trotz der relativ geringen Polydispersität nicht ausreichend monodispers, um eine hexagonale Anordnung einzunehmen. Es konnte



keine besonders gute Monolage erhalten werden, die Kolloide liegen sogar oftmals übereinander.

Der Vergleich zwischen den Monomeren **M 3** und **M 7**, **M 4** und **M 8** sowie **M 5** und **M 9**, die sich jeweils nur in der Spacerlänge unterscheiden, zeigt, dass für ein bestimmtes Lösemittelgemisch bei Verwendung der Monomere mit 6er-Spacer tendenziell etwas größere Kolloide erhalten wurden als bei den Monomeren mit 2er-Spacer. Einzig das Monomer **M 6** führt bei einem bestimmten Lösemittelgemisch zu größeren Kugeln als die Monomere mit 6er-Spacer.



**Abbildung 4.3** Mikroskopbilder von Kolloiden aus **P 7**, **P 8** und **P 9** mit hoher (oben) und geringer (unten) Polydispersität (*oben links: DP7-7; oben Mitte: DP8-7; oben rechts: DP9-3; unten links: DP7-1; unten Mitte: DP8-4; unten rechts: DP9-2*)

Bei Monomer **M 11** handelt es sich um das einzige 3-Kerner-Monomer, für das durch Dispersionspolymerisation in den üblicherweise verwendeten Ethanol/2-Methoxyethanol-Mischungen Kugeln erhalten werden konnten (siehe Tabelle 4.7). Im Gegensatz zu den 2-Kerner-Monomeren wurde für das Monomer **M 11** jedoch erstmals eine Abweichung vom sonstigen Verhalten gefunden. Nachdem die Kugelgröße zunächst mit zunehmendem Anteil an 2-Methoxyethanol wie gewohnt zunahm, wurden die Durchmesser ab einem Ethanol/2-Methoxyethanol-Verhältnis von 1:5 wieder kleiner. Der Vergleich mit den Monomeren **M 8** und **M 4** zeigt, dass für ein bestimmtes Lösemittelgemisch für das 3-Kerner-Monomer **M 11** etwas kleinere Kugeldurchmesser erhalten wurden und die

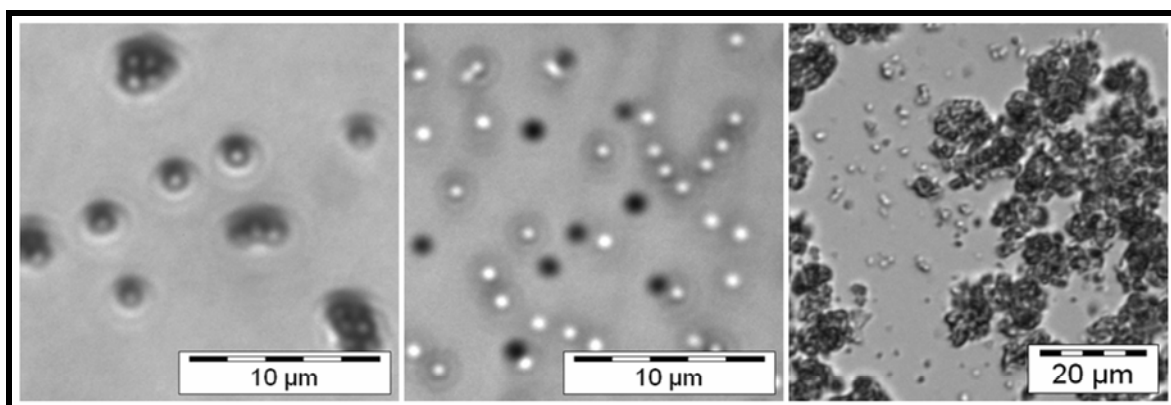
Polydispersität im Gegensatz zu den anderen Monomeren über den gesamten Bereich vergleichsweise gering bleibt. Abbildung 4.4 zeigt beispielhaft die Mikroskopbilder zweier Dispersionen.

Für das 3-Kerner-Monomer **M 12** konnten hingegen keine Ethanol/2-Methoxyethanol-Mischungen verwendet werden, da sich das Monomer in diesen Mischungen auch in der Hitze nicht löste. Deshalb wurden stattdessen Mischungen mit Tetrahydrofuran verwendet (siehe Tabelle 4.7). Mit diesen Lösemittelgemischen wurden jedoch hauptsächlich Agglomerate und nur wenige einzelne Kugeln erhalten (siehe Abbildung 4.4 rechts). Ursache hierfür könnte die schlechte Löslichkeit der entstehenden Oligomere und Polymere sein, wodurch diese zu schnell ausfallen.

**Tabelle 4.7** Dispersionspolymerisationsansätze mit den Monomeren **M 11** und **M 12**

Ansatz	Lösemittel	$d$ $\mu\text{m}$	Ansatz	Lösemittel	$d$ $\mu\text{m}$
<b>DP11-1</b>	EtOH/ME 2:1	$0,70 \pm 0,08$	<b>DP12-1</b>	THF/ME 1:1	ca. 1 - 2 *
<b>DP11-2</b>	EtOH/ME 1:1	$0,78 \pm 0,08$	<b>DP12-2</b>	EtOH/THF 1:1	ca. 1 *
<b>DP11-3</b>	EtOH/ME 2:3	$0,83 \pm 0,08$	<b>DP12-3</b>	EtOH/THF 2:1	ca. 1 – 1,5 *
<b>DP11-4</b>	EtOH/ME 1:2	$0,95 \pm 0,10$	<b>DP12-4</b>	EtOH/THF 4:1	ca. 1 – 1,5 *
<b>DP11-5</b>	EtOH/ME 1:5	$0,63 \pm 0,10$	<b>DP12-5</b>	EtOH/THF 7:1	ca. 1 *
<b>DP11-6</b>	ME	$0,81 \pm 0,11$			

(\* hauptsächlich Agglomerate und wenige einzelne Kugeln)



**Abbildung 4.4** Mikroskopbilder der Dispersionen **DP11-2** (links), **DP11-3** (Mitte) und **DP12-3** (rechts)

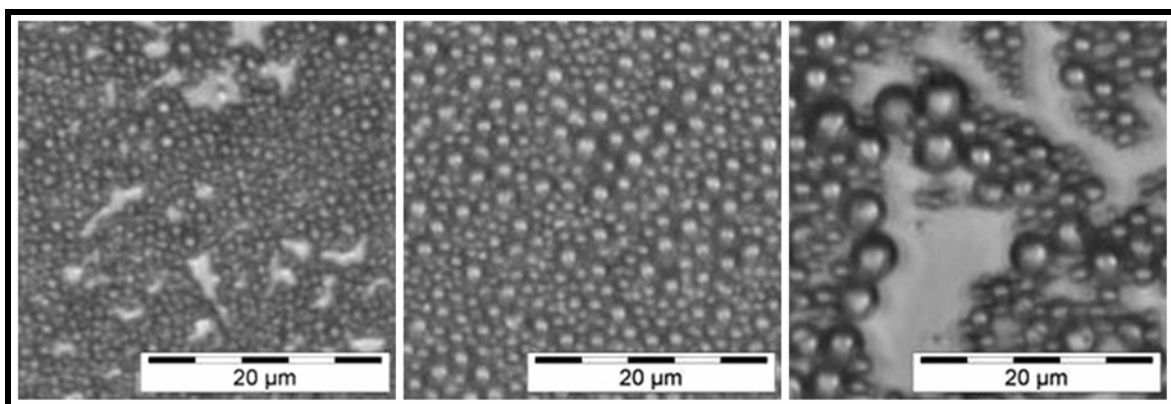
Das Monomer **M 8** wurde außerdem mit Monomer **M 10** analog der allgemeinen Vorschrift in den in Tabelle 4.8 angegebenen Lösemitteln oder Lösemittelgemischen copolymerisiert, um Kugeln aus azobenzolhaltigen Copolymeren zu erhalten. Frühere eigene Studien haben

gezeigt, dass mit solchen Kolloiden Schaltexperimente mit polarisiertem Licht durchgeführt werden können, bei denen sich der Direktor in diesen Kugeln durch die *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzolgruppe im Kolloid photochemisch drehen lässt.<sup>[122]</sup>

**Tabelle 4.8** Copolymerisationsansätze mit den Monomeren **M 8** und **M 10**

<b>Ansatz</b>	<b>M 8 Gew. %</b>	<b>M 10 Gew. %</b>	<b>Lösemittel</b>	<b>d µm</b>
<b>CoPo 1</b>	95	5	EtOH	0,4 – 0,8
<b>CoPo 2</b>	63	37	EtOH	0,5 – 1,3
<b>CoPo 3</b>	68	32	EtOH/ME 9:1	0,6 – 1,5
<b>CoPo 4</b>	66	34	EtOH/ME 3:1	0,6 – 1,9
<b>CoPo 5</b>	78	22	EtOH/ME 2:1	0,8 – 1,6
<b>CoPo 6</b>	66	34	EtOH/ME 1:1	0,6 – 2,8
<b>CoPo 7</b>	67	33	EtOH/ME 1:2	0,7 – 4,5
<b>CoPo 8</b>	66	34	ME	keine Kugeln

Die Ergebnisse zeigen, dass analog zur Homopolymerisation von Monomer **M 8** mit zunehmendem Anteil an 2-Methoxyethanol tendenziell größere Kugeln erhalten wurden, wobei die azobenzolhaltigen Kolloide jedoch viel polydisperser als die aus dem entsprechenden Homopolymer sind. Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft die Monolagen einiger Copolymerkugeln, die die hohe Polydispersität der Proben nochmals verdeutlichen. Ursache hierfür ist vermutlich, dass bei Verwendung von zwei Monomeren die unterschiedlichen Löslichkeiten der verschiedenen Homo- und Copolymere zu einer sehr undefinierten Nukleation während der Dispersionspolymerisation führen.



**Abbildung 4.5** Mikroskopbilder der Monolagen von **CoPo 3** (links), **CoPo 4** (Mitte) und **CoPo 6** (rechts)

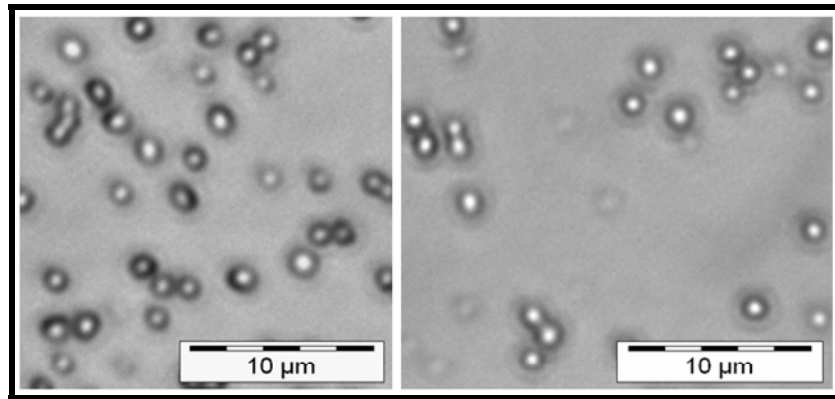
#### 4.1.5 Dispersionspolymerisation mit den Acrylatmonomeren mit 11er-Spacer

Das Monomer **M 13** ließ sich als einziges der Monomere mit 11er-Spacer mittels Dispersionspolymerisation in den üblicherweise verwendeten Ethanol/2-Methoxyethanol-Gemischen analog der allgemeinen Vorschrift in Kolloide überführen (siehe Tabelle 4.9). Ausschließlich Kolloide wurden dabei jedoch nur für sehr geringe Anteile an 2-Methoxyethanol erhalten (siehe Abbildung 4.6). Die Kugelgröße nimmt dabei nicht kontinuierlich zu, sondern schwankt im Bereich von einem Mikrometer. Ursache hierfür könnte sein, dass das Lösemittelgemisch und somit der Nukleationszeitpunkt bei diesen Ansätzen nur geringfügig verändert wurde. Werden dagegen nur die Ansätze **DP13-1** und **DP13-5** verglichen zeigt sich, dass beim Übergang von reinem Ethanol zu einem Ethanol/2-Methoxyethanol-Verhältnis von 5:1 die Kugelgröße tendenziell zunimmt. Ab einem Ethanol/2-Methoxyethanol-Verhältnis von 4:1 wurden dann hauptsächlich Agglomerate und nur einzelne Kugeln erhalten.

Bei Verwendung einer Ethanol/Tetrahydrofuran-Mischung wurden ebenfalls zusätzlich zu den Kolloiden auch andere Gebilde hergestellt.

**Tabelle 4.9** Dispersionspolymerisationsansätze mit Monomer **M 13**

<b>Ansatz</b>	<b>Lösemittel</b>	<b>d µm</b>
<b>DP13-1</b>	EtOH	0,99 ± 0,09
<b>DP13-2</b>	EtOH/ME 20:1	0,93 ± 0,11
<b>DP13-3</b>	EtOH/ME 10:1	0,84 ± 0,13
<b>DP13-4</b>	EtOH/ME 7:1	1,10 ± 0,23
<b>DP13-5</b>	EtOH/ME 5:1	1,13 ± 0,17
<b>DP13-6</b>	EtOH/ME 4:1	ca. 0,5 – 1,5 + Agglomerate
<b>DP13-7</b>	EtOH/THF 7:1	0,6 – 3,4 + andere Gebilde



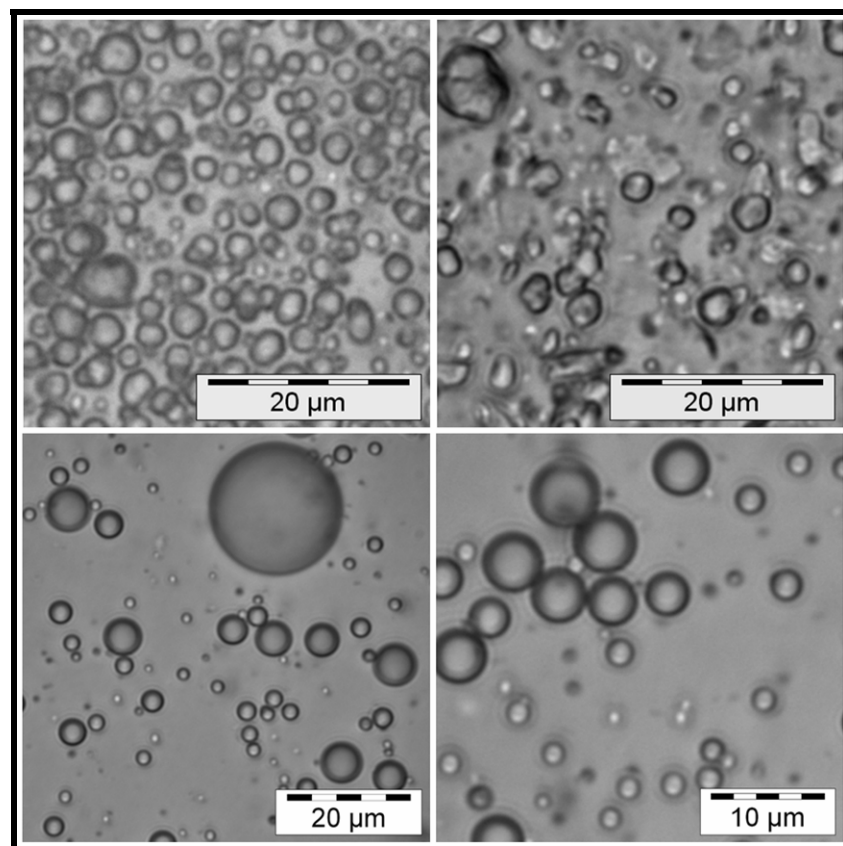
**Abbildung 4.6** Mikroskopbilder der Dispersionen **DP13-2** (links) und **DP13-4** (rechts)

Im Gegensatz zu Monomer **M 13** waren für die anderen Monomere mit 11er-Spacer (**M 14** bis **M 16**) Ethanol/2-Methoxyethanol-Mischungen eher ungeeignet, da mit diesen Gemischen wenn überhaupt hauptsächlich Agglomerate und nur wenige einzelne Kugeln erhalten wurden (siehe Tabelle 4.10).

**Tabelle 4.10** Dispersionspolymerisationsansätze mit den Monomeren **M 14** bis **M 16**

<b>Ansatz</b>	<b>Lösemittel</b>	<b>d µm</b>
<b>DP14-1</b>	EtOH/THF 7:1	einzelne Kugeln (ca. 1 µm) + große komplexere Gebilde (bis ca. 6 µm)
<b>DP14-2</b>	EtOH/THF 4:1	einzelne Kugeln (ca. 1 µm) + große komplexere Gebilde
<b>DP14-3</b>	EtOH/THF 2:1	einzelne Kugeln (ca. 1 µm) + viel ausgefallener Feststoff
<b>DP14-4</b>	EtOH/ME 1:2	einzelne Kugeln (ca. 1 µm) + viel ausgefallener Feststoff
<b>DP14-5</b>	ME	keine Kugeln
<b>DP15-1</b>	EtOH/ME 1:2	keine Kugeln
<b>DP15-2</b>	EtOH/THF 20:1	Kugeln, die nach kurzer Zeit aggregierten + komplexere Gebilde (0,8 – 5 µm)
<b>DP15-3</b>	EtOH/THF 15:1	keine Kugeln (Kolbeninhalt fest)
<b>DP15-4</b>	EtOH/THF 10:1	0,8 – 7, einzelne bis 22
<b>DP15-5</b>	EtOH/THF 7:1	0,8 – 7
<b>DP15-6</b>	EtOH/THF 7:1	Aggregate aus kleinen und großen Kugeln (später Kolbeninhalt fest)
<b>DP15-7</b>	EtOH/THF 5:1	keine Kugeln
<b>DP16-1</b>	EtOH/ME 1:2	keine Kugeln

Deshalb wurden für die Monomere **M 14** und **M 15** wie auch schon für Monomer **M 12** zuvor Ethanol/Tetrahydrofuran-Mischungen verwendet. Für Monomer **M 14** konnten auf diesem Weg jedoch auch nur einzelne Kugeln und komplexere Gebilde erhalten werden (siehe Abbildung 4.7 oben). Für Monomer **M 15** hingegen konnten in Einzelfällen größere Mengen an Kolloiden erhalten werden (**DP15-4** und **DP15-5**, siehe Abbildung 4.7 unten), die auch über einen langen Zeitraum stabil waren. In den anderen Fällen schienen die Kolloide nicht sehr gut stabilisiert zu sein, da sie nach kurzer Zeit aggregierten (**DP15-2**) und die Ansätze zum Teil einige Zeit nach beendeter Polymerisation gelartig fest wurden (**DP15-3** und **DP15-6**).



**Abbildung 4.7** Mikroskopbilder der Dispersionen **DP14-1** (oben links), **DP14-2** (oben rechts), **DP15-4** (unten links) und **DP15-5** (unten rechts)

#### 4.1.6 Dispersionspolymerisation mit Vernetzer

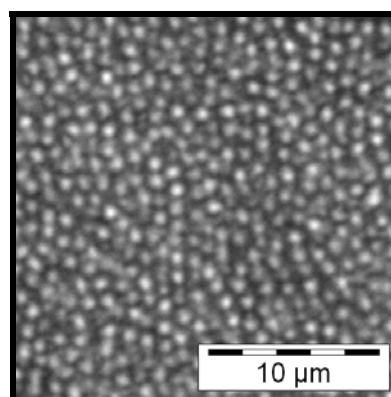
Um die thermische Stabilität der erhaltenen Kolloide zu erhöhen, wurden die Monomere **M 7** und **M 8** mit den Vernetzern **V 1** oder **V 2** analog der allgemeinen Vorschrift polymerisiert (siehe Tabelle 4.11). Während für die Dispersionspolymerisation von Monomer **M 8** mit 5 % des Vernetzers **V 1** (**DP8-V1-1**) Polymerlatizes mit relativ geringer Polydispersität erhalten wurden (siehe Abbildung 4.8), führte ein größerer Anteil (10 %) an **V 1** dazu, dass

hauptsächlich Agglomerate und einzelne Kolloide erhalten wurden (**DP8-V1-2**). Für den Vernetzer **V 2** konnten sogar nur für noch geringere Vernetzeranteile Kolloide erhalten werden: Mit 3 % **V 2** wurden Kolloide erhalten (**DP8-V2-1**), wohingegen 6 % des Vernetzers **V 2** hauptsächlich zu Agglomeraten und einzelnen Kolloiden führten (**DP8-V2-2**). Bei der Dispersionspolymerisation von Monomer **M 7** mit dem Vernetzer **V 2** (**DP7-V2-1**) konnten trotz des geringen Vernetzeranteils von 3 % nur Agglomerate und wenige einzelne Kugeln erhalten werden.

Bei der Homopolymerisation des Vernetzers **V 2** analog der allgemeinen Vorschrift zur Dispersionspolymerisation wurden ebenfalls hauptsächlich Agglomerate und nur wenige einzelne Kugeln erhalten (**DPV2-1**).

**Tabelle 4.11** Dispersionspolymerisationsansätze mit den Vernetzern **V 1** und **V 2**

Ansatz	Lösemittel	Monomer/ Vernetzer	$d$ $\mu\text{m}$
<b>DP8-V1-1</b>	EtOH/ME 2:1	375,1 mg <b>M 8</b> + 19,5 mg <b>V 1</b>	$0,84 \pm 0,06$
<b>DP8-V1-2</b>	EtOH/ME 2:1	77,8 mg <b>M 8</b> + 8,1 mg <b>V 1</b>	Agglomerate und wenige einzelne Kugeln $0,91 \pm 0,08$
<b>DP8-V2-1</b>	EtOH	76,1 mg <b>M 8</b> + 2,4 mg <b>V 2</b>	$0,86 \pm 0,08$
<b>DP8-V2-2</b>	EtOH/ME 1:2	51,6 mg <b>M 8</b> + 3,2 mg <b>V 2</b>	Agglomerate und wenige einzelne Kugeln
<b>DP7-V2-1</b>	EtOH/ME 1:2	50,5 mg <b>M 7</b> + 1,6 mg <b>V 2</b>	Agglomerate und wenige einzelne Kugeln $0,7 - 1,4$
<b>DPV2-1</b>	EtOH/ME 2:1	50,7 mg <b>V 2</b>	Agglomerate und wenige einzelne Kugeln



**Abbildung 4.8** Mikroskopbild der Monolage von **DP8-V1-1**

Um die Stabilität der vernetzten Kolloide zu überprüfen, wurde eine Monolage von **DP8-V1-1** unter dem Polarisationsmikroskop erhitzt. Die Kolloide wurden bei etwa 123 °C

isotrop und wurden bis 140 °C weiter erhitzt. Dann wurde die Probe wieder abgekühlt, wobei die Kolloide bei etwa 110 °C wieder doppelbrechend wurden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur sah die Monolage unverändert aus. Die Kugeln sind also ausreichend gut stabilisiert, um nicht miteinander zu verschmelzen oder zu verlaufen.

#### 4.1.7 Saatpolymerisation

Die Ergebnisse der Dispersionspolymerisation haben gezeigt, dass durch Variation des Lösemittelgemisches größere Kugeln herstellbar sind. Gleichzeitig nimmt jedoch ab einem bestimmten Lösemittelgemisch auch die Polydispersität der Kugeln zu und die größeren Kugeln kommen nur in geringer Anzahl zusammen mit kleineren Kugeln vor. Deshalb wurde versucht, durch Saatpolymerisation der Monomere **M 8** und **M 13** größere Kugeln mit geringer Polydispersität zu erhalten.

Da die größten Kugeln mit geringer Polydispersität für Monomer **M 8** für das Lösemittelgemisch EtOH/ME 1:1 sowie für Monomer **M 13** für reines Ethanol erhalten werden konnten, wurden diese Gemische für die Saatpolymerisation verwendet. Die Durchführung erfolgte zunächst analog der Ansätze **DP8-5** und **DP13-1**. Im Gegensatz zu diesen Ansätzen wurden jedoch zusätzlich neunmal alle 30 Minuten (erstmal 30 Minuten nach Start der Reaktion) 0,3 ml einer Lösung aus 250 mg Monomer in 3 ml Lösemittelgemisch zugegeben, so dass insgesamt die vierfache Menge an Monomer (300 mg anstatt 75 mg) verwendet wurde.

**Tabelle 4.12** Vergleich der Kugeldurchmesser

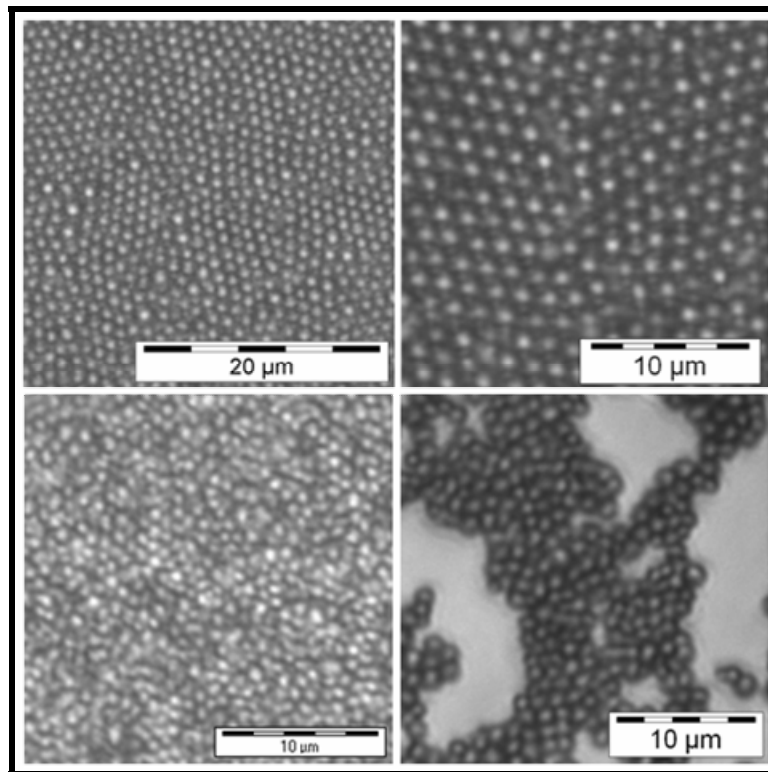
Monomer	Dispersionspolymerisation	Saatpolymerisation	Für SP berechnet
	$\underline{d}$ $\mu\text{m}$	$\underline{d}$ $\mu\text{m}$	$\underline{d}$ $\mu\text{m}$
<b>M 8</b>	1,16 ± 0,07	1,57 ± 0,12	1,84
<b>M 13</b>	0,99 ± 0,09	1,25 ± 0,12	1,57

(SP = Saatpolymerisation)

In Tabelle 4.12 sind die durch Dispersionspolymerisation und Saatpolymerisation erhaltenen Kugeldurchmesser sowie die für die Saatpolymerisation mit vierfacher Monomermenge aus den für die Dispersionspolymerisation erhaltenen Werten berechneten Kugeldurchmesser aufgelistet. Es konnte gezeigt werden, dass es durch Saatpolymerisation prinzipiell möglich ist, größere Kugeln mit etwa gleichbleibender Polydispersität herzustellen. Der Nachteil der Methode liegt jedoch darin, dass sehr viel Monomer benötigt wird, um zu großen Kugeln zu gelangen. Theoretisch sollte bei einer Verdopplung der Menge an verwendetem Monomer der Kugelradius um ca. 25 % zunehmen (unter der Annahme, dass sich die Masse der



hergestellten Kolloide somit ebenfalls verdoppelt). Die erhaltenen Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Kugeldurchmesser in der Praxis geringer als erwartet zunehmen. Für Monomer **M 8** ließen sich die Kugeldurchmesser durch Saatpolymerisation mit der vierfachen Monomermenge von  $1,16 \pm 0,07 \mu\text{m}$  auf  $1,57 \pm 0,12 \mu\text{m}$  (theoretisch  $1,84 \mu\text{m}$ ) erhöhen, während die Vervierfachung der Monomermenge für Monomer **M 13** zu Kugeldurchmessern von  $1,25 \pm 0,12 \mu\text{m}$  (theoretisch  $1,57 \mu\text{m}$ ) anstelle von  $0,99 \pm 0,09 \mu\text{m}$  führte. In beiden Fällen weisen die nur durch Saatpolymerisation erhältlichen größeren Kugeln immer noch eine geringe Polydispersität von ca. 10 % oder kleiner auf (siehe Abbildung 4.9).

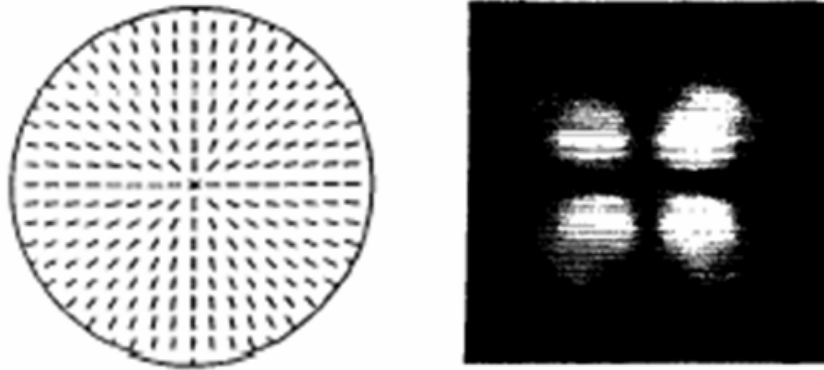


**Abbildung 4.9** Mikroskopbilder der Monolagen von Kolloiden aus **P 8** (oben) und **P 13** (unten), die durch klassische Dispersionspolymerisation (links) und durch Saatpolymerisation (rechts) hergestellt wurden. (*oben links: DP8-5; oben rechts: Saatpolymerisation von M 8 in EtOH/ME 1:1; unten links: DP13-1; unten rechts: Saatpolymerisation von M 13 in EtOH*)

#### 4.1.8 Polarisationsmikroskopische Untersuchung der durch Dispersionspolymerisation hergestellten flüssigkristallinen Kolloide

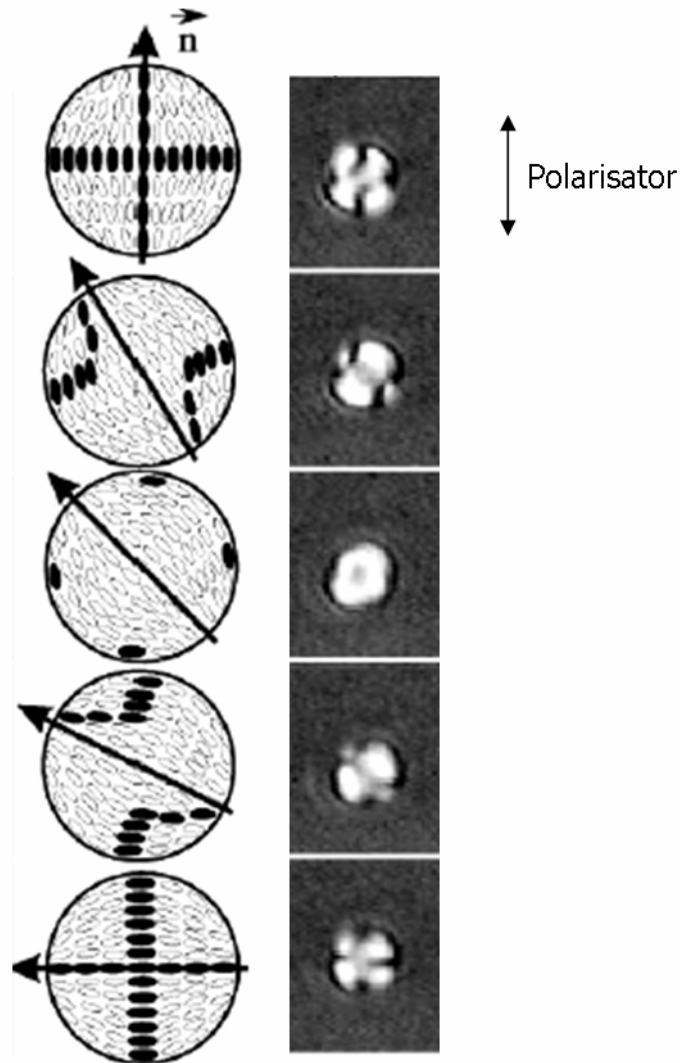
Durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen der Polymerdispersionen lässt sich die Flüssigkristallinität der Kugeln nachweisen und es lassen sich Rückschlüsse auf die Direktorkonfiguration innerhalb der Kugeln ziehen.

Der Zusammenhang zwischen Polarisationsmikroskopituren und Direktorkonfiguration wurde bisher nur anhand nematischer Flüssigkristalltröpfchen untersucht. Als zwei mögliche Direktorkonfigurationen sind unter anderem die radiale und die bipolare Konfiguration bekannt (siehe Abbildung 4.10 und 4.11).<sup>[123,124]</sup> Bei der radialen Konfiguration handelt es sich um eine sphärisch symmetrische Verteilung der Direktororientierungen mit senkrechter Molekülverankerung an der Tröpfchenoberfläche und einem Punktdefekt im Zentrum des Tröpfchens. Typisch für die radiale Konfiguration ist, dass die Polarisationsmikroskopituren aller Tröpfchen(orientierungen) identisch sind. Abbildung 4.10 zeigt das Polarisationsmikroskopbild eines nematischen Tröpfchens (Durchmesser ca. 10  $\mu\text{m}$ ) mit radialer Konfiguration.



**Abbildung 4.10** Schema der radialen Konfiguration (links) und Polarisationsmikroskopbild eines nematischen Tröpfchens (Durchmesser ca. 10  $\mu\text{m}$ ) mit radialer Konfiguration (rechts)<sup>[123]</sup>

Bei der bipolaren Konfiguration folgen die Moleküle dem Verlauf der Oberfläche (tangente Molekülverankerung) und die Struktur wird durch zwei Punktdefekte an den Polen des Tröpfchens charakterisiert. Im Gegensatz zur radialen Konfiguration ändern sich in diesem Fall die Polarisationsmikroskopituren bei Rotation, wie Abbildung 4.11 am Beispiel eines nematischen Flüssigkristalltröpfchens (Durchmesser ca. 3  $\mu\text{m}$ ) zeigt. Die in den schematischen Darstellungen (Abbildung 4.11 links) schwarz gekennzeichneten Mesogene sind parallel zu Polarisator oder Analysator orientiert. Diese Bereiche der Kugel erscheinen somit zwischen gekreuzten Polarisatoren schwarz, wie jeweils auf den rechten Polarisationsmikroskopaufnahmen zu sehen ist.



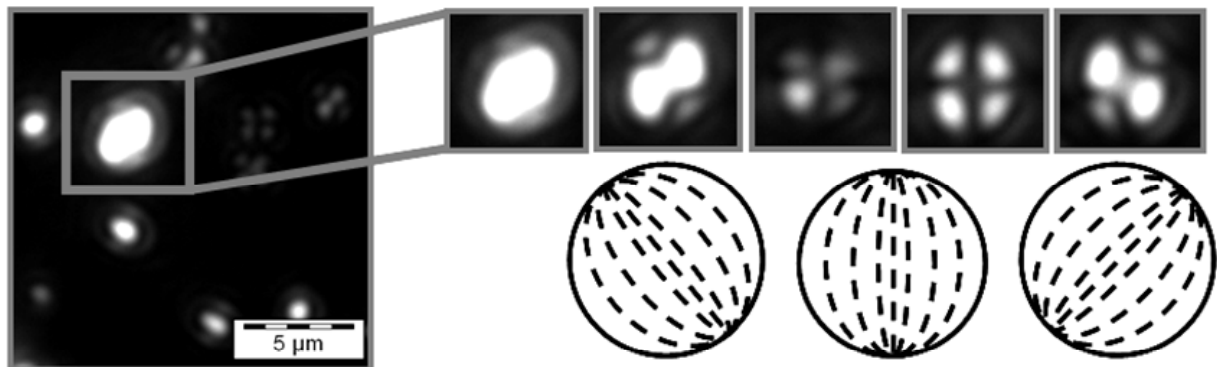
**Abbildung 4.11** Schema der bipolaren Konfiguration (links) und Polarisationsmikroskopbilder eines nematischen Tröpfchens (Durchmesser ca. 3  $\mu\text{m}$ ) mit bipolarer Konfiguration (rechts)<sup>[124]</sup>

Die durch Dispersionspolymerisation hergestellten Kolloide wurden zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet, um deren Flüssigkristallinität nachzuweisen und um die Direktorkonfiguration zu ermitteln. Wie zuvor beschrieben, ist Polymer **P 1** nicht flüssigkristallin und somit sind die Kugeln aus diesem Polymer auch nicht doppelbrechend. Die Kolloide aus den Polymeren **P 2** bis **P 15** hingegen sind alle doppelbrechend, wenn sie zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet werden, wobei die Kolloide aus den Polymeren **P 3** bis **P 5** und **P 14** meist etwas weniger hell/schwächer doppelbrechend erscheinen als die Kolloide aus den restlichen Polymeren. Ursache hierfür könnten die höheren Glasübergangstemperaturen dieser Polymere sein, die die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase und das Erreichen einer stabilen Direktorkonfiguration erschweren.

Zusammenfassend wurden für Kolloide aus den Polymeren **P 2** bis **P 5** sowie **P 7** bis **P 14** folgende Beobachtungen gemacht:

Für kleine Durchmesser bis ca.  $1,8 \mu\text{m}$  zeigen die Kugeln eine einheitliche Doppelbrechung; sie erscheinen als Punkte, deren Helligkeit sich ändert, wenn sie aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung rotieren. Die optische Auflösung des Mikroskops ist jedoch zu gering, um die Direktorstruktur genauer zu charakterisieren.

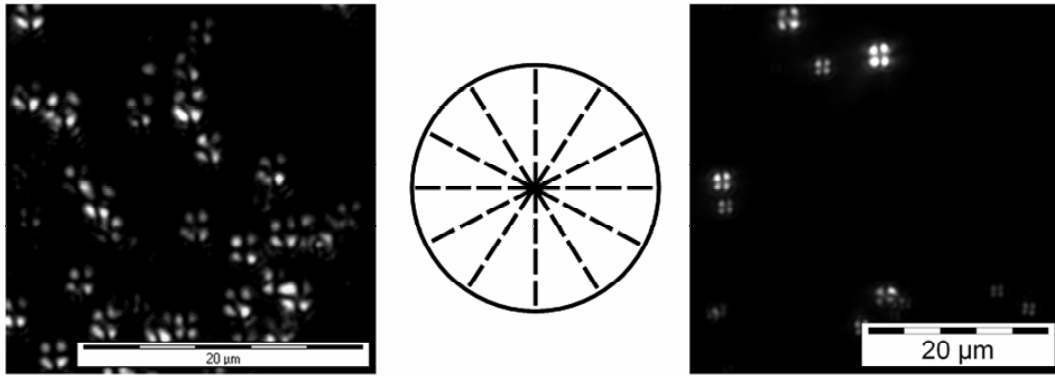
Sobald die Kugeln groß genug werden (Durchmesser ca. 2 bis  $4 \mu\text{m}$ ), werden Malteserkreuze und „Baseball“-artige Texturen gefunden. Abbildung 4.12 zeigt beispielhaft Polarisationsmikroskopbilder einer eingetrockneten Probe von Kugeln aus Polymer **P 8**. Der Probenhalter wurde gedreht, wobei sich die Textur von einem Malteserkreuz zu einem „Baseball“-artigen Muster änderte. Dies deutet auf eine bipolare Direktorkonfiguration innerhalb dieser Kolloide mittlerer Größe hin.



**Abbildung 4.12** Polarisationsmikroskopbilder von Kugeln aus Polymer **P 8** (der Probenhalter wurde gedreht, war aber nicht zentriert, so dass keine Angaben über exakte Drehwinkel gemacht werden können)

Größere Kugeln ( $d > 4 \mu\text{m}$ ) hingegen weisen eine komplexere Direktorstruktur auf.

Im Gegensatz dazu wurden für die Kolloide aus den Polymeren **P 6** und **P 15** bei Betrachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren ausschließlich Malteserkreuze gefunden, deren Textur sich bei Drehung des Probenhalters nicht ändert (siehe Abbildung 4.13). Dies deutet auf eine radiale Direktorkonfiguration innerhalb dieser Kolloide hin.



**Abbildung 4.13** Polarisationsmikroskopbilder von Kugeln aus Polymer **P 6** (links) und Polymer **P 15** (rechts)

## 4.2 Darstellung von Polymerlatizes durch den Miniemulsionsprozess

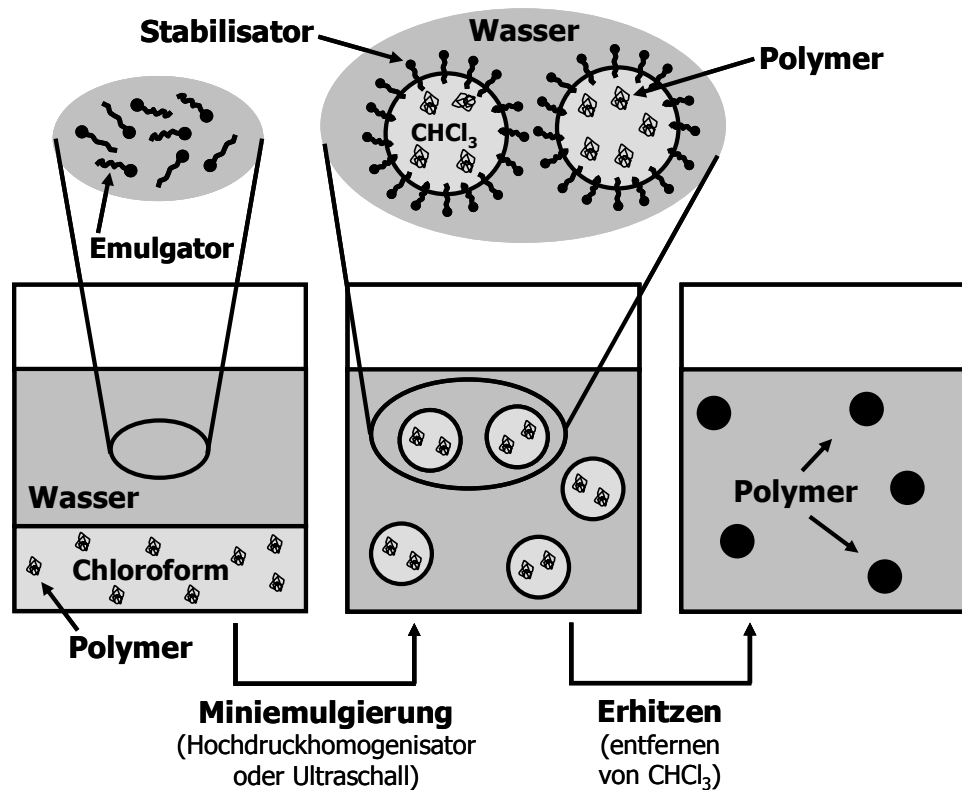
Zusätzlich zu den durch Dispersionspolymerisation erhaltenen Kolloiden mit Durchmessern im unteren Mikrometerbereich sollten auch Kugeln mit Durchmessern im Nanometerbereich hergestellt werden. Kugeln dieser Größenordnung erscheinen interessant, da bei kleineren Durchmessern eher eine Monodomäne/einheitlichere Orientierung innerhalb der Kugeln vorliegt und um das Wechselspiel zwischen der Symmetrie der flüssigkristallinen Phase und der Orientierungstendenz der Kolloidoberfläche zu untersuchen.

Der Miniemulsionsprozess ermöglicht die Herstellung von Kugeln dieser Größenordnung. Außerdem können durch den Miniemulsionsprozess auch nicht durch radikalische Polymerisation herstellbare Polymere in Kolloide überführt werden und die erhaltenen Kolloide durch Vernetzung zusätzlich stabilisiert werden. Somit können für diesen Prozess beispielsweise auch die bezüglich ihrer ferroelektrischen Eigenschaften bereits vielfach untersuchten flüssigkristallinen Polysiloxane eingesetzt werden.

### 4.2.1 Allgemeines zum Miniemulsionsprozess

Für die Herstellung von Polymerlatizes durch den Miniemulsionsprozess wird das Polymer in einem mit Wasser nicht mischbarem, organischen Lösemittel wie zum Beispiel Chloroform gelöst, mit einer wässrigen Emulgatorlösung gemischt und zur Voremulgierung eine Stunde gerührt. Anschließend wird die Miniemulsion durch Verwendung von Ultraschall hergestellt, wobei der in Kapitel 1.2.3 beschriebene „fission and fusion“-Prozess stattfindet. Für die Stabilisierung der Miniemulsion wirkt in diesem Fall das Polymer als Hydrophob, das der Ostwald-Reifung der Chloroformtröpfchen durch Ausbildung eines osmotischen Drucks entgegenwirkt. Der Emulgator stabilisiert die Chloroformtröpfchen gegen Wachstum durch Kollisionen. Abschließend wird das organische Lösemittel durch Erhitzen der Emulsion wieder entfernt, wobei die Größe der Tröpfchen abnimmt. Dieser Miniemulsionsprozess ist in Schema 4.1 dargestellt. Auf diese Weise wurden bereits Polymerlatizes mit Durchmessern von einigen 100 Nanometern zum Beispiel aus Methylsubstituiertem Poly(*para*-phenylen) hergestellt.<sup>[125,126,127]</sup>

Bei Verwendung von flüssigkristallinen Polymeren mit vernetzbaren Gruppen wurde zusätzlich Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator in der organischen Phase gelöst. Beim abschließenden Erhitzen zum Entfernen des organischen Lösemittels, bei dem zusätzlich Stickstoff durch die Lösung geleitet wurde, fand dann gleichzeitig eine thermisch initiierte, radikalische Vernetzung statt.



**Schema 4.1** Schematische Darstellung des Miniemulsionsprozesses

Für den Miniemulsionsprozess wurden 2 verschiedene Ultraschallgeräte verwendet, da ein Teil der Ansätze an der Universität Cambridge (UK) durchgeführt wurde:

1. **USG I:** Branson Sonifier W 250-D mit einer 1/2 Zoll Spitze (Mainz)
2. **USG II:** Soniprep 150 mit einer Mikrospitze (Cambridge)

Die Durchmesser und Polydispersitäten (PDI) der durch den Miniemulsionsprozess erhaltenen Kolloide wurden durch dynamische Lichtstreuung bei einem festen Streuwinkel von  $90^\circ$  bestimmt.

#### 4.2.2 Miniemulsionsprozess mit Polystyrol

Erste Versuche zum Miniemulsionsprozess wurden mit Polystyrol durchgeführt. Ziel dabei war es, diese neuartige Methode zu testen, ohne die teuren und deshalb nur in geringen Mengen vorhandenen flüssigkristallinen Polymere zu verbrauchen. Im folgenden werden jedoch nur die Ansätze als Test auf Reproduzierbarkeit sowie 2 Ansätze zum Vergleich mit den Ansätzen mit flüssigkristallinen Polymeren detaillierter beschrieben. Desweiteren wurde eine Vielzahl von Versuchen mit nichtionischen Emulgatoren durchgeführt, auf die genauen Ansätze wird jedoch nicht eingegangen.

#### 4.2.2.1 Test auf Reproduzierbarkeit

Zum Test auf Reproduzierbarkeit wurden dreimal je 0,7 ml einer Lösung aus Polystyrol in Chloroform und 5 ml einer wässrigen Natriumdodecylsulfat (SDS)-Lösung vereinigt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde jeweils 5 Minuten beschallt (**USG II**, 15 „microns“ Amplitude). Die erhaltenen weißen Dispersionen wurden in einem offenen Kolben auf 65 °C erhitzt, um das Chloroform zu entfernen. Um zu testen, ob langsames Entweichen des Chloroforms zu geringeren Polydispersitäten führt, wurden von den Dispersionen vor dem Erhitzen ein bzw. einige wenige Tropfen entfernt, mit Wasser verdünnt und bei Raumtemperatur im Abzug offen stengelassen. Dabei setzte sich im Fall der größeren Menge an Dispersion Chloroform am Boden ab, die Dispersionen mit Chloroform scheinen also nicht über längere Zeit stabil zu sein. Für die Probe mit nur einem Tropfen Dispersion war kein Chloroform mehr zu erkennen/riechen, so dass Durchmesser und Polydispersität dieser Probe ebenfalls gemessen wurden (**MP 1A'**).

**Tabelle 4.13** Miniemulsionsprozessansätze zum Test auf Reproduzierbarkeit

<b>Ansatz</b>	<b>Kugelgröße nm</b>	<b>Polydispersität</b>
<b>MP 1A</b>	142,3	0,11
<b>MP 1B</b>	142,1	0,12
<b>MP 1C</b>	142,1	0,10
<b>MP 1A'</b> (offen stengelassen)	142,9	0,14

Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass für alle Ansätze die gleiche Kugelgröße erhalten wurde und somit der Prozess gut reproduzierbar ist (siehe Tabelle 4.13). Bei der Probe, bei der das Chloroform langsam entfernt wurde, wurden Kugeln mit etwas größerer Polydispersität erhalten. In diesem Fall hatten die Chloroformtröpfchen länger Zeit, ihre Größe durch Kollisionen oder Ostwald-Reifung zu verändern, bevor das Chloroform vollständig entfernt war.

#### 4.2.2.2 Weitere Ansätze mit Polystyrol

Zur Herstellung der Polystyrollatizes wurden die in Tabelle 4.14 angegebenen Mengen Polystyrol in Chloroform sowie Emulgator in Wasser gelöst. Die Lösungen wurden vereinigt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde 5 Minuten beschallt (**USG II**, 15 „microns“ Amplitude) und die erhaltenen weißen Dispersionen wurden abschließend in einem offenen Kolben auf 65 °C erhitzt, um das Chloroform zu entfernen.



**Tabelle 4.14** Miniemulsionsprozessansätze mit Polystyrol

<b>Ansatz</b>	<b>Polystyrol mg</b>	<b>Emulgator</b>	<b>CHCl<sub>3</sub> ml</b>	<b>H<sub>2</sub>O ml</b>	<b>Kugelgröße nm (PDI)</b>
<b>MP 2</b>	35,9	10,3 mg SDS	0,7	5	110 (0,10)
<b>MP 3</b>	36,1	11,0 mg CTAB	0,7	5	117 (0,10)

(SDS = Natriumdodecylsulfat; CTAB = Cetyltrimethylammoniumbromid)

Der Vergleich der erhaltenen Kugelgrößen zeigt, dass sowohl bei Verwendung des anionischen Emulgators Natriumdodecylsulfat (SDS) als auch des kationischen Emulgators Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) ähnliche Größen erhalten wurden.

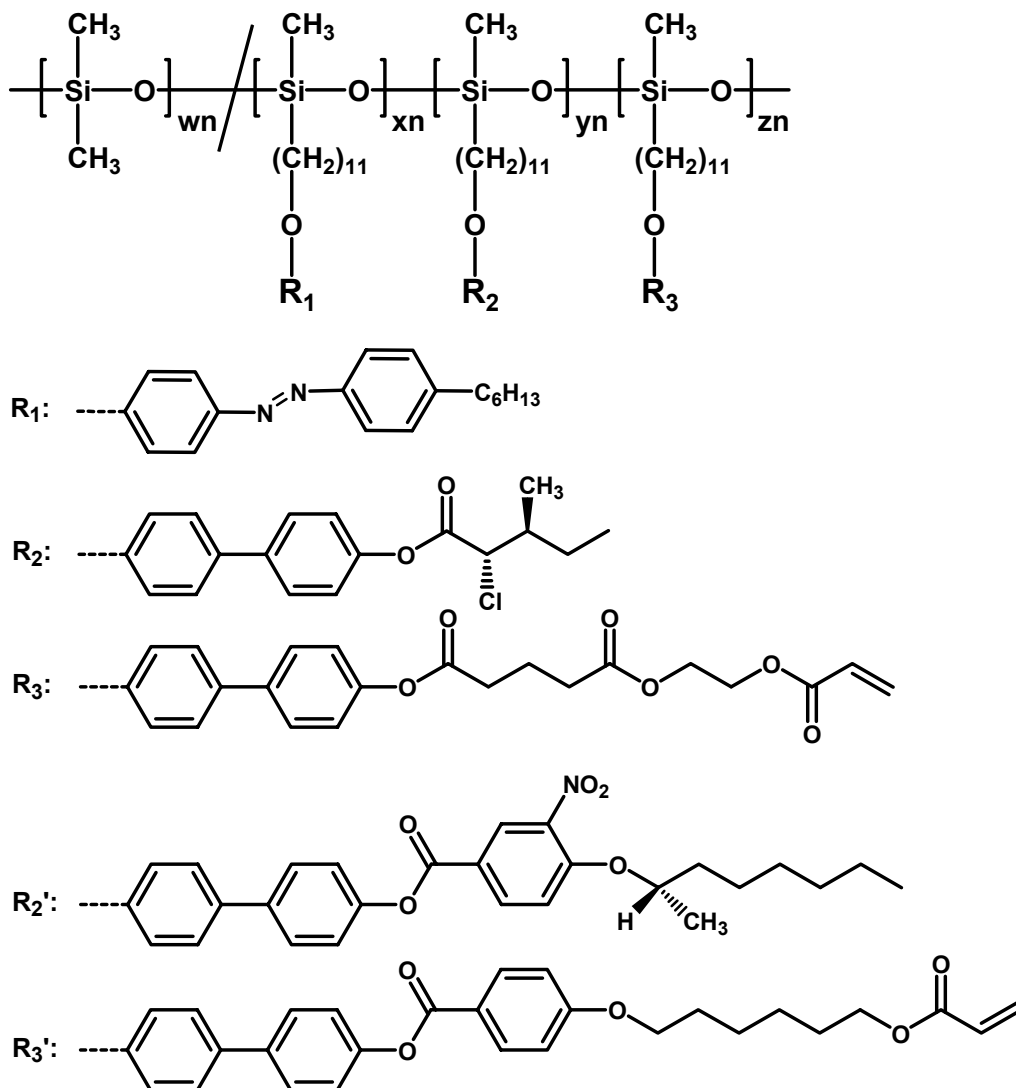
Um Kolloide mit ungeladener Oberfläche zu erhalten, wurden außerdem nichtionische Emulgatoren für den Miniemulsionsprozess verwendet (siehe Tabelle 4.15). Versuche hierzu haben jedoch gezeigt, dass spätestens beim abschließenden Entfernen des organischen Lösemittels (meist Chloroform, es wurden aber auch Toluol, Benzol, Dichlormethan und Cyclohexan getestet) das Polymer als Feststoff ausfiel und keine stabilen Kolloide erhalten werden konnten. Die Ansätze sind deshalb nicht in Tabelle 4.14 bzw. im Experimentellen Teil aufgeführt.

**Tabelle 4.15** Verwendete nichtionische Emulgatoren

<b>Emulgator</b>	
Lutensol AT 25	→ Fettalkoholethoxylate
Lutensol AT 50	
Lutensol AT 80	
Lutensol TO 129	
Lutensol FA 12	
Emulan AT 9	→ Fettalkoholethoxylate
Emulan AF	
Pluronic PE 9400	→ Propylenoxid-Ethylenoxid Blockpolymerisat
SE 3030	→ Styrol-Ethylenoxid Blockcopolymerere
SE 1010	
DBE 712	→ Dimethylsiloxan-Ethylenoxid Blockcopolymerere
DBE 814	
DBE 821	

### 4.2.3 Miniemulsionsprozess mit flüssigkristallinen Polysiloxanen

Für den Miniemulsionsprozess wurde eine Vielzahl verschiedener flüssigkristalliner Polysiloxane mit 2- oder 3-Ring-Mesogenen verwendet, deren Strukturformeln, Zusammensetzung und Phasenverhalten in dem folgenden Schema und der folgenden Tabelle zusammengefasst sind. Allen verwendeten Polysiloxanen gemein ist, dass sie folgende Phasensequenz aufweisen: Auf eine höher geordnete smektische Phase folgen eine ferroelektrische smektisch C\*-Phase sowie eine smektisch A-Phase, bevor das Polymer letztlich isotrop wird. Die sogenannten „verdünnten“ Polysiloxane, bei denen nur ein Teil der Dimethylsiloxaneinheiten des Polymerrückgrats mit mesogenen Gruppen substituiert ist, haben generell niedrigere Phasenumwandlungstemperaturen als die sogenannten „Homopolymere“, bei denen alle Dimethylsiloxaneinheiten des Polymerrückgrats mit mesogenen Gruppen substituiert sind. Um ausreichend stabile Kolloide zu erhalten, wurden meist Polysiloxane mit vernetzbaren Acrylatendgruppen verwendet.



**Schema 4.2** Allgemeine Strukturformel der verwendeten Polysiloxane

**Tabelle 4.16** Übersicht über die Zusammensetzung und das Phasenverhalten der verwendeten Polysiloxane

<b>Polysiloxan</b>	<b>R</b>	<b>w</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Phasenverhalten °C</b>
<b>PoSi 9</b>	2	0	0	1	0	$s_X 48 s_C^* 90 s_A 156 i$
<b>PoSi 10</b>	2,3	0	0	0,91	0,09	$s_X 51 s_C^* 112 s_A 157 i$
<b>PoSi 11</b>	2,3	1,5	0	0,85	0,15	$s_X 29 s_C^* 74 s_A 103 i$
<b>PoSi 12</b>	2	2,9	0	1	0	$s_X 41 s_C^* 72 s_A 98 i$
<b>PoSi 13</b>	2,3	2,9	0	0,87	0,13	$s_X 32 s_C^* 75 s_A 101 i$
<b>PoSi 5</b>	1,2	2,9	0,09	0,91	0	$s_X 41 s_C^* 67 s_A 91 i$
<b>PoSi 4</b>	1,2,3	2,9	0,05	0,85	0,10	$s_X 34 s_C^* 62 s_A 88 i$
<b>PoSi 14</b>	2'	0	0	1	0	$s_X 76 s_C^* 151 s_A 188 i$
<b>PoSi 15</b>	2',3'	0	0	0,93	0,07	$s_X 88 s_C^* 166 s_A 199 i$
<b>PoSi 16</b>	2',3'	0	0	0,83	0,17	$s_X 64 s_C^* 139 s_A 197 i$
<b>PoSi 17</b>	2',3'	1,5	0	0,85	0,15	$s_X 34 s_C^* 104 s_A 138 i$
<b>PoSi 18</b>	2'	2,9	0	1	0	$g 5 s_X 48 s_C^* 103 s_A 142 i$
<b>PoSi 19</b>	2',3'	2,9	0	0,93	0,07	$s_X 47 s_C^* 101 s_A 146 i$
<b>PoSi 20</b>	2',3'	2,9	0	0,85	0,15	$s_X 49 s_C^* 110 s_A 150 i$
<b>PoSi 21</b>	2',3'	2,9	0	0,72	0,28	$s_X 45 s_C^* 102 s_A 142 i$
<b>PoSi 6</b>	1,2',3'	2,9	0,09	0,84	0,07	$s_X 19 s_C^* 102 s_A 137 i$
<b>PoSi 7</b>	1,2',3'	2,9	0,09	0,82	0,09	$s_X 26 s_C^* 101 s_A 135 i$
<b>PoSi 8</b>	1,2',3'	2,9	0,09	0,76	0,15	$s_X 23 s_C^* 64 s_A 135 i$

Der Miniemulsionsprozess zur Herstellung der Polysiloxanlatizes wurde immer nach dem gleichen Prinzip durchgeführt, wobei die beiden verschiedenen Ultraschallgeräte **USG I** und **USG II** verwendet wurden:

*a) Ansätze mit **USG I** (Mainz)*

Das Polysiloxan und das AIBN wurden in der angegebenen Menge Chloroform und der Emulgator in 10 ml millipore Wasser gelöst (siehe Tabelle 4.17). Die beiden Lösungen wurden vereinigt und eine Stunde mit einem Magnetrührer gerührt (bei ionischen Emulgatoren) bzw. eine Minute mit einem Thorax-Rührer gerührt (bei nichtionischen Emulgatoren). Anschließend wurde 5 Minuten beschallt (**USG I**, 90 % Amplitude). Danach wurde die Suspension in einem Kolben mit Septum unter Rühren 3 Stunden auf 62 °C erhitzt, während Stickstoff über die Suspension geleitet wurde, um das Chloroform zu entfernen und das Polymer thermisch zu vernetzen.

**Tabelle 4.17** Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polysiloxanen (**USG I**)

<b>Ansatz</b>	<b>Polysiloxan</b>	<b>AIBN mg</b>	<b>Emulgator</b>	<b>CHCl<sub>3</sub> ml</b>	<b>Kugelgröße nm (PDI)</b>
<b>MP-S1</b>	75,2 mg <b>PoSi 9</b>	0	5,8 mg SDS	1,4	237 (0,10)
<b>MP-S2</b>	35,3 mg <b>PoSi 9</b>	0	10,4 mg CTAB	1,4	121 (0,17)
<b>MP-S3</b>	75,3 mg <b>PoSi 10</b>	7,8	10,9 mg CTAB	1,4	144 (0,11)
<b>MP-S4</b>	35,7 mg <b>PoSi 12</b>	0	10,1 mg CTAB	1,4	124 (0,13)
<b>MP-S5</b>	75,7 mg <b>PoSi 13</b>	7,9	10,1 mg SDS	1,4	204 (0,07)
<b>MP-S6</b>	40,3 mg <b>PoSi 13</b>	4,4	20,6 mg SDS	1,4	182 (0,06)
<b>MP-S7</b>	75,4 mg <b>PoSi 13</b>	7,3	20,2 mg CTAB	1,4	127 (0,13)
<b>MP-S8</b>	10,5 mg <b>PoSi 13</b>	1,0	11,1 mg CTAB	1,4	80 (0,24)
<b>MP-S9</b>	39,1 mg <b>PoSi 4</b>	4,1	10,2 mg SDS	1,4	166 (0,07)
<b>MP-S10</b>	37,6 mg <b>PoSi 4</b>	3,7	20,5 mg CTAB	1,4	96 (0,11)
<b>MP-S11</b>	50,1 mg <b>PoSi 4</b>	5,5	31,2 mg PVA	4,0	423 (0,35)
<b>MP-S12</b>	75,7 mg <b>PoSi 14</b>	0	5,4 mg SDS	1,4	251 (0,08)
<b>MP-S13</b>	77,2 mg <b>PoSi 15</b>	7,8	11,2 mg CTAB	1,4	164 (0,10)
<b>MP-S14</b>	76,6 mg <b>PoSi 16</b>	7,8	5,9 mg SDS	1,4	233 (0,08)
<b>MP-S15</b>	36,3 mg <b>PoSi 18</b>	0	11,0 mg CTAB	1,4	115 (0,15)
<b>MP-S16</b>	75,4 mg <b>PoSi 19</b>	7,6	2,3 mg SDS	1,4	241 (0,09)
<b>MP-S17</b>	75,5 mg <b>PoSi 19</b>	7,5	5,4 mg SDS	1,4	230 (0,03)
<b>MP-S18</b>	75,7 mg <b>PoSi 19</b>	7,7	10,7 mg SDS	1,4	224 (0,09)
<b>MP-S19</b>	68,2 mg <b>PoSi 20</b>	7,6	21,2 mg SDS	1,4	192 (0,09)
<b>MP-S20</b>	78,3 mg <b>PoSi 19</b>	8,1	40,4 mg SDS	1,4	160 (0,19)
<b>MP-S21</b>	10,7 mg <b>PoSi 21</b>	1,8	5,6 mg SDS	1,4	175 (0,04)
<b>MP-S22</b>	37,2 mg <b>PoSi 19</b>	4,2	10,9 mg SDS	1,4	217 (0,08)
<b>MP-S23</b>	150,0 mg <b>PoSi 21</b>	15,2	10,9 mg SDS	1,4	284 (0,17)
<b>MP-S24</b>	78,3 mg <b>PoSi 19</b>	7,6	20,2 mg CTAB	1,4	130 (0,14)
<b>MP-S25</b>	75,7 mg <b>PoSi 20</b>	7,9	10,7 mg CTAB	1,4	138 (0,08)
<b>MP-S26</b>	35,6 mg <b>PoSi 21</b>	3,6	21,1 mg CTAB	1,4	99 (0,17)
<b>MP-S27</b>	76,4 mg <b>PoSi 20</b>	7,1	38,4 mg Lutensol AT 50	3,4	410 (0,48)
<b>MP-S28</b>	77,3 mg <b>PoSi 6</b>	7,5	20,0 mg SDS	1,4	162 (0,09)
<b>MP-S29</b>	35,2 mg <b>PoSi 6</b>	3,8	20,3 mg SDS	1,4	145 (0,09)
<b>MP-S30</b>	76,3 mg <b>PoSi 6</b>	7,6	20,3 mg CTAB	1,4	115 (0,09)
<b>MP-S31</b>	35,6 mg <b>PoSi 6</b>	3,8	20,2 mg CTAB	1,4	94 (0,11)
<b>MP-S32</b>	51,5 mg <b>PoSi 6</b>	5,0	30,3 mg PVA	4,0	415 (0,34)

Die Ergebnisse zeigen, dass der Miniemulsionsprozess prinzipiell für alle verwendeten Polysiloxane gut funktioniert, sofern die ionischen Emulgatoren SDS und CTAB verwendet werden. Kontrollmessungen nach ca. 1,5 bis 2 Jahren ergaben – im Rahmen der Messgenauigkeit – noch die gleichen Kugelgrößen und es setzte sich kein Feststoff am Boden ab, d.h. die hergestellten Dispersionen sind lagerstabil.

Versuche mit den für die Miniemulsionspolymerisation typischerweise verwendeten nichtionischen Emulgatoren Lutensol AT 50 und SE 3030 sowie den speziell für die Polysiloxane als Emulgator erworbenen Dimethylsiloxan-Ethylenoxid Blockcopolymeren (DBE 712, DBE 814, DBE 821) waren hingegen nicht erfolgreich, da das Polymer während des Entfernens des organischen Lösemittels als Feststoff ausfiel. Diese Ansätze sind deshalb auch nicht in der Tabelle bzw. im Experimentellen Teil aufgeführt. Nur in einem nicht reproduzierbaren Fall konnten bei Verwendung von Lutensol AT 50 Kolloide mit sehr hoher Polydispersität erhalten werden (siehe Abbildung 4.15, Kapitel 4.2.6). Bei Verwendung von teilhydrolysiertem Polyvinylalkohol (PVA, 88 % hydrolysiert,  $M_w = 22.000$  g/mol) für den Miniemulsionsprozess konnten reproduzierbar Kolloide mit sehr hoher Polydispersität erhalten werden. Die Kugelgrößen variierten in beiden Fällen jedoch im Bereich von Nanometern bis einigen Mikrometern, so dass es sich nicht um eine Miniemulsion im klassischen Sinne handelt.

Mit den ionischen Emulgatoren SDS und CTAB konnten dagegen Kugeln mit einer geringeren Größenverteilung (PDI zwischen 0,03 und 0,24) und mit Durchmessern im Bereich von ca. 80 bis 300 nm hergestellt werden. Die Größe der erhaltenen Kolloide kann dabei auf verschiedene Arten kontrolliert werden:

Zum einen ergeben die verschiedenen Emulgatoren unterschiedliche Kugelgrößen. Bei den hier verwendeten Systemen sind bei vergleichbaren Ansätzen die mittels CTAB als Emulgator hergestellten Kolloide kleiner als die bei Verwendung von SDS erhaltenen Kolloide (vergleiche zum Beispiel **MP-S18** mit **MP-S25**).

Außerdem kann wie erwartet die Kugelgröße bis zu einem gewissen Maß durch Erhöhen der Emulgatormenge verringert werden (siehe **MP-S16** bis **MP-S20**).

Letztlich lässt sich die Kugelgröße auch durch Variation des Polymer/Lösemittel-Verhältnisses ändern. Eine Halbierung der Polymermenge sollte bei gleichbleibender Lösemittel- und Emulgatormenge theoretisch zu einer Abnahme des Kugelradius um ca. 20 % führen (nach Entfernen des Lösemittels und unter Vernachlässigung der unterschiedlichen Gesamtmassen der organischen Phasen). Dies stimmt in den meisten Fällen mit den erhaltenen Ergebnissen überein (siehe zum Beispiel **MP-S23/MP-S18** oder **MP-S24/MP-S26**). Eine Verkleinerung der Kolloide unter 100 nm war aber auf diesem Weg nicht möglich, da die aus sehr verdünnten Lösungen hergestellten Kolloide größer als erwartet sind.

b) Ansätze mit **USG II** (Cambridge)

Das Polysiloxan und das AIBN wurden in der angegebenen Menge Chloroform und der Emulgator in 5 ml millipore Wasser gelöst (siehe Tabelle 4.18). Die beiden Lösungen wurden vereinigt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde 5 Minuten beschallt (**USG II**, 15 „microns“ Amplitude). Danach wurde für die Ansätze **MP-S34**, **MP-S35** sowie **MP-S42** bis **MP-S44** die Suspension in einem Kolben mit Septum unter Rühren auf 62 °C erhitzt, während 3 Stunden Stickstoff durch die Suspension geleitet wurde, um das Chloroform zu entfernen und thermisch zu vernetzen. Anschließend wurde der Stickstoff entfernt und die Suspension über Nacht weitergerührt (bei 62 °C).

Da Löslichkeitsversuche der eingetrockneten Dispersionen **MP-S42** bis **MP-S44** gezeigt haben, dass bei 62 °C eventuell doch keine ausreichende Vernetzung stattfindet, wurden die restlichen Ansätze stattdessen ca. 4 Stunden auf 85 °C erhitzt. Die so erhaltenen Dispersionen waren nach Eintrocknen nicht mehr löslich, so dass in diesen Fällen von einer ausreichenden Vernetzung ausgegangen werden kann.

**Tabelle 4.18** Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polysiloxanen (**USG II**)

<b>Ansatz</b>	<b>Polysiloxan</b>	<b>AIBN mg</b>	<b>Emulgator</b>	<b>CHCl<sub>3</sub> ml</b>	<b>Kugelgröße nm (PDI)</b>
<b>MP-S33</b>	40,6 mg <b>PoSi 11</b>	5,7	9,8 mg SDS	0,7	66 (0,16)
<b>MP-S34</b>	26,4 mg <b>PoSi 13</b>	3,6	10,2 mg SDS	0,7	58 (0,15)
<b>MP-S35</b>	18,8 mg <b>PoSi 13</b>	4,1	10,0 mg CTAB	0,7	53 (0,19)
<b>MP-S36</b>	31,3 mg <b>PoSi 17</b>	6,3	10,7 mg SDS	0,7	62 (0,15)
<b>MP-S37</b>	30,9 mg <b>PoSi 19</b>	4,9	10,0 mg SDS	0,7	71 (0,14)
<b>MP-S38</b>	42,2 mg <b>PoSi 20</b>	5,9	9,8 mg SDS	0,7	71 (0,14)
<b>MP-S39</b>	40,3 mg <b>PoSi 21</b>	5,1	10,0 mg SDS	0,7	76 (0,13)
<b>MP-S40</b>	49,5 mg <b>PoSi 6</b>	9,1	9,9 mg SDS	0,7	68 (0,18)
<b>MP-S41</b>	62,3 mg <b>PoSi 7</b>	8,3	10,0 mg SDS	0,7	73 (0,15)
<b>MP-S42</b>	34,4 mg <b>PoSi 8</b>	4,5	10,0 mg SDS	0,7	60 (0,16)
<b>MP-S43</b>	49,9 mg <b>PoSi 8</b>	6,0	5,2 mg SDS	0,7	80 (0,15)
<b>MP-S44</b>	51,7 mg <b>PoSi 8</b>	5,0	2,1 mg SDS	0,7	99 (0,13)
<b>MP-S45</b>	50,8 mg <b>PoSi 8</b>	8,8	9,9 mg SDS	0,7	69 (0,17)
<b>MP-S46</b>	47,9 mg <b>PoSi 8</b>	8,1	2,0 mg SDS	0,7	96 (0,13)
<b>MP-S47</b>	95,1 mg <b>PoSi 8</b>	16,6	2,4 mg SDS	1,4	117 (0,10)

Die Ergebnisse zeigen, dass der Miniemulsionsprozess prinzipiell auch bei Verwendung des Ultraschallgeräts **USG II** für alle verwendeten Polysiloxane gut funktioniert. Es wurden

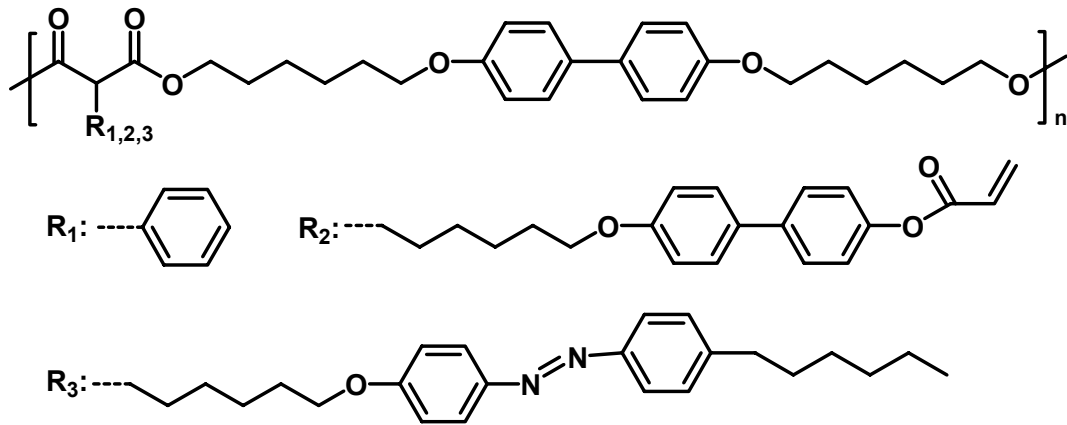
jedoch mit Durchmessern im Bereich von ca. 50 bis 120 nm allgemein deutlich kleinere Kolloide als bei Verwendung des Ultraschallgeräts **USG I** hergestellt. Durch Erhöhung der Emulgator- und Verringerung der Polymermenge können auch hier prinzipiell kleinere Kolloide erhalten werden (siehe **MP-S42** bis **MP-S44**).

Der Vergleich mit den ebenfalls mit **USG II** hergestellten Polystyrollatizes (**MP 2**: 110 nm) zeigt, dass bei Verwendung der Polysiloxane kleinere Kolloide erhalten wurden. Die erhaltenen Kugelgrößen scheinen demnach trotz der zu Beginn des Miniemulsionsprozesses im Vergleich zur Chloroformmenge relativ geringen Polymermenge nicht unabhängig vom verwendeten Polymer zu sein.

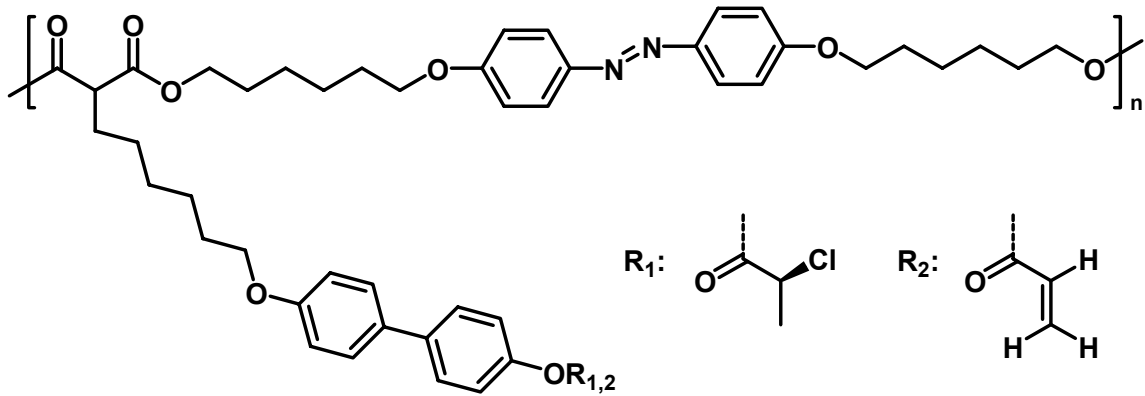
#### **4.2.4 Miniemulsionsprozess mit flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren**

Um herauszufinden, ob analog zu Huck et al.<sup>[102]</sup> bei Verwendung flüssigkristalliner Hauptkettenpolymere unrunde Kolloide hergestellt werden können, wurden die im AK Zentel von Patrick Beyer synthetisierten, aber noch nicht näher charakterisierten Hauptkettenpolymere **H 1** bis **H 4** für den Miniemulsionsprozess verwendet (siehe Schema 4.3).

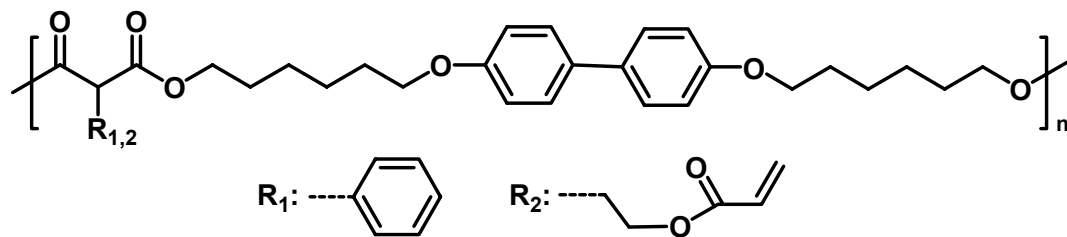
H 1:  $R_1 = 0,8$   $R_2 = 0,1$   $R_3 = 0,1$



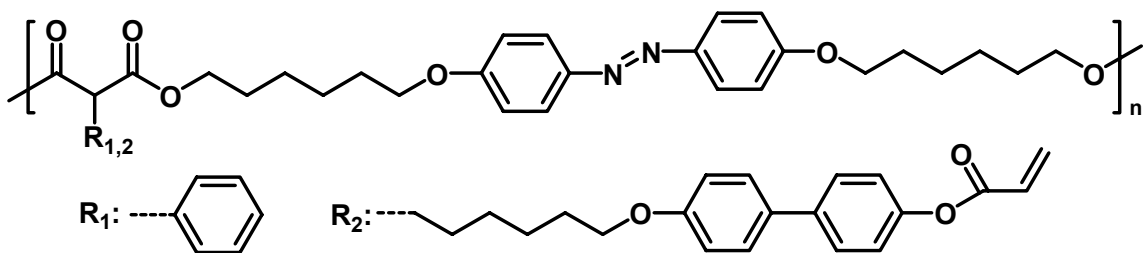
H 2:  $R_1 = 0,7$   $R_2 = 0,3$



H 3:  $R_1 = 0,8$   $R_2 = 0,2$



H 4:  $R_1 = 0,9$   $R_2 = 0,1$



**Schema 4.3** Strukturformeln der verwendeten flüssigkristallinen Hauptkettenpolymere



Der Miniemulsionsprozess erfolgte analog der bei den Polysiloxanen unter Verwendung des Ultraschallgeräts **USG II** beschriebenen Durchführung, wobei die in Tabelle 4.19 angegebenen Mengen an Polymer, AIBN und Emulgator sowie 0,7 ml Chloroform und 5 ml millipore Wasser verwendet wurden.

**Tabelle 4.19** Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren

<b>Ansatz</b>	<b>Polymer</b>	<b>AIBN mg</b>	<b>Emulgator</b>	<b>Kugelgröße nm (PDI)</b>
<b>MP-H1</b>	33,0 mg <b>H 1</b>	5,9	3,0 mg SDS	91 (0,16)
<b>MP-H2</b>	30,0 mg <b>H 2</b>	5,6	3,2 mg SDS	82 (0,14)
<b>MP-H3</b>	34,9 mg <b>H 3</b>	5,1	2,4 mg SDS	87 (0,14)
<b>MP-H4</b>	36,5 mg <b>H 4</b>	5,1	2,2 mg SDS	89 (0,18)
<b>MP-H5</b>	62,0 mg <b>H 1</b>	0	2,2 mg SDS	110 (0,14)
<b>MP-H6</b>	20,0 mg <b>H 2</b> + 4,0 mg 4,4'-Dipentylazoxybenzol	4,2	2,4 mg SDS	94 (0,19)

Durch den Miniemulsionsprozess konnten die Hauptkettenpolymere in Kolloide mit Durchmessern im Bereich von ca. 80 bis 110 nm überführt werden. Für den Ansatz **MP-H5** wurde das AIBN weggelassen, um zu überprüfen, ob die Vernetzung Einfluss auf die Form der entstehenden Kolloide hat. Außerdem wurde beim Ansatz **MP-H6** 4,4'-Dipentylazoxybenzol als niedermolekularer Flüssigkristall zugegeben, um zu überprüfen, ob dies einen positiven Einfluss auf die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase innerhalb der Kolloide hat.

#### 4.2.5 Miniemulsionsprozess mit flüssigkristallinen Polyacrylaten

Ein Teil der durch radikalische Polymerisation der Acrylatmonomere erhaltenen flüssigkristallinen Polyacrylate wurden ebenfalls für den Miniemulsionsprozess verwendet, um die Form der so erhaltenen Kolloide zu untersuchen.

Dazu wurde das entsprechende Polymer in 3,4 ml Chloroform und der Emulgator in 10 ml millipore Wasser gelöst (siehe Tabelle 4.20). Die beiden Lösungen wurden vereinigt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde 5 Minuten beschallt (**USG I**, 90 % Amplitude). Danach wurde die Suspension in einem offenen Kolben unter Rühren 3 Stunden auf 62 °C erhitzt. Für die Ansätze **MP-P4S**, **MP-P5S** und **MP-P6S** wurden das Ultraschallgerät **USG II** sowie 0,7 ml Chloroform und 5 ml millipore Wasser verwendet; ansonsten erfolgte die Durchführung analog.

**Tabelle 4.20** Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polyacrylaten

<b>Ansatz</b>	<b>Polymer</b>	<b>Emulgator</b>	<b>Kugelgröße nm (PDI)</b>
<b>MP-P4S</b>	72,0 mg <b>P 4-1</b>	2,2 mg SDS	98 (0,15)
<b>MP-P5S</b>	71,7 mg <b>P 5-1</b>	2,2 mg SDS	93 (0,16)
<b>MP-P6S</b>	81,1 mg <b>P 6-1</b>	2,2 mg SDS	108 (0,12)
<b>MP-P7S</b>	20,2 mg <b>P 7-1</b>	20,6 mg SDS	98 (0,15)
<b>MP-P7C</b>	42,9 mg <b>P 7-1</b>	20,0 mg CTAB	101 (0,14)
<b>MP-P8S</b>	75,2 mg <b>P 8-1</b>	20,9 mg SDS	134 (0,11)
<b>MP-P8C</b>	62,4 mg <b>P 8-1</b>	20,2 mg CTAB	109 (0,14)
<b>MP-P9S</b>	72,6 mg <b>P 9-1</b>	20,1 mg SDS	144 (0,09)
<b>MP-P9C</b>	107,7 mg <b>P 9-1</b>	20,9 mg CTAB	130 (0,12)
<b>MP-P11S</b>	75,0 mg <b>P 11-1</b>	20,9 mg SDS	145 (0,11)
<b>MP-P11C</b>	75,5 mg <b>P 11-1</b>	20,2 mg CTAB	117 (0,14)
<b>MP-P12S</b>	75,2 mg <b>P 12-1</b>	20,2 mg SDS	123 (0,11)
<b>MP-P12C</b>	66,2 mg <b>P 12-1</b>	20,2 mg CTAB	102 (0,14)
<b>MP-P13S</b>	75,3 mg <b>P 13-1</b>	20,7 mg SDS	119 (0,10)
<b>MP-P13C</b>	27,2 mg <b>P 13-1</b>	20,5 mg CTAB	103 (0,08)
<b>MP-P14S</b>	75,5 mg <b>P 14-1</b>	20,6 mg SDS	93 (0,19)
<b>MP-P14C</b>	75,2 mg <b>P 14-1</b>	20,1 mg CTAB	135 (0,09)
<b>MP-P15S</b>	75,6 mg <b>P 15-1</b>	20,9 mg SDS	137 (0,08)
<b>MP-P15C</b>	54,2 mg <b>P 15-1</b>	20,5 mg CTAB	145 (0,09)

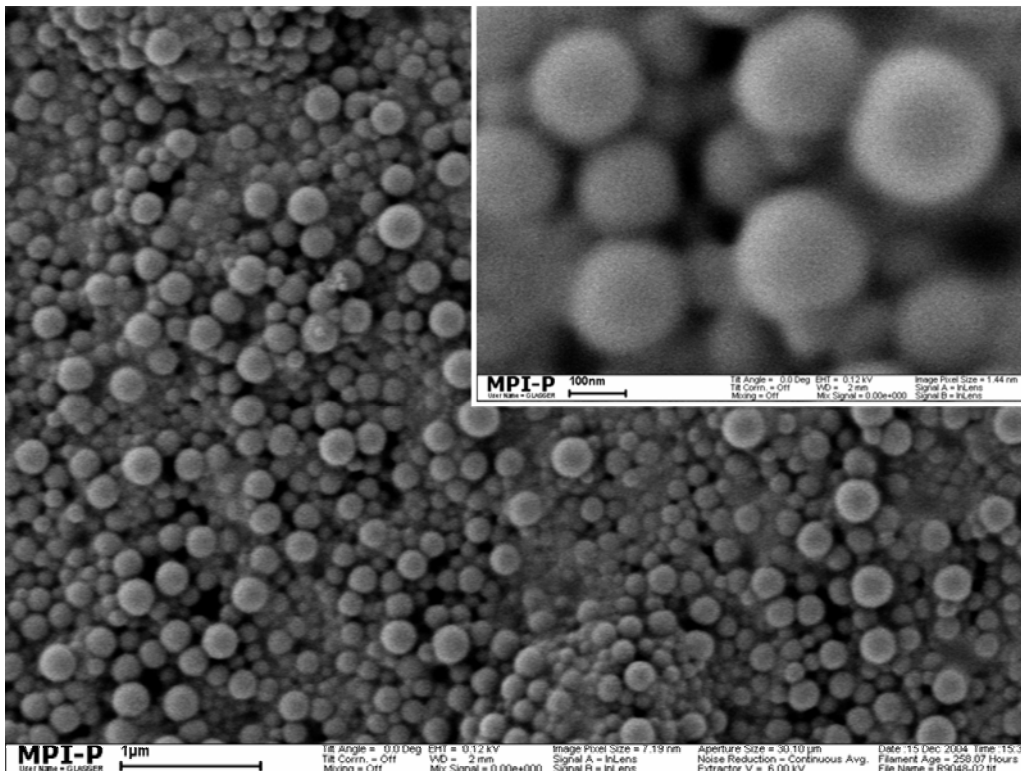
Die Polyacrylate ließen sich ebenfalls erfolgreich mittels des Miniemulsionsprozesses mit den ionischen Emulgatoren SDS und CTAB in Kolloide mit Durchmessern im Bereich von ca. 90 bis 150 nm überführen. Bei vergleichbaren Ansätzen werden für die Polymere mit 6er-Spacer für SDS und für die Polymere mit 11er-Spacer für CTAB größere Kugeln erhalten. Es scheint demnach vom System abzuhängen, welcher Emulgator zu größeren Kolloiden führt.

#### **4.2.6 Charakterisierung der durch den Miniemulsionsprozess hergestellten flüssigkristallinen Kolloide**

Zusätzlich zur Polydispersitäts- und Größenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung bei einem festen Streuwinkel von 90° wurden die durch den Miniemulsionsprozess hergestellten flüssigkristallinen Kolloide auch mittels Rasterelektronenmikroskopie („Scanning Electron Microscopy“, SEM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Kryo-TEM untersucht.

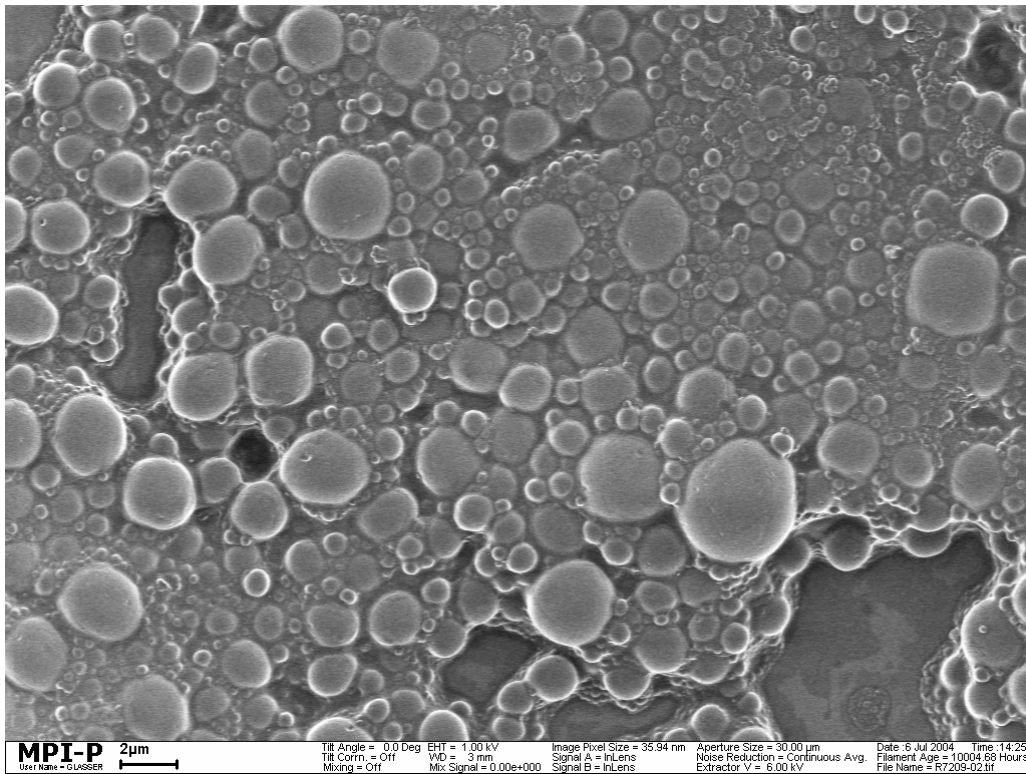
#### 4.2.6.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Für die Kolloide aus flüssigkristallinen Polysiloxanen wurden unter anderem aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperaturen nur in Einzelfällen SEM-Bilder erhalten. Abbildung 4.14 zeigt beispielhaft das SEM-Bild von Kolloiden aus einem vernetzten „verdünnten“ Polysiloxan mit 2-Ring-Mesogenen (**MP-S5**). Durch die Vernetzung sind die erhaltenen Kolloide stabil genug, um sie im trockenen Zustand mittels SEM abzubilden. Es konnte gezeigt werden, dass diese wie auch alle anderen aus flüssigkristallinen Polysiloxanen hergestellten Kolloide eine runde Form aufweisen. Dies widerspricht den Erwartungen, dass die durch Vernetzung der Polysiloxane erhaltenen flüssigkristallinen Elastomere analog zu den Hauptkettenpolymeren von Huck et al. Partikel mit einer unrunder Form ausbilden könnten.

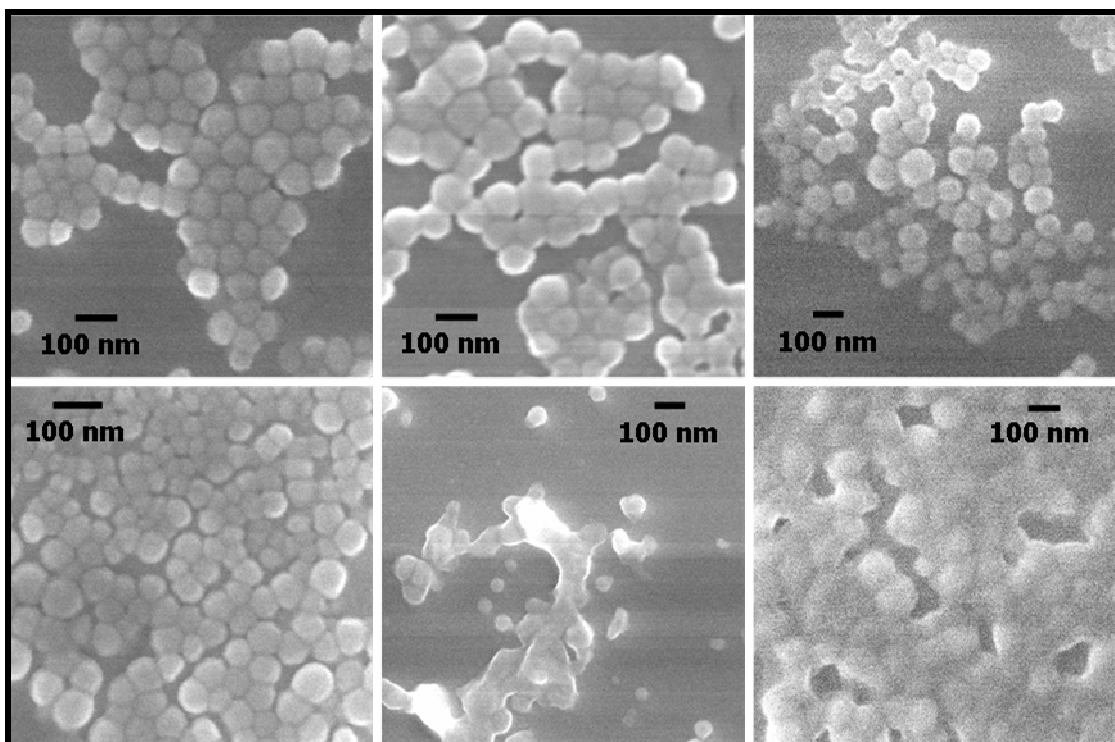


**Abbildung 4.14** SEM-Bild von **MP-S5**

Das in Abbildung 4.15 gezeigte SEM-Bild der mit Lutensol AT 50 als nichtionischem Emulgator hergestellten Kolloide (**MP-S27**) verdeutlicht noch einmal die extrem hohe Polydispersität der erhaltenen Kolloide.

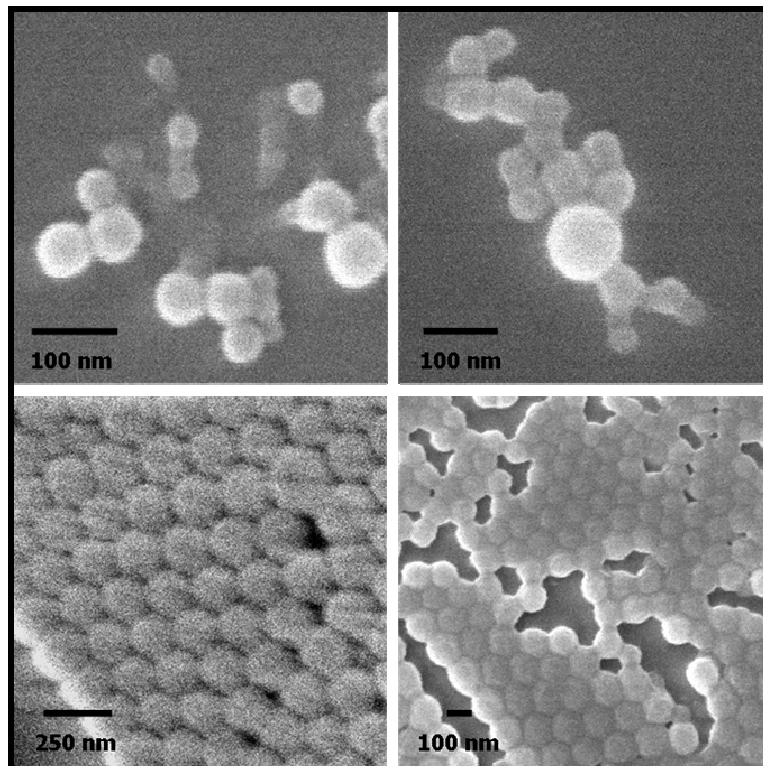


**Abbildung 4.15** SEM-Bild von **MP-S27**



**Abbildung 4.16** SEM-Bilder von Kolloiden aus flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren (oben links: **MP-H1**; oben Mitte: **MP-H2**; oben rechts: **MP-H5**; unten links: **MP-H3**; unten Mitte: **MP-H4**; unten rechts: **MP-H6**)

Für alle 4 verschiedenen flüssigkristallinen Hauptkettenpolymere wurden entgegen den Erwartungen nur runde Kolloide gefunden (siehe Abbildung 4.16). Sowohl das Weglassen der Vernetzung (**MP-H5**) als auch die Zugabe des niedermolekularen Flüssigkristalls 4,4'-Dipentylazoxybenzol (**MP-H6**) konnten keine Änderung der runden Kugelform bewirken. Ursache hierfür könnten die niedrigen Molekulargewichte der verwendeten Polymere sein. Außerdem könnten die durch DCC-Veresterung synthetisierten Polymere eventuell noch mit Resten von Harnstoff verunreinigt gewesen sein.



**Abbildung 4.17** SEM-Bilder von Kolloiden aus flüssigkristallinen Polyacrylaten (*oben links: MP-P5S; oben rechts: MP-P6S; unten links: MP-P11S; unten rechts: MP-P15S*)

Die Kolloide aus den verschiedenen Polyacrylaten sind ebenfalls alle rund, wie die SEM-Bilder einiger beispielhaft in Abbildung 4.17 gezeigter Kolloide belegen.

#### 4.2.6.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der weiteren Charakterisierung der Kolloide ist nun von Interesse, ob die smektische Struktur innerhalb der flüssigkristallinen Kolloide erhalten bleibt und ob die Symmetrie der smektischen Phase oder die Symmetrie der sphärischen Kolloide dominiert. Erste Hinweise auf die Existenz einer smektischen Ordnung innerhalb der Kolloide wurden durch Röntgenmessungen der wässrigen Dispersionen der Polysiloxankolloide erhalten. Diese haben zum Beispiel für **MP-S19** smektische Schichtreflexe gezeigt, die einer Schichtdicke

von 4,5 nm entsprechen. Um die smektische Ordnung innerhalb der flüssigkristallinen Kolloide im Detail zu untersuchen, wurden sowohl TEM-Messungen mit den eingetrockneten, unbehandelten Polysiloxankolloiden als auch Kryo-TEM-Messungen mit Polysiloxankolloiden, die in einer dünnen Schicht von gefrorenem Wasser eingebettet waren, durchgeführt.

Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich die smektische Schichtstruktur innerhalb der Kolloide aus „verdünnten“ Polysiloxanen (siehe Abbildung 4.18 und 4.19). Dass die smektische Schichtstruktur so deutlich zu erkennen ist, ist erstaunlich, da klassische smektische Phasen nur einen sehr geringen Kontrast zwischen den Schichten aufweisen. Die Ursachen hierfür sind, dass zum einen keine scharfe Abgrenzung zwischen den Schichten existiert (vielmehr stellt die smektische Schichtstruktur mehr eine sinusförmige Dichtefluktuations der Mesogene dar) und dass zum anderen wenig Kontrast von der molekularen Zusammensetzung der Mesogene im Vergleich zum Rückgrat (meist nur C, H, N, O) zu erwarten ist. Als Folge hiervon war es bisher noch nie möglich, die smektische Schichtstruktur unbehandelter Proben durch TEM-Messungen sichtbar zu machen.<sup>[128]</sup> Im Fall der flüssigkristallinen Polysiloxane resultiert der ohne zusätzliches Anfärben vorhandene Kontrast aus der chemischen Struktur, die Silizium im Polymerrückgrat beinhaltet. Dies würde jedoch nicht ausreichen, um den beobachteten Kontrast zu erklären, solange nur eine sinusförmige Dichtefluktuations vorliegt. Demnach sind die TEM-Messungen auch ein Beweis für das Modell der Mikrophasenseparation zwischen den Mesogenen und den Polysiloxanketten, die basierend auf Röntgenmessungen indirekt für smektische Copolysiloxane vorhergesagt wurde.<sup>[45-47]</sup> (Die Röntgenmessungen zeigen eine lineare Abhängigkeit der smektischen Schichtdicke von dem Verhältnis zwischen Mesogenen und unsubstituierten Oligosiloxaneinheiten.)

Für die mittels Kryo-TEM in einer amorphen Wassermatrix untersuchten Polysiloxankolloide wurde eine smektische Schichtdicke von 4,4 nm für **MP-S19** und 4,2 nm für **MP-S5** und **MP-S7** gefunden. Diese Werte stimmen gut mit den mittels Röntgenstreuung erhaltenen Werten für das Bulkmaterial überein, wohingegen TEM-Untersuchungen der eingetrockneten Kolloide immer eine kleinere smektische Schichtdicke aufweisen (3,5 nm für **MP-S7** und 3,2 nm für **MP-S19**). Dies könnte sich durch die von Stannarius während des Streckens smektischer Elastomere erhaltenen Ergebnisse erklären lassen.<sup>[129]</sup> Er konnte zeigen, dass die smektische Schichtdicke während des Streckens parallel zur smektischen Schichtstruktur in Analogie zur Schrumpfung eines Gummibands senkrecht zur Ausdehnungsrichtung schrumpft. In den eingetrockneten Proben könnten sich die Kugeln auf dem Substrat zu einer mehr pfannkuchenartigen Struktur deformieren, was eine Streckung parallel zu den smektischen Schichten verursachen würde.

Die Visualisierung der smektischen Schichtstruktur macht es nun möglich, das Wechselspiel zwischen der Kugelsymmetrie und der Symmetrie der smektischen Phase zu untersuchen. Zwei Extremfälle scheinen dabei möglich zu sein:

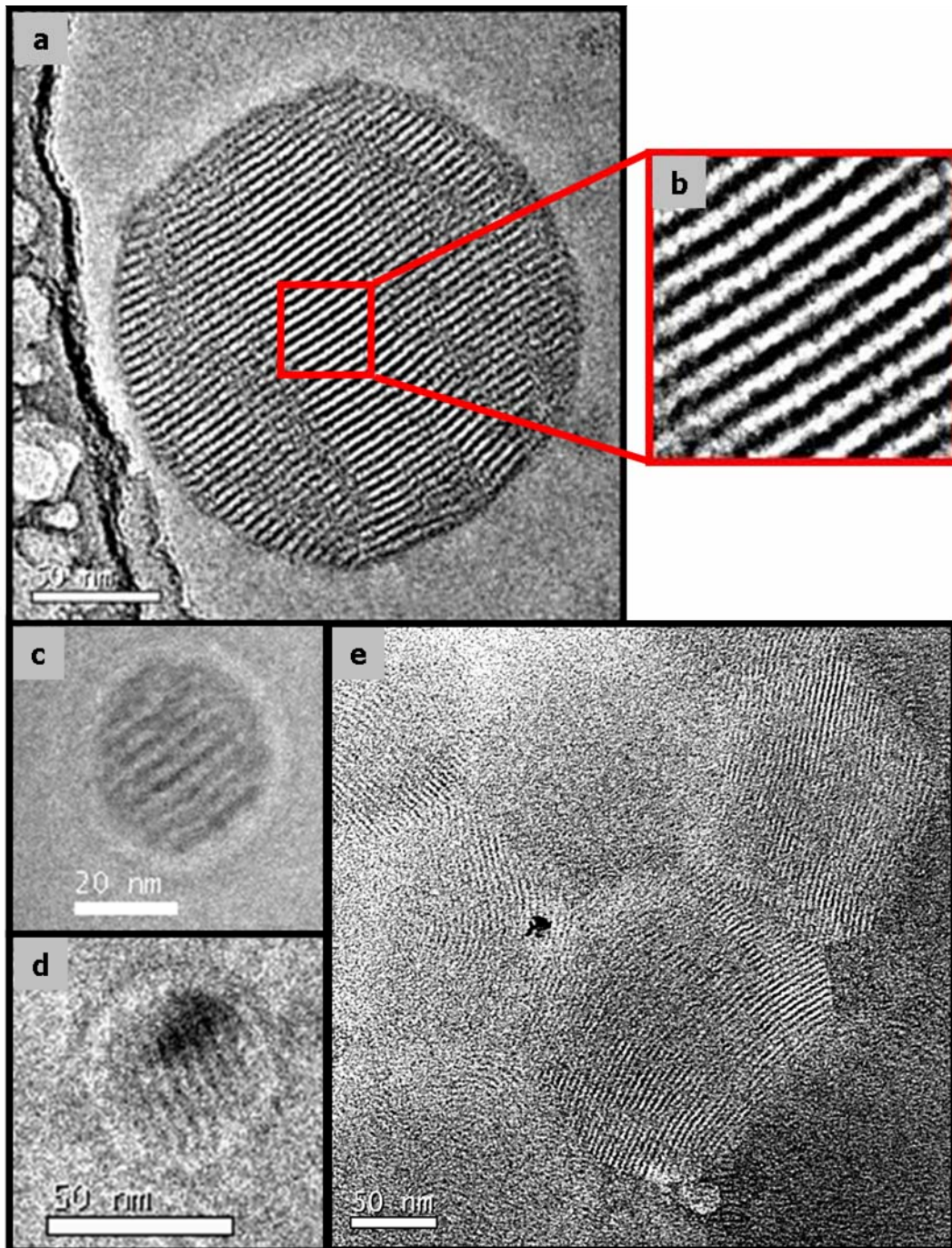
Für größere Kolloide und für smektische Phasen, in denen der Biegemodul der smektischen Schichten groß ist, kann angenommen werden, dass die Symmetrie der smektischen Phase dominiert. Als Ergebnis werden Kolloide mit geraden smektischen Schichten und eventuell einer leicht deformierten Form erwartet.

Andererseits sollte für kleinere Kolloide und Smekten, in denen der Biegemodul niedrig ist, die Symmetrie der Kugel dominieren. Folglich können perfekte Kugeln mit smektischen Schichten, die der Oberfläche folgen (zwiebelartige Form) erwartet werden.

Der Biegemodul von Smekten ist eine Kontinuumseigenschaft und es ist schwierig, ihn genau mit der Molekülstruktur in Verbindung zu bringen.<sup>[130]</sup> Im Fall der verwendeten Polysiloxane scheint es jedoch plausibel, dass die 3-Ring-Mesogene mit ihrem längeren steifen Mittelteil einen größeren Biegemodul aufweisen sollten.

Die TEM-Bilder in den Abbildungen 4.18 und 4.19 zeigen, dass offensichtlich beide Orientierungen möglich sind.

Die TEM-Bilder in Abbildung 4.18 zeigen Beispiele für smektische Kolloide mit geraden, nahezu ungebogenen smektischen Schichten. Außerdem scheinen die Kolloide an den Polen, wo die smektische Schicht parallel zur Außenfläche verläuft, leicht von der perfekt kreisrunden Form abzuweichen. Diese parallelen Schichtstrukturen wurden auch noch in sehr kleinen Kugeln mit Durchmessern bis herab zu ca. 30 Nanometern gefunden (siehe Abbildung 4.18 c und d). Die Kolloide mit parallelen Schichtstrukturen sind speziell als anisotrope Partikel interessant, da sie polare ferroelektrische Eigenschaften haben müssen. Darauf kann geschlossen werden, weil die Helixganghöhe des Polymers mit 1 bis 2  $\mu\text{m}$  weit oberhalb der Kugelgröße (ca. 100 nm) liegt.<sup>[131]</sup> Für die hergestellten Kolloide wird die interne polare Ordnung jedoch von den Ladungen der verwendeten ionischen Emulgatoren überdeckt.

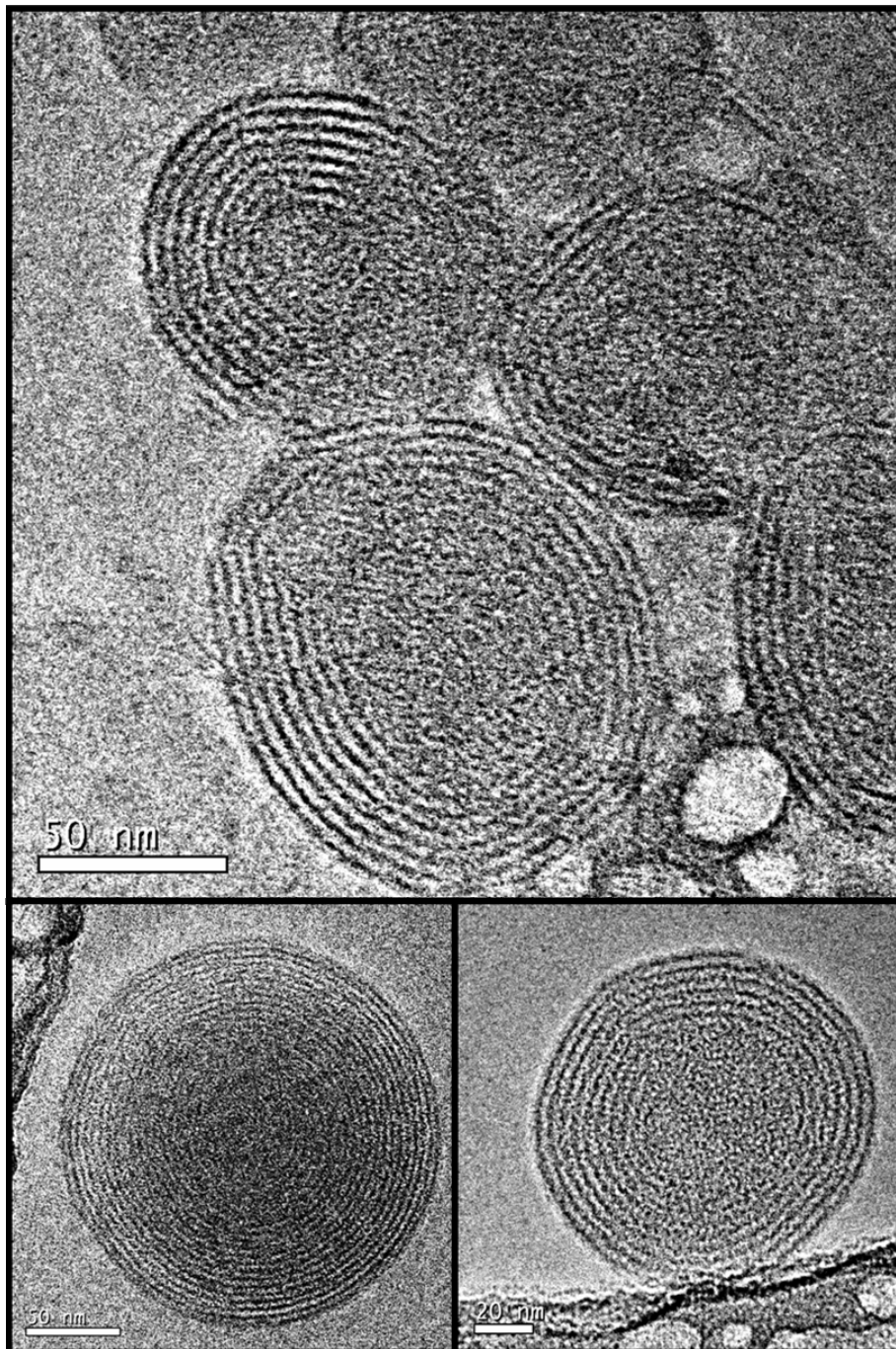


**Abbildung 4.18** TEM-Bilder von Kolloiden aus verdünnten Polysiloxanen mit 3-Ring-Mesogenen (*a*: Kryo-TEM-Bild von **MP-S19**; *b*: Vergrößerter Ausschnitt von *a*; *c*: Kryo-TEM-Bild von **MP-S47**; *d*: Kryo-TEM-Bild von **MP-S45**; *e*: TEM-Bild von **MP-S19**)

Abbildung 4.19 zeigt Beispiele von Kolloiden, in denen die smektischen Schichten der Oberfläche folgen (zwiebelartige Strukturen). Im inneren Teil der Kugeln kann die Schichtstruktur nicht aufgelöst werden. Bei den gezeigten Bildern ist die Ursache hierfür, dass die Kugeln in der Mitte die größte Dicke aufweisen. Wahrscheinlich ist die smektische



Schichtstruktur jedoch in der Mitte der Kugeln auch nicht vorhanden, da dort die Krümmung zu stark ist.



**Abbildung 4.19** TEM-Bilder von Kolloiden aus verdünnten Polysiloxanen mit 2-Ring-Mesogenen (*oben*: TEM-Bild von **MP-S7**; *unten*: Kryo-TEM-Bilder von **MP-S7**)

Die genauen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Bezug auf das gefundene unterschiedliche Orientierungsverhalten konnten bisher nicht geklärt werden. Die bisherigen Beobachtungen entsprechen jedoch den zuvor beschriebenen prinzipiellen Ideen:

Kolloide mit parallelen Schichtstrukturen wurden nur für die Polysiloxane mit 3-Ring-Mesogenen gefunden, während die zwiebelartigen Strukturen für die Polysiloxane mit 2-Ring-Mesogenen beobachtet wurden.

Für die Kolloide aus den Homopolysiloxanen konnte keine smektische Schichtstruktur sichtbar gemacht werden. Dies stimmt mit den Erwartungen überein, da im Fall der Homopolymere keine Mikrophasenseparation auftritt.

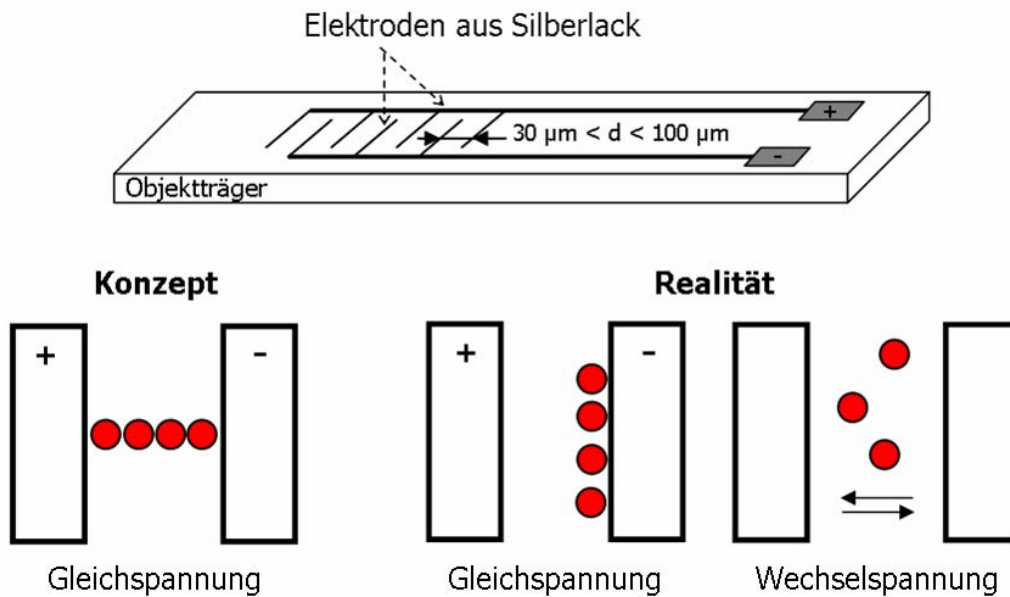
## 5 Experimente mit den anisotropen Kolloiden

Mit den durch Dispersionspolymerisation hergestellten Kolloiden mit Durchmessern im Mikrometerbereich wurden Experimente mit elektrischen Feldern und mit optischen Pinzetten durchgeführt.

### 5.1 Experimente mit elektrischen Feldern

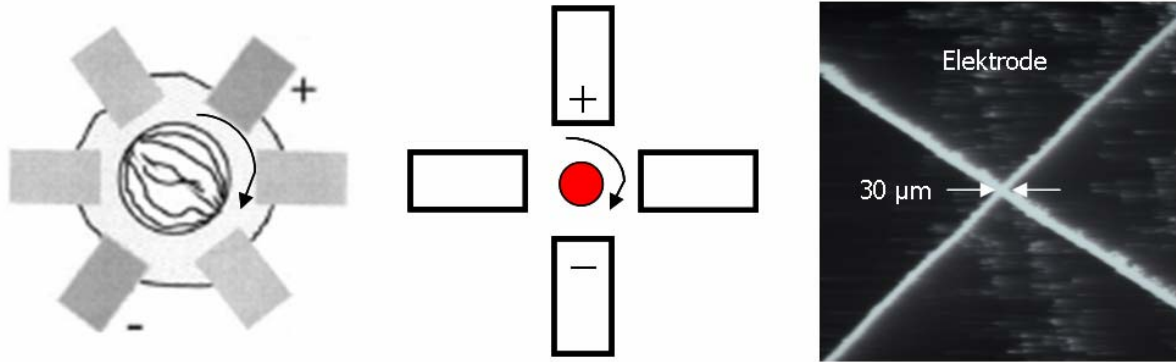
Zunächst wurden mit den Kolloiden Experimente mit elektrischen Feldern durchgeführt, was sich jedoch aus mehreren Gründen als problematisch herausstellte. So verdampfte zum Beispiel das für die Dispersionen verwendete Ethanol bei diesen Experimenten sehr schnell, so dass andere höher siedende Lösemittel gefunden werden mussten, in denen die zur Stabilisierung der Kolloide verwendete HPC löslich und das Polymer unlöslich ist. In hoch siedenden Lösemitteln wie Glycerin oder Ethylenglykol ließen sich die Kolloide nicht resuspendieren, so dass letztlich ( $\pm$ )-2-Octanol verwendet wurde. Bei freiliegenden Elektroden kommt es bei Alkoholen außerdem zur Elektrolyse des Lösemittels, was zum Teil als störende Bläschenbildung während des Experiments zu beobachten war.

Für die Experimente wurden verschiedene Elektrodenanordnungen verwendet. Als erstes wurden Fingerelektroden, die durch Aufbringen von Silberlack auf einen Objektträger hergestellt wurden, verwendet. Für diese Versuchsanordnung wurde erwartet, dass die dipolaren Kolloide bei Anlegen von Gleichspannung Linien zwischen den Elektroden bilden, wie in Schema 5.1 dargestellt ist. Experimente mit den flüssigkristallinen Kolloiden sowie auch mit auf gleiche Weise hergestellten Polystyrolkugeln zeigten jedoch, dass die Kolloide bei Gleichspannung zur negativen Elektrode (Kathode) wanderten und bei Wechselspannung abhängig von der verwendeten Frequenz unterschiedlich schnell zwischen den Elektroden hin und her wanderten. Ab einer bestimmten Frequenz (zum Beispiel 50 Hz bei 10 V Wechselspannung für Kolloide aus **P 6**) standen die Kolloide still. Die theoretisch ungeladenen Kolloide scheinen demnach wahrscheinlich aufgrund absorbiertes Kationen eine positive Ladung aufzuweisen, welche die theoretisch vorhandene dipolare Struktur der Kolloide maskiert.



**Schema 5.1** Schematische Darstellung der verwendeten Fingerelektroden (oben) sowie der erwarteten (unten links) und gefundenen (unten rechts) Versuchsergebnisse

Wie schon in der Einleitung beschrieben, haben Experimente von Crawford et al.<sup>[90]</sup> gezeigt, dass sich  $10 \mu\text{m}$  große nematische Kolloide in elektrischen Feldern schnell drehen lassen. In Analogie dazu wurden Drehexperimente mit einer ähnlichen Elektrodenanordnung durchgeführt, wobei jedoch aus Gründen der einfacheren Realisierung nur 4 Elektroden verwendet wurden. Die Elektroden sollten einen möglichst geringen Abstand voneinander haben, damit möglichst große Feldstärken erreicht werden und um das Einfangen einer Kugel in der Mitte der Anordnung zu vereinfachen. Ein Nachteil dabei war, dass sich bei Verwendung von Silberlack nur vorne spitz zulaufende Elektroden auf den Objektträger aufbringen ließen, wodurch kein einheitliches Feld erhalten werden konnte (siehe Abbildung 5.1 rechts). Die kleinsten Abstände zwischen den Elektrodenspitzen lagen im Bereich von  $30 \mu\text{m}$ , so dass mit der verwendeten Drehapparatur mit maximal  $0,47 \text{ V}/\mu\text{m}$  nur geringere Feldstärken als bei Crawford et al. ( $2 - 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) erreicht werden konnten. Außerdem störten auch bei diesen Versuchen die Ladungen der Kolloide, wodurch bei den durchgeführten Experimenten analoge Beobachtungen wie zuvor gemacht wurden: Die Kugeln bewegten sich auf die verschiedenen Elektroden zu. Anstatt sich zu drehen, bewegten sie sich allenfalls bei ausreichend hohen Frequenzen auf einer Kreisbahn.



**Abbildung 5.1** *links*: Schematische Darstellung der Elektrodenanordnung, die von Crawford et al. verwendet wurde;<sup>[90]</sup> *Mitte*: Schematische Darstellung der verwendeten Elektrodenanordnung; *rechts*: Mikroskopbild der verwendeten Elektrodenanordnung

Da die auf den Kolloiden vorhandenen Ladungen allgemein bei Experimenten der Kolloide mit elektrischen Feldern stören, wurde nach anderen ladungsunabhängigen Methoden gesucht, um die Kugeln zu manipulieren.

## 5.2 Experimente mit einer optischen Pinzette

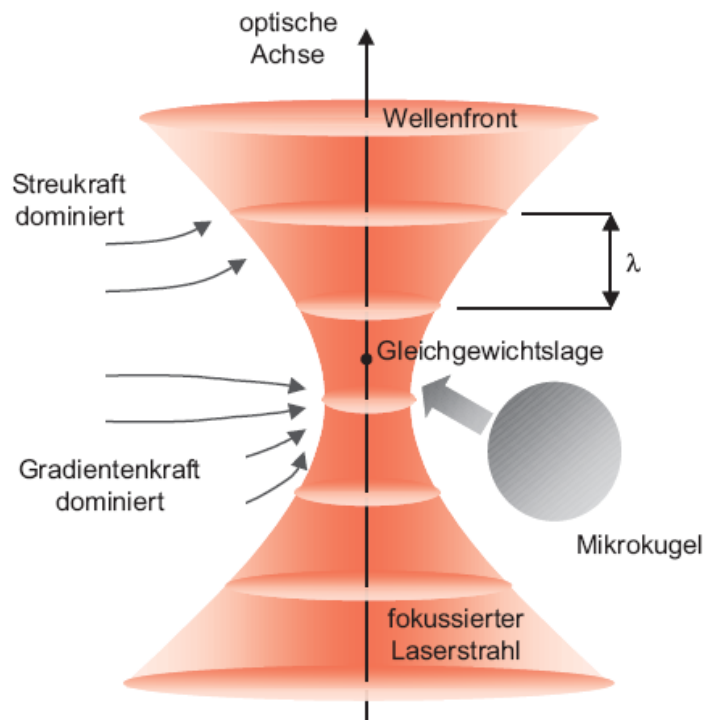
Im folgenden wurde zu Experimenten mit einer optischen Pinzette übergegangen. Vorteile hierbei sind unter anderem, dass die Ladungen der Kolloide nicht stören und niedrig siedende Lösemittel verwendet werden können.

### 5.2.1 Allgemeines zu optischen Pinzetten

Bei einer optischen Pinzette handelt es sich um ein physikalisches, photonisches Werkzeug zum berührungslosen Festhalten und Manipulieren von Teilchen, deren Durchmesser in der Größenordnung von Nano- bis Mikrometern liegen.<sup>[132]</sup> Seit der Entwicklung der optischen Pinzette von Athur Ashkin im Jahre 1986<sup>[133]</sup> haben diese Werkzeuge eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten in der Biologie, Physik, Chemie und Medizin gefunden. So dienen optische Pinzetten heute zum Beispiel zur Untersuchung von Atomen, Mikrotröpfchen und -partikeln sowie zur Manipulation von einzelnen Zellen und organischen Molekülen.

Die Idee, den Strahlungsdruck von Licht zur Manipulation von Objekten einzusetzen, wurde in der Wissenschaft bereits früh aufgegriffen. Doch erst mit der Entwicklung des Lasers in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde es möglich, intensitätsstarkes kollimiertes Licht zu erzeugen und somit ausreichend große Kräfte zu realisieren, die in der Lage sind, mikroskopische Objekte mit einer geringen Masse zu manipulieren.

Eine optische Pinzette besteht im wesentlichen aus einem stark fokussierten Laserstrahl. Gewöhnlich wird ein Mikroskopobjektiv mit hoher numerischer Apertur verwendet, um die starke Fokussierung zu erreichen. Nähert sich ein Objekt dem Fokus, kommt es aufgrund der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie zu einem Impulsübertrag vom Licht auf das Teilchen. Dabei treten zwei Kräfte auf: Die *Streukraft*, die in Ausbreitungsrichtung des Lichts wirkt, und die *Gradientenkraft*, die in Richtung des Laserfokus wirkt. Sofern die Gradientenkräfte die Streukräfte überwiegen, wird das Teilchen in den Fokus hineingezogen und in der Gleichgewichtslage festgehalten. Diese Gleichgewichtslage ist wegen der Streukraft etwas in Ausbreitungsrichtung des Lichts entlang der optischen Achse verschoben (siehe Schema 5.2).



**Schema 5.2** Schematische Darstellung einer optischen Pinzette<sup>[132,134]</sup>

Für die theoretische Beschreibung einer optischen Pinzette werden anhängig von der Teilchengröße 2 Grenzfälle unterschieden:

*a) Strahlenoptische Betrachtung der optischen Pinzette*

Im Mie-Regime, in dem die Teilchendurchmesser wesentlich größer als die Wellenlänge des Laserlichts sind, können die optischen Kräfte durch einfache Strahlenoptik berechnet werden.<sup>[133,135]</sup> Die Streukraft, die dem Strahlungsdruck entspricht, entsteht durch Streuung und Reflexion des Lichts an der Oberfläche des Objekts. Für ein isotrop streuendes Teilchen heben sich die einzelnen Komponenten bis auf die in Ausbreitungsrichtung des Lichts

weisende Komponente auf. Das Teilchen wird somit in diese Richtung beschleunigt. Dem entgegen wirkt die Gradientenkraft, die durch Brechung des Lichts an der Oberfläche des Teilchens bei Ein- und Austritt des Laserlichts verursacht wird und in Richtung des Fokus wirkt, sofern der Brechungsindex des Teilchens größer als der des Lösemittels ist.

### *b) Elektromagnetische Betrachtung der optischen Pinzette*

Im Rayleigh-Regime, in dem die Teilchendurchmesser wesentlich kleiner als die Wellenlänge des verwendeten Laserlichts sind, werden die Teilchen als punktförmige Dipole betrachtet. Die Streukraft resultiert in diesem Fall aus der Absorption und Reemission von Licht durch den Dipol und die Gradientenkraft aus den Wechselwirkungen der induzierten Dipole mit den inhomogenen elektrischen Feldern des Lasers.<sup>[133,136]</sup>

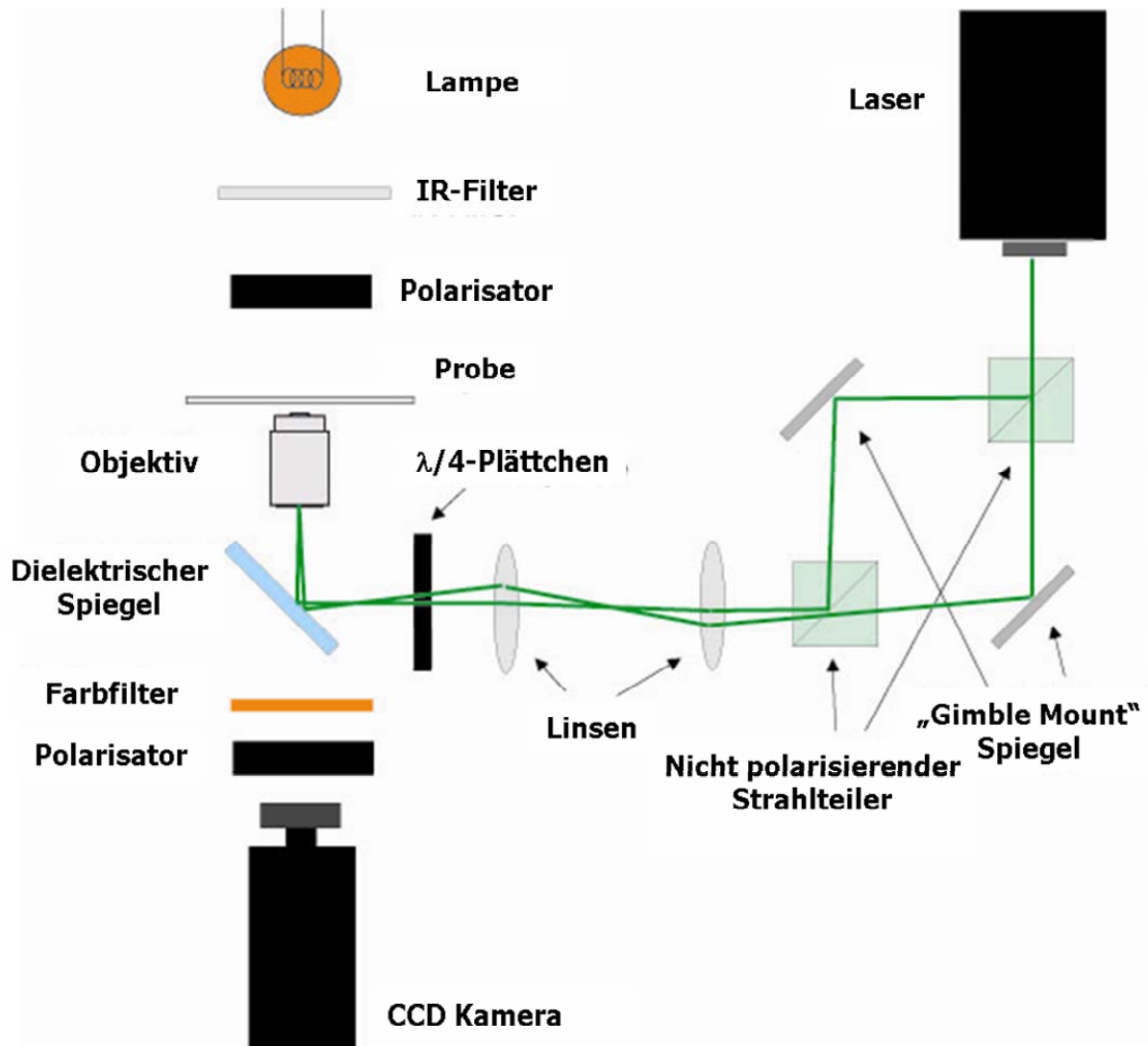
Im Übergangsregime, in dem die Teilchengröße im Bereich der Wellenlänge des Lasers liegt, ist die theoretische Beschreibung sehr kompliziert.

## **5.2.2 Versuchsaufbau und Durchführung**

Da die optische Pinzette nicht selbst aufgebaut, sondern der in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Maret/ Dr. T. Gisler an der Universität Konstanz vorhandene Aufbau verwendet wurde, wurde ein Zweifallensystem verwendet. Durch Blockieren eines Strahlengangs wurde jedoch nur eine der zwei Fallen für die Experimente benutzt. Der Versuchsaufbau ist in Schema 5.3 sowie Abbildung 5.2 dargestellt. Zur Erzeugung der optischen Pinzette wird ein frequenzverdoppelter ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) Nd:YAG-Laser (Verdi-V2, Coherent Inc.) verwendet. Durch eine Anordnung von Spiegeln, Strahlteilern und Linsen gelangt der Strahl des Lasers schließlich in das Objektiv und wird fokussiert. Der Einbau des Lambdaviertel-Plättchens dient dazu, dass das linear polarisierte Licht des Lasers in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt wird. Wenn anisotrope Kolloide mit einer optischen Pinzette mit zirkular polarisiertem Licht eingefangen werden, wird ein Drehmoment („torque“  $T$ ) auf die Kolloide übertragen und sie rotieren.<sup>[124,137]</sup> Dieser Rotationskraft wirkt die Stokes-Reibung entgegen, woraus eine konstante Rotationsfrequenz  $f$  resultiert, die gegeben ist durch:

$$f = \frac{T}{8 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r^3} \quad (\mathbf{I}) \text{ mit } r = \text{Partikelradius, } \eta = \text{Viskosität des Lösemittels.}$$

Zur Beobachtung der Partikel dient das in Schema 5.3 links dargestellte Polarisationsmikroskopiesystem, mit dem die Partikel auf die CCD-Kamera abgebildet werden.



**Schema 5.3** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Für die Durchführung der Experimente wurden die Kolloiddispersionen mit einer 10 millimolaren wässrigen SDS-Lösung stark verdünnt, um Partikelaggregationen zu verhindern. Einige Tropfen der so verdünnten Dispersion wurden dann in die etwa 170  $\mu\text{m}$  dicke Messzelle gegeben (genaue Präparation siehe Experimenteller Teil). Die Probe wurde in den Versuchsaufbau eingebaut und die Partikel wurden ca. 10 bis 20  $\mu\text{m}$  oberhalb des Messzellenbodens eingefangen. Alle Messungen wurden bei einer konstanten Laserausgangsleistung von 10 mW durchgeführt. Diese reduziert sich im Verlauf des Strahlengangs durch Strahlteiler etc. auf etwa  $\frac{1}{4}$ , die genaue Leistung der optischen Pinzette wurde jedoch nicht gemessen.

Wenn ein Teilchen gefangen wurde, wurde zunächst zur Größenbestimmung ein fokussiertes Bild mit ungekreuzten Polarisatoren aufgenommen. Dann wurden die Polarisatoren gekreuzt und es wurden ca. 10000 Bilder mit einer Geschwindigkeit von 30 Bildern pro Sekunde aufgenommen.



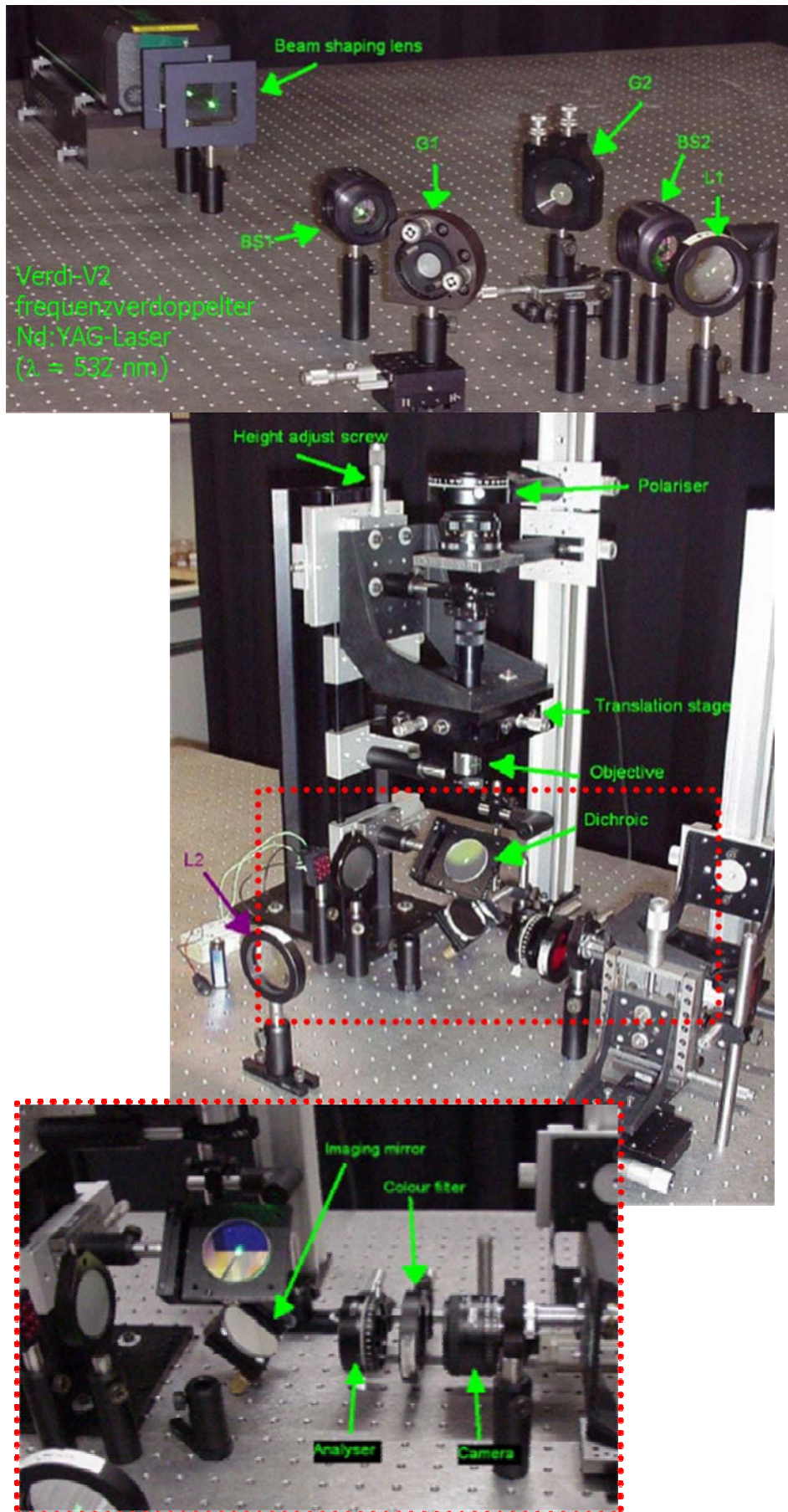


Abbildung 5.2 Photos des verwendeten Versuchsaufbaus

### 5.2.3 Versuchsergebnisse

Mit der zuvor beschriebenen optischen Pinzette mit zirkular polarisiertem Licht wurden Kolloide aus den Polymeren **P 7** bis **P 9** sowie **P 13** mit Durchmessern im Bereich von 0,7 bis 3,7  $\mu\text{m}$  eingefangen und gedreht. Generell wurden dabei folgende Beobachtungen gemacht:

Im Fall kleiner Kolloide ( $d < 1,6 \mu\text{m}$ ) war es sehr schwierig, diese für einen längeren Zeitraum einzufangen, da sie meist direkt wieder aus der Pinzette „rausgeschossen“ wurden. Kolloide mittlerer Größe (1,8 bis 2,5  $\mu\text{m}$  Durchmesser) ließen sich dagegen sehr einfach und oft einfangen und verblieben für längere Zeit in der Pinzette. Größere Kugeln wurden wiederum nur selten eingefangen, da diese sehr schnell sedimentierten, was zu unerwünschten Effekten wie Festhängen am Messzellenboden führte.

Bei Betrachtung der eingefangenen, rotierenden Kolloide zwischen gekreuzten Polarisatoren wurden die gleichen Beobachtungen wie schon zuvor bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der Kolloiddispersionen (siehe Kapitel 4.1.8) gemacht. Das Direktorfeld der Kolloide depolarisiert das Licht, so dass unter der Voraussetzung eines bipolaren Direktorfeldes in den Partikeln die kleinen Kolloide als Punkte erscheinen, deren Helligkeit vom Winkel, unter dem sie zwischen den gekreuzten Polarisatoren ausgerichtet sind, abhängig ist. Hieraus resultiert eine Intensitätsfluktuation  $I = \sin^2(2\theta)$ . Für ausreichend große Teilchen ( $d > 2 \mu\text{m}$ ) kann während der Rotation auch eine Änderung der optischen Textur beobachtet werden. Eine geringe Defokussierung der Kameralinse führt jedoch zum Teil dazu, dass die Details etwas verwischt werden und es wird wieder eine Intensitätsbeziehung  $I = \sin^2(2\theta)$  gefunden.

Durch Änderung der Position des Lambdaviertel-Plättchens (Rotation um  $90^\circ$  oder wenden des Plättchens um  $180^\circ$ ) und somit des Rotationssinns des polarisierten Lichts lässt sich die Rotationsrichtung der Kolloide zwischen im Uhrzeigersinn und gegen den Uhrzeigersinn ändern.

Einer der aufgenommenen Filme zeigt eine eingefangene Kugel, die eine andere Kugel dazu bringt, sich ebenfalls mit um diese zu drehen. Dies zeigt das Potenzial der anisotropen Kolloide als Aktuatoren.

Die Rotation der Kolloide im Laserfeld erlaubt es, die Qualität der flüssigkristallinen Ordnung (Direktorkonfiguration) in Abhängigkeit von der Kugelgröße zu untersuchen. Generell nimmt die Rotationsgeschwindigkeit mit zunehmender Kugelgröße ab, wie aus Gleichung **I** für ein konstantes Drehmoment  $T$  vorhergesagt wird. Die Effizienz der Drehmomentübertragung ist abhängig von der Anisotropie der Kolloide und somit der Direktorkonfiguration. Um herauszufinden, ob sich die Anisotropie/Doppelbrechung der Kolloide mit der Größe ändert

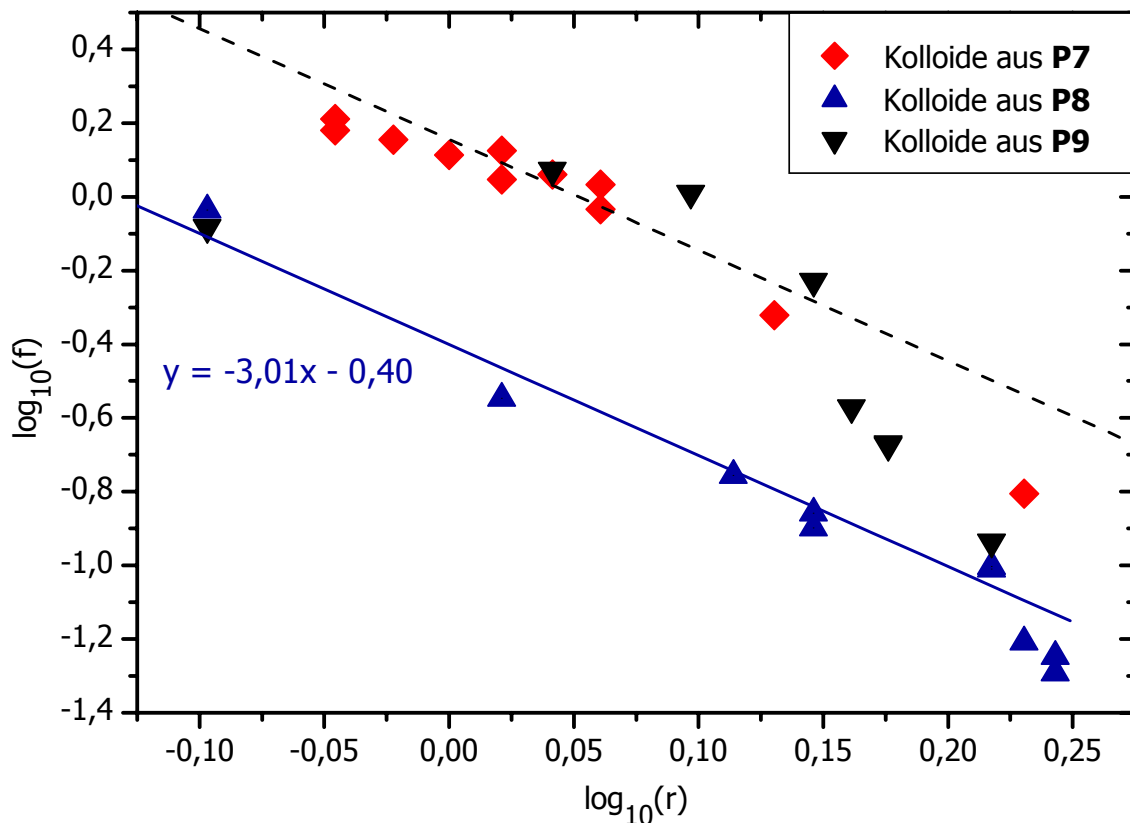
und um das Größenlimit zu bestimmen, ab dem die Kolloide polykristallin werden, wurde die Rotationsfrequenz für Kolloide unterschiedlicher Durchmesser gemessen (siehe Tabelle 5.1) und der dekadische Logarithmus der Frequenz gegen den dekadischen Logarithmus des Radius aufgetragen (siehe Abbildung 5.3).

**Tabelle 5.1** Durchmesser und Frequenzen der Kolloide aus den Polymeren **P 7** bis **P 9** sowie deren dekadischer Logarithmus (**K A-B** = Kolloid aus Polymer **A**, mit **B** sind die einzelnen Kolloide durchnummeriert)

<b>Kolloid</b>	<b>d</b> <b>μm</b>	<b>f</b> <b>Hz</b>	<b>log<sub>10</sub>(r)</b>	<b>log<sub>10</sub>(f)</b>
<b>K 7-1</b>	1,8	1,52	-0,046	0,180
<b>K 7-2</b>	1,8	1,63	-0,046	0,211
<b>K 7-3</b>	1,9	1,43	-0,022	0,154
<b>K 7-4</b>	2,0	1,30	0	0,114
<b>K 7-5</b>	2,1	1,12	0,021	0,047
<b>K 7-6</b>	2,1	1,33	0,021	0,125
<b>K 7-7</b>	2,2	1,15	0,041	0,060
<b>K 7-8</b>	2,3	0,93	0,061	-0,034
<b>K 7-9</b>	2,3	1,08	0,061	0,033
<b>K 7-10</b>	2,7	0,48	0,130	-0,321
<b>K 7-11</b>	3,4	0,16	0,230	-0,805
<b>K 8-1</b>	0,7	3,75	-0,456	0,574
<b>K 8-2</b>	1,6	0,92	-0,097	-0,036
<b>K 8-3</b>	2,1	0,28	0,021	-0,547
<b>K 8-4</b>	2,6	0,18	0,114	-0,756
<b>K 8-5</b>	2,8	0,14	0,146	-0,859
<b>K 8-6</b>	2,8	0,13	0,146	-0,899
<b>K 8-7</b>	3,3	0,10	0,217	-1,010
<b>K 8-8</b>	3,3	0,10	0,217	-1,003
<b>K 8-9</b>	3,4	0,06	0,230	-1,208
<b>K 8-10</b>	3,5	0,06	0,243	-1,247
<b>K 8-11</b>	3,5	0,05	0,243	-1,292
<b>K 9-1</b>	0,9	1,23	-0,347	0,090
<b>K 9-2</b>	1,4	0,81	-0,155	-0,091
<b>K 9-3</b>	1,6	0,83	-0,097	-0,083
<b>K 9-4</b>	2,2	1,18	0,041	0,072
<b>K 9-5</b>	2,5	1,02	0,097	0,010
<b>K 9-6</b>	2,8	0,59	0,146	-0,229
<b>K 9-7</b>	2,8	0,59	0,146	-0,229
<b>K 9-8</b>	2,9	0,27	0,161	-0,572
<b>K 9-9</b>	3,0	0,21	0,176	-0,675
<b>K 9-10</b>	3,0	0,21	0,176	-0,670
<b>K 9-11</b>	3,3	0,12	0,217	-0,936

Sofern sich die Anisotropie nicht ändert, sollte diese Auftragung eine Gerade mit einer Steigung von -3 und einem Achsenabschnitt von  $\log(T/(8\pi\eta))$  ergeben (gilt für Kugelgrößen

mit Durchmessern, die größer als der Laserfokus, d.h. ca.  $0,5 \mu\text{m}$  sind). Ändert sich dagegen das übertragene Drehmoment mit der Kugelgröße, sollte der erhaltene Graph von einer Gerade abweichen. Somit ist es möglich, Änderungen in der Direktorkonfiguration unterhalb der optischen Auflösungsgrenze zu detektieren.



**Abbildung 5.3** Auftragung von  $\log_{10}(f)$  gegen  $\log_{10}(r)$  für Kolloide aus **P 7**, **P 8** und **P 9**. Für **P 8** wurde die Gerade ( $y = -3,01x - 0,40$ ) durch einen linearen Fit unter Berücksichtigung der Kolloide bis zu einer Größe von  $3,3 \mu\text{m}$  erhalten. Die gestrichelte Linie mit einer Steigung von  $-3$  ist als Hilfslinie gedacht.

Für verschiedene Kolloide aus Polymer **P 8** mit Durchmessern im Bereich von  $1,6$  bis  $3,5 \mu\text{m}$  wurde eine Steigung von  $-3$  über fast den gesamten untersuchten Größenbereich gefunden (siehe Abbildung 5.3). Somit bleiben das Drehmoment und die Anisotropie/Doppelbrechung konstant, was darauf hinweist, dass sich die Direktororientierung in den Partikeln im gemessenen Größenbereich nicht ändert. Nur die Kolloide ab einem Durchmesser von  $3,4 \mu\text{m}$  beginnen leicht von der Gerade abzuweichen, was auf eine beginnende Abnahme der Doppelbrechung hinweist. Kleine Kolloide aus **P 8** mit einem Durchmesser von  $0,7 \mu\text{m}$  erreichen bereits die Größenordnung des Laserfokus (ca.  $0,5 \mu\text{m}$ ), so dass die in Gleichung **I**

gemachten Annahmen ihre Gültigkeit verlieren. Deshalb wurden die Rotationsfrequenzen dieser kleinen Partikel für die Auswertung nicht berücksichtigt.

Für die Kolloide aus den Polymeren **P 7** und **P 9** liegen nicht alle Messwerte auf einer Geraden (siehe Abbildung 5.3). Im Fall der Kolloide aus **P 7** beginnt die Steigung des Graphen ausgehend von kleinen Kugeln mit etwa 1,8  $\mu\text{m}$  Durchmesser mit zunehmender Kugelgröße immer mehr abzunehmen, was laut Gleichung **I** bedeutet, dass mit zunehmender Größe weniger Drehmoment von den Kolloiden absorbiert wird. Demzufolge nimmt die Anisotropie/Doppelbrechung mit zunehmender Kugelgröße ab. Für Kolloide aus **P 9** wird die gleiche Tendenz, jedoch in größerem Ausmaß als bei den Kolloiden aus **P 7** beobachtet.

Die Kolloide aus **P 13** rotierten generell sehr langsam (langsamer als gleichgroße Kolloide aus den anderen Polymeren). Ursache hierfür ist wahrscheinlich, dass sie weniger stark doppelbrechend sind als die anderen Kolloide.

Abschließend bleibt noch zusammenfassend festzuhalten, dass für die Kolloide aus dem nematischen Polymer **P 8** die Anisotropie im Größenbereich von 1,6 bis 3,3  $\mu\text{m}$  konstant bleibt, wohingegen sich die Anisotropie für die Kolloide aus den smektischen Polymeren **P 7** und **P 9** mit der Größe ändert. Ursache hierfür könnten die konkurrierenden Orientierungstendenzen (gerade oder gebogene smektische Schichten) in smektischen Kolloiden sein, wie sie für die viel kleineren smektischen Polysiloxankolloide bei TEM-Messungen gefunden wurden (siehe Kapitel 4.2.6.2). Dieser Effekt würde bei einer nematischen flüssigkristallinen Struktur nicht auftreten.



## 6 Zusammenfassung

Entsprechend der definierten Ziele wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit anisotrope Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren synthetisiert, charakterisiert und manipuliert. Im Detail wurden dabei folgende Ergebnisse erhalten:

1. Zunächst wurden 16 verschiedene sowohl literaturbekannte als auch neuartige Acrylat- und Methacrylatmonomere mit mesogenen Gruppen sowie zwei Diacrylate als Vernetzer synthetisiert. Die Monomere unterscheiden sich bezüglich der verwendeten Spacer (Ethylenoxid- oder Alkylspacer), Spacerlängen (2, 6 oder 11 CH<sub>2</sub>-Gruppen), mesogenen Gruppen (2 oder 3 Benzolringe) und Polaritäten. Einige der Monomere enthalten außerdem chirale Gruppen und eines der Monomere eine Azobenzolgruppe.
2. Die hergestellten Monomere wurden radikalisch in Lösung polymerisiert, um die entstehenden flüssigkristallinen Polymere bezüglich ihres Phasenverhaltens zu charakterisieren. Die literaturbekannten Polymere zeigten die erwarteten nematischen und smektischen flüssigkristallinen Phasen. Von den neuartigen Polymeren waren bis auf eins alle flüssigkristallin.  
Außerdem wurden zusätzlich flüssigkristalline azobenzolhaltige Copolysiloxane synthetisiert und charakterisiert, die unter anderem eine ferroelektrische smektisch C\*-Phase aufweisen. Es konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, aufgrund der *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzolreste durch UV-Bestrahlung eine isotherme Phasenumwandlung zu bewirken.
3. Mittels Emulsionspolymerisation konnten trotz Verwendung der Monomere mit Ethylenoxidspacer unter anderem aufgrund der zu geringen Wasserlöslichkeit der Monomere keine Kolloide erhalten werden.
4. Aus den Acrylat- und Methacrylatmonomeren ließen sich dagegen mittels Dispersionspolymerisation erfolgreich nematische und smektische Polymerkolloide herstellen. Durch Variation des für die Polymerisation verwendeten Lösemittels (meist Ethanol/2-Methoxyethanol-Gemische) konnten die Durchmesser der Kolloide hauptsächlich im Bereich von ca. 0,5 bis 3,5 µm variiert werden; in Einzelfällen wurden auch Kolloide mit Durchmessern von bis zu 30 µm synthetisiert. Dabei nahm die Kugelgröße in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ober et al. mit zunehmendem Anteil an 2-Methoxyethanol zu. In einer Reihe von Fällen lag die Polydispersität der erhaltenen Kugeldurchmesser unterhalb von 10 %. Große Kolloide wurden jedoch nur in geringer Anzahl in polydispersen Ansätzen zusammen mit

- kleineren Kolloiden erhalten. Durch Saatpolymerisation einzelner Monomere konnten dagegen die Kugelgrößen bei gleichbleibend geringer Polydispersität erhöht werden.
5. Durch Copolymerisation einzelner Monomere mit den Vernetzern ließ sich die thermische Stabilität der durch Dispersionspolymerisation erhaltenen Kolloide erhöhen.
  6. Bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der durch Dispersionspolymerisation hergestellten Kolloide wurden meist abhängig von der Kugelgröße folgende Beobachtungen gemacht: Kleine Kolloide ( $d < 1,8 \mu\text{m}$ ) erscheinen als Punkte, deren Helligkeit sich ändert, wenn sie aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung rotieren. Aufgrund der zu geringen optischen Auflösung des Mikroskops konnte die Direktorstruktur dieser Kolloide jedoch nicht genauer charakterisiert werden. Im Größenbereich von ca. 2 bis 4  $\mu\text{m}$  wurden Malteserkreuze und „Baseball“-artige Texturen gefunden, wobei sich die Textur bei Drehung der Kolloide zwischen diesen beiden Mustern ändert. Dies deutet auf eine bipolare Direktorkonfiguration innerhalb der Kolloide mittlerer Größe hin. Größere Kugeln ( $d > 4 \mu\text{m}$ ) weisen hingegen eine komplexere Direktorstruktur auf. Im Gegensatz dazu wurden für die Kolloide aus zwei chiralen Polymeren ausschließlich Malteserkreuze gefunden, deren Textur sich auch bei Drehung der Kolloide nicht ändert, was für eine radiale Direktorkonfiguration innerhalb dieser Kolloide spricht.
  7. Alle verwendeten flüssigkristallinen Polymere (Polysiloxane, Hauptkettenpolymere und Polyacrylate) konnten durch den Miniemulsionsprozess schnell und einfach in Kolloide überführt werden. Die Durchmesser der so erhaltenen Kolloide lagen im Bereich von ca. 50 bis 300 nm. Durch Variation der Emulgator- und Polymermenge sowie der Art des verwendeten Emulgators konnte die Kugelgröße beeinflusst werden.
  8. Die Charakterisierung der durch den Miniemulsionsprozess hergestellten kleinen Kolloide mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) zeigte, dass unabhängig vom verwendeten Polymer immer runde Kolloide erhalten wurden.
  9. Für die Polysiloxankolloide erfolgte die Aufklärung ihrer inneren Struktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Kryo-TEM, da durch das Silizium im Polymerrückgrat ohne zusätzliches Anfärben ein Kontrast vorhanden ist. Die Kryo-TEM-Bilder zeigen deutlich die smektische Schichtstruktur innerhalb der Kolloide aus „verdünnten“ Copolysiloxanen. Dabei wurden für die Copolysiloxane mit 2-Ring-Mesogenen zwiebelartige Strukturen und für die Copolysiloxane mit 3-Ring-Mesogenen parallele Schichtstrukturen gefunden. Im ersten Fall folgt die smektische Schichtstruktur der Kugelsymmetrie des Kolloids, im zweiten Fall dominiert die Tendenz der smektischen Schichten, sich parallel anzuordnen. Diese TEM-Messungen



---

sind der erste direkte Beweis für die Mikrophasenseparation zwischen den Mesogenen und den Polysiloxanketten, die bisher basierend auf Röntgenmessungen nur indirekt für „verdünnte“ smektische Copolysiloxane vorhergesagt wurde.

10. Experimente mit den optisch sichtbaren Kolloiden mit elektrischen Feldern führten nicht zu den erwarteten Ergebnissen, da die theoretisch ungeladenen Kolloide wahrscheinlich aufgrund adsorbierter Kationen eine positive Ladung aufwiesen, die eine theoretisch vorhandene dipolare Struktur der Kolloide maskierte.
11. Im Gegensatz dazu ließen sich Kolloide aus smektischen und nematischen Polymeren mit Durchmessern im Bereich von 0,7 bis 3,7  $\mu\text{m}$  erfolgreich mit einer optischen Pinzette mit zirkular polarisiertem Licht einfangen und manipulieren. Der zirkular polarisierte Laserstrahl überträgt – sofern die Kolloide anisotrop sind – ein Drehmoment auf die Kolloide und sie rotieren. Durch Messung der Rotationsfrequenz verschieden großer Kolloide wurde die Qualität der flüssigkristallinen Ordnung in Abhängigkeit von der Kugelgröße untersucht. Dabei zeigte sich, dass für die Kolloide aus einem nematischen Polymer die Anisotropie im Größenbereich von 1,6 bis 3,3  $\mu\text{m}$  konstant bleibt, wohingegen sich die Anisotropie für die Kolloide aus den smektischen Polymeren mit der Größe ändert.



## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Verwendete Geräte und Materialien

Sofern nicht anders angegeben, wurden die verwendeten Chemikalien von den Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster und Acros in der Qualität „zur Synthese“ bezogen. Das (*S*)-4-(2-Methylbutoxy)phenol wurde von Manfred Müller, ein Teil der fraktionierten 2-Hydroxypropylcellulose wurde von Marc Egen und die flüssigkristallinen Polysiloxane **PoSi 9** bis **PoSi 21** wurden von Martin Rößle bzw. Christian Tolksdorf erhalten. Die Hauptkettenpolymere **H 1** bis **H 4**, Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)ethyl]monoester, 4-(Undec-10-enyloxy)-4'-(n-hexyl)azobenzol sowie das entschützte Polysiloxan als Vorstufe für **PoSi 4** wurden von Patrick Beyer zur Verfügung gestellt. Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub> beschichtete DC-Platten der Firma Merck verwendet. Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel der Firma Baker durchgeführt. Ein Teil der nichtionischen Emulgatoren (Lutensol, Emulan, Pluronic) wurden von der BASF-AG zur Verfügung gestellt. Der Silberleitlack wurde bei der Firma Conrad gekauft.

Für den Miniemulsionsprozess wurden 2 verschiedene Ultraschallgeräte verwendet:

1. **USG I**: Branson Sonifier W 250-D mit einer ½ Zoll Spitze (Universität Mainz)
2. **USG II**: Soniprep 150 mit einer Mikrospitze (Universität Cambridge)

Für die Charakterisierung der hergestellten Verbindungen wurden folgende Geräte verwendet:

#### Spektroskopie

FT-IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Vector 22 von Bruker im Wellenzahlenbereich von 600 bis 4000 cm<sup>-1</sup> gemessen. Dazu wurde meist eine ATR-Einheit der Firma Harrick verwendet. Ausgewertet wurden die Messungen mit der Software OPUS NT 3.1.

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit einem 300 MHz oder 400 MHz FT-Spektrometer der Firma Bruker gemessen und mit der Software ACDLabs 6.0 ACD 1D NMR Manager bearbeitet. Massenspektren wurden an einem Felddesorptionsspektrometer MAT 90 (Finnigan MAT) aufgenommen.

### **Elementaranalyse**

Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz durchgeführt.

### **Schmelzpunktbestimmung**

Die Schmelzpunkte wurden mit der Schmelzpunktapparatur IA 9100 der Firma Elektrothermal Engineering gemessen.

### **Drehwertbestimmung**

Die Drehwerte chiraler Verbindungen wurden an einem Perkin-Elmer 241 MC-Polarimeter bei einer Wellenlänge von 589 nm bestimmt. Die Berechnung der spezifischen Drehwerte erfolgte über die Formel  $[\alpha]_D^T = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot d} \left[ \frac{^\circ \cdot \text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{dm}} \right]$  mit T = Temperatur, D = Natrium-D-Linie

( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ),  $\alpha$  = gemessener Drehwert [ $^\circ$ ], c = Konzentration [g/100 ml] und d = Küvettenlänge [dm]. Als Lösemittel wurde Chloroform p.a. verwendet.

### **Gelpermeationschromatographie**

Die Molekulargewichtsbestimmung der Polymere erfolgte in einer chromatographischen Anlage von Jasco. Die Trennung erfolgte in einer MZ-Gel SD plus Vorsäule und in drei MZ-Gel SD plus Hauptsäulen (8 mm x 300 mm, Porengröße  $10^2/10^4/10^6 \text{ \AA}$ ) der Firma Mainz Analysetechnik, die mit einem Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol gepackt sind. Für jede Messung wurden 100  $\mu\text{l}$  Lösung des Polymers in Tetrahydrofuran p.a. (2 mg/ml) eingespritzt.

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

### **Differentialkalorimetrische Messungen**

DSC-Charakterisierungen wurden mit einer DSC 7 von Perkin Elmer durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software Pyris.

---

### **Mikroskopie**

Als Polarisations- bzw. optisches Mikroskop wurden ein Olympus BH-2 und ein Zeiss Jenapol SL 100-Mikroskop verwendet. Die Temperierung der Proben erfolgte in einer Linkam THMS 600-Heiz-/Kühlkammer mit einer Linkam TP 91- oder TMS 93-Steuerung oder einem Mettler FP 82 HAT-Heiztisch mit einem Mettler FP 90 Central Prozessor. Die Bilder wurden mit einer Colorview 12 Kamera der Firma Soft Imaging aufgenommen und mit der Software Analysis bearbeitet.

Die SEM-Bilder wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop 1530 Gemini (LEO) (Mainz) oder JEOL 6340F FEGSEM (Cambridge) aufgenommen.

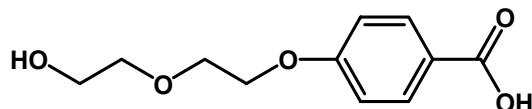
Die TEM-Untersuchungen wurden mit einem FEI TECNAI F30 ST Elektronenmikroskop (Quelle: Feldemissionskanone bei 300 kV) durchgeführt. Die wässrigen Dispersionen wurden entweder direkt auf ein mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetzchen gegeben, getrocknet und bei Raumtemperatur untersucht oder alternativ für Kryo-TEM-Messungen in flüssigem Propan schockgefroren und bei ca. -160 °C unter Verwendung eines Kryotransferprobenhalters der Firma GATAN untersucht, bei dem nur die Goniometerkippachse benutzt werden konnte.

### **Lichtstreuung**

Die Kugelgrößen und Polydispersitäten der durch den Miniemulsionsprozess hergestellten Kolloide wurden mit einem Zetasizer 3000 HAS (Malvern Instruments) (Mainz) bzw. einem Malvern Zetasizer NanoZS (Cambridge) bestimmt.

## 7.2 Synthese der Monomere

### 7.2.1 4-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy]benzoesäure (1)



Eine Lösung aus 44,55 g (794 mmol) Kaliumhydroxid, 50,09 g (363 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure, 5 Spatelspitzen Kaliumiodid, 60 ml Wasser und 140 ml Ethanol wird unter Rückfluss erhitzt und 42 ml (398 mmol) 2-(2-Chlorethoxy)ethanol werden langsam zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung weitere 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in 250 ml Wasser gelöst (pH > 10) und die Lösung dreimal mit Diethylether extrahiert. Dann wird die wässrige Phase in der Hitze mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Bei langsamen Abkühlen auf 0 °C fällt ein Niederschlag aus. Dieser wird abgetrennt und mehrmals aus Diethylether/Aceton 3:1 oder Essigsäureethylester umkristallisiert.

Ausbeute: 33,23 g (41 %) farblose Nadeln, Smp. 118 °C

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

$\delta$  [ppm] = 12.54 (bs, 1H, -COOH); 7.87 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -COOH); 7.02 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -COOH); 4.63 (bs, 1H, -OH); 4.16 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.74 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.49 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>O-)

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]

3338 v (O-H)

2939, 2887 v (C-H)

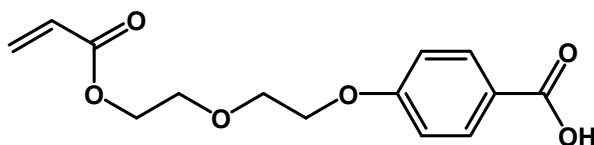
2663, 2552 v (O-H)

1677 v (C=O)

1605 v (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1579, 1428, 1254, 1171, 1130, 1051, 939, 772, 649

### 7.2.2 4-[2-(2-Acryloyloxyethoxy)ethoxy]benzoesäure (2)



5,68 g (25 mmol) 4-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy]benzoesäure (**1**) werden mit 17,1 ml (249 mmol) Acrylsäure, 1,10 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 1,01 g 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol und 40 ml Chloroform versetzt. Die Reaktionsmischung wird am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Chloroform verdünnt, wobei sich ein Teil des ausgefallenen Produkts nicht löst und abgetrennt werden kann. Die Lösung wird mit Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CHCl<sub>3</sub>).

Ausbeute: 3,97 g (57 %) farbloser Feststoff, Smp. 129 °C

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

δ [ppm] = 12.61 (bs, 1H, -COOH); 7.86 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -COOH); 7.01 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -COOH); 6.32 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.9 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz); 6.17 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 9.9 Hz); 5.93 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.9 Hz, <sup>3</sup>J = 9.9 Hz); 4.24 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 4.16 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.77 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.70 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-)

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]

2956, 2894                      ν (C-H)

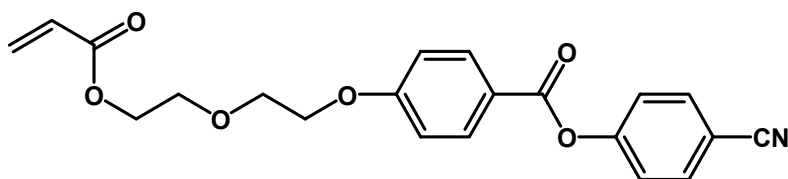
2658, 2561                      ν (O-H)

1724, 1685                      ν (C=O)

1605                                ν (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1409, 1255, 1169, 1133, 1057, 809, 772, 651

### 7.2.3 4-[2-(2-Acryloyloxyethoxy)ethoxy]benzoesäure-4-cyanophenylester (M 1)



Eine Lösung aus 1,497 g (5,34 mmol) 4-[2-(2-Acryloyloxyethoxy)ethoxy]benzoesäure (**2**), einer Spatelspitze 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, 5 ml Thionylchlorid und 4 Tropfen Dimethylformamid wird 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der erhaltene farblose Feststoff wird in 6 ml Tetrahydrofuran suspendiert und die Suspension wird auf 0 °C abgekühlt. Eine Lösung aus 641 mg (5,38 mmol) 4-Hydroxybenzonitril und 1,1 ml Triethylamin in 12 ml Tetrahydrofuran wird bei 0 °C langsam zugetropft. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 12 ml Dichlormethan gelöst und die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: Hexan/EE 2:1).

Ausbeute: 1,05 g (52 %) farblose Nadeln, Smp. 87 °C

MS (m/z): 381,3 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 66,13 % H: 5,02 % N: 3,67 %

gef.: C: 66,17 % H: 4,94 % N: 3,70 %

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

δ [ppm] = 8.11 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -COO-); 7.72 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -CN); 7.33 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -CN); 7.00 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -COO-); 6.42 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz); 6.14 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 5.83 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 4.34 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 4.21 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.89 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.81 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-)



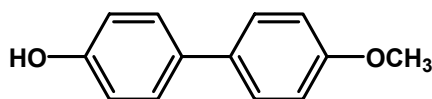
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):

$\delta$  [ppm] = 166.1 (1C,  $\text{CH}_2\text{CHCOO-}$ ); 163.9 (1C,  $-\text{COO-}$ ); 163.5 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 154.4 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{CN}$ ); 133.7 + 132.5 (4C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{CN}$ , *meta* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 131.2 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH-}$ ); 128.2 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH-}$ ); 123.0.+ 121.0 (3C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OCH}_2-$ , *meta* zu  $-\text{CN}$ ); 118.3 (1C,  $-\text{CN}$ ); 114.6 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 109.6 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CN}$ ); 69.4 + 67.7 + 63.5 (4C,  $-\text{CH}_2-$ )

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	2963, 2956, 2892	$\nu$ (C-H)
	2230	$\nu$ (C $\equiv$ N)
	1739, 1726	$\nu$ (C=O)
	1607	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1510, 1498, 1252, 1200, 1162, 1130, 1051, 844, 757

#### 7.2.4 4'-Methoxybiphenyl-4-ol (3)



37,5 g (201 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl werden bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre portionsweise in 200 ml 10 %iger Natronlauge suspendiert. Unter starkem Rühren werden 19 ml (200 mmol) Dimethylsulfat langsam innerhalb von einer Stunde zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird der Feststoff sofort abgetrennt und erneut in 200 ml 10 %iger Natronlauge suspendiert. Die Suspension wird unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen der Feststoff abgetrennt. Anschließend wird der Feststoff in einem Liter Wasser suspendiert, die Suspension wird unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wird in der Hitze mit 6 N Salzsäure versetzt. Nach Abkühlen wird der ausgefallene Niederschlag abgetrennt und zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 17,4 g (44 %) farblose Kristalle, Smp. 183 °C

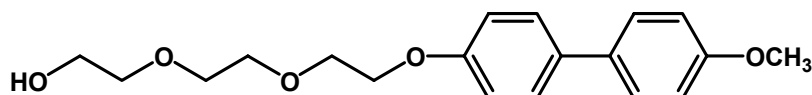
MS (m/z): 200,1 ( $\text{M}^+$ )

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

$\delta$  [ppm] = 7.39 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{OCH}_3$ ); 7.33 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{OH}$ ); 6.88 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OCH}_3$ ); 6.82 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OH}$ ); 3.77 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ )

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	3405	v (O-H)
	3036, 3017, 2955, 2836	v (C-H)
	1607, 1597	v (C=C), arom. Ringschwingung
weitere Banden: 1495, 1439, 1238, 1176, 1036, 813, 791		

### 7.2.5 2-{2-[2-(4'-Methoxybiphenyl-4-yloxy)ethoxy]ethoxy}ethanol (4)



Eine Lösung aus 2,0 g (10 mmol) 4'-Methoxybiphenyl-4-ol (**3**), 615 mg (11 mmol) Kaliumhydroxid und einer Spatelspitze Kaliumiodid in 50 ml Methanol wird unter Rückfluss erhitzt und 4 ml (28 mmol) 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol werden zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 4 Tage unter Rückfluss erhitzt und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit 60 ml Wasser wird der Niederschlag abgetrennt und in Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird zunächst mit 1 N Salzsäure und anschließend mit NaCl-Lösung extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: anfangs CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dann CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 10:1).

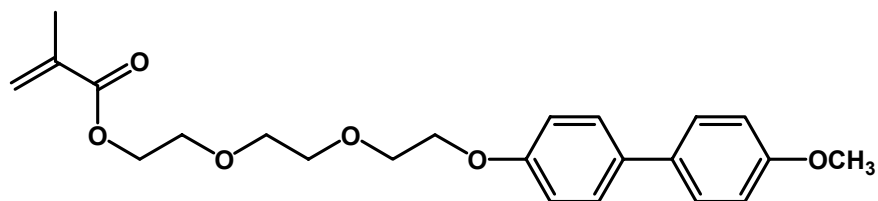
Ausbeute: 2,1 g (63 %) farbloser Feststoff, Smp. 85 °C

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

$\delta$  [ppm] = 7.48 – 7.35 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu -OCH<sub>3</sub>, *meta* zu -OCH<sub>2</sub>-); 6.99 – 6.83 (m, 4H, Ar-H, *ortho* zu -OCH<sub>3</sub>, *ortho* zu -OCH<sub>2</sub>-); 4.12 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.83 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.79 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 3.75 – 3.53 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>-)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	3487	v (O-H)
	2938, 2878	v (C-H)
	1605	v (C=C), arom. Ringschwingung
weitere Banden: 1500, 1452, 1270, 1243, 1115, 1105, 1064, 1033, 825		

### 7.2.6 2-Methylacrylsäure-2-{2-[2-(4'-methoxybiphenyl-4-yloxy)ethoxy]ethoxy}-ethylester (M 2)



1,05 ml (11 mmol) Methacrylsäurechlorid werden unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C langsam zu einer Lösung aus 2,0 g (6 mmol) 2-{2-[2-(4'-Methoxybiphenyl-4-yloxy)ethoxy]ethoxy}ethanol (**4**) und 1,35 ml Triethylamin in 40 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wird viermal mit wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Säulenchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und anschließende Umkristallisation aus Heptan oder Benzol wird das reine Produkt erhalten. Ausbeute: 1,44 g (60 %) farbloser Feststoff, Smp. 58 °C

MS (m/z): 400,4 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 68,98 % H: 7,05 %

gef.: C: 66,39 % H: 6,91 %

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

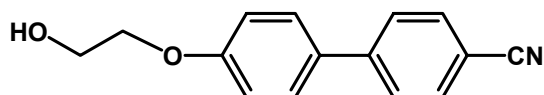
δ [ppm] = 7.47 – 7.43 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-, *meta* zu -OCH<sub>3</sub>); 6.96 – 6.92 (m, 4H, Ar-H, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-, *ortho* zu -OCH<sub>3</sub>); 6.12 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>- (*trans*)); 5.54 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>- (*cis*)); 4.29 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.14 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>OAr-); 3.86 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.82 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 3.74 – 3.66 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>O-); 1.93 (s, 3H, CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>-)

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

δ [ppm] = 167.3 (1C, -COO-); 158.7 + 157.9 (2C, Ar-C, *ipso* zu -OCH<sub>3</sub>, *ipso* zu -OCH<sub>2</sub>-); 136.2 (1C, CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>-); 133.6 + 133.4 (2C, Ar-C, *para* zu -OCH<sub>3</sub>, *para* zu -OCH<sub>2</sub>-); 127.7 (4C, Ar-C, *meta* zu -OCH<sub>3</sub>, *meta* zu -OCH<sub>2</sub>-); 125.7 (1C, CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>-); 114.9 + 114.2 (4C, Ar-C, *ortho* zu -OCH<sub>3</sub>, *ortho* zu -OCH<sub>2</sub>-); 70.7 + 69.8 + 69.2 + 67.5 + 63.9 (6C, -CH<sub>2</sub>-); 55.3 (1C, -OCH<sub>3</sub>); 18.3 (1C, CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>-)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	2941, 2931, 2875	v (C-H)
	1717	v (C=O)
	1605	v (C=C), arom. Ringschwingung
weitere Banden: 1499, 1456, 1242, 1175, 1113, 1037, 826		

### 7.2.7 4'-(2-Hydroxyethoxy)biphenyl-4-carbonsäurenitril (5)



#### Variante A (Claisen-Veretherung):

Eine Lösung aus 2,02 g (10,3 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurenitril, 4,28 g Kaliumcarbonat, einer Spatelspitze Kaliumiodid und 2,2 ml (31,0 mmol) 2-Bromethanol in 20 ml Dimethylformamid wird 3 Tage auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 2 N Salzsäure neutralisiert und zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden dreimal mit Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,61 g (65 %) farbloser Feststoff, Smp. 127 °C

#### Variante B (Williamson-Veretherung):

Eine Lösung aus 2,63 g (13,5 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurenitril, 1,13 g (20,2 mmol) Kaliumhydroxid, einer Spatelspitze Kaliumiodid und 30 ml Methanol wird unter Rückfluss erhitzt, während 1,4 ml (20,2 mmol) 2-Bromethanol langsam zugetropft werden. Anschließend wird die Reaktionsmischung weitere 2,5 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Diethylether wird zunächst mit 1 N Salzsäure, dann mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EE 1:1) wird das reine Produkt erhalten.

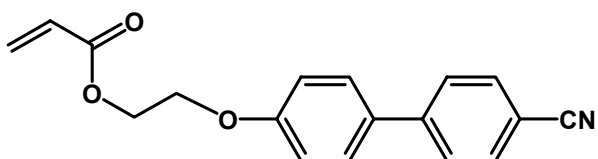
Ausbeute: 2,24 g (70 %) farbloser Feststoff, Smp. 128 °C

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

$\delta$  [ppm] = 7.69 – 7.60 (m, 4H, Ar-H, *meta* und *ortho* zu -CN); 7.53 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -OCH<sub>2</sub>-); 7.01 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -OCH<sub>2</sub>-); 4,13 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>OAr-); 3.98 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>OH); 2.04 (bs, 1H, -OH)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	3310	v (O-H)
	2946, 2929, 2876	v (C-H)
	2227	v (C≡N)
	1602	v (C=C), arom. Ringschwingung
weitere Banden: 1495, 1257, 1182, 1081, 1048, 917, 821, 812		

### 7.2.8 Acrylsäure-2-(4`-cyanobiphenyl-4-yloxy)ethylester (M 3)



Zu einer Lösung aus 2,0 g (8,4 mmol) 4`-(2-Hydroxyethoxy)biphenyl-4-carbonsäurenitril (**5**) und 2,7 ml Triethylamin in 40 ml Tetrahydrofuran werden unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C 1,5 ml (15,1 mmol) Acrylsäurechlorid langsam zugetropft. Anschließend wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Dichlormethan wird die Lösung dreimal mit Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Ausbeute: 1,0 g (41 %) farbloser Feststoff, Smp. 75 °C

MS (m/z): 293,2 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 73,71 % H: 5,15 % N: 4,78 %

gef.: C: 72,40 % H: 4,71 % N: 4,34 %

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

$\delta$  [ppm] = 7.69 – 7.60 (m, 4H, Ar-H, *meta* und *ortho* zu -CN); 7.53 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -OCH<sub>2</sub>-); 7.01 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -OCH<sub>2</sub>-); 6.45 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz); 6.16 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 5.86 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 4,53 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.25 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>OAr-)

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

$\delta$  [ppm] = 166.1 (1C,  $-\text{COO}-$ ); 159.1 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 145.1 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{CN}$ ); 132.6 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{CN}$ ); 132.1 + 131.5 (2C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , Ar-C, *para* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 128.4 + 128.0 + 127.1 (5C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , Ar-C, *meta* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 119.0 (1C,  $-\text{CN}$ ); 115.2 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 110.2 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CN}$ ); 66.0 + 62.7 (2C,  $-\text{CH}_2-$ )

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

3051, 2967, 2945  $\nu$  (C-H)

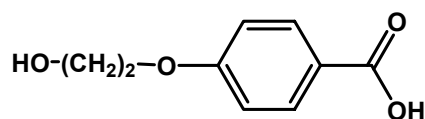
2221  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )

1718  $\nu$  (C=O)

1601  $\nu$  (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1496, 1414, 1254, 1187, 947, 824, 806

### 7.2.9 4-(2-Hydroxyethoxy)benzoesäure (6)



Eine Mischung aus 100 g (725 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure, 62,5 g Natriumhydroxid, 0,5 g Kaliumiodid, 290 ml Ethanol und 200 ml Wasser wird unter Rückfluss erhitzt, während 90 g (725 mmol) 2-Bromethanol innerhalb von 4 Stunden zugetropft werden. Anschließend wird die Reaktionsmischung weitere 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 125 ml konzentrierter Salzsäure fällt ein Feststoff aus, der nach Abkühlen abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert wird.

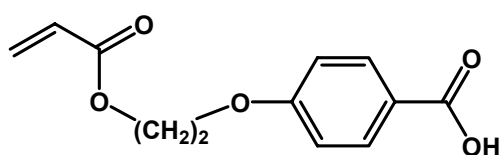
Ausbeute: 66,7 g (51 %) farblose Kristalle, Smp. 181 °C

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

$\delta$  [ppm] = 12.59 (bs, 1H,  $-\text{COOH}$ ); 7.87 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{COOH}$ ); 7.00 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{COOH}$ ); 4.90 (t, 1H,  $-\text{OH}$ ); 4.04 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OAr}$ ); 3.71 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ )

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	3270	v (O-H)
	2957, 2940, 2897	v (C-H)
	2663, 2538	v (O-H)
	1675	v (C=O)
	1604, 1580	v (C=C), arom. Ringschwingung
weitere Banden: 1515, 1428, 1298, 1257, 1171, 1088, 1030, 920, 850, 769		

### 7.2.10 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure (7)



10,0 g (55 mmol) 4-(2-Hydroxyethoxy)benzoesäure (**6**) werden mit 15,8 g (220 mmol) Acrylsäure, 0,5 g Hydrochinon, 6,0 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 200 ml Benzol versetzt und am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach Verdünnen mit 400 ml Diethylether wird die organische Phase viermal mit 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Hexan/Aceton 7:5 umkristallisiert.

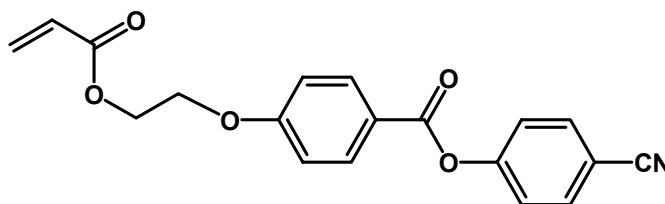
Ausbeute: 11,3 g (87 %) farblose Kristalle, Smp. 144 °C

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

$\delta$  [ppm] = 8.05 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -COOH); 6.96 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -COOH); 6.45 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz); 6.15 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 5.86 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 4,53 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.27 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>OAr-)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	3084, 2963, 2829	v (C-H)
	2671, 2562	v (O-H)
	1720, 1685	v (C=O)
	1607	v (C=C), arom. Ringschwingung
weitere Banden: 1433, 1298, 1257, 1194, 1171, 1064, 941, 850, 771, 646		

### 7.2.11 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure-4-cyanophenylester (M 4)



2,0 g (8,5 mmol) 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure (**7**), 4 ml (47 mmol) Oxalylchlorid, 13 ml Benzol und eine Spatelspitze 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol werden solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

Das erhaltene Säurechlorid wird ohne weitere Aufarbeitung in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und bei 0 °C langsam zu einer Lösung aus 1,01 g (8,5 mmol) 4-Hydroxybenzonnitril und 1,4 ml (10 mmol) Triethylamin in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft. Die Reaktionsmischung wird 90 Minuten bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand in Chloroform gelöst und die Lösung mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CHCl<sub>3</sub>).

Ausbeute: 2,26 g (79 %) farbloser Feststoff, Smp. 115 °C

MS (m/z): 336,9 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 67,65 % H: 4,48 % N: 4,15 %

gef.: C: 67,68 % H: 4,54 % N: 4,19 %

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

δ [ppm] = 8.13 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-); 7.72 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -CN); 7.34 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -CN); 7.01 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-); 6.45 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.4 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz); 6.16 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz); 5.87 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.4 Hz, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz); 4.55 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.30 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-)



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

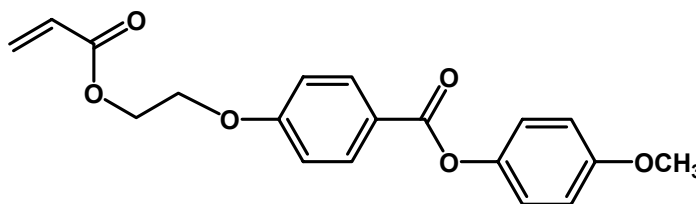
$\delta$  [ppm] = 166.0 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 163.9 + 163.2 (2C,  $-\text{COO}-$ , Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 154.4 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{CN}$ ); 133.7 + 132.5 (4C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{CN}$ , *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 131.7 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 127.9 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 123.0 (2C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{CN}$ ); 121.3 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 118.3 (1C,  $-\text{CN}$ ); 114.6 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 109.6 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CN}$ ); 66.1 (1C,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 62.5 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ )

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
3081, 2970, 2919, 2850	$\nu$ (C-H)
2230	$\nu$ (C $\equiv$ N)
1739, 1719	$\nu$ (C=O)
1606	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1511, 1498, 1406, 1257, 1189, 1163, 1066, 940, 809, 758

### 7.2.12 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure-4-methoxyphenylester (M 5)



Die Durchführung erfolgt analog der Synthese von 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure-4-cyanophenylester (**M 4**).

Ansatz: 2,0 g (8,5 mmol) 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure (**7**)

4 ml (47,3 mmol) Oxalylchlorid

1,06 g (8,5 mmol) 4-Methoxyphenol

1,4 ml (10,0 mmol) Triethylamin

Als Laufmittel für die Säulenchromatographie wird Dichlormethan verwendet.

Ausbeute: 2,03 g (69 %) farblose Kristalle, Smp. 94 °C

MS (m/z): 342,2 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ber.: C: 66,66 % H: 5,30 %

gef.: C: 66,48 % H: 5,27 %

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

$\delta$  [ppm] = 8.14 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 7.10 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{OCH}_3$ ); 6,98 + 6.92 (d, 4H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , *ortho* zu  $-\text{OCH}_3$ ); 6.45 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*trans*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz); 6.16 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz,  $^3\text{J} = 10.5$  Hz); 5.87 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*cis*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 10.5$  Hz); 4.54 (t, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 4.29 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 3.80 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ )

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

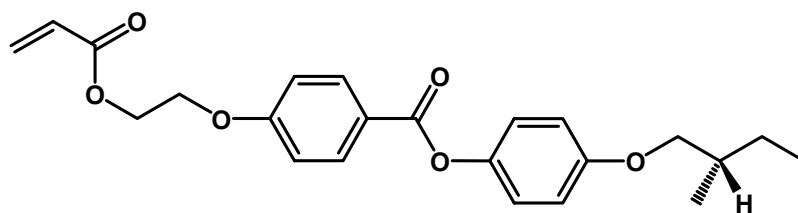
$\delta$  [ppm] = 166.0 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 165.2 (1C,  $-\text{COO}-$ ); 162.6 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 157.2 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OCH}_3$ ); 144.5 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OCH}_3$ ); 132.3 (2C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 131.6 (1C;  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 127.9 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 122.5 (3C, Ar-C, *para* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , *meta* zu  $-\text{OCH}_3$ ); 114.5 + 114.3 (4C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OCH}_3$ , *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 66.0 (1C,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 62.6 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 55.6 (1C,  $-\text{OCH}_3$ )

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
3015, 2967, 2845	$\nu$ (C-H)
1717	$\nu$ (C=O)
1606, 1511	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1417, 1251, 1191, 1073, 1051, 1025, 944, 846, 820, 762, 747

### 7.2.13 (*S*)-4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure-4-(2-methylbutoxy)phenylester (M 6)



1,50 g (6,3 mmol) 4-(2-Acryloyloxyethoxy)benzoesäure (**7**), 3,0 ml (35,5 mmol) Oxalylchlorid und 10 ml Benzol werden solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Membranpumpenvakuum entfernt. Es bleibt ein farbloses Öl zurück, das nach einiger Zeit kristallisiert.

Das gebildete Säurechlorid wird ohne weitere Aufarbeitung in 8 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und bei 0 °C langsam zu einer Lösung aus 1,13 g (6,3 mmol)

(*S*)-4-(2-Methylbutoxy)phenol und 1,0 ml (7,2 mmol) Triethylamin in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen und Verdünnen mit 20 ml Tetrahydrofuran wird der entstandene Niederschlag abgetrennt und das Lösemittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Das braune Rohprodukt wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,81 g (71 %) farblose Nadeln, Smp. 70 °C

$$[\alpha]_D^{20} = + 5,32^\circ \text{ in } \text{CHCl}_3 \text{ (c = 5,175 g/ 100 ml)}$$

MS (m/z): 398,5 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 69,33 % H: 6,58 %

gef.: C: 69,23 % H: 6,56 %

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

δ [ppm] = 8.13 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 7.09 – 6.89 (m, 6H, Ar-H, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, *ortho* und *meta* zu -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 6.45 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz); 6.16 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz); 5.86 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz); 4.54 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.28 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 3.75 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 1.85 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 1.53 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.01 – 0.93 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-)

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

δ [ppm] = 166.0 (1C, -COOCH<sub>2</sub>-); 165.2 (1C, -COO-); 162.6 (1C, Ar-C, *ipso* zu -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 157.0 (1C, Ar-C, *ipso* zu -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 144.3 (1C, Ar-C, *para* zu -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 132.3 (2C, Ar-C, *meta* zu -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 131.5 (1C, CH<sub>2</sub>=CH-); 127.9 (1C, CH<sub>2</sub>=CH-); 122.5 (1C, Ar-C, *para* zu -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 122.4 (2C, Ar-C, *meta* zu -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 115.1 (2C, Ar-C, *ortho* zu -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 114.3 (2C, Ar-C, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 73.3 (1C, -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 66.0 (1C, -CH<sub>2</sub>O-); 62.6 (1C, -COOCH<sub>2</sub>-); 34.7 (1C, -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 26.1 (1C, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 16.5 (1C, -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 11.3 (1C, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]

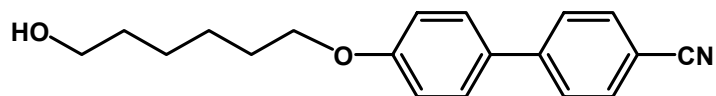
2964, 2930, 2876                      ν (C-H)

1719                                        ν (C=O)

1607, 1509                                ν (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1248, 1191, 1166, 1068, 992, 810, 763

### 7.2.14 4'-(6-Hydroxyhexyloxy)biphenyl-4-carbonsäurenitril (**8**)



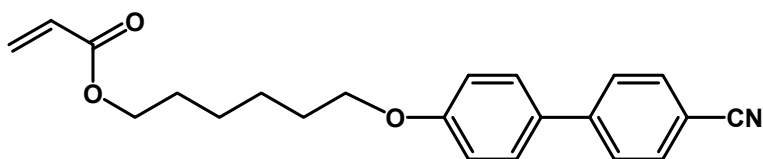
Eine Lösung aus 2,43 g (12,5 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurenitril, 0,37 g Kaliumiodid, 0,5 g Natriumhydroxid und 2,13 g (15,6 mmol) 6-Chlorhexan-1-ol in 60 ml Ethanol wird 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Suspension mit 2 N Salzsäure versetzt, bis ein pH-Wert von 1 erreicht ist. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 250 ml Chloroform gelöst und filtriert. Das Filtrat wird dreimal mit Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: PE/EE 2:1).

Ausbeute: 1,72 g (47 %) hellgelber Feststoff, Smp. 92 °C

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

δ [ppm] = 7.64 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu -CN, *ortho* zu -CN); 7.51 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -OCH<sub>2</sub>-); 6.97 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -OCH<sub>2</sub>-); 3.99 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.65 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>OH); 1.81 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 1.68 – 1.37 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-)

### 7.2.15 Acrylsäure-6-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy)hexylester (**M 7**)



Bei 0 °C werden 0,82 g (8,7 mmol) Acrylsäurechlorid zu einer Lösung aus 1,72 g (5,8 mmol) 4'-(6-Hydroxyhexyloxy)biphenyl-4-carbonsäurenitril (**8**) und 0,9 g Triethylamin in 10 ml trockenem Dichlormethan getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird zweimal mit wässriger NaCl-Lösung extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE/EE 3:1).

Ausbeute: 0,91 g (45 %) hellgelber Feststoff, Smp. 70 °C

MS (m/z): 349,1 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 75,62 % H: 6,63 % N: 4,01 %  
 gef.: C: 75,52 % H: 6,61 % N: 4,06 %

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

$\delta$  [ppm] = 7.65 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu -CN, *ortho* zu -CN); 7.51 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -OCH<sub>2</sub>-); 6.97 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -OCH<sub>2</sub>-); 6.39 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 17.5$  Hz); 6.10 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-,  $^3\text{J} = 17.5$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 5.80 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 4.16 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 3.99 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 1.90 – 1.34 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-)

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

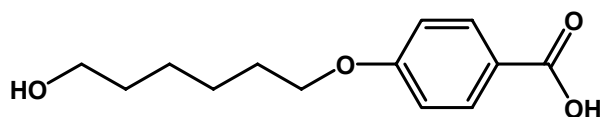
$\delta$  [ppm] = 166.3 (1C, -COO-); 159.7 (1C, Ar-C, *ipso* zu -OCH<sub>2</sub>-); 145.2 (1C, Ar-C, *para* zu -CN); 132.5 (2C, Ar-C, *ortho* zu -CN); 131.3 + 130.6 (2C, CH<sub>2</sub>=CH-, Ar-C, *para* zu -OCH<sub>2</sub>-); 128.6 + 128.3 + 127.1 (5C, CH<sub>2</sub>=CH-, Ar-C, *meta* zu -CN, *meta* zu -OCH<sub>2</sub>-); 119.1 (1C, -CN); 115.1 (2C, Ar-C, *ortho* zu -OCH<sub>2</sub>-); 110.0 (1C, Ar-C, *ipso* zu -CN); 67.9 (1C, -CH<sub>2</sub>O-); 64.5 (1C, -COOCH<sub>2</sub>-); 29.1 + 28.5 + 25.7 (4C, -CH<sub>2</sub>-)

FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

2943, 2863	$\nu$ (C-H)
2224	$\nu$ (C $\equiv$ N)
1715	$\nu$ (C=O)
1600	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1495, 1472, 1408, 1294, 1247, 1198, 999, 816

### 7.2.16 4-(6-Hydroxyhexyloxy)benzoesäure (9)



Eine Lösung aus 16,9 g (122 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure, 18,3 g (326 mmol) Kaliumhydroxid und 200 mg Kaliumiodid in 18 ml Wasser und 43 ml Ethanol wird unter Rückfluss erhitzt, während 18,2 g (133 mmol) 6-Chlorhexan-1-ol innerhalb von 30 Minuten zugetropft werden. Anschließend wird die Reaktionsmischung weitere 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand in 250 ml Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird dreimal mit 100 ml Diethylether gewaschen und mit 20 ml

konzentrierter Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert.

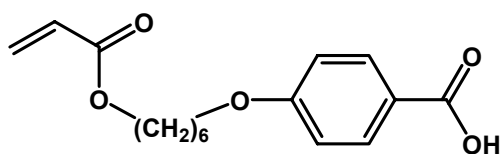
Ausbeute: 17,96 g (62 %) farbloser Feststoff, Smp. 138 °C

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

$\delta$  [ppm] = 12.51 (bs, 1H, -COOH); 7.82 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -COOH); 6.98 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -COOH); 4.37 (t, 1H, -OH); 4.01 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>OAr-); 2.49 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>OH); 1.71 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr-); 1.45 – 1.30 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	3403	$\nu$ (O-H)
	2945, 2910, 2869, 2809	$\nu$ (C-H)
	2644, 2539	$\nu$ (O-H)
	1700	$\nu$ (C=O)
	1605, 1512	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung
	weitere Banden: 1419, 1317, 1256, 1167, 1011, 845, 773	

### 7.2.17 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (10)



30,0 g (126 mmol) 4-(6-Hydroxyhexyloxy)benzoesäure (**9**) werden mit 80 ml (1,167 mol) Acrylsäure, 6,74 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 4,05 g 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol und 300 ml Chloroform versetzt und am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Die Reaktionsmischung wird mit 750 ml Diethylether versetzt und viermal mit 200 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird die Lösung im Vakuum auf ca. 400 ml eingengt. Der nach Kühlen entstandene Niederschlag wird abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und aus Isopropanol oder Diisopropylether umkristallisiert.

Ausbeute: 26,65 g (72 %) farbloser Feststoff, Smp. 92 °C

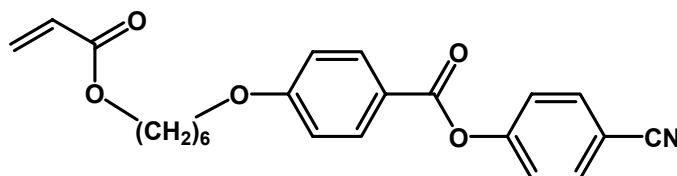
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta$  [ppm] = 8.04 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -COOH); 6.91 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -COOH); 6.39 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ - (*trans*),  $^2\text{J} = 2.0$  Hz,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz); 6.10 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 5.80 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ - (*cis*),  $^2\text{J} = 2.0$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 4.16 (t, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 4.01 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OAr}$ ); 1.84 – 1.43 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ )

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	3079, 2941, 2857	$\nu$ (C-H)
	2675, 2562	$\nu$ (O-H)
	1718, 1684	$\nu$ (C=O)
	1605	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1429, 1318, 1295, 1251, 1205, 1170, 985, 848, 769

### 7.2.18 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4-cyanophenylester (M 8)



6,0 g (20,6 mmol) 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**), 4,3 ml (50,8 mmol) Oxalylchlorid, ein Tropfen Dimethylformamid und 20 ml Diethylether werden solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Membranpumpenvakuum bleibt ein gelbes Öl zurück.

Das gebildete Säurechlorid wird ohne weitere Aufarbeitung in 30 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C langsam zu einer Lösung aus 2,45 g (20,6 mmol) 4-Hydroxybenzonnitril und 3,0 ml (21,5 mmol) Triethylamin in 70 ml Diethylether getropft. Die Mischung wird eine Stunde bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der gelbe Rückstand in 100 ml Chloroform gelöst. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt.

Ausbeute: 5,36 g (66 %) farbloser Feststoff, Smp. 73 °C

MS (m/z): 393,2 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ber.: C: 70,21 % H: 5,89 % N: 3,56 %  
 gef.: C: 70,01 % H: 5,89 % N: 3,51 %

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

$\delta$  [ppm] = 8.10 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 7.71 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{CN}$ ); 7.33 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{CN}$ ); 6.96 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 6.39 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*trans*),  $^2\text{J} = 2.0$  Hz,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz); 6.10 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 5.80 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*cis*),  $^2\text{J} = 2.0$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 4.16 (t, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 4.03 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 1.86 – 1.44 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ )

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

$\delta$  [ppm] = 166.3 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 164.0 + 163.9 (2C,  $-\text{COO}-$ , Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 154.4 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{CN}$ ); 133.6 + 132.4 (4C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{CN}$ , *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 130.5 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.5 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 123.0 (2C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{CN}$ ); 120.6 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 118.3 (1C,  $-\text{CN}$ ); 114.4 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 109.5 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CN}$ ); 68.2 (1C,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 64.4 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 28.9 + 28.5 + 25.7 + 25.6 (4C,  $-\text{CH}_2-$ )

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

2944, 2861  $\nu$  (C-H)

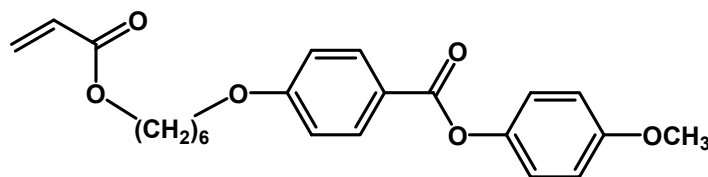
2229  $\nu$  (C $\equiv$ N)

1733, 1715  $\nu$  (C=O)

1601, 1559, 1507  $\nu$  (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1498, 1253, 1207, 1165, 1061, 1000, 762



**7.2.19 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4-methoxyphenylester (M 9)**

Die Durchführung erfolgt analog der Synthese von 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4-cyanophenylester (**M 8**).

Ansatz: 2,0 g (6,8 mmol) 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**)

1,2 ml (14,2 mmol) Oxalylchlorid

0,85 g (6,8 mmol) 4-Methoxyphenol

1,0 ml (7,2 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 1,32 g (48 %) farbloser Feststoff, Smp. 56 °C

MS (m/z): 398,2 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 69,33 % H: 6,58 %

gef.: C: 69,17 % H: 6,43 %

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

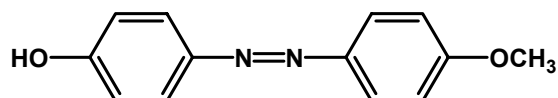
δ [ppm] = 8.12 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-); 7.10 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -OCH<sub>3</sub>); 6.95 – 6.89 (m, 4H, Ar-H, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-, *ortho* zu -OCH<sub>3</sub>); 6.39 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.4 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz); 6.11 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 5.80 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.4 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 4.16 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.03 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.80 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 1.88 – 1.34 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-)

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

δ [ppm] = 166.3 (1C, -COOCH<sub>2</sub>-); 165.3 (1C, -COO-); 163.4 (1C, Ar-C, *ipso* zu -CH<sub>2</sub>O-); 157.2 (1C, Ar-C, *ipso* zu -OCH<sub>3</sub>); 144.5 (1C, Ar-C, *para* zu -OCH<sub>3</sub>); 132.2 (2C, Ar-C, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-); 130.6 (1C; CH<sub>2</sub>=CH-); 128.6 (1C, CH<sub>2</sub>=CH-); 122.5 (2C, Ar-C, *meta* zu -OCH<sub>3</sub>); 121.7 (1C, Ar-C, *para* zu -CH<sub>2</sub>O-); 114.5 + 114.2 (4C, Ar-C, *ortho* zu -OCH<sub>3</sub>, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-); 68.1 (1C, -CH<sub>2</sub>O-); 64.5 (1C, -COOCH<sub>2</sub>-); 55.6 (1C, -OCH<sub>3</sub>); 29.0 + 28.5 + 25.7 (4C, -CH<sub>2</sub>-)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	2953, 2911, 2858	$\nu$ (C-H)
	1722, 1720	$\nu$ (C=O)
	1606, 1507	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung
	weitere Banden: 1416, 1273, 1245, 1192, 1166, 1061, 1027, 989, 762	

### 7.2.20 4-(4-Methoxyphenylazo)phenol (11)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 50,8 g (413 mmol) *p*-Anisidin in 190 ml halbkonzentrierter Salzsäure wird eine Lösung aus 28,0 g (413 mmol) Natriumnitrit in 165 ml Wasser langsam so zugetropft, dass die Temperatur 5 °C nicht übersteigt.

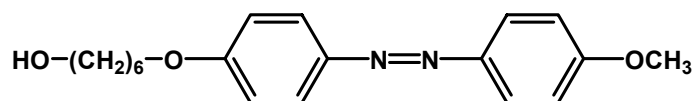
Diese Diazoniumsalzlösung wird bei 6 – 8 °C zu einer Lösung aus 38,0 g (404 mmol) Phenol in 470 ml 2 N Natronlauge getropft. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt, getrocknet, in einem Liter Ethanol unter Rückfluss erhitzt und mit soviel Wasser versetzt, dass eine leichte Trübung auftritt (ca. 2,7 l). Die über Nacht bei Raumtemperatur ausgefallenen gelben Kristalle werden bei Bedarf erneut umkristallisiert.

Ausbeute: 38,47 g (41 %) gelbe Kristalle, Smp. 162 – 163 °C

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

$\delta$  [ppm] = 7.88 – 7.79 (m, 4H, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.01 – 6.96 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu -N=N-); 5.27 (s, 1H, -OH); 3.87 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	3405	$\nu$ (O-H)
	3027	$\nu$ (C-H)
	1595	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung
	1583	$\nu$ (N=N)
	weitere Banden: 1491, 1437, 1230, 1014, 841, 748	

**7.2.21 6-[4-(4-Hydroxyphenylazo)phenoxy]hexan-1-ol (12)**

Eine Mischung aus 10,0 g (44 mmol) 4-(4-Methoxyphenylazo)phenol (**11**), 6,6 g (48 mmol) 6-Chlorhexan-1-ol, 6,3 g (46 mmol) Kaliumcarbonat, einer Spatelspitze Kaliumiodid und 45 ml Isobutylmethylketon wird 6 Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 150 ml Wasser versetzt und viermal mit je 150 ml Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das erhaltene Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert.

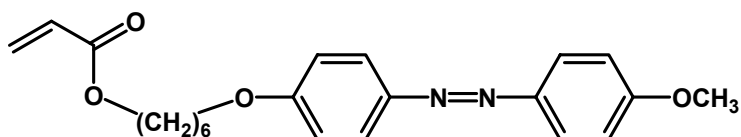
Ausbeute: 4,4 g (30 %) gelber Feststoff, Smp. 122 – 123 °C

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

δ [ppm] = 7.88 – 7.82 (m, 4H, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.01 – 6.94 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu -N=N-); 4.02 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.87 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 3.65 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>OH); 1.86 – 1.43 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	3300 – 3100	v (O-H)
	2937, 2862	v (C-H)
	1601	v (C=C), arom. Ringschwingung
	1581	v (N=N)

weitere Banden: 1496, 1316, 1241, 1150, 1026, 842

**7.2.22 Acrylsäure-6-[4-(4-methoxyphenylazo)phenoxy]hexylester (M 10)**

Eine Lösung aus 4,1 g (12,5 mmol) 6-[4-(4-Hydroxyphenylazo)phenoxy]hexan-1-ol (**12**) und 1,94 ml Triethylamin in 20 ml Tetrahydrofuran wird unter Rückfluss erhitzt, während 1,13 ml (13,9 mmol) Acrylsäurechlorid in 3 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 15 Minuten zugetropft werden. Nach Abkühlen der Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit Wasser versetzt, das Tetrahydrofuran im Vakuum entfernt und die gelbe Suspension zentrifugiert. Das abgetrennte Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,1 g (86 %) gelber Feststoff, Smp. 97 – 98 °C

MS (m/z): 382,3 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 69,09 % H: 6,85 % N: 7,32 %

gef.: C: 68,67 % H: 6,88 % N: 7,38 %

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

δ [ppm] = 7.88 – 7.82 (m, 4H, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.02 – 6.94 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu -N=N-); 6.39 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz); 6.10 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 5.80 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 4.16 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.01 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.86 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 1.85 – 1.39 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-)

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

δ [ppm] = 166.3 (1C, -COO-); 161.5 + 161.1 (2C, Ar-C, *para* zu -N=N-); 147.1 + 146.9 (2C, Ar-C, *ipso* zu -N=N-); 130.5 (1C, CH<sub>2</sub>=CH-); 128.6 (1C, CH<sub>2</sub>=CH-); 124.3 + 124.2 (4C, Ar-C, *ortho* zu -N=N-); 114.6 + 114.1 (4C, Ar-C, *meta* zu -N=N-); 68.1 (1C, -CH<sub>2</sub>O-); 64.5 (1C, -COOCH<sub>2</sub>-); 55.5 (1C, -OCH<sub>3</sub>); 29.1 + 28.5 + 25.7 (4C, -CH<sub>2</sub>-)

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]

3002, 2964, 2942, 2964      ν (C-H)

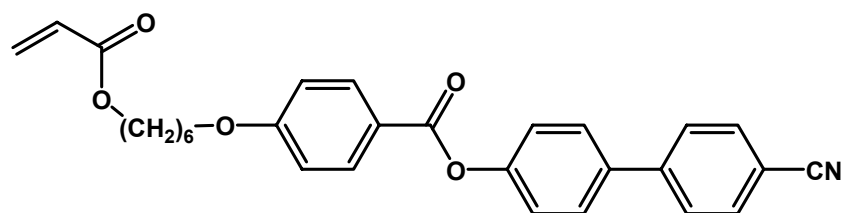
1717                              ν (C=O)

1601                              ν (C=C), arom. Ringschwingung

1582                              ν (N=N)

weitere Banden: 1501, 1473, 1407, 1319, 1244, 1199, 1146, 1007, 843

### 7.2.23 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4'-cyanobiphenyl-4-ylester (M 11)



*Variante A (Veresterung über das Säurechlorid):*

Die Durchführung erfolgt analog der Synthese von 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4-cyanophenylester (**M 8**), aber anstelle von Diethylether wird Dichlormethan als Lösemittel verwendet.

Ansatz: 825 mg (2,8 mmol) 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**)

0,5 ml (5,9 mmol) Oxalylchlorid

551 mg (2,8 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurenitril

0,6 ml (4,3 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 850 mg (64 %) farbloser Feststoff, Phasenverhalten: k 111 °C lc (thermisch polymerisiert)

*Variante B (DCC-Veresterung):*

Eine Lösung aus 1,84 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ml Acetonitril wird langsam zu einer Lösung aus 2,0 g (6,8 mmol) 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**), 1,33 g (6,8 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurenitril und 42 mg 4-Dimethylaminopyridin in 40 ml Acetonitril getropft. Anschließend wird eine Stunde bei 0 °C, zwei Stunden bei Raumtemperatur und weitere zwei Stunden bei 40 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag (Dicyclohexylharnstoff) wird in der Kälte abgetrennt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird ein farbloser Rückstand erhalten, der in Chloroform redispergiert und über Cellite filtriert wird. Durch Entfernen des Lösemittels des Filtrats im Vakuum wird das Produkt erhalten.

Ausbeute: 2,68 g (84 %) farbloser Feststoff, Phasenverhalten: k 111 °C lc (thermisch polymerisiert)

MS (m/z): 469,4 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 74,18 % H: 5,80 % N: 2,98 %

gef.: C: 74,20 % H: 5,72 % N: 3,02 %

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

$\delta$  [ppm] = 8.14 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 7.73 – 7.60 (m, 6H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{CN}$ , *ortho* zu  $-\text{CN}$ , *meta* zu  $-\text{COO}-$ ); 7.31 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{COO}-$ ); 6.97 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 6.39 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*trans*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz); 6.11 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 5.81 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*cis*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 4.17 (t, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 4.04 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 1.86 – 1.44 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ )

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

$\delta$  [ppm] = 166.3 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 164.8 + 163.6 (2C,  $-\text{COO}-$ , Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 151.6 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{COO}-$ ); 144.8 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{CN}$ ); 136,7 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{COO}-$ ); 132.6 + 132.4 (4C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{CN}$ , *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 130.5 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.6 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.3 + 127.7 (4C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{CN}$ , *meta* zu  $-\text{COO}-$ ); 122.5 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{COO}-$ ); 121.3 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 118.9 (1C,  $-\text{CN}$ ); 114.4 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 111.0 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CN}$ ); 68.1 (1C,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 64.4 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 29.0 + 28.5 + 25.7 (4C,  $-\text{CH}_2-$ )

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

2961, 2945, 2859

$\nu$  (C-H)

2226

$\nu$  (C $\equiv$ N)

1731, 1717

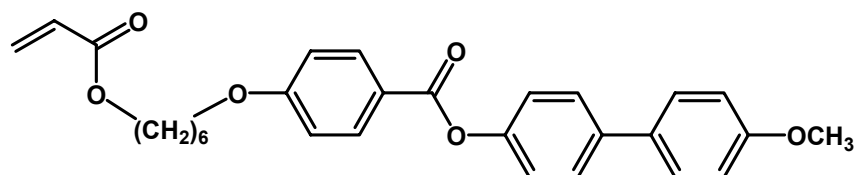
$\nu$  (C=O)

1602, 1507

$\nu$  (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1253, 1198, 1163, 1058, 1005, 837, 815, 804, 761

### 7.2.24 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure-4'-methoxybiphenyl-4-ylester (M 12)



2,0 g (6,8 mmol) 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**), 1,25 g (6,2 mmol) 4'-Methoxybiphenyl-4-ol (**3**) und 42 mg 4-Dimethylaminopyridin werden in 30 ml Acetonitril gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung aus 1,83 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ml Acetonitril versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag

(Dicyclohexylharnstoff) in der Kälte abgetrennt. Der nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhaltene farblose Rückstand wird mit Chloroform versetzt und über Cellite filtriert. Durch Entfernen des Lösemittels des Filtrats im Vakuum wird das Produkt erhalten.

Ausbeute: 2,24 g (69 %) farbloser Feststoff, Phasenverhalten: k 99 °C lc (thermisch polymerisiert)

MS (m/z): 474,3 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 73,40 % H: 6,37 %

gef.: C: 73,04 % H: 6,47 %

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

δ [ppm] = 8.15 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-); 7.58 – 7.49 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu -COO-, *meta* zu -OCH<sub>3</sub>); 7.23 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -COO-); 6.98 - 6.94 (m, 4H, Ar-H, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-, *ortho* zu -OCH<sub>3</sub>); 6.40 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz); 6.11 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 5.81 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 4.17 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.03 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.84 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 1.85 – 1.45 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-)

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

δ [ppm] = 166.3 (1C, -COOCH<sub>2</sub>-); 165.0 (1C, -COO-); 163.5 (1C, Ar-C, *ipso* zu -CH<sub>2</sub>O-); 159.2 (1C, Ar-C, *ipso* zu -OCH<sub>3</sub>); 150.0 (1C, Ar-C, *ipso* zu -COO-); 138.5 (1C, Ar-C, *para* zu -COO-); 132.3 (2C, Ar-C, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-); 130.6 (1C, CH<sub>2</sub>=CH-); 128.6 (1C, CH<sub>2</sub>=CH-); 128.1 + 127.7 (5C, Ar-C, *para* zu -OCH<sub>3</sub>, *meta* zu -OCH<sub>3</sub>, *meta* zu -COO-); 122.0 (2C, Ar-C, *ortho* zu -COO-); 121.6 (1C, Ar-C, *para* zu -CH<sub>2</sub>O-); 114.2 (4C, Ar-C, *ortho* zu -OCH<sub>3</sub>, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-); 68.1 (1C, -CH<sub>2</sub>O-); 64.5 (1C, -COOCH<sub>2</sub>-); 55.3 (1C, -OCH<sub>3</sub>); 29.0 + 28.5 + 25.7 (4C, -CH<sub>2</sub>-)

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]

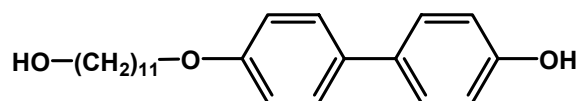
2935, 2917, 2851                      ν (C-H)

1725, 1719                                ν (C=O)

1604                                        ν (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1495, 1266, 1252, 1199, 1167, 1078, 812, 802, 762

### 7.2.25 4'-(11-Hydroxyundecyloxy)biphenyl-4-ol (**13**)



Eine Lösung aus 50,0 g (199 mmol) 11-Bromundecan-1-ol, 37,0 g (199 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 11,28 g (201 mmol) Kaliumhydroxid und einer Spatelspitze Kaliumiodid in 250 ml Methanol wird 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Zu der Reaktionsmischung werden weitere 150 ml Methanol und 300 ml 1,3 N Natronlauge gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit 500 ml 2 N Salzsäure neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird durch Soxhlet-Extraktion mit 1100 ml Essigester gereinigt. Ausbeute: 40,57 g (57 %) farbloser Feststoff, Smp. 138 °C

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

$\delta$  [ppm] = 9.41 (s, 1H, -OH); 7.46 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7.39 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu -OH); 6.94 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 6.80 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -OH); 4.30 (s, 1H, -OH); 3.96 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 3.32 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ); 1.70 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 1.39 – 1.25 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ )

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

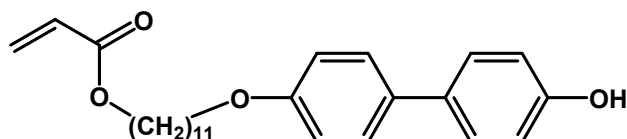
3474, 3284, 3279  $\nu$  (O-H)

2931, 2917, 2850  $\nu$  (C-H)

1608, 1500  $\nu$  (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1247, 1178, 1059, 823, 808

### 7.2.26 Acrylsäure-11-(4'-Hydroxybiphenyl-4-yloxy)undecylester (**14**)



10,0 g (28 mmol) 4'-(11-Hydroxyundecyloxy)biphenyl-4-ol (**13**) werden mit 17,2 ml (251 mmol) Acrylsäure, 2,0 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, einer Spatelspitze 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol und 130 ml Chloroform versetzt und am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach Verdünnen mit 50 ml Chloroform wird dreimal mit 100 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und dreimal mit 100 ml



Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Ausbeute: 7,61 g (66 %) farbloser Feststoff, Smp. 94 °C

MS (m/z): 410,4 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ber.: C: 76,07 % H: 8,35 %

gef.: C: 76,20 % H: 8,30 %

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

$\delta$  [ppm] = 7.42 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , *meta* zu  $-\text{OH}$ ); 6.89 (m, 4H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , *ortho* zu  $-\text{OH}$ ); 6.39 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*trans*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz); 6.11 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 5.80 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*cis*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 5.11 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ); 4.14 (t, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 3.97 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 1.78 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 1.65 (m, 2H,  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ ); 1.45 – 1.18 (m, 14H,  $-\text{CH}_2-$ )

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

$\delta$  [ppm] = 166.5 (1C,  $-\text{COO}-$ ); 158.2 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 154.6 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OH}$ ); 133.7 + 133.2 (2C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OH}$ , *para* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 130.5 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.6 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 127.9 + 127.6 (4C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{OH}$ , *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 115.6 + 114.8 (4C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OH}$ , *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 68.1 (1C,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 64.8 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 29.1 + 29.5 + 29.4 + 29.3 + 29.2 + 28.6 + 26.0 + 25.9 (9C,  $-\text{CH}_2-$ )

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

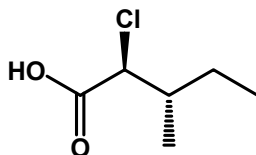
3426 v (O-H)

2933, 2916, 2850 v (C-H)

1719 v (C=O)

1598, 1501 v (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1475, 1409, 1244, 1175, 1042, 988, 812

**7.2.27 (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentansäure**

50,0 g (381 mmol) (2*S*,3*S*)-Isoleucin werden in 900 ml 5 N Salzsäure gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine ebenfalls auf 0 °C gekühlte Lösung aus 42,0 g (609 mmol) Natriumnitrit in 150 ml Wasser wird unter starkem Rühren innerhalb von 2 Stunden so zugetropft, dass die Temperatur 3 °C nicht übersteigt. Es wird weitere 5 Stunden bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 3 Stunden im Membranpumpenvakuum Stickoxide entfernt, wobei die Reaktionslösung farblos wird. Nach Zugabe von 76,5 g (722 mmol) Natriumcarbonat wird die wässrige Phase fünfmal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden auf 150 ml Volumen eingengt, mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung extrahiert und über Calciumchlorid getrocknet. Das nach Entfernen des Lösemittels im Membranpumpenvakuum erhaltene gelbe Öl wird durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt.

Ausbeute: 32,1 g (56 %) farblose Flüssigkeit, Sdp. 62 °C/0,036 mbar

$$[\alpha]_D^{20} = -5,54^\circ \text{ in } \text{CHCl}_3 \text{ (c = 5,42 g/ 100 ml)}$$

Elementaranalyse: ber.: C: 47,85 % H: 7,36 %

gef.: C: 48,24 % H: 7,64 %

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

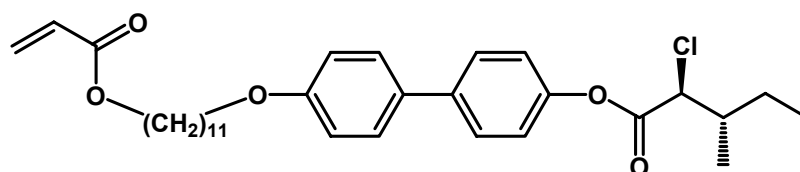
δ [ppm] = 10.50 (bs, 1H, -OH); 4.22 (d, 1H, -CHCl-); 2.05 (m, 1H, -CHCH<sub>3</sub>-); 1.60 – 1.30 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 1.06 – 1.00 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

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

δ [ppm] = 175.3 (1C, -COO-); 62.6 (1C, -CHCl-); 38.8 (1C, -CHCH<sub>3</sub>-); 24.9 (1C, -CH<sub>2</sub>-); 15.8 (1C, -CHCH<sub>3</sub>-); 10.8 (1C, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

FT-IR (NaCl):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	3200 – 3000	$\nu$ (O-H)
	2980, 2930, 2850	$\nu$ (C-H)
	1750	$\nu$ (C=O)
weitere Banden: 1480, 1420, 1390, 1290, 1200, 910		

**7.2.28 (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(11-acryloyloxyundecyloxy) biphenyl-4-ylester (M 13)**



2,0 g (4,87 mmol) Acrylsäure-11-(4'-hydroxybiphenyl-4-yloxy)undecylester (**14**), 617 mg (5,36 mmol) (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentansäure und 25 mg (0,17 mmol) 4-Pyrrolidino-pyridin werden in 25 ml Dichlormethan gelöst und auf - 5 °C gekühlt. Eine Lösung aus 1,26 g (6,09 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml Dichlormethan wird langsam so zugetropft, dass die Temperatur unterhalb 0 °C bleibt. Es wird weitere 3 Stunden bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag (Dicyclohexylharnstoff) wird abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt.

Ausbeute: 1,993 g (75 %) farbloser Feststoff, Smp. 55 – 56 °C

$$[\alpha]_D^{20} = + 1,91^\circ \text{ in CHCl}_3 \text{ (c = 4,915 g/ 100 ml)}$$

MS (m/z): 542,3 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 70,76 % H: 7,98 %

gef.: C: 70,85 % H: 8,07 %

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

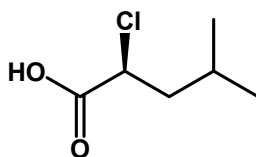
$\delta$  [ppm] = 7.53 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{OOC}-$ ,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz); 7.46 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{OCH}_2-$ ,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz); 7.14 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OOC}-$ ,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz); 6.94 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OCH}_2-$ ,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz); 6.38 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*trans*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz); 6.10 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 5.79 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*cis*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 4.38 (d, 1H,  $-\text{CHCl}-$ ); 4.13 (t, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 3.97 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 2.22 (m, 1H,  $-\text{CHCH}_3-$ ); 1.78 – 1.29 (m, 20H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1.13 (d, 3H,  $-\text{CHCH}_3-$ ); 0.98 (t, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

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

$\delta$  [ppm] = 168.0 (1C,  $-\text{OOCCHCl}-$ ); 166.3 (1C,  $-\text{COO}-$ ); 158.9 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 149.2 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OOC}-$ ); 139.2 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OOC}-$ ); 132.5 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 130.4 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.6 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.1 + 127.7 (4C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{OCH}_2-$ , *meta* zu  $-\text{OOC}-$ ); 121.3 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OOC}-$ ); 114.8 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 68.1 (1C,  $-\text{OCH}_2-$ ); 64.7 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 62.6 (1C,  $-\text{CHCl}-$ ); 39.1 (1C,  $-\text{CHCH}_3-$ ); 29.6 + 29.5 + 29.4 + 29.3 + 29.2 + 28.9 + 28.6 + 26.0 + 25.9 + 25.2 (10C,  $-\text{CH}_2-$ ); 16.0 (1C,  $-\text{CHCH}_3-$ ); 10.9 (1C,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	2965, 2932, 2852	$\nu$ (C-H)
	1761, 1724	$\nu$ (C=O)
	1605	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung
weitere Banden: 1497, 1475, 1409, 1286, 1200, 1172, 1119, 1039, 828, 803		

### 7.2.29 (S)-2-Chlor-4-methylpentansäure



Die Durchführung erfolgt analog der Synthese von (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentansäure.

Ansatz: 50,0 g (381 mmol) (S)-Leucin

900 ml 5 N Salzsäure

42,0 g (609 mmol) Natriumnitrit

150 ml Wasser

Ausbeute: 36,2 g (63 %) farblose Flüssigkeit, Sdp. 61 – 62 °C/0,001 mbar

$$[\alpha]_D^{20} = -31,16^\circ \text{ in CHCl}_3 \text{ (c = 10,390 g/ 100 ml)}$$

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

$\delta$  [ppm] = 11.72 (bs, 1H, -OH); 4.33 (t, 1H, -CHCl-); 1.87 – 1.84 (m, 3H, -CH<sub>2</sub>-, -CHCH<sub>3</sub>-);  
0.97 – 0.91 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

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

$\delta$  [ppm] = 176.3 (1C, -COO-); 55.5 (1C, -CHCl-); 43.3 (1C, -CH<sub>2</sub>-); 25.1 (1C, -CHCH<sub>3</sub>-); 22.5  
+ 21.3 (2C, -CH<sub>3</sub>)

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

3200 – 3000

$\nu$  (O-H)

2961, 2874

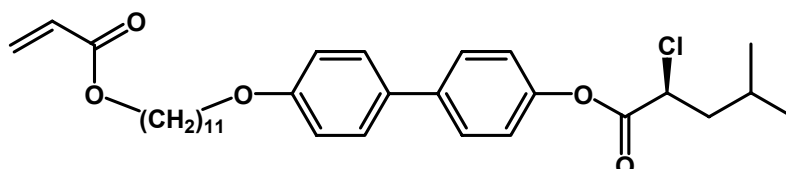
$\nu$  (C-H)

1719

$\nu$  (C=O)

weitere Banden: 1471, 1419, 1287, 1204, 1123, 922, 890, 684

### 7.2.30 (*S*)-2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(11-acryloyloxyundecyloxy)biphenyl-4-ylester (**M 14**)



Die Durchführung erfolgt analog der Synthese von (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(11-acryloyloxyundecyloxy)biphenyl-4-ylester (**M 13**).

Ansatz: 2,44 g (5,9 mmol) Acrylsäure-11-(4'-hydroxybiphenyl-4-yloxy)undecylester (**14**)

1,0 g (6,5 mmol) (*S*)-2-Chlor-4-methylpentansäure

31 mg (0,2 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

1,53 g (7,4 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

Ausbeute: 2,97 g (92 %) farbloser Feststoff, Smp. 73 – 74 °C

$$[\alpha]_D^{20} = -12,03^\circ \text{ in CHCl}_3 \text{ (c = 5,235 g/ 100 ml)}$$

MS (m/z): 542,4 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ber.: C: 70,76 % H: 7,98 %

gef.: C: 70,67 % H: 7,93 %

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

$\delta$  [ppm] = 7.54 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{OOC}-$ ,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz); 7.46 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{OCH}_2-$ ,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz); 7.14 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OOC}-$ ,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz); 6.94 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OCH}_2-$ ,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz); 6.38 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*trans*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 17.5$  Hz); 6.10 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $^3\text{J} = 17.5$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 5.79 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*cis*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 4.53 (t, 1H,  $-\text{CHCl}-$ ); 4.13 (t, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 3.97 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 1.98 (m, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-$ ); 1.81 – 1.28 (m, 18H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1.01 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ )

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

$\delta$  [ppm] = 168.6 (1C,  $-\text{OOCCHCl}-$ ); 166.3 (1C,  $-\text{COO}-$ ); 158.9 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 149.3 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OOC}-$ ); 139.2 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OOC}-$ ); 132.5 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 130.4 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.6 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.1 + 127.7 (4C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{OCH}_2-$ , *meta* zu  $-\text{OOC}-$ ); 121.3 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OOC}-$ ); 114.8 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 68.1 (1C,  $-\text{OCH}_2-$ ); 64.7 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 55.7 (1C,  $-\text{CHCl}-$ ); 43.4 (1C,  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-$ ); 29.6 + 29.5 + 29.4 + 29.3 + 29.2 + 28.6 + 26.0 + 25.9 + 25.3 (10C,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CHCH}_3-$ ); 22.6 + 21.5 (2C,  $-\text{CH}_3$ )

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

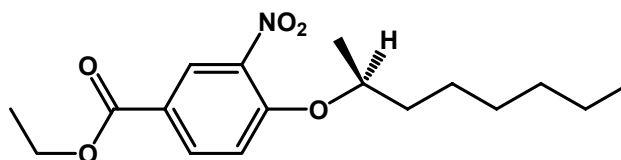
2959, 2933, 2921, 2852  $\nu$  (C-H)

1752, 1724  $\nu$  (C=O)

1606  $\nu$  (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1497, 1473, 1410, 1282, 1205, 1170, 1039, 836, 805

### 7.2.31 (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäureethylester



10,6 g (81,4 mmol) (*R*)-2-Octanol, 17,2 g (81,4 mmol) 4-Hydroxy-3-nitrobenzoesäureethylester und 21,35 g (81,4 mmol) Triphenylphosphin werden in 200 ml trockenem Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 16,46 g (81,4 mmol) Azodicarbonsäurediisopropylester in 60 ml Diethylether so zugetropft, dass die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Die Reaktionsmischung wird noch weitere 2 Stunden bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Triphenylphosphinoxid-Niederschlag wird abgetrennt

und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EE 19:1) gereinigt.

Ausbeute: 21,96 g (83 %) gelbes Öl

$$[\alpha]_D^{20} = +14,73^\circ \text{ in } \text{CHCl}_3 \text{ (c = 5,200 g/ 100 ml)}$$

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

$\delta$  [ppm] = 8.40 (d, 1H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{NO}_2$ ,  $^4\text{J} = 2.2$  Hz); 8.13 (dd, 1H, Ar-H, *para* zu  $-\text{NO}_2$ ,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz,  $^4\text{J} = 2.2$  Hz); 7.06 (d, 1H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{NO}_2$ ,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz); 4.57 (m, 1H,  $-\text{OCHCH}_3$ -); 4.34 (q, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.78 (m, 2H,  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -); 1.62 (m, 3H,  $-\text{OCHCH}_3$ -); 1.39 – 1.24 (m, 11H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ -); 0.84 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ )

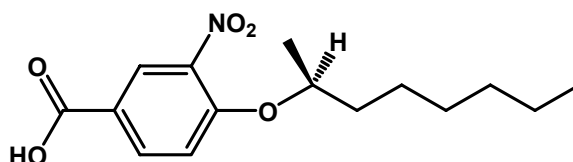
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):

$\delta$  [ppm] = 164.5 (1C,  $-\text{COO}$ -); 154.8 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OCHCH}_3$ -); 140.3 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{NO}_2$ ); 134.7 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{NO}_2$ ); 127.0 (1C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{NO}_2$ ); 122.2 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{COO}$ -); 114.6 (1C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{NO}_2$ ); 76.8 (1C,  $-\text{OCHCH}_3$ -); 61.4 (1C,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 36.0 (1C,  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -); 31.6 + 29.1 + 25.1 + 22.5 (4C,  $-\text{CH}_2$ -); 19.4 (1C,  $-\text{OCHCH}_3$ -); 14.3 + 14.0 (2C,  $-\text{CH}_3$ )

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	2933, 2859	$\nu$ (C-H)
	1723	$\nu$ (C=O)
	1616	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung
	1538	$\nu$ (N-O), asym.
	1367	$\nu$ (N-O), sym.

weitere Banden: 1280, 1243, 1120, 763

### 7.2.32 (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (15)



Zu einer Lösung aus 20,50 g (63,4 mmol) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-ethylester in 200 ml Ethanol wird eine Lösung aus 8,72 g (155,4 mmol) Kaliumhydroxid in 200 ml Ethanol gegeben und 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung

werden 40 ml Wasser zugegeben und mit 2 N Salzsäure auf den pH-Wert 3 angesäuert. Das Produkt wird dreimal mit 200 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EE/HOAc 750:250:1) wird das reine Produkt erhalten. Ausbeute: 15,90 g (85 %) gelblicher Feststoff, Smp. 51 °C

$$[\alpha]_D^{20} = + 11,8^\circ \text{ in } \text{CHCl}_3 \text{ (c = 5,055 g/ 100 ml)}$$

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

$\delta$  [ppm] = 10.79 (bs, 1H, -OH); 8.49 (d, 1H, Ar-H, *ortho* zu -NO<sub>2</sub>,  $^4J = 2.2$  Hz); 8.20 (dd, 1H, Ar-H, *para* zu -NO<sub>2</sub>,  $^3J = 9.2$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz); 7.10 (d, 1H, Ar-H, *meta* zu -NO<sub>2</sub>,  $^3J = 9.2$  Hz); 4.61 (m, 1H, -OCHCH<sub>3</sub>-); 1.80 – 1.26 (m, 13H, -CH<sub>2</sub>-, -OCHCH<sub>3</sub>-); 0.86 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

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

$\delta$  [ppm] = 170.1 (1C, -COOH); 155.6 (1C, Ar-C, *ipso* zu -OCHCH<sub>3</sub>-); 140.4 (1C, Ar-C, *ipso* zu -NO<sub>2</sub>); 135.4 (1C, Ar-C, *para* zu -NO<sub>2</sub>); 127.9 (1C, Ar-C, *ortho* zu -NO<sub>2</sub>); 120.7 (1C, Ar-C, *ipso* zu -COOH); 114.7 (1C, Ar-C, *meta* zu -NO<sub>2</sub>); 76.6 (1C, -OCHCH<sub>3</sub>-); 36.0 (1C, -OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-); 31.7 + 29.1 + 25.1 + 22.5 (4C, -CH<sub>2</sub>-); 19.4 (1C, -OCHCH<sub>3</sub>-); 14.0 (1C, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]

2930, 2858

$\nu$  (C-H)

1694

$\nu$  (C=O)

1612

$\nu$  (C=C), arom. Ringschwingung

1535

$\nu$  (N-O), asym.

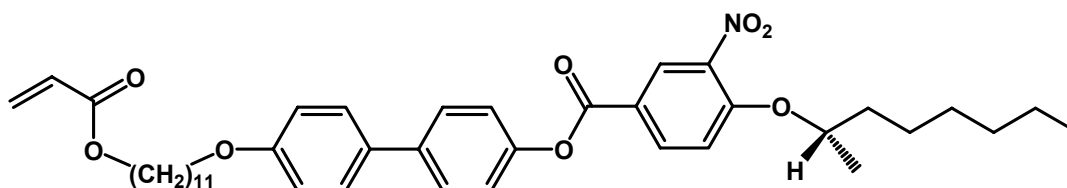
1354

$\nu$  (N-O), sym.

weitere Banden: 1429, 1280, 1137, 1078, 939, 760



### 7.2.33 (*S*)-4-(1-Methylheptyloxy)3-nitrobenzoesäure-4'-(11-acryloyloxy-undecyloxy)biphenyl-4-ylester (M 15)



1,44 g (4,9 mmol) (*S*)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**15**), 0,85 ml (10 mmol) Oxalylchlorid und 10 ml Toluol werden solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Membranpumpenvakuum bleibt ein violettes Öl zurück.

FT-IR (NaCl):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
	3086, 2955, 2932, 2870, 2859 v (C-H)
	1755 v (C=O)
	1610 v (C=C), arom. Ringschwingung
	1537 v (N-O), asym.
	1356 v (N-O), sym.

weitere Banden: 1291, 1200, 1080, 966, 946, 844

Das gebildete Säurechlorid wird ohne weitere Aufarbeitung in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei 0 °C langsam zu einer Lösung aus 2,0 g (4,9 mmol) Acrylsäure-11-(4'-hydroxybiphenyl-4-yloxy)undecylester (**14**) und 0,82 ml Triethylamin in 10 ml Dichlormethan getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Diethylether wird die organische Phase mit 1 N Salzsäure und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/PE 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 2,24 g (67 %) leicht gelblicher Feststoff

$k_1$  30 °C  $k_2$  59 °C  $s$  65 °C i (starke Unterkühlung beim Abkühlen)

$[\alpha]_D^{20} = + 4,79^\circ$  in CHCl<sub>3</sub> (c = 4,075 g/ 100 ml)

MS (m/z): 687,6 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 71,59 % H: 7,77 % N: 2,04 %  
 gef.: C: 71,63 % H: 7,76 % N: 1,94 %

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

$\delta$  [ppm] = 8.61 (d, 1H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{NO}_2$ ,  $^4\text{J} = 2.2$  Hz); 8.30 (dd, 1H, Ar-H, *para* zu  $-\text{NO}_2$ ,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz,  $^4\text{J} = 2.2$ ); 7.58 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{OOC}-$ ,  $^3\text{J} = 9.4$  Hz); 7.49 (d, 2H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{OCH}_2-$ ,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz); 7.22 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OOC}-$ ,  $^3\text{J} = 9.4$  Hz); 7.14 (d, 1H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{NO}_2$ ,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz); 6.95 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OCH}_2-$ ,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz); 6.38 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*trans*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 17.3$ ); 6.10 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz,  $^3\text{J} = 10.5$  Hz); 5.79 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*cis*),  $^2\text{J} = 1.5$  Hz,  $^3\text{J} = 10.5$  Hz); 4.63 (m, 1H,  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 4.13 (t, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 3.98 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 1.86 – 1.25 (m, 31H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 0.87 (t, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

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

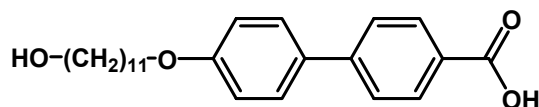
$\delta$  [ppm] = 166.3 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$ ); 163.3 (1C,  $-\text{OOC}-$ ); 158.8 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 155.4 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 149.5 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OOC}-$ ); 140.4 + 139.0 (2C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{NO}_2$ , *para* zu  $-\text{OOC}-$ ); 135.3 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{NO}_2$ ); 132.6 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 130.4 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.6 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.1 (2C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 127.8 (2C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{OOC}-$ ); 122.7 (1C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{NO}_2$ ); 121.7 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OOC}-$ ); 121.2 (1C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 114.8 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OCH}_2-$ , *meta* zu  $-\text{NO}_2$ ); 77.0 (1C,  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 68.1 (1C,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 64.7 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 36.0 (1C,  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ); 31.7 + 29.5 + 29.5 + 29.4 + 29.3 + 29.2 + 29.1 + 28.6 + 26.0 + 25.9 + 25.1 + 22.5 (13C,  $-\text{CH}_2-$ ); 19.4 (1C,  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 14.0 (1C,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

2919, 2902, 2847	$\nu$ (C-H)
1736, 1713	$\nu$ (C=O)
1614	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung
1535	$\nu$ (N-O), asym.
1356	$\nu$ (N-O), sym.

weitere Banden: 1280, 1245, 1213, 1170, 1096, 808

**7.2.34 4'-(11-Hydroxyundecyloxy)biphenyl-4-carbonsäure (16)**

6,51 g (116 mmol) Kaliumhydroxid werden in 200 ml warmen Methanol gelöst und zu einer Mischung aus 9,33 g (43,6 mmol) 4-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure, 12,81 g (51,0 mmol) 11-Bromundecan-1-ol und einer Spatelspitze Kaliumiodid gegeben. Die braune Lösung wird zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird der entstandene Niederschlag abgetrennt und in ca. 125 ml Ethanol/Wasser (1:1) suspendiert. Die Suspension wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis ein pH-Wert von 1 erreicht ist. Anschließend wird der Feststoff abgetrennt, mit Wasser gewaschen und durch Suspendieren in heißem Methanol gereinigt.

Ausbeute: 9,51 g (57 %) farbloser Feststoff, Smp. 214 °C

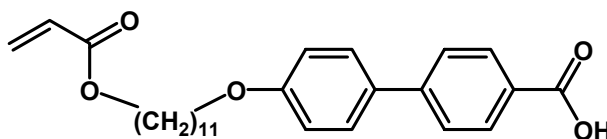
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz):

$\delta$  [ppm] = 12.90 (bs, 1H, -COOH); 7.97 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -COOH), 7.75 – 7.64 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu -COOH, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-); 7.02 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-); 4.32 (bs, 1H, -CH<sub>2</sub>OH); 3.99 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 3.35 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>OH); 1.71 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 1.39 – 1.20 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	3372	v (O-H)
	2935, 2918, 2849	v (C-H)
	2620	v (O-H)
	1685	v (C=O)
	1604	v (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1436, 1292, 1256, 1203, 1058, 835, 772, 717

### 7.2.35 4'-(11-Acryloyloxyundecyloxy)biphenyl-4-carbonsäure (17)



Ein Gemisch aus 1,9 g (4,9 mmol) 4'-(11-Hydroxyundecyloxy)biphenyl-4-carbonsäure (**16**), 3,5 g Acrylsäure, 510 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 370 mg Hydrochinon und 40 ml Chloroform wird am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach Abkühlen wird der entstandene braune Feststoff abgetrennt und die Lösung mit der zwei- bis dreifachen Menge an Diethylether versetzt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,03 g (48 %) farbloser Feststoff, Smp. 210 °C

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

δ [ppm] = 8.14 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -COOH); 7.65 – 7.55 (m, 4H, Ar-H, *meta* zu -COOH, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-); 6.97 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-); 6.39 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz); 6.11 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 5.80 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 4.13 (t, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 3.99 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 1.79 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 1.65 (m, 2H, -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 1.53 – 1.15 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-)

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]

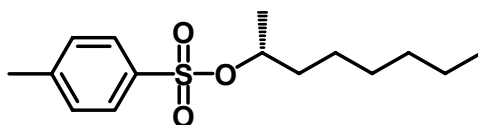
2921, 2866, 2852                      ν (C-H)

2660, 2570                                ν (O-H)

1721, 1676                                ν (C=O)

1603                                        ν (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1436, 1409, 1292, 1248, 1192, 833, 773, 719

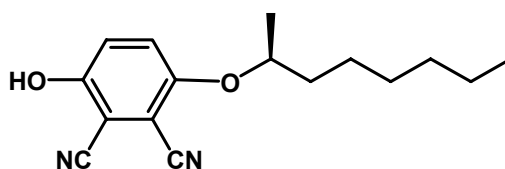
**7.2.36 (*R*)-Toluol-4-sulfonsäure-1-methylheptylester (18)**

Zu einer auf 5 °C gekühlten Lösung aus 2,0 g (15,4 mmol) (*R*)-2-Octanol und 1,3 ml Pyridin in 50 ml Dichlormethan werden 3,07 g (16,1 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid portionsweise zugegeben. Die Lösung wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung einmal mit 1 N Salzsäure und dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Ausbeute: 3,023 g (69 %) klare, farblose Flüssigkeit

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

δ [ppm] = 7.77 (d, 2H, Ar-*H*, *ortho* zu -SO<sub>2</sub>-); 7.31 (d, 2H, Ar-*H*, *meta* zu -SO<sub>2</sub>-); 4.57 (m, 1H, -OCHCH<sub>3</sub>-); 2.41 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>); 1.60 – 1.32 (m, 2H, -OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-); 1.24 – 1.06 (m, 11H, -OCHCH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-); 0.82 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

**7.2.37 (*S*)-3-Hydroxy-6-(1-methylheptyloxy)phtalonitril (19)**

Eine Mischung aus 3,32 g (20,8 mol) 2,3-Dicyanohydrochinon, 1,28 g (22,8 mmol) Kaliumhydroxid und 40 ml Methanol wird unter Rückfluss erhitzt, während 5,90 g (20,8 mmol) (*R*)-Toluol-4-sulfonsäure-1-methylheptylester (**18**) tropfenweise zugegeben werden. Anschließend wird weitere 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Dichlormethan wird zunächst mit 1 N Salzsäure, dann mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EE 2:1) wird das reine Produkt erhalten.

Ausbeute: 698 mg (12 %) hellgelber Feststoff, Smp. 99 °C

$$[\alpha]_D^{24} = + 56,6^\circ \text{ in CHCl}_3 (c = 1,975 \text{ g/ } 100 \text{ ml})$$

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

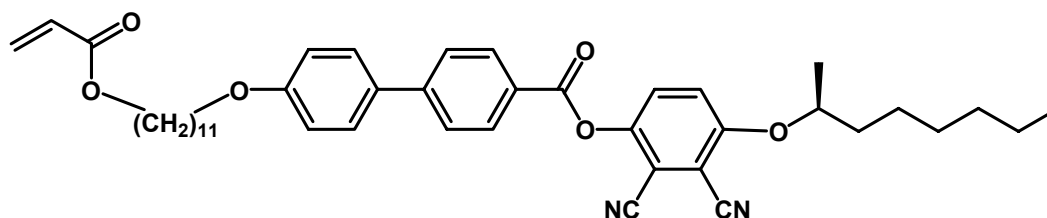
$\delta$  [ppm] = 7.23 (d, 1H, Ar-H); 7.13 (d, 1H, Ar-H); 4.38 (m, 1H,  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 1.84 – 1.52 (m, 2H,  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ); 1.34 – 1.16 (m, 11H,  $-\text{OCHCH}_3-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ); 0.85 (t, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

3373	$\nu$ (O-H)
2961, 2928, 2859, 2841	$\nu$ (C-H)
2242	$\nu$ (C $\equiv$ N)

weitere Banden: 1653, 1559, 1506, 1496, 1287, 972, 824, 660

### 7.2.38 (*S*)-4'-(11-Acryloyloxyundecyloxy)biphenyl-4-carboxylsäure-2,3-dicyano-4-(1-methylheptyloxy)phenylester (**M 16**)



Eine Lösung aus 306 mg (1,5 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid in 4 ml Dichlormethan wird bei 0 bis 5 °C langsam zu einer Suspension von 500 mg (1,1 mmol) 4'-(11-Acryloyloxyundecyloxy)biphenyl-4-carbonsäure (**17**), 311 mg (1,1 mmol) (*S*)-3-Hydroxy-6-(1-methylheptyloxy)phthalonitril (**19**) und 7 mg 4-Dimethylaminopyridin in 20 ml Acetonitril getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch weitere 5 Minuten bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt, das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1).

Ausbeute: 557 mg (71 %) farbloser Feststoff, Smp. 80 °C

$$[\alpha]_D^{24} = +21,8^\circ \text{ in } \text{CHCl}_3 \text{ (} c = 2,030 \text{ g/ 100 ml)}$$

MS ( $m/z$ ): 692,6 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ber.: C: 74,55 % H: 7,56 % N: 4,04 %  
gef.: C: 74,38 % H: 7,49 % N: 4,03 %

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

$\delta$  [ppm] = 8.23 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{COO}-$ ); 7.71 – 7.56 (m, 5H, Ar-H, *meta* zu  $-\text{COO}-$ , *meta* zu  $-\text{OCHCH}_3-$ , *meta* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 7.23 (d, 1H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 6.99 (d, 2H, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 6.38 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*trans*),  $^2\text{J} = 1.4$  Hz,  $^3\text{J} = 17.3$ ); 6.10 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $^3\text{J} = 17.3$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 5.80 (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (*cis*),  $^2\text{J} = 1.4$  Hz,  $^3\text{J} = 10.3$  Hz); 4.50 (m, 1H,  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 4.13 (t, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 4.00 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 1.96 – 1.25 (m, 31H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 0.87 (t, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

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

$\delta$  [ppm] = 166.3 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$ ); 163.9 (1C,  $-\text{COO}-$ ); 159.8 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 158.5 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 147.0 + 146.0 (2C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OCHCH}_3-$ , *para* zu  $-\text{COO}-$ ); 131.6 (1C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{COO}-$ ); 131.1 (2C, Ar-C, *ortho* zu  $-\text{COO}-$ ); 130.4 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 129.0 + 128.7 (2C, Ar-C, *para* zu  $-\text{OCH}_2-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 128.4 (2C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 126.8 (2C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{COO}-$ ); 125.5 (1C, Ar-C, *meta* zu  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 118.8 (2C,  $-\text{CN}$ , Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 115.1 (3C,  $-\text{CN}$ , Ar-C, *ortho* zu  $-\text{OCH}_2-$ ); 110.9 + 105.8 (2C, Ar-C, *ipso* zu  $-\text{CN}$ ); 68.2 (1C,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 64.7 (1C,  $-\text{COOCH}_2-$ ); 55.7 (1C,  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 36.0 (1C,  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ); 34.9 + 33.9 + 31.7 + 29.5 + 29.2 + 28.6 + 25.9 + 25.4 + 25.2 + 24.7 + 22.5 (13C,  $-\text{CH}_2-$ ); 19.4 (1C,  $-\text{OCHCH}_3-$ ); 14.0 (1C,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

2924, 2853  $\nu$  (C-H)

2232  $\nu$  (C $\equiv$ N)

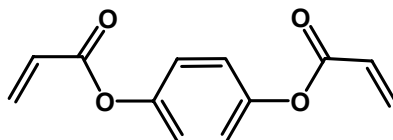
1754, 1707  $\nu$  (C=O)

1600  $\nu$  (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1482, 1235, 1210, 1194, 1039, 1012, 835, 764

## 7.3 Synthese der Vernetzer

### 7.3.1 Acrylsäure-4-acryloyloxyphenylester (V 1)



Zu einer Lösung aus 5,0 g (46 mmol) Hydrochinon und 1,0 g Tetrabutylammoniumbromid in 100 ml 2 N NaOH-Lösung wird bei 0 °C langsam eine Lösung aus 12,3 g (136 mmol) Acrylsäurechlorid in 40 ml Dichlormethan zugetropft. Anschließend wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene lilafarbene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EE 3:1) gereinigt. Ausbeute: 5,4 g (54 %) farblose Kristalle, Smp. 87 °C

MS (m/z): 218,2 (M<sup>+</sup>)

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

δ [ppm] = 7.15 (s, 4H, Ar-H); 6.59 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3); 6.30 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 6.00 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz)

FT-IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]

3072, 3061

ν (C-H)

1741, 1721

ν (C=O)

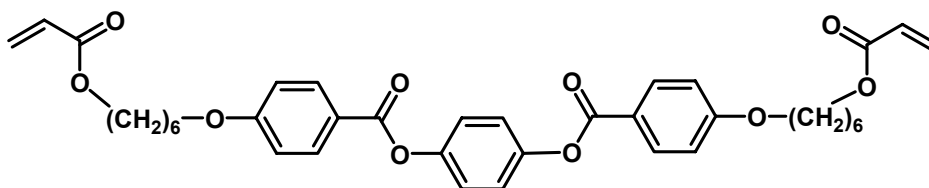
1635, 1505

ν (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1404, 1249, 1188, 1167, 1140, 1011, 987, 914, 800



### 7.3.2 1,4-Di-[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]benzol (V 2)



2,25 g (7,7 mmol) 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**), 2,42 g Oxalylchlorid, ein Tropfen Dimethylformamid, eine Spatelspitze 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol und 20 ml Diethylether werden solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Membranpumpenvakuum bleibt ein gelbes Öl zurück.

Das gebildete Säurechlorid und 0,88 g (7,9 mmol) Hydrochinon werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei 0 °C werden 2 ml Triethylamin langsam zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser, 10 g Eis und 1 ml konzentrierter Salzsäure wird die organische Phase abgetrennt, mit 10 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird über Kieselgel filtriert und das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Isopropanol gereinigt. Ausbeute: 1,39 g (55 %) farblose Kristalle, Phasenverhalten: k 111 °C n (thermisch polymerisiert)

MS (m/z): 658,5 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: ber.: C: 69,29 % H: 6,43 %

gef.: C: 69,17 % H: 6,42 %

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

δ [ppm] = 8.08 (d, 4H, Ar-H, *meta* zu -OCH<sub>2</sub>-); 7.33 (s, 4H, Ar-H, *ortho* zu -COO-); 7.11 (d, 4H, Ar-H, *ortho* zu -OCH<sub>2</sub>-); 6.31 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*), <sup>2</sup>J = 1.8 Hz, <sup>3</sup>J = 17.5 Hz); 6.16 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-, <sup>3</sup>J = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 5.93 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*), <sup>2</sup>J = 1.8 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz); 4.13 – 4.06 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>-); 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-); 1.64 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-); 1.53 – 1.28 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-)

FT-IR (ATR):

 $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]

2945, 2934, 2867      v (C-H)

1718      v (C=O)

1604, 1511      v (C=C), arom. Ringschwingung

weitere Banden: 1253, 1205, 1164, 1075, 1003, 967, 845, 762

## 7.4 Synthese der Polymere

### 7.4.1 Synthese der Polyacrylate und -methacrylate

*Allgemeine Durchführung der radikalischen Polymerisation in Lösung.*

Ein 10 ml Schlenkrohr mit der entsprechenden Menge Monomer, Azobisisobutyronitril (AIBN) und Lösemittel (siehe Tabelle 7.1) wird mit einem Septum verschlossen und in dem als „Freeze-Pump thaw“ bekannten Verfahren evakuiert und mit Stickstoff begast. Anschließend wird 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Fällung in Methanol wird das Polymer zwei- bis dreimal in Tetrahydrofuran gelöst und in Methanol gefällt. Abschließend wird das Polymer im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Die entsprechenden Ausbeuten sowie die mittels GPC in THF bestimmten Molekulargewichte und Polydispersitäten sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

**Tabelle 7.1** Radikalische Polymerisation in THF

<b>Polymer</b>	<b>Monomer</b>	<b>AIBN mg</b>	<b>THF ml</b>	<b>Ausbeute mg</b>	<b>M<sub>n</sub> kg/mol</b>	<b>M<sub>w</sub> kg/mol</b>	<b>PDI</b>
<b>P 1-1</b>	94,9 mg <b>M 1</b>	3,4	1,5	33,6	---	---	---
<b>P 2-1</b>	100,4 mg <b>M 2</b>	4,1	1,5	43,9	8,1	15,7	1,9
<b>P 3-1</b>	150,9 mg <b>M 3</b>	5,2	1,5	102,7	3,1	4,4	1,4
<b>P 4-1</b>	500,8 mg <b>M 4</b>	8,0	4,0	388,0	4,7	7,6	1,6
<b>P 5-1</b>	500,3 mg <b>M 5</b>	2,2	4,0	379,9	6,7	9,3	1,4
<b>P 5-2</b>	101,3 mg <b>M 5</b>	3,1	1,0	82,2	4,1	5,7	1,4
<b>P 6-1</b>	500,0 mg <b>M 6</b>	8,0	4,0	480,0	4,8	9,7	2,0
<b>P 7-1</b>	150,2 mg <b>M 7</b>	5,1	1,5	111,2	3,5	4,7	1,4
<b>P 8-1</b>	400,3 mg <b>M 8</b>	6,4	3,0	309,8	4,2	5,9	1,4
<b>P 9-1</b>	150,4 mg <b>M 9</b>	5,2	1,5	82,6	4,8	6,4	1,3
<b>P 11-1</b>	399,5 mg <b>M 11</b>	6,2	3,0	342,3	3,8	5,6	1,5
<b>P 11-2</b>	150,4 mg <b>M 11</b>	5,2	1,5	109,5	3,6	5,2	1,4
<b>P 12-1</b>	150,2 mg <b>M 12</b>	5,1	1,5	141,4	--- <sup>#</sup>	---	---
<b>P 12-2</b>	150,2 mg <b>M 12</b>	5,1	1,5	100,9	--- <sup>#</sup>	---	---
<b>P 13-1</b>	150,1 mg <b>M 13</b>	5,0	1,5	112,5	4,1	5,5	1,4
<b>P 14-1</b>	400,9 mg <b>M 14</b>	6,2	3,0	304,9	4,6	6,3	1,4
<b>P 15-1</b>	399,9 mg <b>M 15</b>	6,0	3,0	161,2	2,3	6,9	3,0
<b>P 16-1</b>	150,2 mg <b>M 16</b>	4,1	1,5	128,6	3,5	4,7	1,3

(# = GPC-Messung nicht möglich, da das Polymer unlöslich in THF ist)

<sup>1</sup>H-NMR von **P 4-1** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.05 (2H, Ar-*H*, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-); 7.67 (2H, Ar-*H*, *ortho* zu -CN); 7.29 (2H, Ar-*H*, *meta* zu -CN); 6.93 (2H, Ar-*H*, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-); 4.37 (2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.19 (2H, -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 2.79 – 2.08 (1H, -CH(COOR)-); 2.05 - 1.27 (2H, -CH(COOR)CH<sub>2</sub>-)

<sup>1</sup>H-NMR von **P 5-1** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.05 (2H, Ar-*H*, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-); 7.05 (2H, Ar-*H*, *meta* zu -OCH<sub>3</sub>); 6.87 (4H, Ar-*H*, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-, *ortho* zu -OCH<sub>3</sub>); 4.38 (2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.15 (2H, -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 3.78 (3H, -OCH<sub>3</sub>); 2.65 – 2.15 (1H, -CH(COOR)-); 2.15 – 1.38 (2H, -CH(COOR)CH<sub>2</sub>-)

<sup>1</sup>H-NMR von **P 6-1** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.05 (2H, Ar-*H*, *meta* zu -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 7.01 (2H, Ar-*H*, *meta* zu -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 6.86 (4H, Ar-*H*, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, *ortho* zu -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 4.37 (2H, -COOCH<sub>2</sub>-); 4.12 (2H, -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 3.69 (2H, -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 2.49 (1H, -CH(COOR)-); 1.82 (1H, -OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>-); 1.54 (2H, -CH<sub>2</sub>CH(COOR)-); 1.20 (2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.95 (6H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR von **P 8-1** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.07 (2H, Ar-*H*, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-); 7.68 (2H, Ar-*H*, *ortho* zu -CN); 7.30 (2H, Ar-*H*, *meta* zu -CN); 6.92 (2H, Ar-*H*, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-); 4.00 (4H, -COOCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-); 2.27 (1H, -CH(COOR)-); 1.90 - 1.27 (10H, -CH<sub>2</sub>-)

<sup>1</sup>H-NMR von **P 15-1** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.53 (1H, Ar-*H*, *ortho* zu -NO<sub>2</sub>); 8.22 (1H, Ar-*H*, *para* zu -NO<sub>2</sub>); 7.56 (4H, Ar-*H*, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-, *meta* zu -OOC-); 7.13 (3H, Ar-*H*, *ortho* zu -OOC-, *meta* zu -NO<sub>2</sub>); 6.88 (2H, Ar-*H*, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-); 4.59 (1H, -OCHCH<sub>3</sub>-), 3.99 (4H, -COOCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-); 2.27 (1H, -CH(COOR)-); 1.74 – 0.81 (34H, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub>)

Um Polymere mit einem höheren Molekulargewicht zu erhalten, wird analog der zuvor beschriebenen allgemeinen Durchführung vorgegangen, aber anstatt THF wird Toluol als Lösemittel verwendet und es wird bei 55 °C polymerisiert. Die entsprechenden Ansätze sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

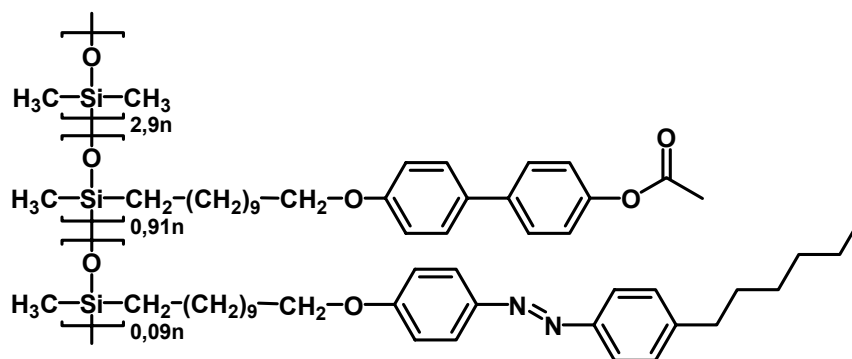
**Tabelle 7.2** Radikalische Polymerisation in Toluol

Polymer	Monomer	AIBN mg	Toluol ml	Ausbeute mg	M <sub>n</sub> kg/mol	M <sub>w</sub> kg/mol	PDI
P 2-2	301,4 mg M 2	2,8	3	160,6	41,9	80,3	1,9
P 7-2	500,0 mg M 7	3,0	5	40,5	12,1	56,6	4,7
P 8-2	1,0 g M 8	5,8	6	292,2	29,2	70,9	2,4
P 11-3	317,4 mg M 11	2,9	3	74,5	15,9	35,0	2,2
P 12-3	501,7 mg M 12	3,1	5	212,4	--- <sup>#</sup>	---	---
P 13-2	504,2 mg M 13	3,3	5	225,5	11,6	21,2	1,8

(# = GPC-Messung nicht möglich, da das Polymer unlöslich in THF ist)

## 7.4.2 Synthese der flüssigkristallinen Polysiloxane

### 7.4.2.1 Acetylgeschütztes Polysiloxan (**PoSi 2**)



Eine Lösung aus 5,0 g (18,2 mmol) Poly(methylhydrogen-*co*-dimethyl)siloxan (**PoSi 1**) in 150 ml trockenem Toluol wird 10 Minuten mit Stickstoff begast. Nach Zugabe von 230 µl Karstedt-Katalysator wird eine Lösung aus 790 mg (1,8 mmol) 4-(Undec-10-enyloxy)-4'-(*n*-hexyl)azobenzol in 25 ml trockenem Toluol innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Lösung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 6,9 g (18,2 mmol) 4-(Undec-10-enyloxy)-4'-acetoxybiphenyl in 100 ml trockenem Toluol innerhalb von 75 Minuten zugetropft und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Um noch vorhandene reaktive Si-H-Bindungen umzusetzen, werden 10 ml Pent-1-en zugegeben und die Lösung wird weitere 2,5 Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf ca. 15 ml eingengt. Nach Fällung in kaltem Methanol wird das Polysiloxan zur Reinigung zweimal in Chloroform gelöst und in Methanol gefällt. Abschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet.

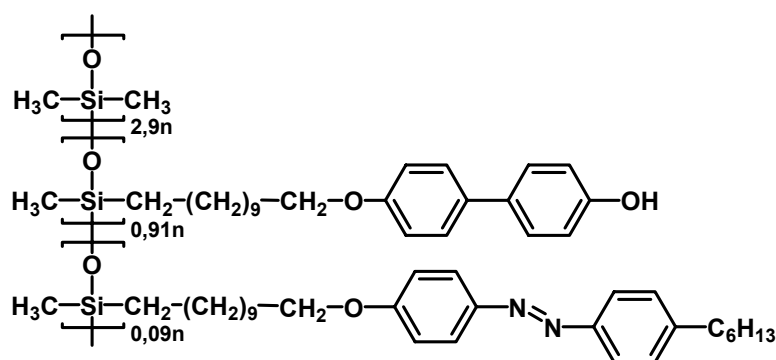
Ausbeute: 11,4 g (95 %) gelber Feststoff

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

$\delta$  [ppm] = 7.89 – 7.83 (m, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.79 – 7.74 (m, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.53 – 7.40 (m, Ar-H, *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , *meta* zu  $-\text{OOC}-$ , *meta* zu -N=N-); 7.12 – 7.06 (m, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OOC}-$ ); 6.97 – 6.86 (m, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , *meta* zu -N=N-); 3.95 (m,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 2.66 (m, Ar- $\text{CH}_2-$ ); 2.29 (s,  $-\text{OOCCH}_3$ ); 1.76 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 1.66 – 1.59 (m, Ar- $\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ); 1.50 – 1.20 (m,  $-\text{CH}_2-$ ); 0.85 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 0.48 (m, Si- $\text{CH}_2-$ ); 0.14 – 0.00 (m, Si- $\text{CH}_3$ )

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	2962, 2928, 2852	$\nu$ (C-H)
	1761	$\nu$ (C=O)
	1498	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung
	1258	$\nu$ (Si-C)
weitere Banden: 1232, 1079, 830		

#### 7.4.2.2 Entschütztes Polysiloxan (**PoSi 3**)



11,4 g (17,22 mmol) des geschützten Polysiloxans (**PoSi 2**) werden in 200 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und 34,2 ml Hydrazinhydrat (98 %ig) innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum auf ca. 50 ml eingedunstet. Nach Fällung in kaltem Wasser wird das Polysiloxan zur Reinigung zweimal in Tetrahydrofuran gelöst und in Methanol gefällt.

Ausbeute: 9,0 g (84 %) gelber Feststoff

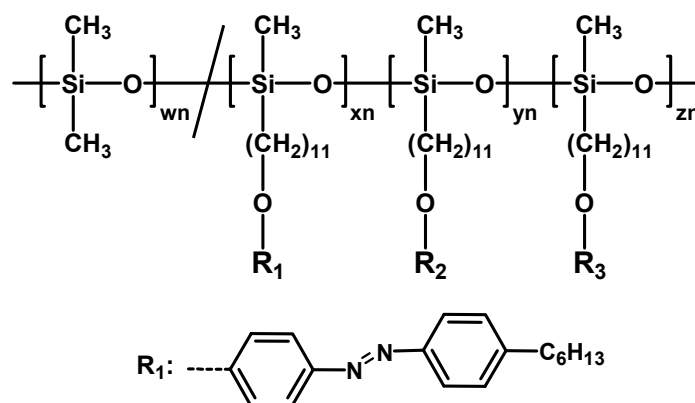
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta$  [ppm] = 7.87 (d, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.78 (d, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.45 – 7.34 (m, Ar-H, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-, *meta* zu -OH); 7.28 (m, Ar-H, *meta* zu -N=N-); 6.98 – 6.80 (m, Ar-H, *meta* zu -N=N-, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-, *ortho* zu -OH); 4.95 (bs, -OH); 3.94 (m, -CH<sub>2</sub>O-); 2.63 (m, Ar-CH<sub>2</sub>-); 1.75 (m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 1.64 – 1.58 (m, Ar-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 1.49 – 1.15 (m, -CH<sub>2</sub>-); 0.85 (m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.48 (m, Si-CH<sub>2</sub>-); 0.14 – -0.04 (m, Si-CH<sub>3</sub>)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	3500 – 3200	$\nu$ (O-H)
	2961, 2922, 2853	$\nu$ (C-H)
	1501	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung
	1259	$\nu$ (Si-C)

weitere Banden: 1085, 1009, 795

#### 7.4.2.3 Azobenzolhaltige Polysiloxane

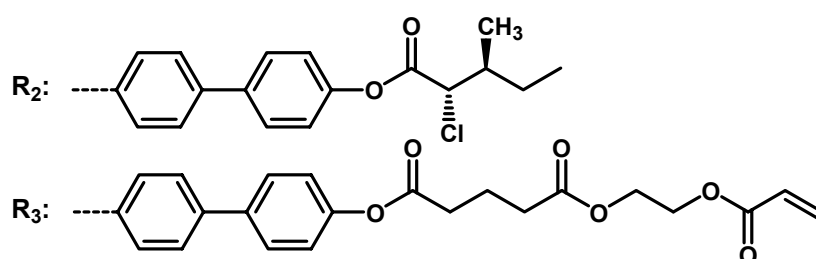


#### Allgemeine Vorschrift zur Synthese der azobenzolhaltigen Polysiloxane:

Das entschützte Polysiloxan (**PoSi 3**) wird in trockenem Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung wird 10 Minuten mit Stickstoff begast. Anschließend werden die chirale Säure und 4-Pyrrolidinopyridin, jeweils gelöst in Tetrahydrofuran, zugegeben und bei 0 °C wird eine Lösung aus N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in Dichlormethan langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe der Säure mit Acrylatrest sowie 4-Pyrrolidinopyridin, jeweils gelöst in Tetrahydrofuran, wird die Reaktionsmischung erneut auf 0 °C gekühlt und N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, gelöst in Dichlormethan, wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird wieder 3 Stunden bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Sofern die OH-Gruppen noch nicht vollständig umgesetzt sind (Probefällung, NMR-

Kontrolle), werden erneut Säure, 4-Pyrrolidinopyridin sowie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben und die Mischung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird der entstandene Dicyclohexylharnstoff abgetrennt und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Nach Fällung in kaltem Methanol wird der gelbe Feststoff in wenig Chloroform gelöst und über Aluminiumoxid (neutral) filtriert. Anschließend wird die Lösung durch einen Spritzenfilter (Porengröße 2  $\mu\text{m}$ ) filtriert und das Polysiloxan wird durch Fällung in kaltem Methanol erhalten.

a) Polysiloxane mit 2-Ring-Mesogenen



Polysiloxan **PoSi 4**

Ansatz:

- 1) 500 mg (0,81 mmol) entschütztes Polysiloxan (mit  $x = 0,05$  von P. Beyer) in 3 ml THF  
 203 mg (0,69 mmol) (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentansäure in 3 ml THF  
 12 mg (0,08 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin in 3 ml THF  
 160 mg (0,78 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 3 ml Dichlormethan
- 2) 72 mg (0,32 mmol) Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)ethyl]monoester in 1,5 ml THF  
 6 mg (0,03 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin in 1,5 ml THF  
 72 mg (0,35 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 1,5 ml Dichlormethan

Ausbeute: 359 mg gelber Feststoff, Phasenverhalten:  $s_x$  34  $s_c^*$  62  $s_A$  88 i

$$w = 2,9 \quad x = 0,05 \quad y = 0,85 \quad z = 0,10$$



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

$\delta$  [ppm] = 7.85 (d, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.76 (d, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.55 – 7.40 (m, Ar-H, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-, *meta* zu -OOC-); 7.27 (m, Ar-H, *meta* zu -N=N-); 7.15 – 7.06 (m, Ar-H, *ortho* zu -OOC-, *meta* zu -N=N-); 6.95 – 6.88 (m, Ar-H, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-); 6.42 (dd, CH<sub>2</sub>=CH- (*trans*)); 6.12 (dd, CH<sub>2</sub>=CH); 5.84 (dd, CH<sub>2</sub>=CH- (*cis*)); 4.54 – 4.45 (m, -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OOC-); 4.39 – 4.33 (d, -CHCl-); 3.98 – 3.90 (m, -CH<sub>2</sub>O-); 2.64 (m, Ar-CH<sub>2</sub>-); 2.21 (m, -CHCH<sub>3</sub>-, -OOCCH<sub>2</sub>-); 1.96 – 1.92 (m, -OOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 1.76 (m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 1.66 – 1.58 (m, Ar-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 1.46 – 1.15 (m, -CH<sub>2</sub>-); 1.12 (d, -CHCH<sub>3</sub>-); 0.96 (t, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.85 (m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.48 (m, Si-CH<sub>2</sub>-); 0.14 – 0.00 (m, Si-CH<sub>3</sub>)

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	2962, 2930, 2853	$\nu$ (C-H)
	1768	$\nu$ (C=O)
	1610, 1498	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung
	1259	$\nu$ (Si-C)
weitere Banden: 1018, 739		

### Polysiloxan **PoSi 5**

Ansatz:

- 2,0 g (3,21 mmol) entschütztes Polysiloxan (**PoSi 3**) in 12 ml THF  
 813 mg (2,76 mmol) (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentansäure in 12 ml THF  
 49 mg (0,33 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin in 10 ml THF  
 646 mg (3,15 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ml Dichlormethan
- 288 mg (1,28 mmol) Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)ethyl]monoester in 6 ml THF  
 24 mg (0,12 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin in 6 ml THF  
 288 mg (1,40 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml Dichlormethan

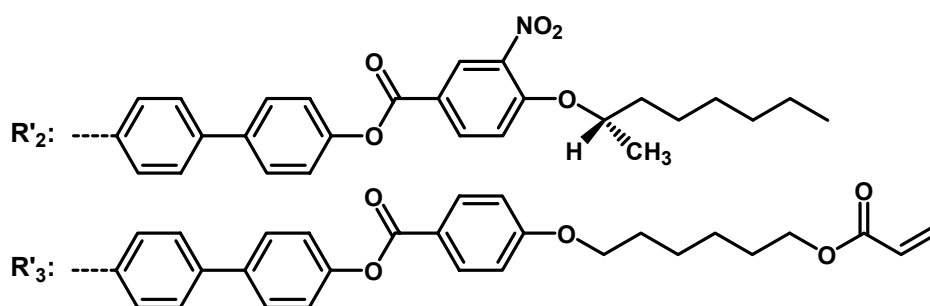
Ausbeute: 1,599 g gelber Feststoff, Phasenverhalten:  $s_x$  41  $s_c^*$  67  $s_A$  91 i

$$w = 2,9 \quad x = 0,09 \quad y = 0,91 \quad z = 0$$

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

$\delta$  [ppm] = 7.88 (d, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.80 (d, Ar-H, *ortho* zu -N=N-); 7.59 – 7.44 (m, Ar-H, *meta* zu -CH<sub>2</sub>O-, *meta* zu -OOC-); 7.32 – 7.28 (m, Ar-H, *meta* zu -N=N-); 7.19 – 7.13 (m, Ar-H, *ortho* zu -OOC-, *meta* zu -N=N-); 6.98 – 6.93 (m, Ar-H, *ortho* zu -CH<sub>2</sub>O-); 4.41 – 4.39 (d, -CHCl-); 3.98 (m, -CH<sub>2</sub>O-); 2.67 (m, Ar-CH<sub>2</sub>-); 2.24 (m, -CHCH<sub>3</sub>-); 1.80 (m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 1.66 – 1.58 (m, Ar-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 1.48 – 1.25 (m, -CH<sub>2</sub>-); 1.15 (d, -CHCH<sub>3</sub>-); 1.00 (t, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.89 (m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.52 (m, Si-CH<sub>2</sub>-); 0.17 – 0.00 (m, Si-CH<sub>3</sub>)

b) Polysiloxane mit 3-Ring-Mesogenen



Polysiloxan **PoSi 6**

Ansatz:

- 1) 4,0 g (6,42 mmol) entschütztes Polysiloxan (**PoSi 3**) in 24 ml THF
  - 1,715 g (5,80 mmol) (*S*)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**15**) in 22,4 ml THF
  - 87 mg (0,58 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin in 20 ml THF
  - 1,198 g (5,80 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 20 ml Dichlormethan
- 2) 614 mg (2,10 mmol) 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**) in 14,8 ml THF
  - 32 mg (0,21 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin in 12 ml THF
  - 433 mg (2,10 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 10,8 ml Dichlormethan

Ausbeute: 3,98 g gelber Feststoff, Phasenverhalten:  $s_x$  19  $s_C^*$  102  $s_A$  137

$$w = 2,9 \quad x = 0,09 \quad y = 0,84 \quad z = 0,07$$

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

$\delta$  [ppm] = 8.59 (m, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{NO}_2$ ); 8.29 (m, Ar-H, *para* zu  $-\text{NO}_2$ ); 8.12 (m, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{ArOOC-}$ ); 7.85 (d, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{N=N-}$ ); 7.76 (d, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{N=N-}$ ); 7.55 (m, Ar-H, *meta* zu  $-\text{OOCAr-}$ ); 7.46 (m, Ar-H, *meta* zu  $-\text{CH}_2\text{O-}$ ); 7.36 (m, Ar-H, *meta* zu  $-\text{N=N-}$ ); 7.20 (m, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{OOCAr-}$ ); 7.12 (m, Ar-H, *meta* zu  $-\text{NO}_2$ ); 6.93 (m, Ar-H, *ortho* zu  $-\text{CH}_2\text{O-}$ ); 6.75 (m, Ar-H, *meta* zu  $-\text{N=N-}$ ); 6.39 (dd,  $\text{CH}_2=\text{CH-}$  (*trans*)); 6.11 (dd,  $\text{CH}_2=\text{CH-}$ ); 5.81 (dd,  $\text{CH}_2=\text{CH-}$  (*cis*)); 4.62 (m,  $-\text{OCHCH}_3$ ); 4.16 (m,  $-\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ ); 3.98 – 3.90 (m,  $-\text{CH}_2\text{O-}$ ); 2.64 (m, Ar- $\text{CH}_2$ -); 1.78 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ ); 1.70 – 1.15 (m,  $-\text{CH}_2$ -); 0.87 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 0.49 (m, Si- $\text{CH}_2$ -); 0.20 – -0.10 (m, Si- $\text{CH}_3$ )

FT-IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	2962, 2923, 2853	$\nu$ (C-H)
	1734	$\nu$ (C=O)
	1615, 1537, 1499	$\nu$ (C=C), arom. Ringschwingung
	1258	$\nu$ (Si-C)
weitere Banden: 1090, 1023, 800		

### Polysiloxan **PoSi 7**

Ansatz:

- 1) 1,0 g (1,61 mmol) entschütztes Polysiloxan (**PoSi 3**) in 6 ml THF  
 376 mg (1,27 mmol) (*S*)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**15**) in 5,6 ml THF  
 20 mg (0,13 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin in 5 ml THF  
 263 mg (1,27 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml Dichlormethan
- 2) 181 mg (0,62 mmol) 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**) in 3,7 ml THF  
 12 mg (0,06 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin in 3 ml THF  
 128 mg (0,62 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 2,7 ml Dichlormethan

Ausbeute: 1,02 g gelber Feststoff, Phasenverhalten:  $s_x$  26  $s_c^*$  101  $s_A$  135 i

$$w = 2,9 \quad x = 0,09 \quad y = 0,82 \quad z = 0,09$$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) und FT-IR (ATR): siehe **PoSi 6**

*Polysiloxan PoSi 8*

Ansatz:

- 1) 1,93 g (3,10 mmol) entschütztes Polysiloxan (**PoSi 3**) in 12 ml THF  
725 mg (2,46 mmol) (*S*)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**15**) in 10 ml THF  
38 mg (0,25 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin in 10 ml THF  
504 g (2,44 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ml Dichlormethan
- 2) 350 mg (1,20 mmol) 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure (**10**) in 7 ml THF  
23 mg (0,15 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin in 7 ml THF  
247 mg (1,20 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 7 ml Dichlormethan

Ausbeute: 2,18 g gelber Feststoff, Phasenverhalten:  $s_x$  23  $s_c^*$  64  $s_A$  135 i

$$w = 2,9 \quad x = 0,09 \quad y = 0,76 \quad z = 0,15$$

 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) und FT-IR (ATR): siehe **PoSi 6**

## 7.5 Herstellung der Polymerdispersionen

### 7.5.1 Dispersionspolymerisation

#### 7.5.1.1 Fraktionierung von 2-Hydroxypropylcellulose (HPC)

10,02 g HPC (Aldrich) mit einem Molekulargewicht von  $10^5$  g/mol werden wie folgt fraktioniert.<sup>[121]</sup>

Die unfraktionierte HPC wird in 125 ml Ethanol gelöst und die Lösung anschließend tropfenweise mit 375 ml Heptan versetzt (siehe Tabelle 7.3). Nach eintägigem Rühren wird die Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird nochmals 30 Minuten mit ca. 80 ml des entsprechenden Lösemittelgemisches gerührt und erneut abdekantiert.

Die vereinigten Dekantate werden bis zur Trockene einrotiert. Zur Reinigung wird der erhaltene Feststoff in 10 ml Ethanol gelöst und aus 70 ml Heptan gefällt. Nach Trocknen im Vakuum wird das Molekulargewicht der so erhaltenen Fraktion **HPC I** mittels GPC in THF bestimmt (siehe Tabelle 7.3).

Zur weiteren Fraktionierung des Rückstands wird analog verfahren, wobei nacheinander die in Tabelle 7.3 angegebenen Ethanol/Heptan-Gemische verwendet werden.

**Tabelle 7.3** Fraktionierung von 2-Hydroxypropylcellulose

<b>Fraktion</b>	<b>Ethanol ml</b>	<b>Heptan ml</b>	<b>Ausbeute mg</b>	<b>M<sub>n</sub> kg/mol</b>	<b>M<sub>w</sub> kg/mol</b>	<b>PDI</b>
<b>HPC I</b>	125	375	95	9,8	18,8	1,9
<b>HPC II</b>	150	350	315	24,0	30,1	1,3
<b>HPC III</b>	175	325	765	30,9	44,6	1,4
<b>HPC IV</b>	200	300	2395	82,0	138,0	1,7
<b>HPC V</b>	225	275	2585	110,4	158,6	1,4
<b>HPC VI</b>	40	40	885	---	---	---
<b>HPC VII</b>	27,5	22,5	95	---	---	---

(--- nicht bestimmt)

#### 7.5.1.2 Allgemeine Durchführung und Ansätze

Die Dispersionspolymerisation der Acrylat- und Methacrylatmonomere wurde immer nach dem gleichen Prinzip durchgeführt:

Die verschiedenen Lösemittel, das Monomer und die fraktionierte HPC sowie das Dibenzoylperoxid (DBPO) werden jeweils separat ca. 30 Minuten mit Stickstoff begast. Anschließend wird die Hauptmenge des in Tabelle 7.4 angegebenen Lösemittels oder

Lösemittelgemisches zur Monomer/HPC-Mischung in einem mit Septum verschlossenen 10 ml Reagenzglas mit Schliff gespritzt. Die Reaktionsmischung wird eine halbe bis dreiviertel Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt (Rührgeschwindigkeit  $700 \text{ Umin}^{-1}$ ), bis sich das Monomer und die HPC vollständig gelöst haben. Dann wird der Rest des Lösemittels oder Lösemittelgemisches zur entsprechenden Menge DBPO gespritzt, die Lösung wird 3 bis 5 Minuten auf Reaktionstemperatur erhitzt und die Reaktion durch Zuspritzen der Initiatorlösung gestartet. Die Reaktionslösung wird meist nach wenigen Minuten trüb. Nach 24 Stunden wird die Polymerisation durch Öffnen des Reagenzglases beendet.

Ein Tropfen der Suspension wird ohne weitere Aufarbeitung zur Bestimmung der Latexgröße auf einem Objektträger unter dem optischen Mikroskop betrachtet.

*Aufarbeitung:*

Die Suspension wird zunächst kurz (ca. 30 s) mit  $2000 \text{ Umin}^{-1}$  zentrifugiert und der Bodensatz abgetrennt. Danach wird die Suspension zentrifugiert, bis sich eine klare Lösung über dem Bodensatz gebildet hat. Der klare Überstand wird abgegossen und der Bodensatz in Ethanol resuspendiert (unabhängig vom zuvor verwendeten Lösemittel). Dieser Vorgang wird ein- bis zweimal wiederholt.

Der zuerst abgetrennte Bodensatz wird zwei- bis dreimal in Tetrahydrofuran gelöst und in Ethanol gefällt.

Sofern in der folgenden Tabelle 7.4 nicht anders angegeben, wurde für die Dispersionspolymerisation die HPC-Fraktion **HPC IV** verwendet.

**Tabelle 7.4** Dispersionspolymerisationsansätze

<b>Ansatz</b>	<b>Monomer</b>	<b>HPC mg</b>	<b>DBPO mg</b>	<b>Lösemittel</b>	<b>T °C</b>
<b>DP1-1</b>	50,1 mg <b>M 1</b>	5,3	5	1 ml EtOH	75
<b>DP2-1</b>	51,2 mg <b>M 2</b>	5,8	5	1,0 ml EtOH	75
<b>DP2-2</b>	76,1 mg <b>M 2</b>	7,6	7	1,6 ml EtOH/ME 10:1	75
<b>DP2-3</b>	50,8 mg <b>M 2</b>	5,7	5	1,0 ml EtOH/ME 1:1	75
<b>DP3-1</b>	39,7 mg <b>M 3</b>	4,5	4	0,8 ml EtOH	75
<b>DP3-2</b>	75,0 mg <b>M 3</b>	8,9	7	1,6 ml EtOH/ME 10:1	75
<b>DP3-3</b>	76,5 mg <b>M 3</b>	8,4	7	1,6 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP3-4</b>	51,2 mg <b>M 3</b>	5,4	5	1,0 ml EtOH/ME 1:1	75
<b>DP3-5</b>	50,4 mg <b>M 3</b>	5,1	5	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DP3-6</b>	50,4 mg <b>M 3</b>	5,2	5	1,3 ml EtOH/ME 1:10	75
<b>DP4-1</b>	50,8 mg <b>M 4</b>	5,8	5	1,3 ml EtOH/ME 10:1	75
<b>DP4-2</b>	59,3 mg <b>M 4</b>	6,4	4	0,8 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP4-3</b>	50,2 mg <b>M 4</b>	5,7	5	1,0 ml EtOH/ME 1:1	75
<b>DP4-4</b>	50,5 mg <b>M 4</b>	5,5	5	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DP4-5</b>	51,2 mg <b>M 4</b>	5,1	5	1,3 ml EtOH/ME 1:10	75
<b>DP4-6</b>	50,1 mg <b>M 4</b>	5,7	5	1,0 ml ME	75

Fortsetzung Tabelle 7.4

<b>Ansatz</b>	<b>Monomer</b>	<b>HPC mg</b>	<b>DBPO mg</b>	<b>Lösemittel</b>	<b>T °C</b>
<b>DP5-1</b>	51,0 mg <b>M 5</b>	5,5	5	1,3 ml EtOH/ME 10:1	75
<b>DP5-2</b>	52,3 mg <b>M 5</b>	6,1	4	1,1 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP5-3</b>	50,1 mg <b>M 5</b>	5,3	4	1,2 ml EtOH/ME 1:1	75
<b>DP5-4</b>	50,6 mg <b>M 5</b>	5,5	5	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DP5-5</b>	50,3 mg <b>M 5</b>	5,4	5	1,3 ml EtOH/ME 1:10	75
<b>DP5-6</b>	50,8 mg <b>M 5</b>	5,2 <b>HPC VIII</b>	5	1,1 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP5-7</b>	50,1 mg <b>M 5</b>	6,2 <b>HPC IX</b>	5	1,1 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP5-8</b>	50,6 mg <b>M 5</b>	5,5 unfrakt. HPC	5	1,1 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP6-1</b>	75,0 mg <b>M 6</b>	7,5	7	1,6 ml EtOH	65
<b>DP6-2</b>	75,0 mg <b>M 6</b>	7,5	7	1,6 ml EtOH/ME 10:1	65
<b>DP6-3</b>	75,0 mg <b>M 6</b>	7,5	7	1,6 ml EtOH/ME 6:1	65
<b>DP6-4</b>	75,0 mg <b>M 6</b>	7,5	7	1,6 ml EtOH/ME 3:1	65
<b>DP6-5</b>	75,0 mg <b>M 6</b>	7,5	7	1,6 ml EtOH/ME 1:1	65
<b>DP6-6</b>	75,0 mg <b>M 6</b>	7,5	7	1,6 ml EtOH/ME 1:2	65
<b>DP7-1</b>	54,5 mg <b>M 7</b>	5,8	5	1,0 ml EtOH	75
<b>DP7-2</b>	75,9 mg <b>M 7</b>	8,9	7	1,6 ml EtOH/ME 10:1	75
<b>DP7-3</b>	75,6 mg <b>M 7</b>	8,0	7	1,6 ml EtOH/ME 5:1	75
<b>DP7-4</b>	50,8 mg <b>M 7</b>	5,1	5	1,1 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP7-5</b>	51,0 mg <b>M 7</b>	5,3	5	1,0 ml EtOH/ME 1:1	75
<b>DP7-6</b>	51,5 mg <b>M 7</b>	5,1	5	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DP7-7</b>	50,6 mg <b>M 7</b>	5,8	5	1,1 ml EtOH/ME 1:5	75
<b>DP7-8</b>	50,5 mg <b>M 7</b>	5,6	5	1,1 ml ME	75
<b>DP7-V2-1</b>	50,5 mg <b>M 7</b> + 1,6 mg <b>V 2</b>	5,4	5	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DP8-1</b>	84,0 mg <b>M 8</b>	8,0	8	1,8 ml EtOH	75
<b>DP8-2</b>	89,0 mg <b>M 8</b>	8,6	8	1,8 ml EtOH/ME 10:1	75
<b>DP8-3</b>	100,0 mg <b>M 8</b>	8,3	9	1,6 ml EtOH/ME 4:1	75
<b>DP8-4</b>	84,0 mg <b>M 8</b>	8,3	8	1,6 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP8-5</b>	76,4 mg <b>M 8</b>	8,3	7	1,6 ml EtOH/ME 1:1	75
<b>DP8-6</b>	76,1 mg <b>M 8</b>	8,7	7	1,6 ml EtOH/ME 2:3	75
<b>DP8-7</b>	51,4 mg <b>M 8</b>	5,9	4	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DP8-8</b>	50,9 mg <b>M 8</b>	5,7	5	0,9 ml EtOH/ME 1:5	75
<b>DP8-9</b>	50,9 mg <b>M 8</b>	6,1	5	1,0 ml ME	75
<b>DP8-V1-1</b>	375,1 mg <b>M 8</b> + 19,5 mg <b>V 1</b>	35,8	35	8,0 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP8-V1-2</b>	77,8 mg <b>M 8</b> + 8,1 mg <b>V 1</b>	7,4	7	1,6 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP8-V2-1</b>	76,1 mg <b>M 8</b> + 2,4 mg <b>V 2</b>	8,6	8	1,6 ml EtOH	75
<b>DP8-V2-2</b>	51,6 mg <b>M 8</b> + 3,2 mg <b>V 2</b>	5,5	5	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75

Fortsetzung Tabelle 7.4

<b>Ansatz</b>	<b>Monomer</b>	<b>HPC mg</b>	<b>DBPO mg</b>	<b>Lösemittel</b>	<b>T °C</b>
<b>CoPo 1</b>	4,2 mg <b>M 10</b> + 78,0 mg <b>M 8</b>	8,2	7	1,6 ml EtOH	75
<b>CoPo 2</b>	24,0 mg <b>M 10</b> + 40,0 mg <b>M 8</b>	9,0	6	1,2 ml EtOH	75
<b>CoPo 3</b>	39,6 mg <b>M 10</b> + 83,0 mg <b>M 8</b>	13,3	13	2,6 ml EtOH/ME 9:1	75
<b>CoPo 4</b>	25,5 mg <b>M 10</b> + 50,5 mg <b>M 8</b>	8,3	7	1,6 ml EtOH/ME 3:1	75
<b>CoPo 5</b>	17,2 mg <b>M 10</b> + 60,3 mg <b>M 8</b>	7,6	8	1,6 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>CoPo 6</b>	25,8 mg <b>M 10</b> + 50,4 mg <b>M 8</b>	7,9	7	1,6 ml EtOH/ME 1:1	75
<b>CoPo 7</b>	25,4 mg <b>M 10</b> + 52,3 mg <b>M 8</b>	8,4	7	1,6 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>CoPo 8</b>	26,6 mg <b>M 10</b> + 51,3 mg <b>M 8</b>	8,0	7	1,6 ml ME	75
<b>DP9-1</b>	51,7 mg <b>M 9</b>	5,8	4	0,8 ml EtOH	75
<b>DP9-2</b>	75,8 mg <b>M 9</b>	7,7	7	1,6 ml EtOH/ME 10:1	75
<b>DP9-3</b>	51,3 mg <b>M 9</b>	5,3	4	0,8 ml EtOH/ME 1:1	75
<b>DP9-4</b>	50,9 mg <b>M 9</b>	5,3	5	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DP11-1</b>	50,9 mg <b>M 11</b>	5,9	5	1,1 ml EtOH/ME 2:1	75
<b>DP11-2</b>	50,8 mg <b>M 11</b>	5,3	4	1,0 ml EtOH/ME 1:1	75
<b>DP11-3</b>	50,8 mg <b>M 11</b>	5,3	4	1,0 ml EtOH/ME 2:3	75
<b>DP11-4</b>	50,6 mg <b>M 11</b>	5,5	4	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DP11-5</b>	50,6 mg <b>M 11</b>	5,9	5	1,1 ml EtOH/ME 1:5	75
<b>DP11-6</b>	50,5 mg <b>M 11</b>	5,3	5	1,1 ml ME	75
<b>DP12-1</b>	50,4 mg <b>M 12</b>	5,1	4	0,8 ml THF/ME 1:1	63
<b>DP12-2</b>	50,2 mg <b>M 12</b>	5,8	5	1,1 ml EtOH/THF 1:1	65
<b>DP12-3</b>	50,2 mg <b>M 12</b>	5,4	5	1,1 ml EtOH/THF 2:1	65
<b>DP12-4</b>	54,9 mg <b>M 12</b>	5,7	5	1,2 ml EtOH/THF 4:1	65
<b>DP12-5</b>	51,8 mg <b>M 12</b>	5,7	5	1,0 ml EtOH/THF 7:1	65
<b>DP13-1</b>	51,0 mg <b>M 13</b>	5,0	4	1,0 ml EtOH	75
<b>DP13-2</b>	75,6 mg <b>M 13</b>	8,4	7	1,6 ml EtOH/ME 20:1	75
<b>DP13-3</b>	75,0 mg <b>M 13</b>	7,8	7	1,6 ml EtOH/ME 10:1	75
<b>DP13-4</b>	77,4 mg <b>M 13</b>	7,4	7	1,6 ml EtOH/ME 7:1	75
<b>DP13-5</b>	75,9 mg <b>M 13</b>	7,3	7	1,6 ml EtOH/ME 5:1	75
<b>DP13-6</b>	76,1 mg <b>M 13</b>	7,6	7	1,6 ml EtOH/ME 4:1	75
<b>DP13-7</b>	50,5 mg <b>M 13</b>	5,8	5	1,0 ml EtOH/THF 7:1	65
<b>DP14-1</b>	50,2 mg <b>M 14</b>	5,4	5	1,0 ml EtOH/THF 7:1	65
<b>DP14-2</b>	51,2 mg <b>M 14</b>	5,4	5	1,2 ml EtOH/THF 4:1	65
<b>DP14-3</b>	50,2 mg <b>M 14</b>	5,8	5	1,1 ml EtOH/THF 2:1	65
<b>DP14-4</b>	51,5 mg <b>M 14</b>	5,6	5	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DP14-5</b>	50,5 mg <b>M 14</b>	5,4	5	1,0 ml ME	75



Fortsetzung Tabelle 7.4

<b>Ansatz</b>	<b>Monomer</b>	<b>HPC mg</b>	<b>DBPO mg</b>	<b>Lösemittel</b>	<b>T °C</b>
<b>DP15-1</b>	50,3 mg <b>M 15</b>	5,3	5	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DP15-2</b>	50,5 mg <b>M 15</b>	5,8	5	1,2 ml EtOH/THF 20:1	65
<b>DP15-3</b>	50,8 mg <b>M 15</b>	5,5	5	1,0 ml EtOH/THF 15:1	65
<b>DP15-4</b>	51,9 mg <b>M 15</b>	5,2	5	1,3 ml EtOH/THF 10:1	65
<b>DP15-5</b>	50,7 mg <b>M 15</b>	5,2	5	1,1 ml EtOH/THF 7:1	65
<b>DP15-6</b>	50,9 mg <b>M 15</b>	5,9	5	1,1 ml EtOH/THF 7:1	65
<b>DP15-7</b>	50,9 mg <b>M 15</b>	5,5	5	1,6 ml EtOH/THF 5:1	65
<b>DP16-1</b>	50,3 mg <b>M 16</b>	5,2	5	1,1 ml EtOH/ME 1:2	75
<b>DPV2-1</b>	50,7 mg <b>V 2</b>	5,8	5	1,6 ml EtOH/ME 2:1	75

(EtOH = Ethanol, ME = 2-Methoxyethanol)

### 7.5.1.3 Saatpolymerisationen

#### a) Saatpolymerisation von Monomer **M 8** in EtOH/ME 1:1

75 mg des Monomers **M 8** und 9 mg **HPC IV** werden ca. 30 Minuten mit Stickstoff begast. Anschließend werden je 0,5 ml Ethanol und 2-Methoxyethanol, die ebenfalls zuvor mit Stickstoff begast wurden, zu der Monomer/HPC-Mischung gespritzt. Die Reaktionsmischung wird ca. 45 Minuten bei 75 °C gerührt (Rührgeschwindigkeit 700 Umin<sup>-1</sup>), bis sich das Monomer und die HPC vollständig gelöst haben. Dann wird die Dispersionspolymerisation durch Zuspritzen einer Lösung aus 7 mg DBPO in 0,6 ml Lösemittelgemisch (Ethanol/2-Methoxyethanol 1:1), die zuvor ca. 3 Minuten auf Reaktionstemperatur erhitzt wurde, gestartet. Alle 30 Minuten werden 0,3 ml einer mit Stickstoff begasten Lösung aus 250 mg Monomer **M 8** in 3 ml Lösemittelgemisch zugegeben (insgesamt 9 mal). 24 Stunden nach Initiatorzugabe wird die Polymerisation durch Öffnen des Reagenzglases beendet. Das anschließende Aufarbeitung erfolgt analog der allgemeinen Vorschrift der Dispersionspolymerisation.

#### b) Saatpolymerisation von Monomer **M 13** in EtOH

Die Durchführung erfolgt analog der Saatpolymerisation von Monomer **M 8**, wobei jedoch reines Ethanol als Lösemittel verwendet wurde.

Ansatz: 75 mg + 250 mg **M 13**

8,2 mg **HPC IV**

7,0 mg DBPO

1,0 ml + 0,6 ml + 3,0 ml Ethanol

#### *7.5.1.4 Präparation von Monolagen*

Zunächst werden hydrophilisierte Glasträger hergestellt, indem Objektträger 2 Stunden in ein Bad mit 7,5 molarer Natronlauge getaucht werden. Diese werden dann mit Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Anschließend werden die Monoschichten durch Langmuir-Blodgett-Transfer auf die hydrophilisierten Glasträger übertragen. Dazu wird der Glasträger schräg in eine mit Wasser gefüllte Kristallisierschale gestellt und einige Tropfen verdünnter Polymerdispersion werden auf die Wasseroberfläche gegeben, bis sich ein durchgehender Film auf der Oberfläche gebildet hat. Der Film wird dann durch vorsichtiges Herausheben des Glasträgers auf diesen übertragen und an der Luft getrocknet.

### 7.5.2 Miniemulsionsprozess

Für den Miniemulsionsprozess werden 2 verschiedene Ultraschallgeräte verwendet:

1. **USG I:** Branson Sonifier W 250-D mit einer ½ Zoll Spitze (Mainz)
3. **USG II:** Soniprep 150 mit einer Mikrospitze (Cambridge)

#### 7.5.2.1 Miniemulsionsprozess mit Polystyrol

##### a) Test auf Reproduzierbarkeit (**MP 1A** bis **MP 1C**)

198,6 mg Polystyrol ( $M_w = 85.000$ ) werden in 2,8 ml Chloroform sowie 21,6 mg Natriumdodecylsulfat (SDS) in 20 ml millipore Wasser gelöst. Dreimal werden je 0,7 ml der Polystyrol-Lösung und 5 ml der SDS-Lösung vereinigt und eine Stunde gerührt. Anschließend wird jeweils 5 Minuten beschallt (**USG II**, 15 „microns“ Amplitude). Die erhaltenen weißen Dispersionen werden in einem offenen Kolben auf 65 °C erhitzt, um Chloroform zu entfernen. Um zu testen, ob langsames Entweichen des Chloroforms zu besseren Polydispersitäten führt, wurden von den Dispersionen vor dem Erhitzen ein bzw. einige wenige Tropfen entfernt, mit Wasser verdünnt und bei Raumtemperatur im Abzug offen stehengelassen. Dabei setzte sich im Fall der größeren Menge an Dispersion Chloroform am Boden ab, die Dispersionen mit Chloroform scheinen also nicht über längere Zeit stabil zu sein. Für die Probe mit nur einem Tropfen Dispersion war kein Chloroform mehr zu erkennen/riechen, so dass Durchmesser und Polydispersität dieser Probe ebenfalls gemessen wurden (**MP 1A'**).

##### b) Weitere Ansätze mit Polystyrol

Zur Herstellung der Polystyrol-Latizes werden die in Tabelle 7.5 angegebenen Mengen Polystyrol in Chloroform sowie Emulgator in millipore Wasser gelöst. Die Lösungen werden vereinigt und eine Stunde gerührt. Anschließend wird 5 Minuten beschallt (**USG II**, 15 „microns“ Amplitude) und die erhaltenen weißen Dispersionen werden abschließend in einem offenen Kolben auf 65 °C erhitzt, um das Chloroform zu entfernen.

**Tabelle 7.5** Miniemulsionsprozessansätze mit Polystyrol

<b>Ansatz</b>	<b>Polystyrol mg</b>	<b>Emulgator</b>	<b>CHCl<sub>3</sub> ml</b>	<b>H<sub>2</sub>O ml</b>
<b>MP 2</b>	35,9	10,3 mg SDS	0,7	5
<b>MP 3</b>	36,1	11,0 mg CTAB	0,7	5

(SDS = Natriumdodecylsulfat; CTAB = Cetyltrimethylammoniumbromid)

### 7.5.2.2 Miniemulsionsprozess mit flüssigkristallinen Polysiloxanen

#### a) Ansätze mit **USG I** (Mainz)

Allgemeine Durchführung:

Das Polysiloxan und das Azobisisobutyronitril (AIBN) werden in der angegebenen Menge Chloroform und der Emulgator wird in 10 ml millipore Wasser gelöst (siehe Tabelle 7.6). Die beiden Lösungen werden vereinigt und eine Stunde mit einem Magnetrührer gerührt (bei ionischen Emulgatoren) bzw. eine Minute mit einem Thorax-Rührer gerührt (bei nichtionischen Emulgatoren). Anschließend wird 5 Minuten beschallt (**USG I**, 90 % Amplitude). Danach wird die Suspension in einem Kolben mit Septum unter Rühren 3 Stunden auf 62 °C erhitzt, während Stickstoff über die Suspension geleitet wird.

**Tabelle 7.6** Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polysiloxanen (**USG I**)

<b>Ansatz</b>	<b>Polysiloxan</b>	<b>AIBN mg</b>	<b>Emulgator</b>	<b>CHCl<sub>3</sub> ml</b>	<b>H<sub>2</sub>O ml</b>
<b>MP-S1</b>	75,2 mg <b>PoSi 9</b>	0	5,8 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S2</b>	35,3 mg <b>PoSi 9</b>	0	10,4 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S3</b>	75,3 mg <b>PoSi 10</b>	7,8	10,9 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S4</b>	35,7 mg <b>PoSi 12</b>	0	10,1 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S5</b>	75,7 mg <b>PoSi 13</b>	7,9	10,1 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S6</b>	40,3 mg <b>PoSi 13</b>	4,4	20,6 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S7</b>	75,4 mg <b>PoSi 13</b>	7,3	20,2 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S8</b>	10,5 mg <b>PoSi 13</b>	1,0	11,1 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S9</b>	39,1 mg <b>PoSi 4</b>	4,1	10,2 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S10</b>	37,6 mg <b>PoSi 4</b>	3,7	20,5 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S11</b>	50,1 mg <b>PoSi 4</b>	5,5	31,2 mg PVA	4,0	10
<b>MP-S12</b>	75,7 mg <b>PoSi 14</b>	0	5,4 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S13</b>	77,2 mg <b>PoSi 15</b>	7,8	11,2 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S14</b>	76,6 mg <b>PoSi 16</b>	7,8	5,9 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S15</b>	36,3 mg <b>PoSi 18</b>	0	11,0 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S16</b>	75,4 mg <b>PoSi 19</b>	7,6	2,3 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S17</b>	75,5 mg <b>PoSi 19</b>	7,5	5,4 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S18</b>	75,7 mg <b>PoSi 19</b>	7,7	10,7 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S19</b>	68,2 mg <b>PoSi 20</b>	7,6	21,2 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S20</b>	78,3 mg <b>PoSi 19</b>	8,1	40,4 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S21</b>	10,7 mg <b>PoSi 21</b>	1,8	5,6 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S22</b>	37,2 mg <b>PoSi 19</b>	4,2	10,9 mg SDS	1,4	10

Fortsetzung Tabelle 7.6

<b>Ansatz</b>	<b>Polysiloxan</b>	<b>AIBN mg</b>	<b>Emulgator</b>	<b>CHCl<sub>3</sub> ml</b>	<b>H<sub>2</sub>O ml</b>
<b>MP-S23</b>	150,0 mg <b>PoSi 21</b>	15,2	10,9 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S24</b>	78,3 mg <b>PoSi 19</b>	7,6	20,2 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S25</b>	75,7 mg <b>PoSi 20</b>	7,9	10,7 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S26</b>	35,6 mg <b>PoSi 21</b>	3,6	21,1 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S27</b>	76,4 mg <b>PoSi 20</b>	7,1	38,4 mg Lutensol AT 50	3,4	10
<b>MP-S28</b>	77,3 mg <b>PoSi 6</b>	7,5	20,0 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S29</b>	35,2 mg <b>PoSi 6</b>	3,8	20,3 mg SDS	1,4	10
<b>MP-S30</b>	76,3 mg <b>PoSi 6</b>	7,6	20,3 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S31</b>	35,6 mg <b>PoSi 6</b>	3,8	20,2 mg CTAB	1,4	10
<b>MP-S32</b>	51,5 mg <b>PoSi 6</b>	5,0	30,3 mg PVA	4,0	10

*b) Ansätze mit **USG II** (Cambridge)*

Allgemeine Durchführung:

Das Polysiloxan und das AIBN werden in der angegebenen Menge Chloroform und der Emulgator wird in 5 ml millipore Wasser gelöst (siehe Tabelle 7.7). Die beiden Lösungen werden vereinigt und eine Stunde gerührt. Anschließend wird 5 Minuten beschallt (**USG II**, 15 „microns“ Amplitude). Danach wird für die Ansätze **MP-S34**, **MP-S35** sowie **MP-S42** bis **MP-S44** die Suspension in einem Kolben mit Septum unter Rühren auf 62 °C erhitzt, während 3 Stunden Stickstoff durch die Suspension geleitet wird. Anschließend wird der Stickstoff entfernt und die Suspension über Nacht weitergerührt (bei 62 °C).

Für die restlichen Ansätze wird die Suspension stattdessen unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird zunächst 20 Minuten Stickstoff durch die Suspension und dann ca. 2 Stunden und 40 Minuten Stickstoff über die Suspension geleitet. Anschließend wird der Stickstoff entfernt und die Suspension noch eine weitere Stunde gerührt (bei 85 °C).

**Tabelle 7.7** Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polysiloxanen (**USG II**)

<b>Ansatz</b>	<b>Polysiloxan</b>	<b>AIBN mg</b>	<b>Emulgator</b>	<b>CHCl<sub>3</sub> ml</b>	<b>H<sub>2</sub>O ml</b>
<b>MP-S33</b>	40,6 mg <b>PoSi 11</b>	5,7	9,8 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S34</b>	26,4 mg <b>PoSi 13</b>	3,6	10,2 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S35</b>	18,8 mg <b>PoSi 13</b>	4,1	10,0 mg CTAB	0,7	5
<b>MP-S36</b>	31,3 mg <b>PoSi 17</b>	6,3	10,7 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S37</b>	30,9 mg <b>PoSi 19</b>	4,9	10,0 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S38</b>	42,2 mg <b>PoSi 20</b>	5,9	9,8 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S39</b>	40,3 mg <b>PoSi 21</b>	5,1	10,0 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S40</b>	49,5 mg <b>PoSi 6</b>	9,1	9,9 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S41</b>	62,3 mg <b>PoSi 7</b>	8,3	10,0 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S42</b>	34,4 mg <b>PoSi 8</b>	4,5	10,0 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S43</b>	49,9 mg <b>PoSi 8</b>	6,0	5,2 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S44</b>	51,7 mg <b>PoSi 8</b>	5,0	2,1 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S45</b>	50,8 mg <b>PoSi 8</b>	8,8	9,9 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S46</b>	47,9 mg <b>PoSi 8</b>	8,1	2,0 mg SDS	0,7	5
<b>MP-S47</b>	95,1 mg <b>PoSi 8</b>	16,6	2,4 mg SDS	1,4	5

### 7.5.2.3 Miniemulsionsprozess mit flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren

Der Miniemulsionsprozess erfolgt analog der bei den Polysiloxanen unter Verwendung des Ultraschallgeräts **USG II** beschriebenen Durchführung, wobei die in Tabelle 7.8 angegebenen Mengen an Polymer, AIBN, Emulgator, Chloroform und millipore Wasser verwendet werden.

**Tabelle 7.8** Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren

<b>Ansatz</b>	<b>Polymer</b>	<b>AIBN mg</b>	<b>Emulgator</b>	<b>CHCl<sub>3</sub> ml</b>	<b>H<sub>2</sub>O ml</b>
<b>MP-H1</b>	33,0 mg Br 530	5,9	3,0 mg SDS	0,7	5
<b>MP-H2</b>	30,0 mg PB 33	5,6	3,2 mg SDS	0,7	5
<b>MP-H3</b>	34,9 mg Br 521	5,1	2,4 mg SDS	0,7	5
<b>MP-H4</b>	36,5 mg Br 522	5,1	2,2 mg SDS	0,7	5
<b>MP-H5</b>	62,0 mg Br 530	0	2,2 mg SDS	0,7	5
<b>MP-H6</b>	20,0 mg PB 33 + 4,0 mg 4,4'-Dipentylazoxybenzol	4,2	2,4 mg SDS	0,7	5

#### 7.5.2.4 Miniemulsionsprozess mit flüssigkristallinen Polyacrylaten

Allgemeine Durchführung:

Das Polymer wird in der angegebenen Menge Chloroform und der Emulgator in millipore Wasser gelöst (siehe Tabelle 7.9). Die beiden Lösungen werden vereinigt und eine Stunde gerührt. Anschließend wird 5 Minuten beschallt (**USG I**, 90 % Amplitude). Danach wird die Suspension in einem offenen Kolben unter Rühren 3 Stunden auf 62 °C erhitzt. (Für die Ansätze **MP-P4S**, **MP-P5S** und **MP-P6S** wurde das Ultraschallgerät **USG II** verwendet, ansonsten erfolgte die Durchführung analog.)

**Tabelle 7.9** Miniemulsionsprozessansätze mit flüssigkristallinen Polyacrylaten

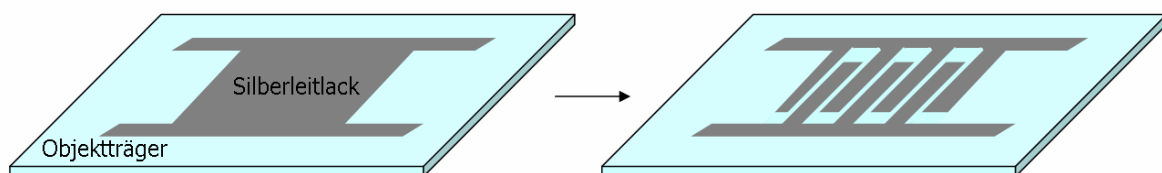
<b>Ansatz</b>	<b>Polymer</b>	<b>Emulgator</b>	<b>CHCl<sub>3</sub> ml</b>	<b>H<sub>2</sub>O ml</b>
<b>MP-P4S</b>	72,0 mg <b>P 4-1</b>	2,2 mg SDS	0,7	5
<b>MP-P5S</b>	71,7 mg <b>P 5-1</b>	2,2 mg SDS	0,7	5
<b>MP-P6S</b>	81,1 mg <b>P 6-1</b>	2,2 mg SDS	0,7	5
<b>MP-P7S</b>	20,2 mg <b>P 7-1</b>	20,6 mg SDS	3,4	10
<b>MP-P7C</b>	42,9 mg <b>P 7-1</b>	20,0 mg CTAB	3,4	10
<b>MP-P8S</b>	75,2 mg <b>P 8-1</b>	20,9 mg SDS	3,4	10
<b>MP-P8C</b>	62,4 mg <b>P 8-1</b>	20,2 mg CTAB	3,4	10
<b>MP-P9S</b>	72,6 mg <b>P 9-1</b>	20,1 mg SDS	3,4	10
<b>MP-P9C</b>	107,7 mg <b>P 9-1</b>	20,9 mg CTAB	3,4	10
<b>MP-P11S</b>	75,0 mg <b>P 11-1</b>	20,9 mg SDS	3,4	10
<b>MP-P11C</b>	75,5 mg <b>P 11-1</b>	20,2 mg CTAB	3,4	10
<b>MP-P12S</b>	75,2 mg <b>P 12-1</b>	20,2 mg SDS	3,4	10
<b>MP-P12C</b>	66,2 mg <b>P 12-1</b>	20,2 mg CTAB	3,4	10
<b>MP-P13S</b>	75,3 mg <b>P 13-1</b>	20,7 mg SDS	3,4	10
<b>MP-P13C</b>	27,2 mg <b>P 13-1</b>	20,5 mg CTAB	3,4	10
<b>MP-P14S</b>	75,5 mg <b>P 14-1</b>	20,6 mg SDS	3,4	10
<b>MP-P14C</b>	75,2 mg <b>P 14-1</b>	20,1 mg CTAB	3,4	10
<b>MP-P15S</b>	75,6 mg <b>P 15-1</b>	20,9 mg SDS	3,4	10
<b>MP-P15C</b>	54,2 mg <b>P 15-1</b>	20,5 mg CTAB	3,4	10

## 7.6 Experimente mit den anisotropen Kolloiden

### 7.6.1 Experimente mit elektrischen Feldern

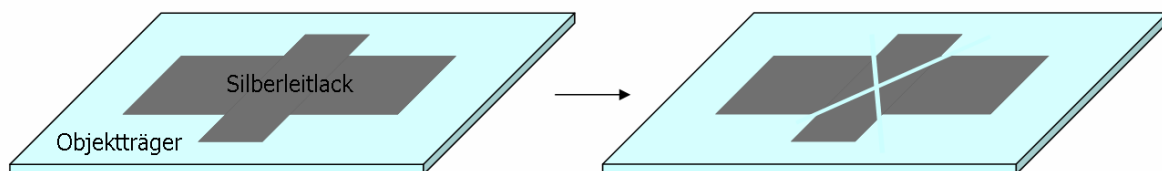
Zunächst werden die für die Experimente mit elektrischen Feldern verwendeten Elektrodenanordnungen wie folgt hergestellt:

Für die Herstellung der Fingerelektroden werden drei breite Streifen Silberleitlack wie in Schema 7.1 gezeigt H-förmig auf einen Objektträger aufgebracht und der Objektträger wird zum Aushärten des Lacks ca. eine Stunde auf eine Heizbank gelegt. Anschließend wird der Lack in den Zwischenräumen zwischen den Elektroden unter einem Mikroskop mit einer Nadel weggekratzt.



**Schema 7.1** Präparation der Fingerelektroden

Für die Herstellung der Elektrodenanordnung für die Drehexperimente werden kreuzförmig zwei breite Streifen mit Silberleitlack auf einen Objektträger aufgebracht und der Objektträger wird zum Aushärten des Lacks ca. eine Stunde auf eine Heizbank gelegt. Dann werden mit Hilfe einer Nadel zwei Linien so in den Lack gekratzt, dass wie in Schema 7.2 gezeigt vier vorne spitz zulaufende Elektroden erhalten werden.



**Schema 7.2** Präparation der Elektrodenanordnung für die Drehexperimente

Anschließend werden für die Experimente mit den elektrischen Feldern die Fingerelektroden über Drähte mit einem Verstärker Kepco Model BOP 500M (max. 500 V), einem Funktionsgenerator HP 33120A und einem Oszilloskop HP 54601A verbunden.

Die Vierelektrodenanordnung wird dagegen über Drähte mit einer in der Elektrowerkstatt der Universität Mainz angefertigten Schaltung verbunden, mit der ein konstantes Feld von 14 V



angelegt werden kann. Dieses lässt sich mit einer im Bereich von ca. 1 bis 70 Hz variierbaren Frequenz drehen.

Vor den Experimenten werden die Kolloide zum Teil in ( $\pm$ )-2-Octanol resuspendiert. Ein Tropfen der Kolloiddispersion wird dann auf den Objektträger gegeben, mit einem Deckgläschen abgedeckt und dann werden die verschiedenen Felder angelegt.

## 7.6.2 Experimente mit einer optischen Pinzette

### 7.6.2.1 Versuchsaufbau

Für die Experimente mit einer optischen Pinzette wird der in Schema 5.3 und Abbildung 5.2 (siehe Kapitel 5.2.2) dargestellte, an der Universität Konstanz in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Maret/ Dr. T. Gisler vorhandene Versuchsaufbau verwendet. Bei den Experimenten kommt jedoch durch Blockieren eines Strahlengangs nur eine Falle des Zweifallensystems zum Einsatz. Der Einbau des Lambdaviertel-Plättchens in den Strahlengang des Lasers dient dazu, einen zirkular polarisierten Strahl zu erzeugen, der dann ein Drehmoment auf die Teilchen überträgt.

Bei dem verwendeten Laser handelt es sich um einen frequenzverdoppelten ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) Nd:YAG-Laser (Verdi-V2, Coherent Inc.); als Objektiv wurde ein Ölimmersionsobjektiv (Zeiss Plan Neo-Apochromat 100x) mit einer numerischen Apertur von 1,4 verwendet. Die Aufnahme und Bearbeitung der Bilder erfolgt mit einer CCD-Kamera HighSpeedStar1 und der Software DaVis (beides LaVision GmbH).

### 7.6.2.2 Versuchsdurchführung

Die Experimente mit der optischen Pinzette werden mit Kolloiden verschiedener Größe aus den Polymeren **P 7** bis **P 9** und **P 13** durchgeführt.

Für die Durchführung der Experimente werden die Kolloiddispersionen zunächst mit einer 10 millimolaren wässrigen SDS-Lösung so stark verdünnt, dass unter dem optischen Mikroskop nur noch einzelne Kolloide zu erkennen sind und die für die Experimente verwendeten Messzellen werden wie folgt hergestellt: Ein quadratisches Deckgläschen wird an zwei gegenüberliegenden Randseiten dünn mit einem dünnflüssigen UV-härtenden Kleber (Norland Optical Adhesive 61) bestrichen, auf ein rechteckiges Deckgläschen gelegt und 15 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Der Abstand zwischen den beiden so miteinander verklebten Deckgläschen beträgt ca. 170  $\mu\text{m}$ . An eine der beiden offenen Seiten der Zelle werden dann einige Tropfen der verdünnten Kolloiddispersion gegeben. Wenn sich die Zelle mit der Dispersion gefüllt hat, werden die beiden offenen Seiten mit einem dickflüssigen UV-härtenden Kleber (Norland Optical Adhesive 68) bestrichen und es wird erneut

15 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird unter einem optischen Mikroskop überprüft, ob sich die Kolloide noch bewegen. Ist dies der Fall, wird die Probe in den Versuchsaufbau eingebaut und die Partikel werden ca. 10 – 20  $\mu\text{m}$  oberhalb des Messzellenbodens eingefangen. Alle Messungen werden bei einer konstanten Laserausgangsleistung von 10 mW durchgeführt. Diese reduziert sich im Verlauf des Strahlengangs durch Strahlteiler etc. auf etwa  $\frac{1}{4}$ , die genaue Leistung der optischen Pinzette wurde jedoch nicht gemessen.

Wenn ein Teilchen gefangen ist, wird zunächst zur Größenbestimmung ein fokussiertes Bild mit ungekreuzten Polarisatoren aufgenommen. Dann werden die Polarisatoren gekreuzt und es werden ca. 10000 Bilder mit einer Geschwindigkeit von 30 Bildern pro Sekunde aufgenommen.

#### *7.6.2.3 Auswertung*

Die mittlere Zeit, die eine Kugel benötigt um sich um  $360^\circ$  zu drehen, wurde anhand der mit gekreuzten Polarisatoren aufgenommenen Bilder bestimmt. Bei Drehung der verwendeten bipolaren Kolloide ändert sich deren Textur von einem Malteserkreuz zu einer „Baseball“-artigen Textur, wobei während einer Drehung um  $360^\circ$  viermal eine Orientierung mit Malteserkreuz-Textur eingenommen wird. Dementsprechend wird die Anzahl der Bilder gezählt, bis die Malteserkreuz-Textur um fünften Mal wieder auftaucht. Durch Division durch 30 wird die Zeit in Sekunden erhalten, die die Kugel für eine Drehung um  $360^\circ$  benötigt und durch Kehrwertbildung die Frequenz der Kolloide.

Die anhand der aufgenommenen Bilder bestimmten Kugeldurchmesser und Frequenzen sowie deren dekadischer Logarithmus sind in Tabelle 7.10 aufgeführt.

**Tabelle 7.10** Durchmesser und Frequenzen der Kolloide aus den Polymeren **P 7** bis **P 9** sowie deren dekadischer Logarithmus (**K A-B** = Kolloid aus Polymer **A**, mit **B** sind die einzelnen Kolloide durchnummeriert)

<b>Kolloid</b>	<b>d μm</b>	<b>f Hz</b>	<b>log<sub>10</sub>(r)</b>	<b>log<sub>10</sub>(f)</b>
<b>K 7-1</b>	1,8	1,52	-0,046	0,180
<b>K 7-2</b>	1,8	1,63	-0,046	0,211
<b>K 7-3</b>	1,9	1,43	-0,022	0,154
<b>K 7-4</b>	2,0	1,30	0	0,114
<b>K 7-5</b>	2,1	1,12	0,021	0,047
<b>K 7-6</b>	2,1	1,33	0,021	0,125
<b>K 7-7</b>	2,2	1,15	0,041	0,060
<b>K 7-8</b>	2,3	0,93	0,061	-0,034
<b>K 7-9</b>	2,3	1,08	0,061	0,033
<b>K 7-10</b>	2,7	0,48	0,130	-0,321
<b>K 7-11</b>	3,4	0,16	0,230	-0,805
<b>K 8-1</b>	0,7	3,75	-0,456	0,574
<b>K 8-2</b>	1,6	0,92	-0,097	-0,036
<b>K 8-3</b>	2,1	0,28	0,021	-0,547
<b>K 8-4</b>	2,6	0,18	0,114	-0,756
<b>K 8-5</b>	2,8	0,14	0,146	-0,859
<b>K 8-6</b>	2,8	0,13	0,146	-0,899
<b>K 8-7</b>	3,3	0,10	0,217	-1,010
<b>K 8-8</b>	3,3	0,10	0,217	-1,003
<b>K 8-9</b>	3,4	0,06	0,230	-1,208
<b>K 8-10</b>	3,5	0,06	0,243	-1,247
<b>K 8-11</b>	3,5	0,05	0,243	-1,292
<b>K 9-1</b>	0,9	1,23	-0,347	0,090
<b>K 9-2</b>	1,4	0,81	-0,155	-0,091
<b>K 9-3</b>	1,6	0,83	-0,097	-0,083
<b>K 9-4</b>	2,2	1,18	0,041	0,072
<b>K 9-5</b>	2,5	1,02	0,097	0,010
<b>K 9-6</b>	2,8	0,59	0,146	-0,229
<b>K 9-7</b>	2,8	0,59	0,146	-0,229
<b>K 9-8</b>	2,9	0,27	0,161	-0,572
<b>K 9-9</b>	3,0	0,21	0,176	-0,675
<b>K 9-10</b>	3,0	0,21	0,176	-0,670
<b>K 9-11</b>	3,3	0,12	0,217	-0,936



## 8 Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, *Monatshefte Chemie* **1888**, 9, 421
- [2] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462
- [3] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **1923**, 105, 211
- [4] G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273
- [5] P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London Ser. A.* **1956**, 234, 73
- [6] A. Elliot, E. J. Ambrose, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 246
- [7] I. Uematsu, Y. Uematsu, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 59, 37
- [8] A. Roviello, A. Sirigu, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett.* **1975**, 13, 455
- [9] W. J. Jackson, H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **1976**, 14, 2043
- [10] H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim **1980**
- [11] H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt **1994**
- [12] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6340
- [13] G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals – Textures and Structures –*, Leonard Hill, Glasgow and London **1984**
- [14] D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim and New York **1978**
- [15] 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**
- [16] J. W. Goodby, *Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals*, in: *Handbook of Liquid Crystals I* (Hrsg. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill)
- [17] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. J. Keller, *J. Phys. (Paris) Lett.* **1975**, 36, 69
- [18] A. Schönfeld, F. Kremer, A. Hofmann, R. Zentel, H. Poths, *Polym. Adv. Technol.* **1992**, 3, 249
- [19] A. Schönfeld, F. Kremer, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **1993**, 13, 403
- [20] 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**
- [21] C. Escher, *Kontakte* **1986**, 2, 3
- [22] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 38, 800
- [23] G. Andersson, I. Dahl, L. Komitov, S. T. Lagerwall, K. Skarp, B. Stepler, *J. App. Phys.* **1989**, 66, 4983
- [24] A. Blumstein, *Polymeric Liquid Crystals*, Plenum Press, New York **1985**

- [25] L. L. Chapoy (Hrsg.), *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, Elsevier, London **1985**
- [26] C.B. Mc Ardle (Hrsg.), *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blackie, Glasgow **1989**
- [27] R. A. Weiss, C. K. Ober, *Liquid-crystalline Polymers*, ACS Symposium Series 435, **1990**
- [28] A. Ciferri (Hrsg.), *Liquid Crystallinity in Polymer: Principles and Fundamental Properties*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1991**
- [29] R. Zentel, *Liquid Crystalline Polymers* in: H. Stegemeyer(Hrsg.), *Topics in Physical Chemistry Vol. 3: Liquid Crystals*, Steinkopff Darmstadt, Springer New York **1994**
- [30] J. C. Dubois, P. L. Barny, M. Mauzac, C. Noel, *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 47
- [31] H. Stegemeyer (Hrsg.), *Topics in Physical Chemistry Vol. 3: Liquid Crystals*, Steinkopff Darmstadt, Springer New York **1994**
- [32] G. Scherowsky, *Ferroelectric Liquid Crystal Polymers* in: H. S. Nalwa (Hrsg.), *Ferroelectric Polymers – Chemistry, Physics and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York **1995**
- [33] V. P. Shibaev, M. V. Koslovsky, L. A. Beresnev, L. A. Blinov, N. A. Platé, *Polymer Bull.* **1984**, *12*, 299
- [34] V. P. Shibaev, M. V. Koslovsky, L. A. Beresnev, L. A. Blinov, N. A. Platé, *Vysokomolek. Soed.* **1987**, *29*, 1470
- [35] G. Decobert, S. Dubois, S. Esselin, C. Noel, *Liq. Crystals* **1986**, *1*, 307
- [36] J. M. Guglielminetti, G. Decobert, J. C. Dubois, *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 411
- [37] S. Esselin, L. Bosio, C. Noel, G. Decobert, J. C. Dubois, *Liq. Crystals* **1987**, *2*, 505
- [38] S. Esselin, C. Noel, G. Decobert, J. C. Dubois, *Mol. Liq. Cryst.* **1988**, *155*, 371
- [39] S. Ushida, K. Morita, K. Miyoshi, K. Hashimoto, K. Kawasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *155*, 93
- [40] H. Kapitza, *Dissertation*, Universität Mainz **1990**
- [41] M. Dumon, H. T. Nguyen, *Polym. Adv. Technol.* **1992**, *3*, 197
- [42] J. Naciri, S. Pfeiffer, R. Shashidhar, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 585
- [43] H. Poths, A. Schönfeld, R. Zentel, F. Kremer, K. Siemensmeyer, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 351
- [44] C. Tolksdorf, *Dissertation*, Universität Mainz **2001**
- [45] M. Rössle, L. Braun, D. Schollmeyer, R. Zentel, J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, R. Stannarius, *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 533
- [46] H. Poths, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 749
- [47] S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hisgen, H. Ringsdorf, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1993

- 
- [48] M. Brehmer, R. Zentel, G. Wagenblast, K. Siemensmeyer, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1891
- [49] M. Brehmer, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 659
- [50] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 1. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel **1993**
- [51] W. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1428
- [52] P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, New York **1997**
- [53] P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *J. Coll. Interf. Sci.* **1987**, *118*, 493
- [54] B. S. Casey, B. R. Morrison, R. G. Gilbert, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1041
- [55] R. M. Fitch, C. Tsai, *Polym. Lett.* **1970**, *8*, 703
- [56] P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2922
- [57] I. Kühn, K. Tauer, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8122
- [58] K. Tauer, I. Kühn, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2236
- [59] S. Peach, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3372
- [60] J. W. Goodwin, J. Hearn, R. H. Ottewill, *Coll. Polym. Sci.* **1974**, *252*, 464
- [61] J. W. Goodwin, R. H. Ottewill, R. Pelton, G. Vianello, D. E. Yates, *Brit. Polym. J.* **1978**, *10*, 173
- [62] K. P. Lok, C. K. Ober, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 209
- [63] C. K. Ober, K. P. Lok, *Macromolecules* **1987**, *20*, 268
- [64] Y. Almog, S. Reich, M. Levy, *Brit. Polym. J.* **1982**, *14*, 131
- [65] K. E. J. Barrett, H. R. Thomas, *J. Polym. Sci.* **1969**, *7*, 2621
- [66] Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.* **1988**, *26*, 1187
- [67] K. E. J. Barrett, *Brit. Polym. J.* **1973**, *5*, 259
- [68] K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 896
- [69] K. Landfester, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 765
- [70] J. M. Asua, *Prog. Poly. Sci.* **2002**, *27*, 1283
- [71] N. Bechthold, K. Landfester, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4682
- [72] K. Landfester, N. Bechthold, S. Förster, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 81
- [73] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222
- [74] N. Bechthold, F. Tiarks, M. Willert, K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Symp.* **2000**, *151*, 549
- [75] W. Z. Ostwald, *Phys. Chem.* **1901**, *37*, 385

- [76] K. Landfester, F. Tiarks, H.-P. Hentze, M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1
- [77] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Macromolecules* **2001**, *39*, 2520
- [78] S. T. Wang, F. J. Schork, G. W. Poehlein, J. W. Gooch, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 2069
- [79] B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4419
- [80] B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4431
- [81] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2001**, *17*, 908
- [82] M. Willert, R. Rothe, K. Landfester, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2001**, *13(12)*, 4681
- [83] D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London **1988**
- [84] R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford **1993**
- [85] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley **1979**
- [86] G. W. Poehlein, R. W. Ottewill, J. W. Goodwin, *Science and Technology of Polymer Colloids Vol. II*, **1983**
- [87] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693
- [88] V. Garces-Chavez, D. McGloin, M. D. Summers, A. Fernandez-Nieves, G. C. Spalding, G. Cristobal and K. Dholakia, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2004**, *6*, S235
- [89] A. I. Bishop, T. A. Nieminen, N. R. Heckenberg and H. Rubinsztein-Dunlop, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 198104-1
- [90] D. R. Cairns, M. Sibulkin, G. P. Crawford, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2643
- [91] I. Amimori, N. V. Priezjev, R. A. Pelcovits, G. P. Crawford, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3248
- [92] A. Fernández-Nieves, *Soft Matter* **2006**, *2*, 105
- [93] V. Degiorgio, R. Piazza, T. Bellini, M. Visca, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *48*, 61
- [94] R. Erhardt, M. Zhang, A. Böker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3260
- [95] O. Cayre, V. N. Paunov, O. D. Vetev, *Chem. Comm.* **2003**, 2296
- [96] B. P. Umbanhowar, V. Prasad, D. A. Weitz, *Langmuir* **2000**, *16*, 347
- [97] K. Sandomirski, S. Martin, G. Maret, H. Stark, T. Gisler, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 4137
- [98] P. Díaz-Leyva, E. Pérez, J. L. Arauz-Lara, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121 (18)*, 9103



- [99] A. Fernández-Nieves, G. Cristobal, V. Garcés-Chávez, G. C. Spalding, K. Dholakia, D. A. Weitz, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 680
- [100] G. P. Crawford, S. Žumer (Hrsg.), *Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymer and Porous Networks*, Taylor & Francis Ltd **1996**
- [101] H. Molsen, H.-S. Kitzerow, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75* (2), 710
- [102] Z. Yang, W. T. S. Huck, S. M. Clarke, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Nature mater.* **2005**, *4*, 486
- [103] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VI/3, S. 54, Thieme Verlag, Stuttgart **1965**
- [104] *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **2001**
- [105] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556
- [106] B. Koppenhöfer, V. Schurig, *Organic Synthesis* **1988**, *66*, 151
- [107] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, *1*, 1
- [108] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1977**
- [109] C. Chovino, D. Guillon, P. Gramain, *Polymer* **1998**, *39*, 6385
- [110] R. Duran, P. Gramain, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 2001
- [111] V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, N. A. Plate, *Eur. Polym. J.* **1982**, *18*, 651
- [112] M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 2311
- [113] R. Zentel, G. R. Strobl, H. Ringsdorf, *Macromolecules* **1985**, *18*, 960
- [114] B. Jérôme, J. Commandeur, W. H. De Jeu, *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 685
- [115] Y. Imanishi, K. Kondo, T. Kitamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1990**, *29*, L1477
- [116] H. Kapitza, *Dissertation*, Universität Mainz **1990**
- [117] K. Skarp, G. Andersson, S. T. Lagerwall, H. Kapitza, H. Poths, R. Zentel, *Ferroelectrics* **1991**, *122*, 127
- [118] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**
- [119] P. Beyer, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 874
- [120] T. Öge, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1805
- [121] M. G. Wirrick, M. H. Waldman, *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *14*, 579
- [122] M. Vennes, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2303
- [123] R. Ondris-Crawford, E. P. Boyko, B. G. Wagner, J. H. Erdmann, S. Zumer, J. W. Doane, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 6380
- [124] S. Juodkazis, M. Shikata, T. Takahashi, S. Matsuo, H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3627

- [125] K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. Güntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher, T. Kietzke, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 651
- [126] T. Piok, S. Gamerith, C. Gadermaier, H. Plank, F. P. Wenzel, S. Patil, R. Montenegro, T. Kietzke, D. Neher, U. Scherf, K. Landfester, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 800
- [127] T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Güntner, U. Scherf, *Nature* **2003**, *2*, 408
- [128] I. G. Voigt-Martin, H. Durst, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 601
- [129] V. Aksenov, J. Bläsing, R. Stannarius, M. Rössle, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 805
- [130] G. Vertogen, W. H. De Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer-Verlag **1988**, p. 29
- [131] A. Kocot, R. Wrzalik, J. K. Vij, M. Brehmer, R. Zentel, *Phys. Rev.* **1994**, *50*, 16346
- [132] D. G. Grier, *Nature* **2003**, *424*, 810
- [133] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu, *Opt. Lett.* **1986**, *11*, 288
- [134] C. H. J. Schmitz, *Dissertation*, Heidelberg **2005**
- [135] A. Ashkin, *Biophys. J.* **1992**, *61*, 569
- [136] Y. Harada, *Optics Communications* **1996**, *124*, 529
- [137] S. Juodkasis, M. Shikata, T. Takahashi, S. Matsuo, H. Misawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L518