

Ferroelektrische Netzwerksynthese und ihre Charakterisierung

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

Christian Tolksdorf

geboren in Gladbeck

Mainz 2001

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. Rudolf Zentel am Institut für Materialwissenschaften der Bergischen Universität und Gesamthochschule Wuppertal und am Institut für Organische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz in der Zeit von Januar 1998 bis April 2001 angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2001

Meinen Eltern

Die Wissenschaft ist ewig in ihrem Quell,
unermesslich in ihrem Umfang,
endlos in ihrer Aufgabe,
unerreichbar in ihrem Ziel.

Karl Ernst von Baer, 1792 bis 1876

1. Einleitung	1
1.1 Grundlagen der Flüssigkristalle.....	3
1.1.1. Was sind Flüssigkristalle.....	3
1.1.2 Flüssigkristalline Phasen.....	5
1.2 Flüssigkristalline Phasen mit chiralen Mesogenen.....	7
1.2.1 Die cholesterische Phase.....	7
1.2.2 Die chiral smektisch C-Phase	8
1.3 Flüssigkristalline Polymere.....	15
1.4 Ferroelektrische flüssigkristalline Netzwerke	18
1.5 Gele und deren Klassifizierung	22
1.6 Aufgabenstellung	25
2. Charakterisierungsmethoden flüssigkristalliner Verbindungen.....	27
2.1 DSC – Differential Scanning Calorimetry	27
2.2 Polarisationsmikroskopie	28
2.3 Röntgendiffraktometrie.....	30
2.4 Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften	31
2.4.1 Spontane Polarisierung.....	31
2.4.2 Schaltzeit	34
2.4.3 Tiltwinkel	35
3. Synthese.....	37
3.1 Synthese der photovernetzbaeren ferroelektrischen Polymere	37
3.1.1 Synthese der chiralen niedermolekularen Mesogene	37
3.1.2 Synthese der Vernetzer	39
3.1.3 Synthese der vernetzbaeren Polymere.....	41
3.2 Synthese neuer ferroelektrischer Mesogene.....	45
3.2.1 Synthese von (2S,3S)-2-Fluor {-2-Brom} -3-methylpentansäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (22 und 24).....	45
3.2.2 Synthese der halogenhaltigen Oktanole	47
3.2.3 Synthese des Gelbildners	52
4. Mesophasenverhalten und Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften	53
4.1 Charakterisierung der neuen, halogenhaltigen Flüssigkristalle	53
4.1.1 Zweikernige Mesogen (auf Isoleucin-Basis).....	53
4.1.2 Dreikerniger Mesogene (auf chiraler Halogenoktanol-Basis).....	62

4.2	Charakterisierung der Polymere	66
4.2.1	<i>Zweikernige, interlayer vernetzbare Siloxane</i>	66
4.2.2	<i>Dreikernige, interlayer vernetzbare Siloxane</i>	68
4.2.3	<i>Zweikernige, intralayer vernetzbare Siloxane</i>	69
5.	Neue Untersuchungsmethoden	71
5.1	Einleitung	71
5.2	Experimenteller Aufbau.....	75
5.3	Experimentelle Ergebnisse	78
5.4	Model	88
5.5	Diskussion der Ergebnisse	92
6.	Elektrostriktion	95
6.1	Einleitung	95
6.2	Charakterisierung des elektrostriktiven Effektes	98
6.2.1	<i>Experimentelles</i>	98
6.2.2	<i>Messergebnisse</i>	101
7.	Reversible Netzwerksysteme	107
7.1	Einleitung	107
7.2	Charakterisierung der ferroelektrischen Gele.....	111
7.2.1	<i>Experimentelles</i>	111
7.2.2	<i>Messungen</i>	112
7.2.3	<i>FT-IR-Spektroskopie Untersuchungen an Gelnetzwerken</i>	118
8.	Zusammenfassung	125
9.	Experimenteller Teil	129
9.1	Meßgeräte und Chemikalien	129
9.2	Synthesen der Vernetzer und niedermolekularen Mesogene	131
9.2.1	<i>(2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (1)</i>	131
9.2.2	<i>Toluol-4-sulfonsäure-undec-10-enylester (2)</i>	132
9.2.3	<i>4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (3)</i>	133
9.2.4	<i>(2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylester (4)</i>	134
9.2.5	<i>(S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäureethylester (5)</i>	135
9.2.6	<i>(S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (6)</i>	136
9.2.7	<i>(S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester (7)</i>	137

9.2.8	6-N-Acrylamidohexansäure (8)	138
9.2.9	Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (9)	139
9.2.10	4-(6-Hydroxyhexyloxy)-benzoesäure (10)	140
9.2.11	4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (11)	141
9.2.12	4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (12)	142
9.3	Synthese der vernetzbaren Polymere	142
9.3.1	Allgemeine Vorschrift zur Hydrosilylierung	142
9.3.2	Acetylgeschützte Polysiloxane (13) und (14)	143
9.3.3	Entschützte Polysiloxane (15) und (16)	144
9.3.4	Photovernetzbares Polysiloxan (17a) und (17b)	146
9.3.5	Photovernetzbare Polysiloxane (18), (18a), (18b) und (18c)	148
9.3.6	Photovernetzbare Polysiloxane (19a) und (19b)	151
9.3.7	Intralayer vernetzbares Polymer (20)	153
9.4	Synthese der neuen, halogenhaltigen Mesogene	155
9.4.1	(2S,3S)-2-Brom-3-methylpentansäure (21)	155
9.4.2	(2S,3S)-2-Brom-3-methylpentansäure-[4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl]- ester (22)	156
9.4.3	(2S,3S)-2-Fluor-3-methylpentansäure (23)	157
9.4.4	2S,3S)-2-Fluor-3-methylpentansäure-[4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl]- ester (24)	159
9.4.5	Co- und Terpolysiloxane (25), (26), (27) und (28)	160
9.5	Halogenhaltige, chirale Oktanole	163
9.5.1	1. Stufe: Halogenketone	163
9.5.2	2. Stufe: prochirale Halogenalkohole	164
9.5.3	3. Stufe: Chloracetylchloride	165
9.5.4	4. Stufe: chirale Oktanole	166
9.5.5	(S)-4-(1-Dichlormethylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10- enyloxy)-biphenyl-ester (32) und (S)-4-(1-Trifluormethylheptyloxy)-3- nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester (33)	167
9.6	Gelbildner	168
9.6.1	trans-(1R,2R)-Bis-(dodecanoylamino)cyclohexan (34)	168
10.	Anhang	171
10.1	Theorie des Modells für die Beziehung zwischen innerem Druck des Ballons und den elastischen Eigenschaften der Membran	171

11. Literatur	177
Publikationen und Vorträge	184
Danksagung	185

1. Einleitung

TFT-Monitore, Laptops, Handys, Uhren. Überall begegnen wir in unserer heutigen Zeit den Errungenschaften der Flüssigkristallforschung. In vielen Bereichen unseres Lebens sind Anzeigen und Displays selbstverständlich. Sei es, daß man unterwegs an seinen Laptop arbeitet oder gerade Informationen vom Armaturenbrett des Automobils abliest. Dabei müssen diese Anzeigen viele verschiedene Aufgaben in unterschiedlicher Weise erfüllen. Wichtig sind dabei eine gute Temperaturstabilität, damit die Anzeigen möglichst auch in allen Temperaturregionen auf der Erde gleichmäßig und einwandfrei funktionieren, eine hohe mechanische Belastbarkeit sowie ein geringer Energieverbrauch des Displays, aber auch eine gute Verfügbarkeit des Flüssigkristalls.

Die Existenz der „flüssigen Kristalle“ ist seit dem 19. Jahrhundert bekannt und auf die Entdeckung des Botaniker F. Reinitzer zurückzuführen, welcher beim Schmelzen von Cholesterolderivaten ein „doppeltes Schmelzen“ beobachtete. Statt von einem kristallinen Festkörper direkt in eine optisch klare Schmelze überzugehen, beobachtete Reinitzer während des Schmelzvorganges einen Zwischenzustand. In diesem Zwischenzustand lag eine milchig trübe Flüssigkeit vor, welche erst bei weiterer Temperaturerhöhung in die optisch klare Schmelze überging [1]. Der Nachweis der thermodynamischen Stabilität dieser Verbindungen gelang O. Lehmann [2]. Gezielte Synthesen nahm zuerst V. Vorländer vor [3]. G. Friedel schlug als Erster ein Klassifikationsschema für den strukturellen Aufbau der flüssigkristallinen Phasen vor [4].

Daß die Entwicklung bei den Flüssigkristallen in der heutigen Zeit von hohem Interesse ist [5], liegt an den besonderen Materialeigenschaften dieser Substanzklasse, wie z. B. das ferroelektrische Verhalten chiraler flüssigkristalliner Phasen. Wie in den letzten zwei Jahrzehnten erkannt, lassen sich diese sehr gut mit Polymeren vereinen und daraus Substanzen erhalten, welche eine riesige Fülle von neuen Anwendungsmöglichkeiten bieten [6-8]. Besonders interessant ist dabei die Entwicklung der ferroelektrischen Polymere, von denen heute diverse Derivate synthetisiert und charakterisiert wurden [9-12]. Werden diesen Polymeren noch mit

vernetzbaaren Gruppen versehen, so gelangt man nach Vernetzung dieser Gruppen zu den ferroelektrischen Elastomeren mit piezoelektrischen Eigenschaften [13-15]. In jüngster Zeit wurden auch Untersuchungen zur Vergelung von Flüssigkristallen gemacht, welche im Gegensatz zu den Elastomeren reversible aufgebaut sind und damit völlig neue Perspektiven für die Entwicklung von piezoelektrischen Sensoren und Aktuatoren bieten. Allerdings beschränkten sich diese Untersuchung bislang nur auf nematische Flüssigkristalle [16, 17].

1.1 Grundlagen der Flüssigkristalle

1.1.1. Was sind Flüssigkristalle

Flüssigkristalle stellen das Bindeglied zwischen den beiden Aggregatzuständen fest und flüssig dar. Flüssigkristalline Verbindungen bestehen dabei aus Molekülen, die beim Schmelzen vom hochgeordneten Kristall zur isotropen Flüssigkeit einen weiteren Aggregatzustand passieren. Dabei werden in diesem sogenannten intermediären Bereich zahlreiche thermodynamisch stabile Phasen beobachtet, die als *flüssigkristalline Phasen* oder auch *Mesophasen* bezeichnet werden. Die Eigenschaften dieser Mesophasen, welche sowohl für Kristalle, als auch für Flüssigkeiten charakteristisch sind, resultieren aus dem Auftreten einer Orientierungsfernordnung. Anisotrope Viskositäts, Elastizitäts und Permittivitätskoeffizienten und ganz speziell die optische Doppelbrechungen sind daher bei Flüssigkristallen zu finden [5,18]. Voraussetzung für Flüssigkristallinität ist eine formanisotrope Molekülgestalt [Abbildung 1-1]:

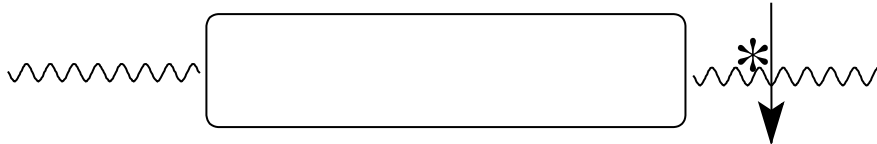


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung eines Flüssigkristalls; links und rechts befinden sich die langkettigen Flügelgruppen (rechts mit chiraalem Zentrum) und in der Mitte der starre, mesogene Teil

Flüssigkristalle werden nach der Art ihres Auftretens in zwei große Klassen unterteilt [19-22]. Zum einen existieren die sogenannten *thermotropen* Flüssigkristalle. Bei diesen wird der mesomorphe Zustand allein durch Veränderung der Temperatur erreicht. Zum anderen die sogenannten *lyotropen* Flüssigkristalle, welche durch Wechselwirkung mit einem Lösungsmittel ein konzentrationsabhängiges Phasenverhalten zeigen. Man unterscheidet die Strukturen solcher Flüssigkristalle je nach ihrer Molekülgestalt in calamitische (stäbchenförmige), diskotische (scheibchenförmige) und sanidischen (lattenförmige) Mesogene [Abbildung 1-2].

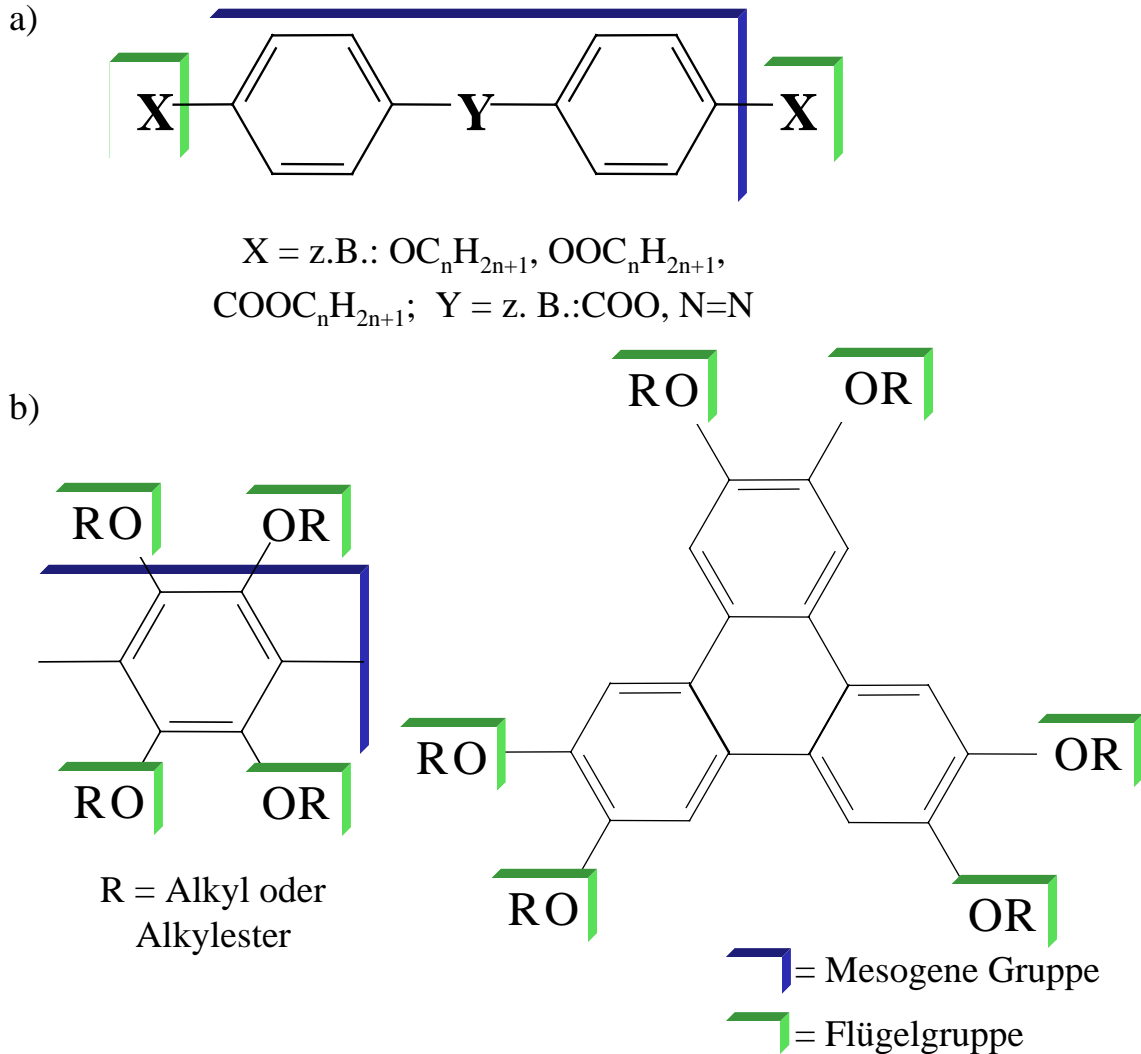


Abbildung 1-2: Beispielhafte Strukturformel für a) calamitische und b) diskotische Flüssigkristalle

In einem niedermolekularen calamitischen Flüssigkristall sind die Moleküle aus einem langgestreckten und einem starren Kernteil und zwei langkettigen Flügelgruppen aufgebaut. Die Flügelgruppen dienen zur Unterdrückung einer Kristallisation. Meist besteht die mesogene Einheit aus zwei bis drei aromatischen oder cycloaliphatischen Ringen, die direkt oder über Brückenatome [siehe Abbildung 1-2] miteinander verbunden sind. Als Flügelgruppen werden lange Alky- bzw Alkoxyketten verwendet, die teilweise auch durch polare Substituenten ersetzt werden können. Chirale Zentren werden über unpolare (z.B. CH_3) oder polare (z.B. CF_3) Verzweigungen in den Flügelgruppen eingeführt [5,21,23].

1.1.2 Flüssigkristalline Phasen

Neben der oben getroffenen Zuordnung in thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle unterteilt man die thermotropen calamitischen Flüssigkristalle je nach ihrem Ordnungsgrad in a) *nematische* und b) *smektische* Phasen. In diesen sind die Moleküle untereinander entlang ihrer Längsachse angeordnet, wobei die Molekülschwerpunkte isotrop verteilt sein können (a) oder in Schichten geordnet sind (b). Diese unterschiedlichen Ordnungszustände können anhand ihrer im Polarisationsmikroskop charakteristischen Texturen oder durch Röntgenaufnahmen zugeordnet werden [24,25]. In Abbildung 1-3 sind diese Strukturen gezeigt.

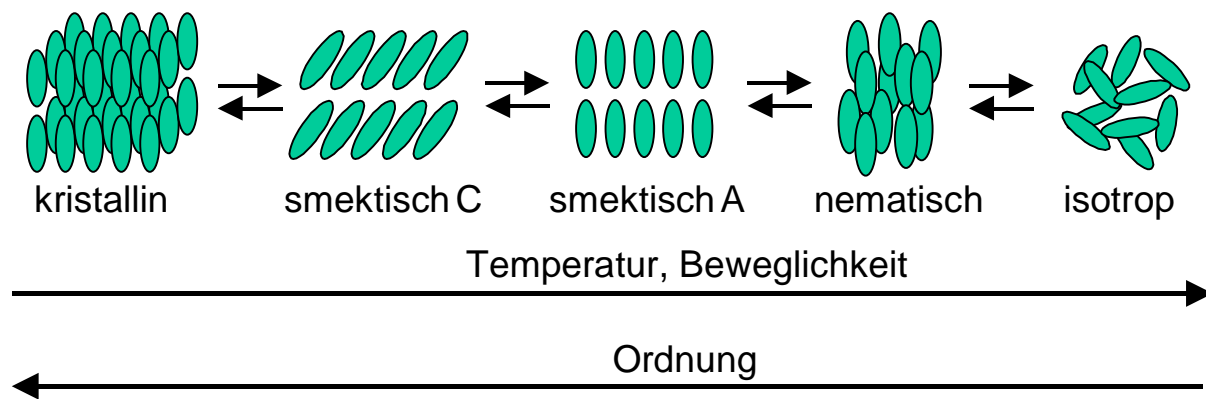
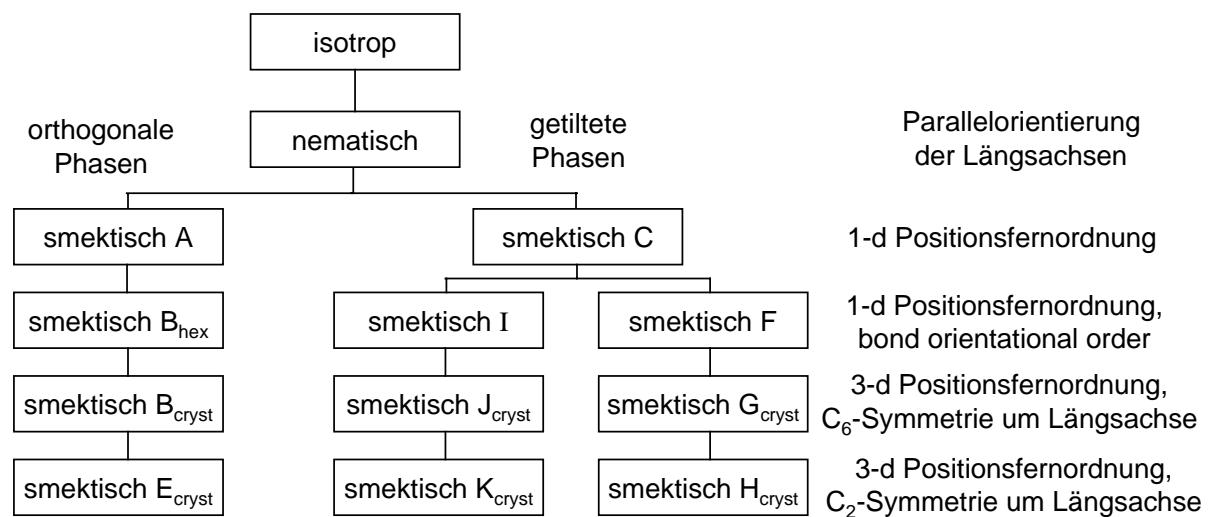


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der calamitischen Mesophasen

Die Phase mit der niedrigsten Ordnung ist die nematische (bei chiralen Mesogenen: cholesterische) Phase, in welcher man nur eine Orientierungsfernordnung vorfindet, ohne daß eine Positionsfernordnung vorhanden ist. Gerichtete sterische Abstoßungskräfte und anisotrope Dispersionswechselwirkungen zwingen die Moleküle zu einer parallelen Anordnung ihrer Längsachsen entlang einer gemeinsamen Vorzugsrichtung. Diese wird Direktor \vec{n} genannt. Durch eine isotrope Verteilung der Molekülschwerpunkte ist die Phase einer Flüssigkeit sehr ähnlich. Die Phasen höherer Ordnung werden smektische Phasen genannt. In smektischen Schichten tritt neben der Orientierungsfernordnung eine zusätzliche ein- bis höherdimensionale Positionsfernordnung auf, die im Gegensatz zu den nematischen Phasen zu einer Anordnung der Mesogene in Schichten führt. Zur Zeit sind zwölf smektische Phasen bekannt [22,26]. Durch verschiedene Orientierungen, molekulare Packungen und die unterschiedliche Orientierung des Direktors unterscheiden sich

diese voneinander. Die smektischen Phasen können in ungeordnete und geordnete eingeteilt werden. Am bekanntesten sind die ungeordneten Phasen smektisch A und smektisch C. In der orthogonalen smektisch A (S_A -) Phase haben die Mesogene eine beinahe parallele Anordnung innerhalb der Schichten, wobei der Direktor senkrecht zur Schichtebene steht. Die smektisch C (S_C -) Phase unterscheidet sich von der S_A -Phase durch eine Neigung der Mesogene zur Schichtebene. Der Direktor der Mesogene steht hierbei nicht mehr parallel zur Schichtnormalen, sondern um einen temperaturabhängigen Tiltwinkel θ gekippt. Daneben existiert noch eine Reihe weiterer, noch höher geordneter smektischer Phasen, welche durch mehrdimensionale Translationsfernordnung bereits Ähnlichkeit mit Kristallen haben und darum *kristallin smektische* Phasen genannt werden. Neben den hier vorgestellten S_A - und S_C -Phasen sind als *wahre* smektische Modifikationen noch zu nennen: smektisch B_{hex} , smektisch I und smektisch F. Als *quasi* smektische, kristalline Modifikationen sind die Phasen crystal B, crystal J, crystal G, crystal E, crystal K und crystal H bekannt. Diese zeigen für Kristalle typische Fehlordnungen. Weiterhin werden die smektischen Phasen in ungetiltete und getiltete Phasen unterteilt [5,23]. In Schema 1-1 sind die verschiedenen Flüssigkristallphasen anschaulich gegliedert.



Schema 1-1: Übersicht über die verschiedenen Flüssigkristallphasen

1.2 Flüssigkristalline Phasen mit chiralen Mesogenen

1.2.1 Die cholesterische Phase

Werden in kalamitischen Mesogene chirale Gruppen eingebaut, so erhält man Modifikationen der oben besprochenen mesomorphen Phasen, welche eine helikale Überstruktur haben. So wird aus der nematischen Phase die sogenannte cholesterische (n^* -) Phase [Abbildung 1-4]. Durch kontinuierliche Verdrehung der Vorzugsrichtung der Mesogene beschreibt der Direktor eine Helix, wobei sowohl links- als auch rechtsgängige Strukturen (Helices) möglich sind. Der Abstand zweier nematischer Schichten entlang der Helixachse, welcher eine Umdrehung von 360° beschreibt, wird als Ganghöhe (pitch) p_0 der Helixachse definiert. Die Ganghöhe beträgt üblicherweise 200-1000 nm, wobei sie, bei einer Moleküldicke von ca. 1 nm, aus 200-1000 Molekülschichten aufgebaut ist. Für viele Systeme ist der pitch bei höheren Temperaturen aufgrund der höheren thermischen Energie der Moleküle und der so größeren Änderung des Richtungswinkels enger als bei niedrigen Temperaturen. Die n^* -Phase hat eine hohe optische Aktivität und zeigt eine Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht im Falle, daß die Helixganghöhe in der Größenordnung der Lichtwellenlänge liegt [5].

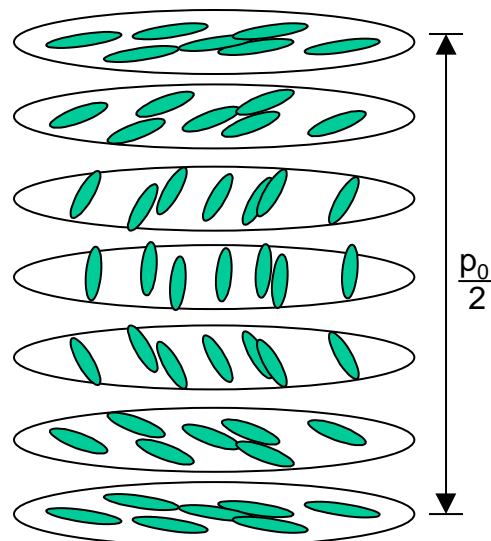


Abbildung 1-4: Struktur der cholesterischen Phase; p_0 = Ganghöhe

1.2.2 Die chiral smektisch C-Phase

Wird statt in einen nematischen in einen smektischen Flüssigkristall eine chirale Gruppe eingebaut, so erhält man das chirale Analogon der smektisch C-Phase, die chiral smektische C-Phase (S_C^*). Ähnlich wie ferromagnetische Substanzen im Magnetfeld verhalten sich ferroelektrische Verbindungen bezüglich eines äußeren elektrischen Feldes. Sie zeigen eine elektrische Polarisation, die auch bei der Feldstärke Null nicht verschwindet (sogenannte *spontane Polarisation*). Die Möglichkeit des Auftretens von Ferroelektrizität wird durch die Symmetrie des vorliegenden Materials bestimmt.

R. B. Meyer sagte 1975 aufgrund von Symmetrieüberlegungen voraus, daß solche chiralen S_C^* -Phasen ferroelektrische Eigenschaften haben müssen [27]. Noch im selben Jahr wurde in der S_C^* -Phase des (S)-(+)-2-Methylbutyl-4-(4'-decyloxybenzylidenamino)-cinnamats (DOBAMBC) erstmalig eine spontane Polarisation gemessen. In einer achiralen S_C -Phase liegen zwei Symmetrieelemente vor: die C_{2y} -Drehachse und die σ_{xz} -Spiegelebene [Abbildung 1-5].

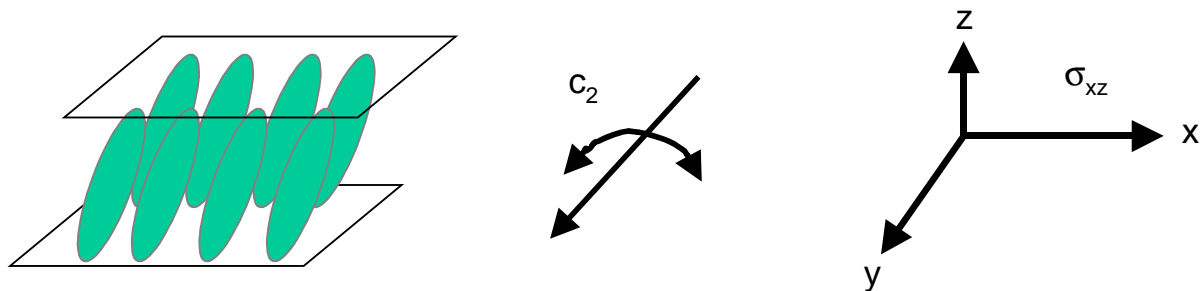


Abbildung 1-5: Symmetrie der S_C -Phase

Damit aus den Dipolmomenten eine makroskopische Polarisation aufaddiert werden kann, müßte diese durch die möglichen Symmetrieeoperationen unverändert bleiben. Läßt man also die Symmetrieeoperatoren auf den Polarisationsvektor P (p_x, p_y, p_z) wirken, so erhält man für die achirale S_C -Phase:

$$\hat{C}_{2y} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -p_x \\ p_y \\ -p_z \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_{xz} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} p_x \\ -p_y \\ p_z \end{pmatrix}$$

Aus der ersten Gleichung folgt, daß p_x und p_z gleich Null sein müssen und für p_y folgt dies aus der zweiten Gleichung. Es kann also keine makroskopische Polarisation existieren.

Durch die Chiralität des Moleküls in der chiralen smektisch C-Phase entfällt die Spiegelebene (σ_{xz}), denn durch Spiegelung ist ein Enantiomer nicht in sich selbst überführbar. Dadurch kann auf die S_C^* -Phase nur eine Symmetrieeoperation angewendet werden:

$$\hat{C}_{2y} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -p_x \\ p_y \\ -p_z \end{pmatrix}$$

Hier werden nur p_x und $p_z = 0$, so daß die Komponente der Polarisation in y-Richtung durch die Symmetrieeoperatoren der Schicht unverändert bleibt. Nur die Querkomponente eines Dipolmomentes eines Mesogens können entsprechend zur spontanen Polarisation beitragen. Die Richtung der spontanen Polarisation steht sowohl senkrecht zur Schichtnormalen, als auch senkrecht zur Tiltrichtung der Mesogene und wird durch die *Rechtehandregel* angezeigt, wobei der Daumen die Richtung der Schichtnormalen, der Zeigefinger die Kipprichtung der Mesogene und der Mittelfinger die Richtung der positiven spontanen Polarisation weist. Der elektrische Dipol zeigt dabei definitionsgemäß von der negativen zur positiven Ladung. Die spontane Polarisation P_s wird definiert als Dipolmoment μ pro Volumeneinheit V [Gleichung 1-1]:

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

Gleichung 1-1: Spontane Polarisation P_s

Wird nun eine Verbindung mit einem lateralen Dipolmoment, wie es bei Flüssigkristallen der Fall ist, eingesetzt, so entsteht eine makroskopische Polarisation, die durch zwei Faktoren negativ beeinflusst wird: durch Längsachsenrotation der Mesogene und durch eine helikale Überstruktur der smektischen Schichten. In den einzelnen Schichten rotieren die Mesogene und ihre Dipolmomente sehr schnell um ihre Längsachse. Durch die chirale Gruppe treten sterische und dipolare Wechselwirkungen mit den Nachbarmolekülen auf und die

Längsachsenrotation wird zum Teil gehindert (*Libration*) [28]. Dadurch kommt es zu einer asymmetrischen Winkelverteilung der Dipolmomente und zur Ausbildung einer makroskopischen Polarisation innerhalb der einzelnen Schichten [Abbildung 1-6].

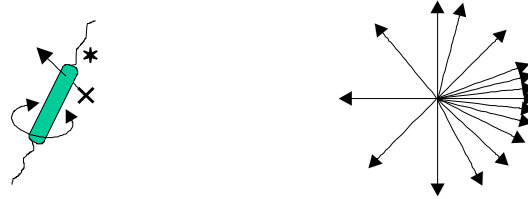


Abbildung 1-6: Längsachsenrotation der Mesogene (links) und asymmetrische Winkelverteilung der Dipolmomente bedingt durch die Libration

In realita kommt es jedoch zur Ausbildung einer helikalen Überstruktur, wodurch sich dann im Mittel alle Dipolmomente gegenseitig kompensieren. Dadurch wird die freie Energie des Systems minimiert, und nach außen hin tritt keine Polarisation auf [Abbildung 1-7a].

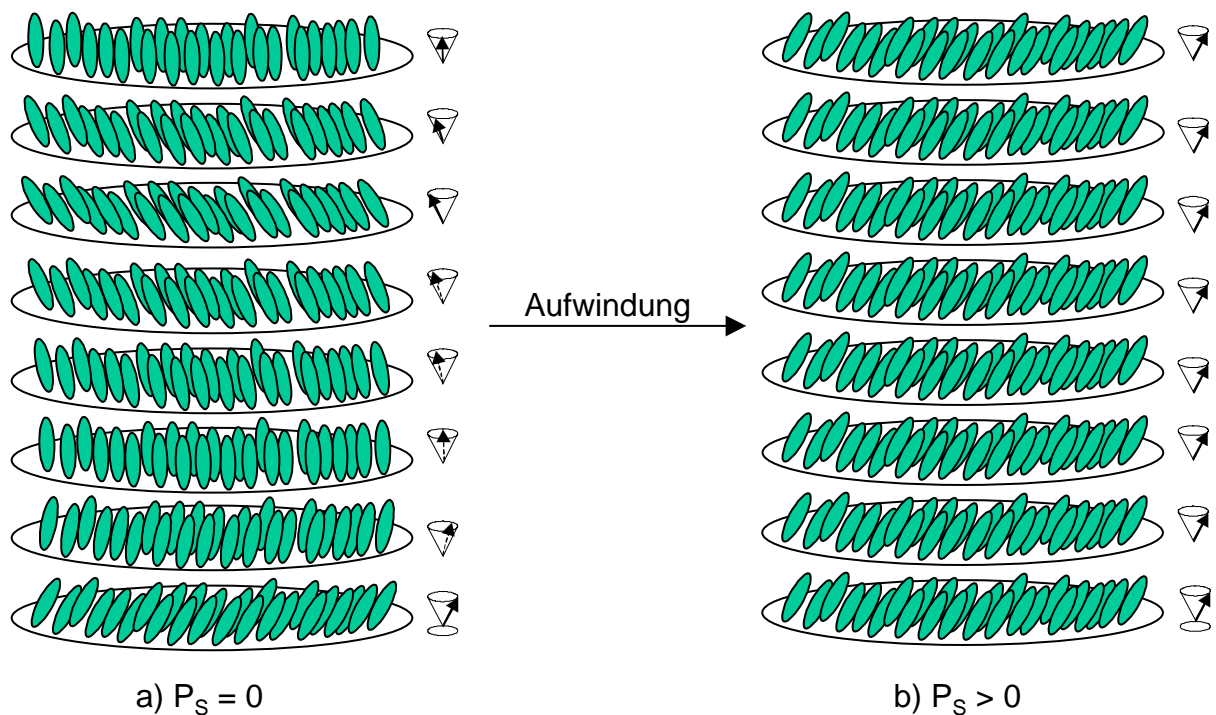


Abbildung 1-7: Strukturmodell der S_C^* -Phase: a) helikale Überstruktur b) aufgewundene Struktur; Pfeile geben die Richtung des Dipolmomentes an

Die S_C^* -Phase wird im feldfreien Zustand auch *helielektrische* Phase genannt. Die Projektion des Tilts auf die Schichtebene präzediert in jeder Schicht um einige Grad, so daß eine Helix mit einer typischen Ganghöhe von 500-1000 Schichten ausgebildet

wird [29]. Für diese Ganghöhe findet man folgende Temperaturabhängigkeit: bei hohen Temperaturen ist der Tilt klein und die Ganghöhe groß. Bei niedrigeren Temperaturen wird der Tiltwinkel größer und die Ganghöhe kleiner. Es wird somit oft ein zur n^* -Phase entgegengesetztes temperaturabhängiges Verhalten beobachtet. Um nun diese Helix aufzuwinden und dadurch eine makroskopisch meßbare Polarisation zu erhalten, bringt man diese Substanzen in elektrische oder magnetische Felder [Abbildung 1-7b]. In Abbildung 1-7b sind nun alle Mesogene in allen Schichten in eine Richtung gekippt und die einzelnen Dipolmomente summieren sich. Dadurch wird nun die ferroelektrische Eigenschaft einer einzelnen Schicht auf die gesamte S_C^* -Phase übertragen [23,30].

Durch die von N. A. Clark und S. T. Lagerwall eingeführten SSFLC-(**S**urface **S**tabilized **F**erroelectric **L**iquid **C**ystal) Zellen können durch spezielle Oberflächeneffekt die Mesogene zur Aufwindung ihrer Helix gebracht werden [31]. Diese Zellen, deren Grundprinzip heute zum Standard für die Displaytechnologie geworden ist, bestehen aus zwei Glassplatten, deren Oberfläche mit Indium-Zinnoxid (ITO) beschichtet sind. Die ITO-Schichten dienen als transparente Elektroden. Auf diesen ITO-Schichten sind zusätzlich noch geriebene Polyimidschichten aufgetragen, welche eine Orientierung der Mesogene unterstützt. Der Abstand der ITO-Elektroden liegt dabei im Bereich von wenigen μm und damit in der Größenordnung der Helixganghöhe. Die Orientierung, welche die Mesogene einnehmen, ist die sogenannte *Bookshelf*-Geometrie. Die smektischen Schichten stehen dabei senkrecht zu den Glasplatten (wie Bücher im Bücherregal) [Abbildung 1-8]:

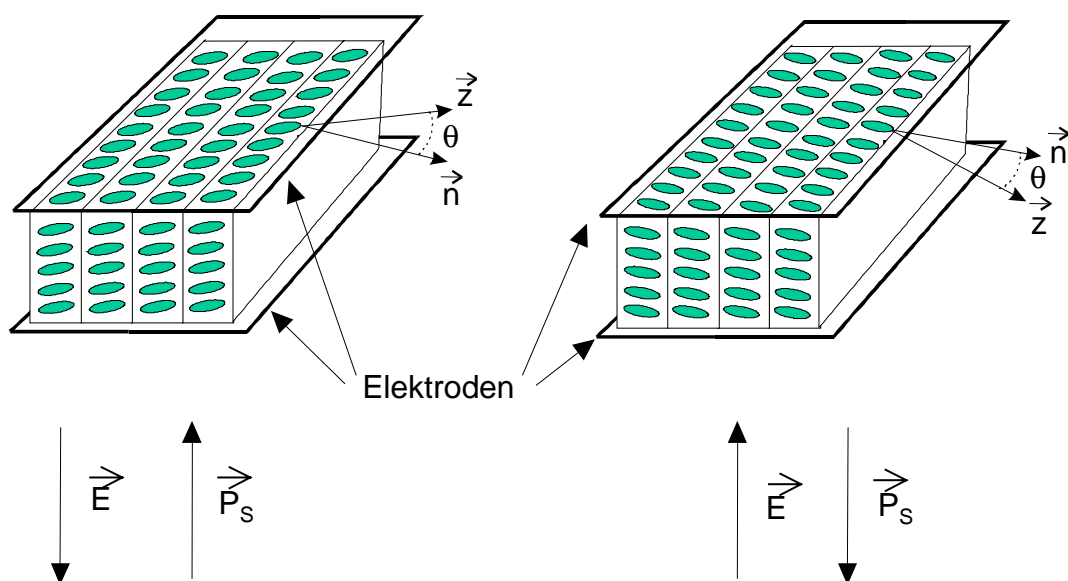


Abbildung 1-8: Schematische Darstellung des bistabilen Schaltens in einer SSFLC-Zelle; n = Direktor, z = Schichtnormale, θ = Tiltwinkel, P = Polarisation, E = elektrisches Feld

In diesen Zellen sind zwei Zustände energetisch begünstigt. In beiden steht die Polarisation senkrecht zu der von der Schichtnormalen z und dem Direktor n aufgespannten Ebene. Durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes wirkt ein Drehmoment auf den Polarisationsvektor P_s , was bei einer Umpolung zu einer Umorientierung der Mesogene führt. Dabei bewegen sich die Mesogene entlang eines Kegelmantels [Abbildung 1-9]:

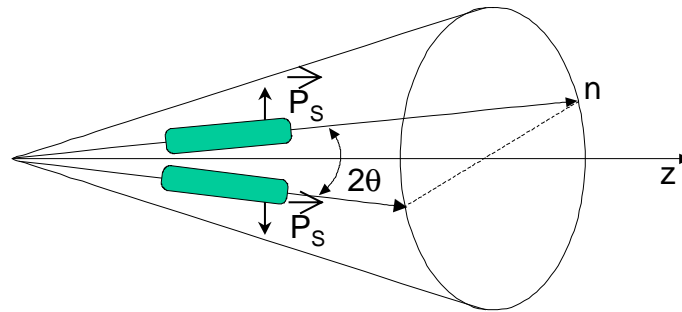


Abbildung 1-9: Bewegung der Mesogene auf einem Kegelmantel bei Umorientierung im elektrischen Feld

Der Öffnungswinkel des Kegelmantels entspricht dabei dem zweifachen des Tiltwinkels. Die Zeit, welche für das Schalten von Einem in den Anderen Zustand gebraucht wird, nennt man die Schaltzeit τ . Die Schaltzeiten können Werte zwischen wenigen μs (10-300, bei niedermolekularen Mesogenen) und s erreichen (Polymere und Elastomere). Der Schaltvorgang läuft dabei in Form einer Hysterese ab, aus der die Bezeichnung ferroelektrische Flüssigkristalle in Analogie zu anorganischen ferroelektrischen Stoffen resultiert [Abbildung 1-10]:

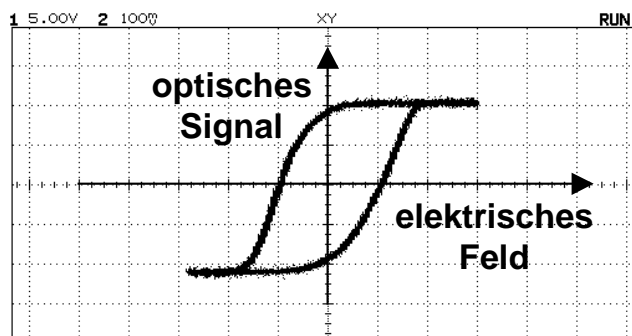


Abbildung 1-10: Hysterese eines ferroelektrischen Flüssigkristalls (gemessen an einer 3% Gelmischung, die im Wechselfeld geschert wurde)

Oberhalb einer bestimmten Temperatur, der *Curietemperatur* T_C , tritt keine Ferroelektrizität mehr auf. Dies ist der Phasenübergang von der S_C^* - in die S_A -Phase. Neben diesem ferroelektrischen (auch bistabilem) Schalten findet man nahe an der Curietemperatur noch das *elektroklino* Schalten. Dabei befinden sich die Mesogene in der orthogonalen S_A -Phase. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Mesogene in eine getiltete Struktur gezwungen. Die Ursache liegt in einer induzierten Polarisation, die proportional zur angelegten elektrischen Feldstärke ist und zu einer Absenkung der freien Energie der Phase führt [32]. Durch hohe elektrische Felder sind Tiltwinkel bis 45° möglich. Dabei verläuft das Schalten jedoch nicht auf einem Kegelmantel, sondern direkt aus der Mittellage [Abbildung 1-11]:

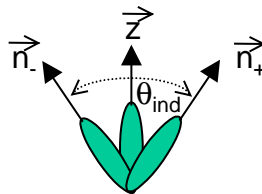


Abbildung 1-11: Schematische Darstellung des elektroklinen Schaltens; z = Schichtnormale; n_+ und n_- = Direktororientierung in Abhängigkeit der Richtung des elektrischen Feldes E

Im Gegensatz zum ferroelektrischen Schalten ist diese Form des Schaltens nicht bistabil. Sofort wenn das elektrische Feld abgeschaltet wird, gehen die Mesogene wieder in ihre orthogonale Ausgangsstellung zurück [33]. S. Garoff und B. Meyer fanden diese Schalten 1977 [32].

Damit beide Effekte groß werden, muß das Mesogen eine möglichst hohe Polarisation aufweisen. Diese wird besonders durch die Struktur des Mesogens beeinflusst. So nimmt mit stärker werdendem Dipolmoment das P_S zu. Günstig wirkt sich hierbei die Nähe des Dipolmomentes zum chiralen Zentrum aus. Weiterhin hat die eingeschränkte Rotationsfreiheit (bedingt durch das chirale Zentrum und einen kurzen Abstand zwischen asymmetrischem C-Atom und mesogenem Kern) einen Anstieg der Polarisation zur Folge. Wasserstoffbrücken können ebenfalls die Rotationsfreiheit begrenzen [34]. Biphenyl- oder Phenylpyrimidinsysteme, welche eine starre Mesogeneinheit bilden, die selber noch dipolare Gruppen oder unpolare Substituenten tragen können, fördern die Ausbildung von gekippten smektischen Phasen. Durch Kombination verschiedenster Struktureigenschaften ist es gelungen,

ferroelektrische Flüssigkristalle mit einer spontanen Polarisation von 1130nC/cm^2 zu synthetisieren [35,36].

Für die Anwendung dieser Materialien in ferroelektrischen Displays wird eine SSFLC-Zelle mit Mesogen gefüllt und diese zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren positioniert. Die Zelle wird so justiert, daß die optische Achse des Flüssigkristall parallel zu der des Polarisators oder Analysators ausgerichtet ist. Dann kann das Licht nicht passieren und die Zelle erscheint dunkel. Werden nun die Mesogene durch Änderung des elektrischen Feldes in den zweiten Zustand geschaltet, treten Doppelbrechungseffekte auf und das Licht wird elliptisch polarisiert. Dadurch kann wieder ein Teil des Lichtes hindurch und die Zelle erscheint hell. Der Tiltwinkel beträgt im günstigsten Fall $45^\circ/2 = 22,5^\circ$. Bei dieser Displaytechnologie werden den *twisted nematic*-Zellen die FLC-Zellen vorgezogen, da hier ein bistabiles Schalten es erlaubt, einen Zustand z. B. auf dunkel einzustellen und dann lediglich durch einmaliges Schalten den Hellzustand zu erreichen, wohingegen bei den *twisted nematic*-Zellen für beide Zustände permanent ein elektrisches Feld anliegen muß. Schnellere Schaltzeiten und eine Feldstärkenunabhängigkeit sind weitere Vorteile der FLC gegenüber den nematischen Displays [37]. Für die Schaltzeit τ gilt folgende Gleichung 1-2:

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

Gleichung 1-2: Schaltzeit τ ; γ = Rotationsviskosität, θ = Tiltwinkel, P_S = spontane Polarisation, E = elektrische Feldstärke

Um nun die FLC's für den Alltagsgebrauch zu optimieren, müssen diverse Eigenschaften in einem Mesogen vereint werden. Dies stößt aber immer wieder auf Probleme. So führt zum Beispiel die Erhöhung der spontanen Polarisation gleichzeitig zu einer ungewollten Erhöhung der Viskosität. Werden zur Erhöhung der spontanen Polarisation Kettenverzweigungen eingebaut, so werden die Phasen insgesamt destabilisiert. Weitere Probleme liegen in der fehlenden Stabilität gegenüber äußeren mechanischen Einflüssen und hohen Temperaturdifferenzen. Überdies haben hohe Kosten bei der Synthese der ferroelektrischen Flüssigkristalle (bedingt durch deren Enantiomerenreinheit) und das Auftreten von Orientierungsdefekten in den nur wenige μm dicken Zellen zur Konsequenz, daß für

kommerzielle Anwendungen meist Mischungen von ferroelektrischen Materialien mit unterschiedlichsten Eigenschaften verwendet werden. Ein Material, welches alle passenden physikalischen Eigenschaften für eine elektrooptische Applikation besitzt, wird so mit einer geringen Menge (<10%) eines stark polaren, chiralen Materials zur Induktion einer ferroelektrischen Phase dotiert [23,38].

Abgesehen von den hier vorgestellten ferroelektrischen smektischen Phasen werden in der Displaytechnologie auch noch Materialien mit anderen smektischen Phasen eingesetzt. Zu nennen sind hier die antiferroelektrische chirale smektisch C-Phase und die ferrielektrische chirale smektisch C-Phase [Abbildung 1-12]:

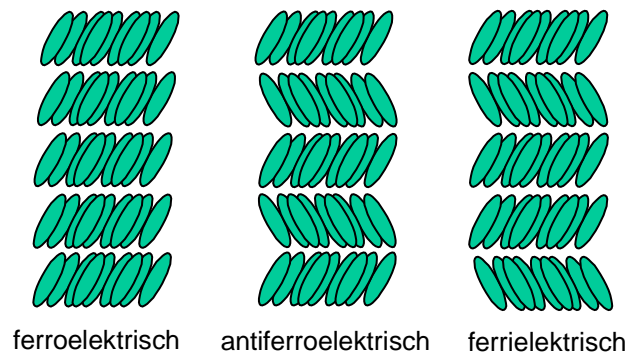


Abbildung 1-12: Schematische Darstellung der ferro-, antiferro- und ferrielektrischen S_C^* -Phase

Der smektischen Schichten der antiferroelektrischen Phase sind streng alternierend aufgebaut. In der ferrielektrischen Phase liegt ebenfalls eine Alternanz vor, hier jedoch nicht streng, so daß im Mittel eine Richtung bevorzugt ist. Korrespondierend zu ihrem Aufbau zeigt die antiferroelektrische Phase keine Remanenzpolarisation. Bei der ferrielektrischen Phase ist diese abhängig vom Grad des Tiltrichtungsvorzuges.

1.3 Flüssigkristalline Polymere

Um Materialien zu erhalten, welche u. a. bessere mechanische Eigenschaften besitzen, kann man analog den niedermolekularen Flüssigkristallen auch polymere Flüssigkristalle mit ähnlichen mesogenen Eigenschaften darstellen. Durch die Verwendung von flüssigkristallinen Polymeren ist es möglich, bei der Synthese von Copolymeren unterschiedlichste Mesogene oder auch nicht mesogene Materialien zu

kombinieren, welche ohne chemische Bindung in niedermolekularer Form nur wenig bis überhaupt nicht miteinander mischbar sind. Als Beispiele seien genannt: ferroelektrische NLO-Polymere [39-41] oder Blockcopolymere mit Polystyrol- und ferroelektrischen Polyisoprenblöcken [42,43]. Dabei unterscheidet man je nach Stellung der Mesogene in Bezug auf die Polymerkette in flüssigkristalline (LC-) Haupt- und Seitenkettenpolymere [Abbildung 1-13].

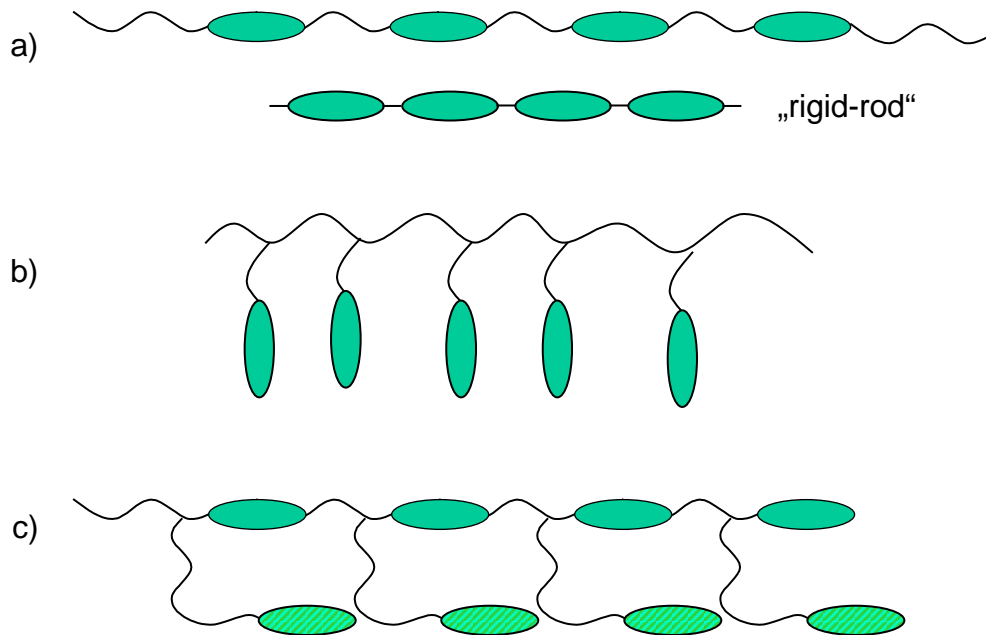


Abbildung 1-13: Schematische Darstellung von entkoppelten Hauptketten- (a), Seitenketten- (b) und kombinierten Hauptketten- und Seitenkettenpolymeren (c)

Werden die Mesogene in der Hauptkette miteinander verbunden, so können sie über flexible Spacer oder direkt (*rigid-rod*) miteinander verknüpft werden [Abbildung 1-13a]. Eine direkte Verknüpfung führt zu starren, stäbchenförmigen Makromolekülen, welche normalerweise nematische Phasen formen. Diese Form der Verknüpfung wird wegen ihrer hohen thermischen und mechanischen Stabilität zur Darstellung von selbstverstärkenden, thermoplastischen Kunststoffen genutzt.

Dient die Polymerkette als Rückgrat und werden daran die Mesogene als Seitengruppen gebunden, so werden diese Polymere Seitenkettenpolymere genannt [Abbildung 1-13b]. Damit die flüssigkristalline Eigenschaft der Mesogene erhalten bleibt, müssen die Mesogene durch Spacer von der Hauptkette entkoppelt werden [7,44]. Als flexible Spacer werden häufig Alkylketten, Oligoethylenoxide oder Oligosiloxane eingesetzt. Alkylketten mit einer Länge von 8-11 Methyleneinheiten

haben sich als äußerst günstig erwiesen, da hier eine ausreichende Länge und Flexibilität zur Ausbildung der ferroelektrischen Phase gegeben ist. Bei mehr als 12 Methyleneinheiten kommt es häufig zu einer Seitenkettenkristallisation [45-47]. Durch die Entkopplung der Mesogene von der Hauptkette liegen diese in einer anisotropen Ordnung vor und zeigen die größte Ähnlichkeit mit niedermolekularen Flüssigkristallen. Überwiegend werden Polyacrylate, Polymethacrylate oder Polysiloxane als Polymerkette verwendet [46,48,49].

Kombinierte Haupt- und Seitenkettenpolymere werden durch Kombination von Haupt- und Seitenkettenpolymeren dargestellt. Typisch für diese Polymere ist, daß sie sehr breite flüssigkristalline Phasen besitzen. Die Anordnung der Mesogene erfolgt meist wie in Abbildung 1-13c dargestellt.

Es gibt zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden zur Darstellung flüssigkristalliner Seitenkettenpolymere. Zum einen können monomere Mesogene mit polymerisierbaren Endgruppen, z.B. Acrylate, funktionalisiert und anschließend polymerisiert werden, und zum anderen kann das Mesogen mit einem fertigen Polymerrückgrat, z.B. einem Polysiloxan, in einer polymeranalogen Reaktion verbunden werden. Ein umfassender Überblick über Mesophasen ausbildende Seitenkettenpolymere wurde von McArdle gegeben [7].

In LC-Polymeren kommt es zur Kombination typischer flüssigkristalliner und polymerer Eigenschaften. Es werden weiter Mesophasen ausgebildet, aber beim Abkühlen tritt statt Kristallisation meist ein Glasübergang auf. Eine hingegen meist unerwünschte Eigenschaft im Vergleich zu niedermolekularen Flüssigkristallen ist die höhere Viskosität. Dadurch wird das Orientierungsverhalten in der flüssigkristallinen Phase negativ beeinflusst und die Schaltzeit ferroelektrischer flüssigkristalliner Polymere etwa um zwei bis drei Größenordnungen gegenüber niedermolekularen Verbindungen erhöht [50,51]. Werden die Mesogene innerhalb der Polymerkette nicht an jede Wiederholungseinheit der Polymerkette angeknüpft, kann die Viskosität erniedrigt werden (sogenannte *verdünnte* Polymere).

Eine für die Ausbildung von smektischen Mesophasen sehr förderliche Eigenschaft *verdünnter* flüssigkristalliner Polysiloxane ist die Tendenz zur Mikrophasenseparation

[52,53]. Durch Polaritätsunterschiede zwischen den Siloxanketten und den Mesogenen kommt es mit zunehmenden Verhältnis von Dimethylsiloxan- zu mesogenen Einheiten zu einer linearen Schichtdickenzunahme, die mit einer Aufweitung der Siloxanschicht erklärt wird. Dies bedeutet eine Entmischung und damit einen schichtartigen Aufbau [Abbildung 1-14], der die Ausbildung smektischer Phasen über einen breiten Temperaturbereich begünstigt. Die Mikrophasenseparation wurde durch Röntgenuntersuchungen bestätigt. Die Grenzfläche zwischen Mesogen- und Siloxanschicht bleibt dabei aber unscharf, da bei den Röntgenuntersuchungen nur die Gesamtschichtdicke bestimmt wird [54,55].

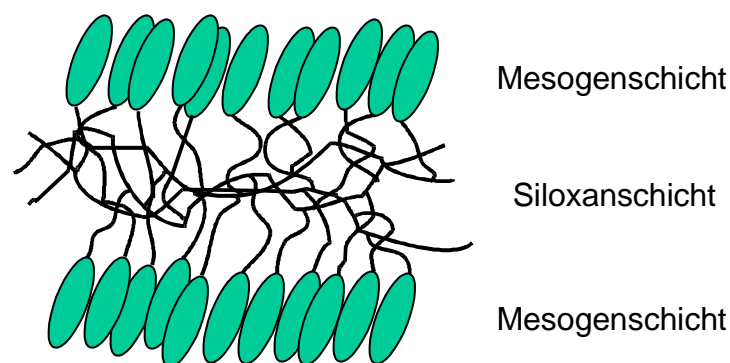


Abbildung 1-14: Schematische Darstellung der Mikrophasenseparation in einem polymeren Flüssigkristall (Größenverhältnisse nicht Maßstabsgetreu)

Ferroelektrische Polymere wurden für ihre mögliche Anwendung im Bereich der Displaytechnologie in Bezug auf Schaltzeiten und spontane Polarisation optimiert, bleiben aber bis heute den niedermolekularen oder oligomeren ferroelektrischen Flüssigkristallen (auch Mischungen von flüssigkristallinen Polymeren mit chiralen Verbindungen) in Bezug auf ihre Schaltzeiten unterlegen. Die Darstellung von ferroelektrischen Copolymeren, welche weitere funktionelle Gruppen beinhalten, wie etwa photoisomerisierbare Farbstoffe [56] oder vernetzbare Gruppen [57,58], erlangt daher immer größere Bedeutung.

1.4 Ferroelektrische flüssigkristalline Netzwerke

Um zu formstabilen ferroelektrischen Verbindungen zu gelangen, welche deutlich mehr Stabilität gegenüber äußeren mechanischen Einflüssen haben, wurden in die oben beschriebenen polymeren Flüssigkristalle vernetzbare Gruppen eingebaut.

Abhängig vom primären Rückgrat, der vernetzenden Einheiten und des Gehalts vernetzender Mesogene können hochvernetzte Polymere [59,60], bei denen die flüssigkristalline Dynamik verloren geht, noch im elektrischen Feld schaltbare sogenannte ferroelektrische Elastomere [14,61] oder anisotrope Gele erhalten werden [62,63]. Besonderes Interesse haben dabei die flüssigkristallinen Seitengruppenelastomere auf Polysiloxan-Rückgrat Basis erlangt, welche schon 1981 untersucht wurden [64,65]. Der Aufbau von elastomeren Flüssigkristallen kann über verschiedene Wege erfolgen. Zum einen können die mesogenen Gruppen und die vernetzbaren Gruppen in polymeranalogen Reaktionen an ein vorhandenes Polymerrückgrat angebunden werden (*grafting*). Zum anderen kann der Aufbau aus fertigen LC-Polymeren erfolgen, an welche die Mesogenen als Seitenkette schon angebunden sind. Diese können dann unter Zuhilfenahme von niedermolekularen Vernetzern, wie z. B. Diisocyanaten oder aber ganz speziell Acrylaten, vernetzt werden.

Die Vernetzung kann thermisch oder photochemisch erfolgen [66-68]. Ionische Polymerisationen scheiden für die Anwendung in der Displaytechnologie aus, da während der Polymerisation Ionen frei werden, die dann einen Kurzschluß verursachen würden. Idealerweise erfolgt die Vernetzung photochemisch initiiert, da eine thermische Vernetzung im allgemeinen bei höheren Temperaturen verläuft, was für die Einstellung bestimmter Phasen von Nachteil ist. Zudem ist zu befürchten, daß die Reaktion schon vor der Orientierung der Probe abläuft, da diese vor der Vernetzung zuerst orientiert werden muß (sowohl bei thermischer als auch photochemischer Vernetzung). Die photochemische Vernetzung geschieht dagegen durch Einstrahlen von Licht bestimmter Wellenlänge zum gewünschten Zeitpunkt [69].

Zwei grundlegende Topologien bei der Vernetzung von Polymeren sind bekannt. Die Vernetzung *zwischen* den smektischen Schichten (interlayer) und *innerhalb* der smektischen Schichten (intralayer) [Abbildung 1-15].

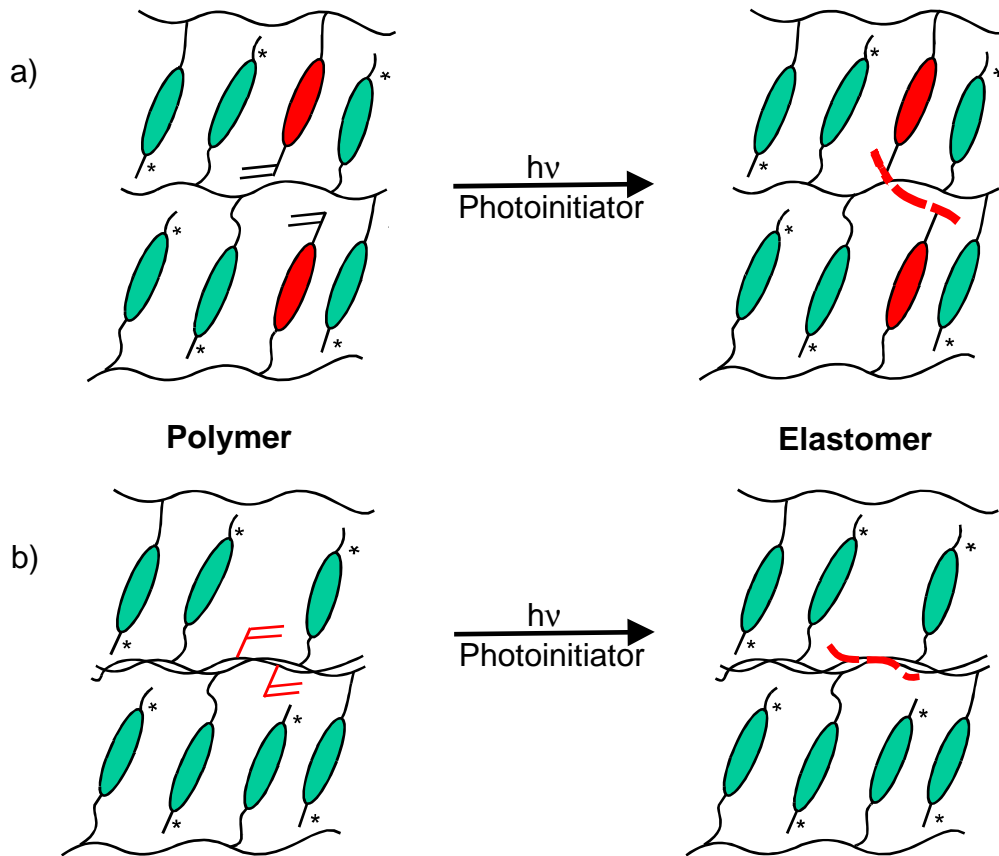


Abbildung 1-15: Schematische Darstellung der beiden Netzwerktopologien inter- (a) und intralayer (b)

Bei der interlayer Vernetzung [Abbildung 1-15a] erfolgt die Vernetzung zwischen den mikrophasenseparierten Mesogenschichten. Die intralayer Vernetzung [Abbildung 1-15b] verläuft hingegen überwiegend zwischen den Mesogenschichten in der Polysiloxanschicht [70,71]. Die Stabilisierung eines polaren Zustandes konnte bisher nur bei den interlayer vernetzbaren Polymeren erreicht werden. Wird ein *interlayer*-Polymer in einem Zustand vernetzt, so bilden sich in Abhängigkeit der Kipprichtung der Mesogene ein Netzwerk aus, welches die Mesogene fixiert. Wird nun ein elektrisches Feld angelegt und damit eine Änderung der Orientierung erzwungen, so wird das Netzwerk deformiert. Daraus resultiert eine Entropieelastizität, die wie eine Rückstellfeder die Mesogene zurück zieht.

Bei der Vernetzung von *Intralayer*-Polymeren hingegen kann die Kipprichtung der Mesogene zwar auch vorher festgelegt werden (durch das äußere elektrische Feld), sie wird jedoch nicht durch das Netzwerk stabilisiert.

Ein Unterschied zwischen den beiden Systemen *Inter-* und *intralayer* wird auch besonders deutlich bei mechanischen Messungen an freistehende Filmen. Aus beiden Polymersorten wurden Filme hergestellt und nach Vernetzung mechanisch gedehnt und die Oberfläche mittels AFM abgebildet. Dabei wurde festgestellt, daß bei *Intralayer*-Filmen die smektischen Schichten beim Dehnen aneinander abgleiten. Bei diesen Filmen ist eine Verstreckung von bis zu 100% möglich, ohne daß die smektischen Schichten sich wellen. Bei den *Interlayer* führt die Verstreckung zu einer Aufwellung der smektischen Schichten. Bei diesen Filmen ist lediglich eine Dehnung bis max. 30% möglich. Bei stärkerer Dehnung wird die Schichtstruktur zerstört.

Eine weitere Möglichkeit der Netzwerkdarstellung wurde in den letzten Jahren entwickelt: die Mischung eines nicht reaktiven niedermolekularen Flüssigkristalls und einem festen flüssigkristallinen Netzwerk. Diese werden als (schwach) vernetzte, anisotrope Gele bezeichnet. Durch Wahl geeigneter Komponenten ist es möglich, den Vernetzungsgrad und damit die Materialeigenschaften einzustellen. Das Netzwerk speichert die Struktur und damit die Orientierung, die zum Zeitpunkt der Vernetzung vorlag, und kann so prinzipiell den ferroelektrischen Flüssigkristall gegen äußere mechanische und thermische Einflüsse stabilisieren. Der niedermolekulare Flüssigkristall bleibt dabei in der Matrix frei beweglich und kann durch ein äußeres elektrisches Feld in seine beiden bistabilen Zustände geschaltet werden. Die bisher verwendeten Systeme zeigen jedoch nur eingeschränkte Mischbarkeit. Dadurch werden die Mesophasen negativ beeinflusst, bevor eine stabilisierende Netzwerkdicke erreicht wird, oder die ferroelektrischen Eigenschaften werden durch die Vernetzung zu stark beeinträchtigt.

Reversible Gele sind eine weitere, völlig neue Variante zur Stabilisierung niedermolekulare Flüssigkristalle (siehe auch diese Arbeit). Dabei wird zu einem niedermolekularen Flüssigkristall eine ebenfalls niedermolekulare Gelbildner zugegeben, der in diesem ein dreidimensionales Netzwerk durch Entmischung aufbaut.

Eine interessante Eigenschaft, welche flüssigkristalline Elastomere zeigen, ist die der Piezoelektrizität. Durch das Polymernetzwerk wird ein Fließen der Mesogene innerhalb des Netzwerkes unterbunden. Damit kann sich eine Änderung der

Orientierung der Mesogene direkt in eine makroskopische Formänderung umwandeln. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zu einer Deformation der Schichten (z. B. in der S_A -Phase werden die Mesogene aus der senkrechten Stellung in eine getiltete Struktur gezwungen, was mit einer Schichtdickenänderung verbunden ist). Umgekehrt kann durch Deformation des Netzwerkes eine elektrische Spannung erzeugt werden [13,72,73]. Der Wert des Piezoeffizienten zeigt sowohl eine hohe Richtungsabhängigkeit, als auch eine starke Abhängigkeit von der Geometrie der smektischen Schichten. Piezoelektrische elastomere Flüssigkristalle weisen infolgedessen ein großes Potential auf.

1.5 Gele und deren Klassifizierung

Chemische und physikalische Netzwerke sind in der Regel in den gängigsten Lösungsmitteln nicht löslich, oftmals aber mehr oder weniger stark quellbar. Gequollene Netzwerke bezeichnet man auch als *Gele*. Der Begriff des Gels ist dabei nur ungenau zu definieren. Gel ist eine von Gelatine abgeleitete Bezeichnung aus der Kolloidchemie für formbeständige, leicht deformierbare, an Flüssigkeiten u. Gasen reiche disperse Systeme aus mindestens zwei Komponenten, die zumeist aus einem festen, kolloid zerteilten Stoff mit langen oder stark verzweigten Teilchen (z.B. Gelatine, Kieselsäure, Montmorillonit, Bentonite, Polysaccharide, Pektine u.a., oft als Verdickungsmittel bezeichnete Geliemittel) und einer Flüssigkeit als Dispersionsmittel bestehen. Dabei ist die feste Substanz kohärent, d.h. sie bildet im Dispersionsmittel ein räumliches Netzwerk, wobei die Teilchen durch Neben- oder Hauptvalenzen an verschiedenen Punkten (Haftpunkte) aneinanderhaften [19].

Phänomenologisch gesehen ist ein Gel ein weiches, festes oder nahezu flüssiges Material, bestehend aus zwei oder mehreren Komponenten, wobei die eine Hauptkomponente eine Flüssigkeit ist. Im Falle der LCs ist dies dann der Flüssigkristall bei einer Temperatur, bei der er in einer Mesophase vorliegt (und damit in etwa einer Flüssigkeit entspricht). Rheologisch gesehen können feste Gele charakterisiert werden durch das Fehlen eines Gleichgewichtsmoduls, das Vorhandensein eines Speichermoduls und durch das Vorhandensein eines Verlustmoduls, welcher wesentlich kleiner ist als der Speichermodul. Eine genauere Definition wurde dann von H. H. Winter und F. Chambon mit ihrem Winter-Chambon-

Kriterium gegeben [74]. Diesem Kriterium entsprechend ist eine Gelierung durch das skalare Verhalten von Speicher ($G'(\omega)$)- und Verlustmodul ($G''(\omega)$) charakterisiert. Als eine Funktion der Frequenz besitzen beide Modul dort den gleichen Exponenten. Gleichbedeutend ist die Frequenzunabhängigkeit des Verlusttangens, $\tan\delta = G''(\omega)/G'(\omega)$, am Gelpunkt.

Ein Gel muß eine Netzwerktopologie besitzen, d. h. es beinhaltet ein weites System von Fäden, Röhren, etc., die sich untereinander kreuzen oder miteinander verbunden sind. Das Schmelzen eines Gels ist ein Phasenübergang erster Ordnung, was auf kooperative Prozesse während des Schmelzens schließen läßt.

Gele lassen sich in Bezug zur kohärenten Phase in vier verschiedene Klassen unterteilen [75]: a) hochgeordnete lamellare Strukturen und andere Mesophasen; b) vollständig ungeordnete kovalente Polymernetzwerke; c) Netzwerke, die durch physikalische Aggregation entstehen und größtenteils ungeordnet sind mit Regionen lokaler Ordnung und d) partikuläre, ungeordnete Strukturen. Zur Klasse a zählen Gele seifenartiger Struktur, Phospholipide und Tone, bei deren Gelbildung elektrostatische und/oder van-der-Waals Kräfte von Bedeutung sind. Die bekannten chemischen Netzwerke, die durch die Vernetzung von Polymeren mit hohem Molekulargewicht oder durch Vernetzung während des Polymerisations- oder kondensationsprozesses entstehen, gehören der zweiten Klasse an (b). Thermoreversible Gele (die auch Gegenstand dieser Arbeit sind!) sind der dritten Klasse zuzuordnen. Physikalische Wechselwirkungen (Kristallisation, Ausbildung helikaler Strukturen oder Komplexierung) führen zu einer thermoreversiblen Vernetzung, wie sie auch häufig bei Biopolymeren angetroffen wird. Zur Klasse d werden schließlich Gele bestehend aus flockenartigen Niederschlägen mit Partikeln, die eine große geometrische Anisotropie besitzen (z. B. Nadel oder Fibrillen), gezählt. Vertreter dieser Klasse sind z. B. V_2O_5 -Gele sowie globulare und fibrilliäre Proteingele. In Abb. 1-16 sind verschiedene Geltypen dargestellt. Diese unterscheiden sich zum einen durch ihr Zustandekommen und zum anderen durch ihre Gestalt. Bei der Gelbildung von z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol oder auch Polyethylenen ist die micellare Kristallisation die Ursache [Abbildung 1-16a]. Abbildung 1-16b zeigen Helices, wie sie für die Biopolymere Gelatine oder Agarose typisch sind.

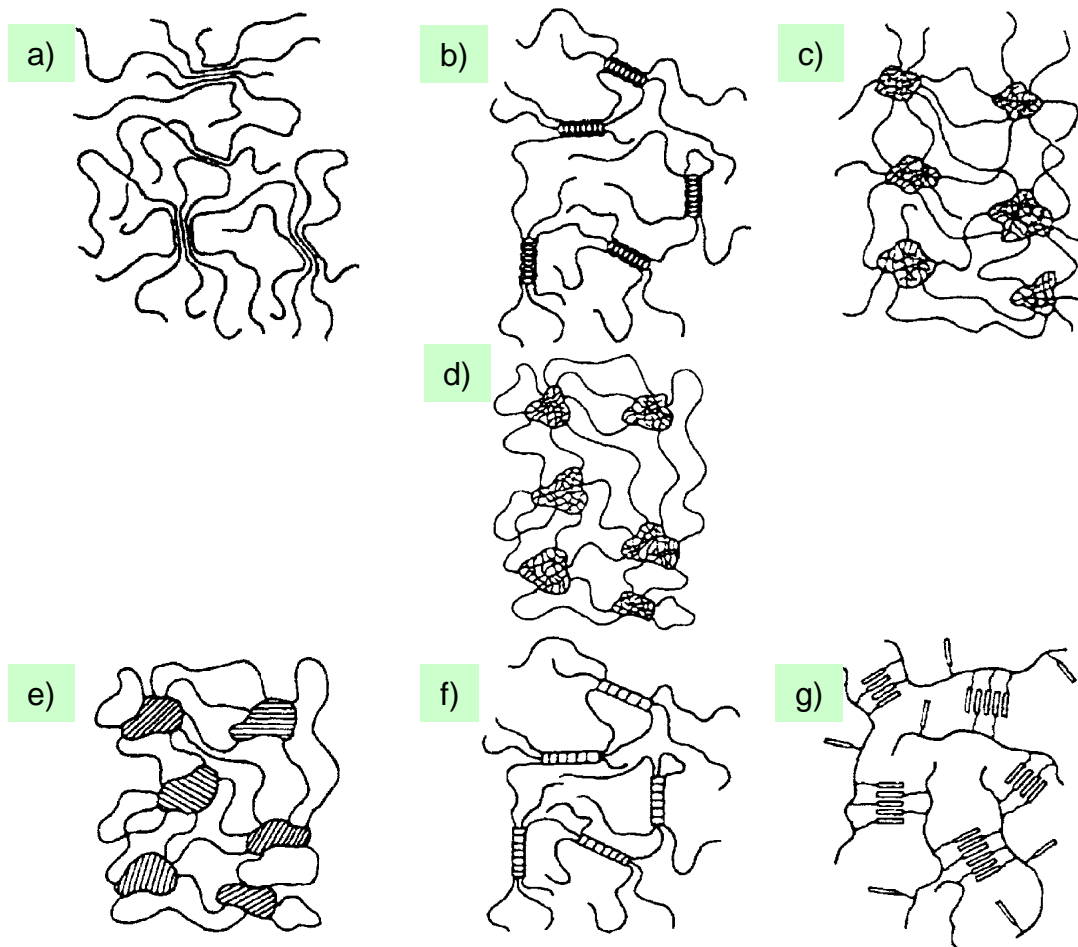


Abbildung 1-16: Schematische Darstellung verschiedener Geltypen

Bei ataktischen Polystyrol- oder ABA-Blockcopolymerlösungen, wobei der A-Anteil im verwendeten Lösungsmittel unlöslich ist, tritt Phasenseparation auf [Abbildung 1-16c und d]. Komplexierung ist für die Gelbildung bei Polyvinylalkoholen mit Boraten oder Kongorot verantwortlich [Abbildung 1-16f]. In Abbildung 1-16g schließlich ist die Gelbildung von flüssigkristallinen Polymeren, wie sie durch Wechselwirkung von mesogenen Seitengruppen oder Aggregation der Hauptkette selbst zustande kommt, dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde weniger Aufmerksamkeit auf Gele auf Polymerbasis gelegt, als vielmehr auf selbstkomplementäre niedermolekulare Verbindungen, welche die Fähigkeit besitzen, Gele zu bilden, und zwar durch Wechselwirkung funktioneller Gruppen eines Moleküls mit den komplementären Gruppen eines Nachbarmoleküls. Dies geschieht hierbei durch Wasserstoffbrücken-Bindungen und

π - π Wechselwirkungen. Die dabei resultierenden hochmolekularen, polymerartigen Gebilde zeigen ähnliche Eigenschaften wie die oben erwähnten Polymernetzwerke. Vertreter dieser besonderen Gelklasse sind u. a. Cholesterinderivate [76,77], Cyclodipeptide [78], ω -Hydroxyalkansäuren [79], semifluorierte n-Alkane [80] sowie besonders hier untersuchte Aminosäurederivate [16,81,82].

1.6 Aufgabenstellung

Diese Arbeit gliedert sich in zwei Hauptteile:

- a) Synthese neuer ferroelektrischer Flüssigkristalle, sowie Untersuchung neuer Methoden zur makroskopischen Netzwerkbildung.
 - b) Es sollten neue Präparationsmethoden entwickelt werden, um neue physikalische Messungen an bereits bekannten LC-Elastomeren durchzuführen und damit eine Abschätzung des Potentials dieser Verbindung für technische Anwendungen zu ermöglichen.
- 1) Ein Ziel dieser Arbeit war die Strukturvariationen zur Verbesserung der elektrooptischen Eigenschaften von bekannten Netzwerksystemen. So sollte die Struktur der ferroelektrischen Mesogene ganz speziell durch Wechsel der chiralen Gruppen beeinflusst werden. Eine größere spontane Polarisierung verbessert die Orientierbarkeit und das Schaltverhalten der Polymere und damit des Netzwerkes. Zu diesem Zweck sollten die in dem Arbeitskreis Prof. Zentel bestehenden Systeme von niedermolekularen Mesogenen mit halogenhaltigen chiralen Gruppen versehen werden.
 - 2) Ein weiteres Ziel war neue Untersuchungsmethoden an den ferroelektrischen flüssigkristallinen Netzwerken, wie sie in dem Arbeitskreis Prof. Zentel intensiv untersucht worden sind, auszuprobieren. Was an den bisher untersuchten LC-Elastomeren fehlt, sind direkte Aussagen zu den elastischen Eigenschaften in der LC-Phase als Folge der Vernetzung. Diesbezüglich sollte in Kooperation mit Herrn Priv. Doz. Dr. R. Stannarius (Universität Leipzig) Wege erarbeitet werden,

um *Seifenblasen* aus LC-Polymeren herzustellen und diese dann analog den schon untersuchten freistehenden Filmen, durch UV-Bestrahlung zu vernetzen. Dabei sollte insbesondere Untersuchungen an Systemen erfolgen, die mit unterschiedlichen Anteilen an Vernetzern versehen sind. Ein Hauptaugenmerk sollte dabei auf der Vernetzungstopologie der Systeme liegen (inter- und intralayer). Dies sollte eine innovative Möglichkeit bieten, die verschiedenen Netzwerktopologien zu vergleichen und die mechanischen Eigenschaften der Elastomere zu messen. In den bisher hauptsächlich untersuchten schwach vernetzten Polymeren hat die Vernetzung keinen Einfluß auf die Phasenumwandlungstemperaturen. Erste Messungen an stärker vernetzten Systemen legen aber einen Einfluß der Vernetzung in der S_C^* - oder S_A -Phase auf die Phasenumwandlung nahe. Dies sollte genauer untersucht werden.

- 3) Weiterhin sollte der laterale elektrostatische Effekt in ferroelektrischen flüssigkristallinen Elastomeren genauer untersucht werden. Dazu sollten dünne Filme aus vernetzten Polymeren im elektrischen Feld geschaltet werden und ihre Elektrostriktion gemessen werden und mit anderen Materialien verglichen werden.
- 4) Zum anderen sollten einfachere Netzwerksysteme erhalten werden, die weniger Chemie erfordern. Dazu sollte die Möglichkeit der Netzwerkbildung mit organischen Gelbildnern untersucht werden. Wichtig zu wissen war dabei, ob der Gelbildner überhaupt mischbar ist mit unseren Systemen der ferroelektrischen Monomeren und wenn ja, wieviel Gelbildner notwendig ist, um den Flüssigkristall zu gelieren. Der Einfluß dieses Gelbildners sollte genau untersucht werden, d. h. wie verhalten sich die Phasenübergangstemperaturen bzw. die Phasen generell mit wachsendem Anteil an Gelbildner. Sind die Mesogene noch schaltbar und bildet sich überhaupt noch ein orientierbares Netzwerk. Bei erfolgreich verlaufender Netzwerkbildung sollten dann die Veränderungen der spontanen Polarisation und die Schaltzeiten in Abhängigkeit vom Gelbildneranteil gemessen werden. Die Charakterisierung der Gelnetze sollte mit Hilfe elektro-optischer Meßmethoden durchgeführt werden. Dazu sollten Mischungsexperimente erfolgen. Die erhaltenen Ergebnisse sollten mit den konventionellen Systemen verglichen werden.

2. Charakterisierungsmethoden flüssigkristalliner Verbindungen

Um das Mesophasenverhalten von flüssigkristallinen Verbindungen und Mischungen zu untersuchen, verwendet man ganz spezielle Untersuchungsmethoden. Diese sind die Polarisationsmikroskopie, differentialkalorimetrische Messungen (DSC), Schaltexperimente im elektrischen Feld und Röntgenmessungen.

2.1 DSC – Differential Scanning Calorimetry

Bei der Differentialkalorimetrie handelt es sich um eine Methode zur Bestimmung der Temperaturfunktion von physikalisch-chemischen Größen, mit deren Hilfe u.a. Rückschlüsse auf Phasenumwandlungen, Reaktionskinetik, Kristallstrukturen und deren Umwandlungspunkte möglich sind [19].

Phasenübergänge sind unter anderem dadurch gekennzeichnet, daß sich die Wärmekapazität an der Phasenumwandlung ändert. Die DSC arbeitet nach folgendem Prinzip: ein Referenzofen und ein Ofen, in dem die Probe eingebracht ist, werden mit konstanten Raten aufgeheizt oder abgekühlt. Die hierzu nötigen Heizleistungen sind entsprechend der unterschiedlichen Wärmekapazitäten der Öfen (und damit der Probe) verschieden. Dabei wird die Wärmemenge $d(\Delta Q)/dt$ (bei konstantem Druck) gemessen, die der Probe im Vergleich zur Referenz zusätzlich zugeführt oder frei wird [81]. Diese Wärmemenge ist proportional zur spezifischen Wärme bei konstantem Druck. Man unterscheidet zwischen Phasenübergängen 1. und 2. Ordnung. Bei einem Phasenübergang 1. Ordnung tritt an der Phasenumwandlung eine zusätzliche Wärmemenge (Umwandlungsenthalpie) auf, die der Substanz beim Aufheizen zugeführt werden muß bzw. beim Abkühlen von der Substanz abgegeben wird. Bei flüssigkristallinen Verbindungen beobachtet man Übergänge 1. Ordnung in der Regel am Schmelzpunkt, beim Wechsel von nematischen zu smektischen Phasen und zwischen höher geordneten smektischen Phasen, wodurch man erste Aussagen über die Zahl der flüssigkristallinen Phasen im zu untersuchenden Material treffen kann.

Bei Phasenübergängen 2. Ordnung ist ein diskontinuierlicher Sprung der Wärmekapazität zu beobachten. Dabei tritt keine Umwandlungsenthalpie auf. Phasenübergänge 2. Ordnung sind bei Phasenübergängen mit geringen Strukturänderungen zu finden, z. B. beim Glasübergang oder in der Regel beim Übergang $S_A - S_C$.

Die Differenz der Heizleistungen ist bei entsprechender Eichung proportional zur Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten der Probe. Durch eine Auftragung von $d(\Delta Q)/dt$ gegen die Temperatur erhält man eine DSC-Kurve, aus der die Bestimmung der flüssigkristallinen Phasenübergänge möglich ist. Die Detektion dieser Übergänge ist meist schwierig, da die Änderungen der Wärmekapazitäten z. T. nur gering sind. In diesen Fällen müssen weitere Charakterisierungsmethoden benutzt werden. Im Polarisationsmikroskop kann man dann die Texturänderungen beobachten.

2.2 Polarisationsmikroskopie

Die in der DSC gewonnenen Erkenntnisse lassen sich mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes weiter analysieren. Das Polarisationsmikroskop eignet sich für die Untersuchung von flüssigkristallinen Verbindungen deshalb besonders gut, da diese in den unterschiedlichen Mesophasen verschiedene optische Anisotropien zeigen. Ein Polarisationsmikroskop ist einem normalen Lichtmikroskop analog aufgebaut. Der entscheidende Unterschied liegt in der Verwendung von zwei Polarisatoren, die so angeordnet sind, daß sie sich vor (Polarisator) und hinter (Analysator) der Probe im Strahlengang befinden. Sie sind gekreuzt zueinander angeordnet (*gekreuzte Polarisatoren*), so daß ihre Durchlaßschwingungsrichtungen um 90° versetzt sind.

Das Licht ist eine transversale elektromagnetische Welle und kann daher wie alle transversalen Wellen polarisiert werden. Die elektromagnetische Welle breitet sich in Z-Richtung aus. Der elektrische Feldvektor \vec{E} und der magnetische Feldvektor \vec{B} stehen dabei senkrecht aufeinander und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung [Abbildung 2-1a]. Natürliches Licht, z. B. das einer Glühbirne, ist unpolarisiert; hier ist

keine Schwingungsrichtung bevorzugt [Abbildung 2-1b]. Die Wirkung der Polarisatoren besteht nun darin, daß aus unpolarisiertem Licht alle Komponenten bis auf eine Schwingungsebene herausgefiltert werden. Der \vec{E} -Vektor schwingt hierbei nur noch in einer einzigen Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung [Abbildung 2-1c]. Läuft der \vec{E} -Vektor auf einer Kreisscheibe, deren Fläche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung steht, so spricht man von zirkular polarisiertem Licht [Abbildung 2-1d]. Der zweite Polarisator absorbiert für diesen Vektor genau dann vollständig, wenn die Durchlaßrichtung senkrecht zum Vektor steht [82].

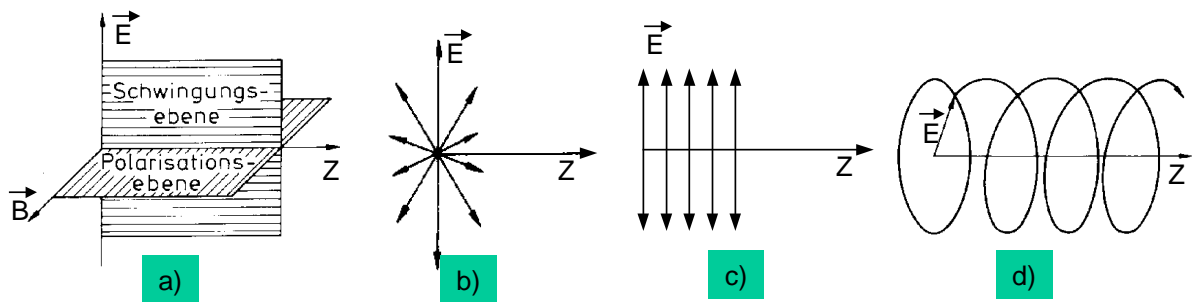


Abbildung 2-1: a) Schwingungsebenen des Lichtes; b) natürliches Licht; c) linear polarisiertes Licht; d) zirkular polarisiertes Licht

Befindet sich eine isotrope Probe im Mikroskop, so kann kein Licht durch den oberen Polarisationsfilter fallen, denn isotrope Phasen sind nicht doppelbrechend. In ihnen wird die Schwingungsrichtung des Lichtes nicht gedreht. Der Beobachter sieht durch das Okular nur schwarz. Befinden sich hingegen nichtkubische Kristalle oder Flüssigkristalle im Strahlengang des Mikroskops, so wird durch deren Doppelbrechung das polarisierte Licht um einen gewissen Betrag gedreht und der Betrachter sieht meist aufgehellte Zonen in Interferenzfarben. Die aufgehellten Zonen zeigen die für die Substanz ganz spezifischen Strukturen der Mesophasen. Ein Material hat doppelbrechende Eigenschaften, wenn die Lichtausbreitung in zwei zueinander und zur Fortpflanzungsrichtung senkrecht stehenden Ebenen unterschiedlich schnell erfolgt. Beim Verlassen des anisotropen Mediums tritt somit zwischen den Teilwellen ein Gangunterschied auf, es bildet sich elliptisch polarisiertes Licht [Abbildung 2-1], bei dem der Schwingungsvektor rotiert und dabei periodisch seine Länge verändert. Beträgt der Gangunterschied aber ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge oder die Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls ist identisch mit einer der beiden möglichen Polarisationsrichtungen der Teilstrahlen oder aber die Fortpflanzungsrichtung der

eintreffenden Welle entspricht der optischen Achse des Mediums (bei homöotroper Orientierung der Mesogene), ist keine Bildung von Interferenzfarben zu beobachten.

Mit dem Polarisationsmikroskop lassen sich z. B. die Phasenübergangstemperaturen anhand der Texturänderung eindeutig bestimmen. Eine Zuordnung der flüssigkristallinen Phase selbst aufgrund der Textur ist nicht immer eindeutig, da zum einen für die optische Bestimmung eine ausreichend große Fläche einheitlich orientiert sein muß und zum anderen eine Vielzahl unterschiedlicher Erscheinungsformen für einzelne flüssigkristalline Phasen existieren, insbesondere bei höher geordneten smektischen Phasen.

Durch Scher- und Tempervorgänge und durch Behandlung der Glasoberfläche (z. B. Reiben, Beschichtung) kann man die Ausbildung einer einheitlichen Textur beeinflussen. In einfachen Fällen, z. B. bei nematischen oder einfachen smektischen Phasen, kann dann die Phase durch Vergleich mit Texturbildern aus der Literatur bestimmt werden. Die Zuordnung ist aber nicht immer eindeutig, so daß noch andere Untersuchungen (z. B. Röntgenstreuung, elektrooptische Messungen) zur Erkennung von Phasen herangezogen werden sollten.

2.3 Röntgendiffraktometrie

Durch temperaturabhängige Röntgenmessung an unorientierten Proben von flüssigkristallinen Verbindungen ist eine weitere Differenzierung der verschiedenen smektischen Phasen möglich. Anhand des Röntgenbeugungsdiagrammes kann man Rückschlüsse auf die Anordnung der Mesogene und deren Packungsart bzw. den Ordnungstyp der Mesophase im Flüssigkristall ziehen. In der flüssigkristallinen Phase existiert nur eine begrenzte Fernordnung. Dies führt im Vergleich zu kristallinen Substanzen zu einer stark reduzierten Zahl an beobachtbaren Reflexen. Reflexe im Kleinwinkelbereich deuten oft auf eine Schichtstruktur hin und dienen zur Bestimmung der smektischen Schichtdicke d . Breite Weitwinkelreflexe sind typisch für eine flüssigkristalline Packung der Mesogene innerhalb der smektischen Schichten. Durch die Weitwinkelreflexe ist eine Bestimmung der Abstände zwischen den Mesogenen möglich.

2.4 Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften

Neben den hier vorgestellten Methoden zur Untersuchung der Mesophasen flüssigkristalliner Verbindungen ist die Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften das Wichtigste. Um ferroelektrische Flüssigkristalle exakt zu beschreiben, werden diese anhand ihrer charakteristischen Parameter beschrieben. Dazu werden FLCs durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes zwischen zwei bistabilen Zuständen geschaltet, in denen die Mesogene jeweils den gleichen Tiltwinkel zur Schichtnormalen besitzen. Durch polarisationsmikroskopische Beobachtungen und elektrische Messungen während des Schaltvorgangs können die für FLCs charakteristischen Größen spontane Polarisation P_s , Schaltzeit τ und Tiltwinkel θ bestimmt werden.

2.4.1 Spontane Polarisation

Das ferroelektrische Material wird dazu in der isotropen Phase in eine kommerziell erhältliche SSFLC-Zelle [Abbildung 1-14] gefüllt. Durch ein Temperaturprogramm wird die Zelle dann langsam (um die Orientierung der Probe zu unterstützen) in die S_C -Phase (oder für elektrokline Effekte nahe an den Phasenübergang S_A - S_C) abgekühlt. Die spontane Polarisation wird durch die sogenannte *field reversal method* bestimmt [83,84]. Die Zelle wirkt dabei als Plattenkondensator, der durch das elektrische Wechselfeld ständig ge- und entladen wird. Die dabei fließende Ladung ist gegeben durch:

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

Gleichung 2-1: Kondensatorladung Q

Ein zusätzlicher Ladungstransport ist mit der Umorientierung der Mesogene verbunden. Diese Ladung wird als Beitrag zum Gesamtstrom als Peak auf einer Basislinie detektiert. In einem Meßaufbau, wie er in Abbildung 2-2 gezeigt ist, wird der Gesamtstrom $I(t)$ als Spannungsabfall über einen in Serie geschalteten Referenzwiderstand R_{ref} gemessen und mit einem Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Der Vorteil eines Dreieck-Wechselfelds (Sägezahnspannung) liegt darin, daß der durch das ferroelektrische Schalten induzierte Strom von dem durch

die Leitfähigkeit der Probe verursachtem separiert werden kann. Der P_s -Wert ergibt sich durch Integration der Fläche unter dem Schaltpeak gemäß:

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

Gleichung 2-2: Spontane Polarisation P_s

wobei A die Elektrodenfläche ist und R der Referenzwiderstand R_{ref} . Da beim Schalten die Polarisation von $+P$ auf $-P$ umgewandelt wird, fließt der 2 mal P entsprechende Strom. Der Gesamtstrom ist die Summe aus dem ohmschen (Leitfähigkeit) und dem kapazitiven Stromanteil, sowie dem Umkehrstrom [Abbildung 2-3].

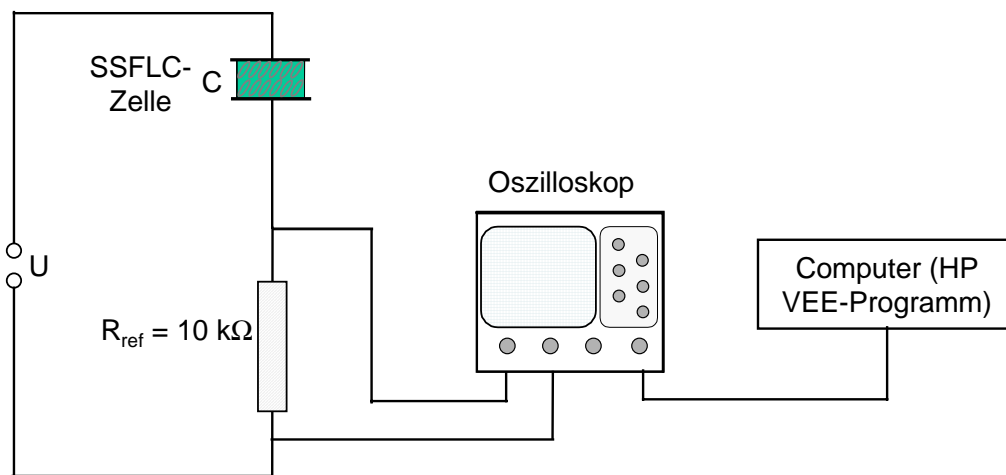


Abbildung 2-2: Schaltplan des Meßaufbaus zur Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften

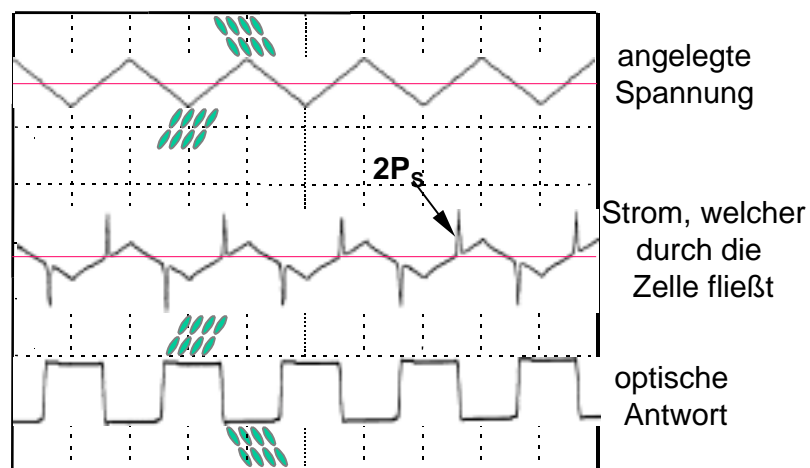


Abbildung 2-3: Typische Oszilloskopbild für eine angelegte Dreiecksspannung

Während der ohmsche Anteil sich proportional zum angelegten Feld verhält, reagiert der kapazitive Anteil auf die Steigung des angelegten Feldes. Damit das Integral der Peakfläche bestimmt werden kann, muß zuvor eine Basisline festgelegt werden, die die beiden zusätzlichen Stromanteile vom Polarisationsumkehrstrom abtrennt. Die Integration des Peaks erfolgt am Computer unter Verwendung des Meßprogramms Hewlett Packard VEE. Eine temperaturabhängige Messung wird durch Verwendung eines Heiztisches möglich. Durch Orientierungsdefekte und Ungleichmäßigkeiten in der Elektrodenfläche werden Fehler im Bereich von $\pm 10\%$ verursacht.

Der in Abbildung 2-2 gezeigte Meßaufbau ist jedoch weniger gut geeignet, um sehr geringe P_S -Werte zu messen, wie sie etwa nahe am Phasenübergang S_A - S_C auftreten ($< 20 \text{ nC/cm}^2$). Um diese Werte exakter messen zu können, sollte nicht direkt der Schaltpeak integriert werden. Statt dessen ist die Verwendung einer Kapazitätsbrücke sinnvoller [Abbildung 2-4], bei der durch variable Widerstände und Kondensatoren eine „Spiegelbild“-Zelle parallel zur SSFLC-Zelle geschaltet wird. In dieser Anordnung lassen sich alle linearen Stromanteile des FLC aus der Messung eliminieren und man erhält durch das Schalten der Mesogene die Stromantwort als Hysterese, aus deren Höhe die Polarisation berechnet werden kann. Mit dieser Methode kann die Polarisation mit einer Genauigkeit von bis zu $0,01 \text{ nC/cm}^2$ bestimmt werden [85,86].

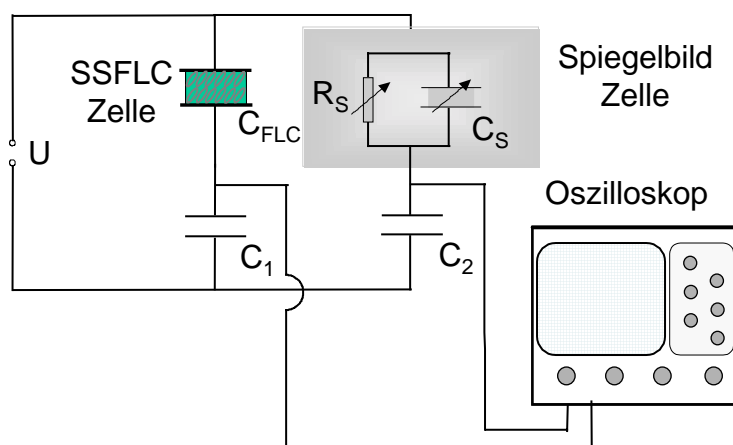


Abbildung 2-4: Schaltplan des Meßaufbaus zur Messung niedriger P_S -Werte

2.4.2 Schaltzeit

Wenn die Mesogene im elektrischen Feld von einem in den anderen Zustand geschaltet werden, so wird dafür eine bestimmte Zeit, die Schaltzeit τ , benötigt. Mit demselben Meßaufbau wie zur Messung der spontanen Polarisation benutzt [Abbildung 2-2], kann die Schaltzeit mit Hilfe einer Photodiode oberhalb des Analysators gemessen werden. Dabei wird jedoch eine Rechteckspannung, statt wie bei der P_S -Messung eine Dreiecksspannung, angelegt. Mit dem Schalten ist eine Intensitätsänderung des Lichtes verbunden. Diese wird durch eine Photodiode in ein zur Intensität proportionales Signal umgewandelt und am Oszilloskop angezeigt. Als Schaltzeit wird üblicherweise die Zeitspanne angegeben, die für eine Änderung von 10% auf 90% Transmission (*rise time*) benötigt wird. Oftmalig ist es jedoch so, daß kein scharfes optisches Signal erhalten werden kann. Dies wird durch nicht genügend gleichmäßig orientierte Proben (wie es z. B. bei der Vergelung von Flüssigkristallen nicht selten vorkommt) erzeugt oder aber der Tiltwinkel ist größer als $22,5^\circ$, so daß es zu sogenannten *Überschwängern* in der optischen Kurve kommt [Abbildung 2-5], welche die Auswertung der Schaltzeit (10% auf 90%) erschweren.

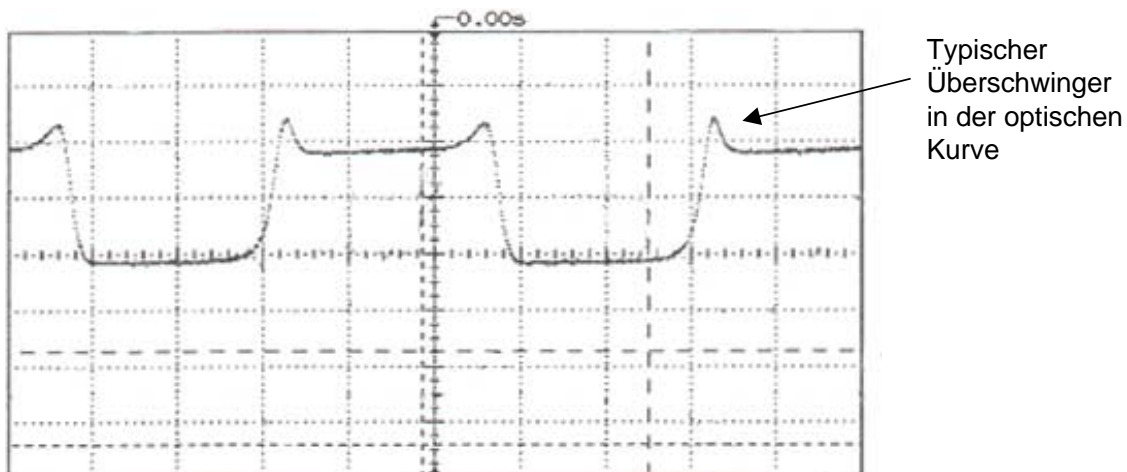


Abbildung 2-5: Überschwinger in der optischen Kurve bedingt durch einen Tiltwinkel $> 22,5^\circ$

Alle Schaltzeiten wurden aus diesem Grunde manuell als Transmissionsänderung von 0% auf 100% als Mittelwert von *rise-* und *fall-time* bestimmt. Die elektroklinen Schaltzeiten können analog den in der S_C -Phase bestimmt werden. Schaltzeiten sind stark von der Temperatur abhängig. Dabei gilt die in Kapitel 1 schon erwähnte Gleichung 1-2. Mit abnehmender Temperatur, ausgehend von der Curietemperatur,

wachsen die Schaltzeiten meist exponentiell an. Diese *Verlangsamung* des Schaltvorganges ist hauptsächlich auf einen Viskositätsanstieg zurückzuführen.

2.4.3 Tiltwinkel

Der Tiltwinkel wird optisch auf einem drehbaren Mikroskoptisch unter Anlegen einer niederfrequenten Rechteckspannung ($f < 1$ Hz) bestimmt. Die Probe wird so gedreht, daß ihre optische Achse parallel (oder senkrecht) zum Polarisator steht. Dadurch erscheint das Bild jenseits des Analysators dunkel (oder hell). Durch das Schalten wird die Lage der optischen Achse geändert, weshalb ein Teil des Lichts den Analysator passieren (oder nicht passieren) kann. Nun wird die Probe soweit gedreht, daß das Bild wieder dunkel (oder hell) erscheint. Damit steht die optische Achse wieder parallel (oder senkrecht) zum Polarisator. Mittels einer Winkelskalierung am Mikroskoptisches kann der Winkel abgelesen werden. Der abgelesene Winkel entspricht der Winkeländerung der Mesogenlängsachsen beim Schalten, also dem Wert 2θ .

Der beim elektroklinen Schalten induzierte Tiltwinkel muß durch eine andere Methode bestimmt werden, da hier die Tiltwinkel bei höheren Temperaturen kleine Werte ($\theta_{ind} < 5^\circ$) annehmen, die durch die oben beschriebene visuelle Methode nur ungenau bestimmt werden können. In diesen Fällen wird an die Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren eine hochfrequente Dreiecksspannung (z. B. $f = 100$ Hz) angelegt und die Minima und Maxima der Intensität des durch die Probe gehenden Lichtes werden mittels einer Photodiode bestimmt. Dazu wird die Probe auf dem Mikroskoptisch gedreht und die in der Photodiode erzeugte Spannung mit einem Voltmeter gemessen, jeweils das Minimum (U_{min}) und das Maximum (U_{max}). Gleichzeitig wird die Amplitude der Photodiodenspannung ($U_{Amplitude}$) bestimmt, z.B. am Oszilloskop. Der induzierte Tiltwinkel θ_{ind} ergibt sich dann aus

$$\theta_{ind} = \frac{1}{4} \arcsin \left[\frac{U_{Amplitude}}{U_{max} - U_{min}} \right]$$

Gleichung 2-3: Induzierter Tiltwinkel

Bei einem Tiltwinkel über 5° wird wiederum diese Methode zu ungenau, da durch die Funktion des arcsin bereits leichte Schwankungen in den gemessenen Spannungen zu großen Änderungen des berechneten Winkels führen.

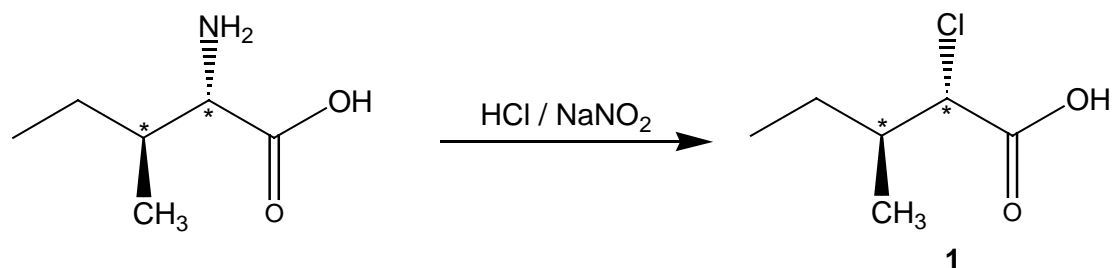
3. Synthese

Zuerst werden die für die Entwicklung und Untersuchung neuer Präparationsmethoden bereits bekannten LC-Polymere in ihrer Synthese besprochen. Diese wurden auch für die Messungen des laterale elektroklinen Effektes verwendet. Im Anschluß wird die Synthese neuer ferroelektrischer Verbindungen mit chiralen Halogenalkylgruppen besprochen. Zum Schluß wird die Synthese des Gelbildners vorgestellt.

3.1 Synthese der photovernetzbaren ferroelektrischen Polymere

3.1.1 Synthese der chiralen niedermolekularen Mesogene

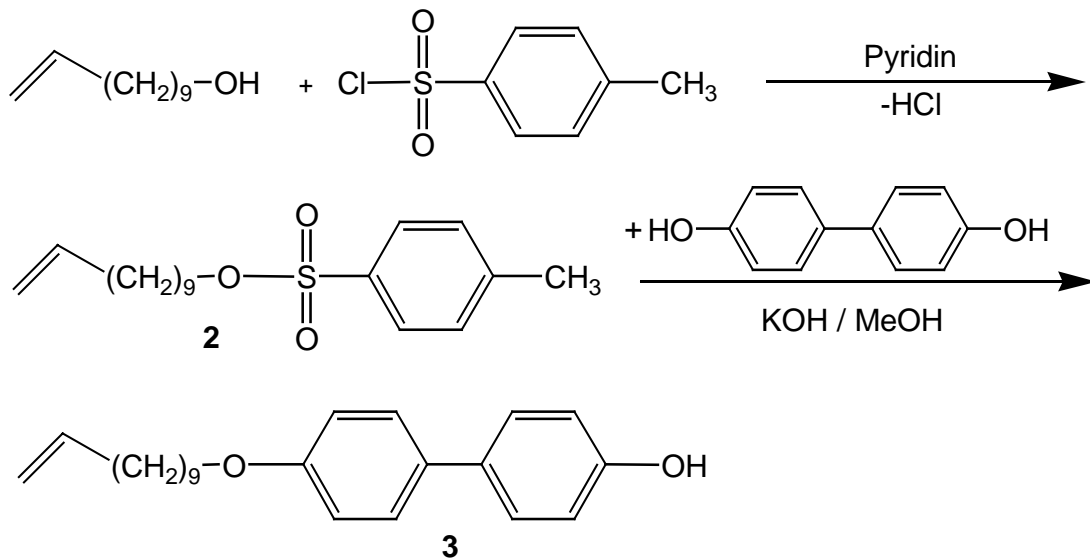
Die Synthese von (2S, 3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester erfolgt durch eine vierstufige Reaktion. In der ersten Stufe wird 2-(S)-Isoleucin durch Diazotierung und anschließender Chloraddition in salzsaurer Lösung umgesetzt zur (2S, 3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (**1**) [Schema 3-1]. Diese nukleophile Substitutionsreaktion erfolgt unter Retention der Konfiguration am Reaktionszentrum [87].



Schema 3-1: Synthese des (2S, 3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (**1**)

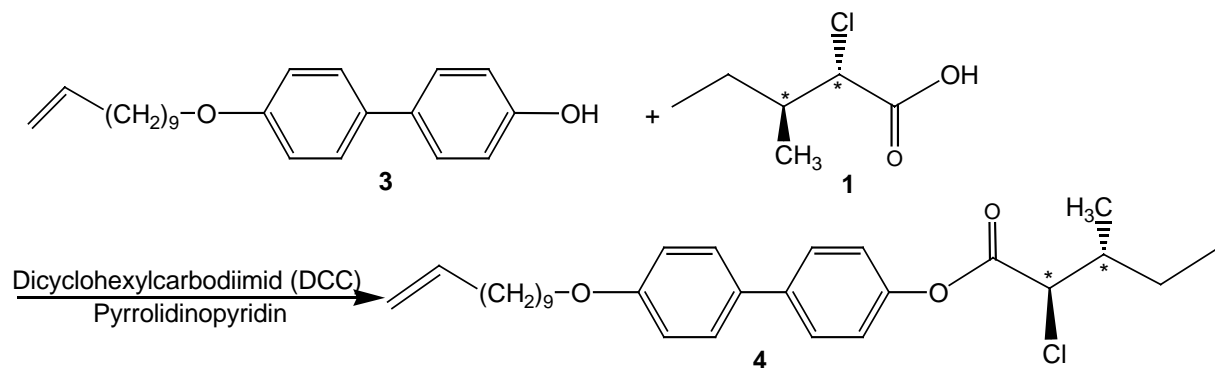
In der zweiten Stufe wird durch Veresterung von Undec-10-enol mit Toluolsulfonsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin in einer nukleophilen Substitutionsreaktion der Toluol-4-sulfonsäure-undec-10-enylester (**2**) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Das Tosylat wird in der dritten Stufe in einer Williamson-Veretherung mit einem Überschuß von 4,4'-Dihydroxybiphenyl zum

Produkt 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**3**) umgesetzt, wobei eine einseitige Anknüpfung der Biphenyloxygruppe erfolgt [Schema 3-2] [88]



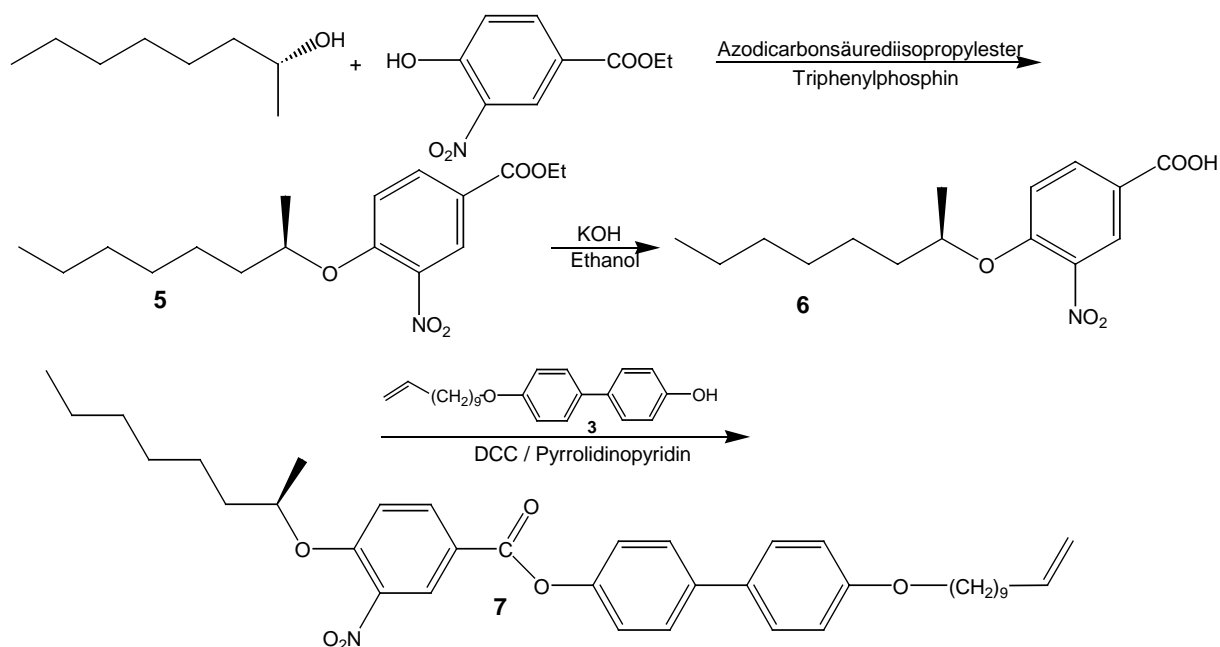
Schema 3-2: Synthese des 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**3**)

Als Nebenprodukt entsteht dabei häufig in größeren Mengen das auf beiden Seiten veresterte Biphenol. In der vierten Stufe werden die (2S, 3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (**1**) und das 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**3**) in einer DCC-Veresterung unter der katalytischen Wirkung von Pyrrolidinopyridin zu dem niedermolekularen Mesogen (2S, 3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**4**) [Schema 3-3]



Schema 3-3: Synthese des (2S, 3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**4**)

Als weiteres niedermolekulares Mesogen wird der (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**7**) aus (R)-2-Oktanol durch Veretherung mit 4-Hydroxy-3-nitrobenzoesäureethylester nach Mitsunobu (unter Verwendung von Triphenylphosphin und Azodicarbonsäurediisopropylester) dargestellt. Die Reaktion verläuft bei milden Bedingungen unter Inversion der Konfiguration am Chiralitätszentrum [89,90]. Der erhaltene (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäureethylester (**5**) wird durch Verseifung in die (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**6**) überführt, aus der in einer DCC-Veresterung mit (**3**) das dreikernige Mesogen (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**7**) synthetisiert wird [Schema 3-4].



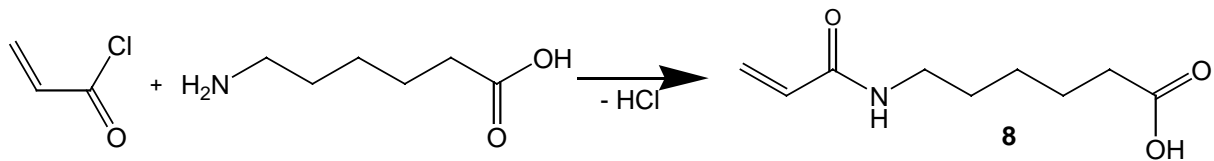
Schema 3-4: Synthese des (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**7**)

Im Gegensatz zu Mesogen (**4**) enthält Mesogen (**7**) drei aromatische Ringe. Mesogen (**7**) wurde aufgrund seiner günstigen Phasen und hohen spontanen Polarisierung für die Geluntersuchungen verwendet.

3.1.2 Synthese der Vernetzer

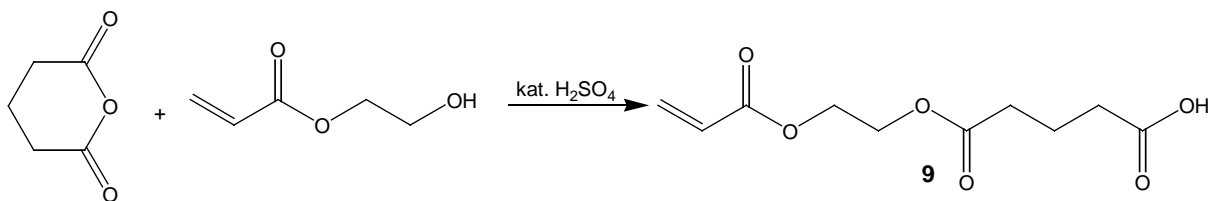
Insgesamt wurden vier verschiedene Vernetzer eingesetzt. Davon ist einer käuflich zu erwerben (Allylacrylat). Der erste Vernetzer ist die 6-N-Acrylamidohexansäure (**8**)

[**Schema 3-5**]. Durch Acylierung von 6-Aminohexansäure in einer Schotten-Baumann-Reaktion wird (**8**) erhalten.



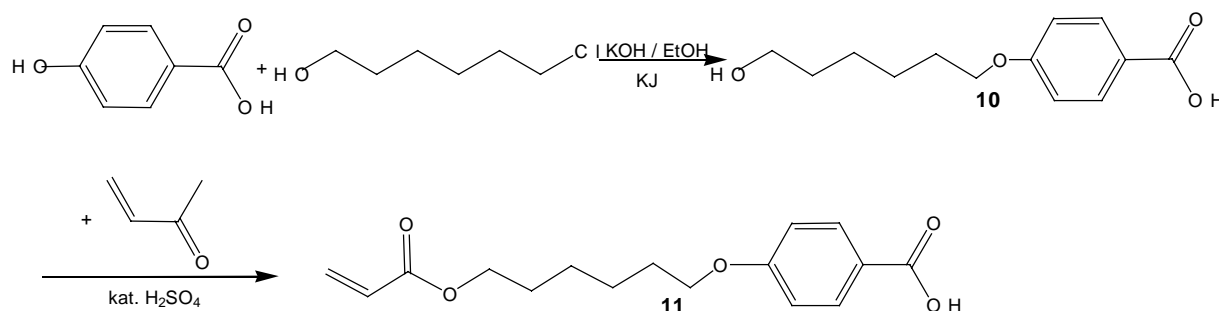
Schema 3-5: Synthese der 6-N-Acrylamidohexansäure (**8**)

6-Aminohexansäure wird dazu zuerst in Natronlauge gelöst und mit einem geringen Überschuß an Acrylsäurechlorid versetzt [91]. Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (**9**) ist ein weiterer Vernetzer. Dieser ist (**8**) ähnlich. Die vernetzbare Acrylamidgruppe ist hier durch einen vernetzbaren Acrylsäureester ersetzt. Die Synthese des Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (**9**) erfolgt durch Veresterung des cyclischen Glutarsäureanhydrid mit Acrylsäure-(2-hydroxyethyl)-ester [Schema 3-6].



Schema 3-6: Synthese des Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (**9**)

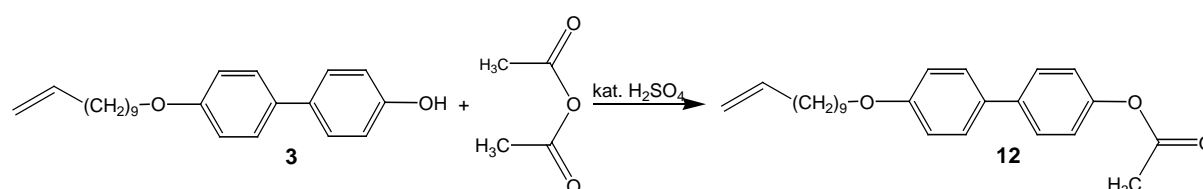
Damit der Vernetzer der Struktur des dreikernigen Mesogens (**7**) angepaßt werden kann, muß in diesen ein weiterer aromatischer Ring eingeführt werden. Dazu wird in einer Williamson-Synthese die 4-Hydroxy-benzoesäure mit 6-Chlorhexanol zu 4-(6-Hydroxyhexyloxy)-benzoesäure (**10**) umgesetzt. Diese wird dann mit Acrylsäure weiter zum Vernetzer 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**11**) umgesetzt.



Schema 3-7: Synthese der 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**11**)

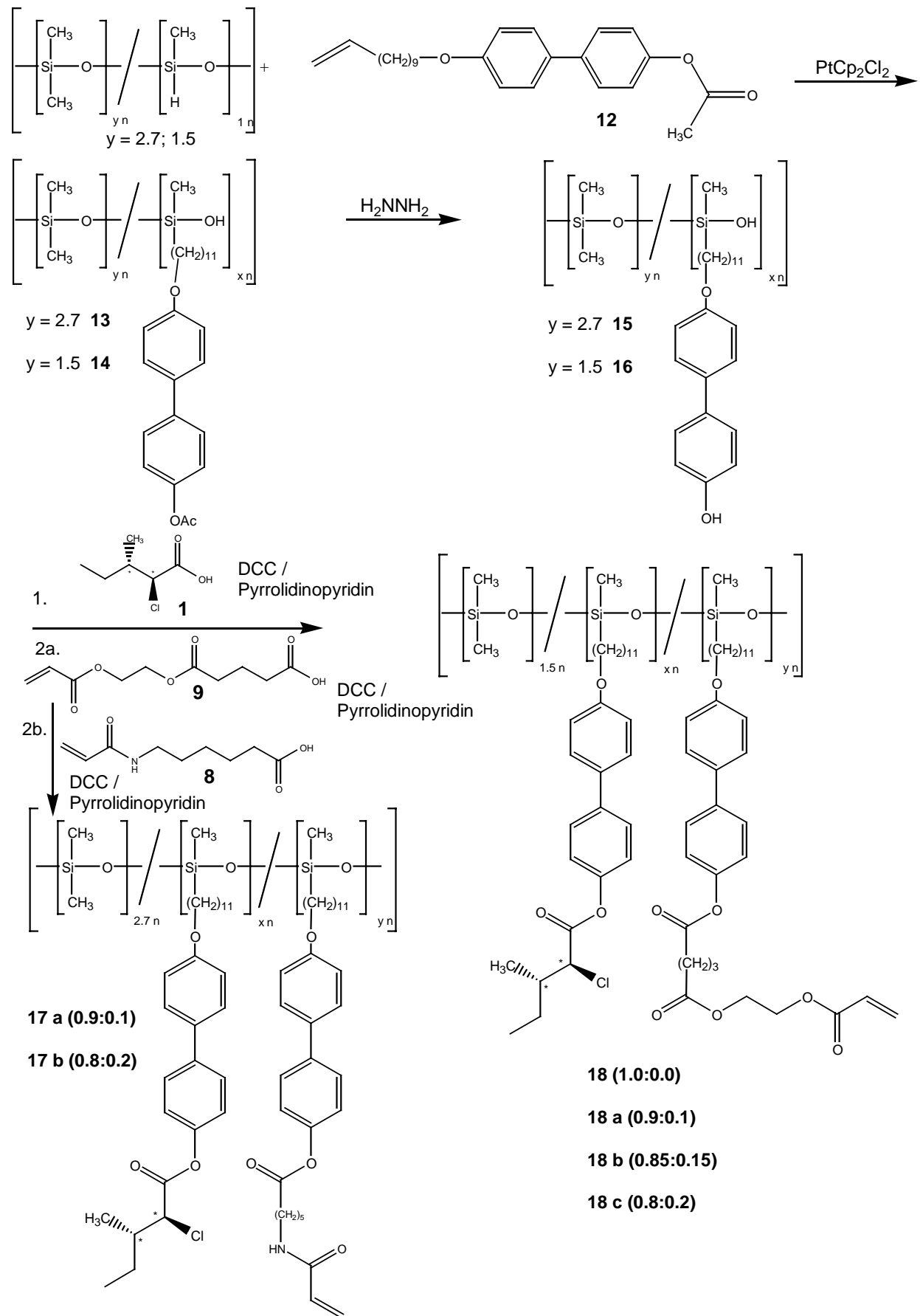
3.1.3 Synthese der vernetzbaren Polymere

Die vernetzbaren Polymere werden über Hydrosilylierungsreaktionen und anschließender polymeranaloger Umsetzung dargestellt. Bei der Hydrosilylierungsreaktion handelt es sich um eine Addition einer Si-H-Gruppe an eine Vinyl Doppelbindung. Diese Reaktion verläuft unter homogener Platinkatalyse in absolutem Toluol. Dicyclopentadienyl-platin(II)-chlorid der Fa. Wacker Chemie wird hierbei als Katalysator verwendet. Da die Hydrosilylierungsreaktion gegenüber aciden Protonen sehr empfindlich ist, muß der *Spacer* 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**3**) mit einer Acetoxygruppe geschützt werden. Dies geschieht durch Umsetzung mit Acetanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen H_2SO_4 zum 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (**12**) [Schema 3-8].



Schema 3-8: Synthese des 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (**12**)

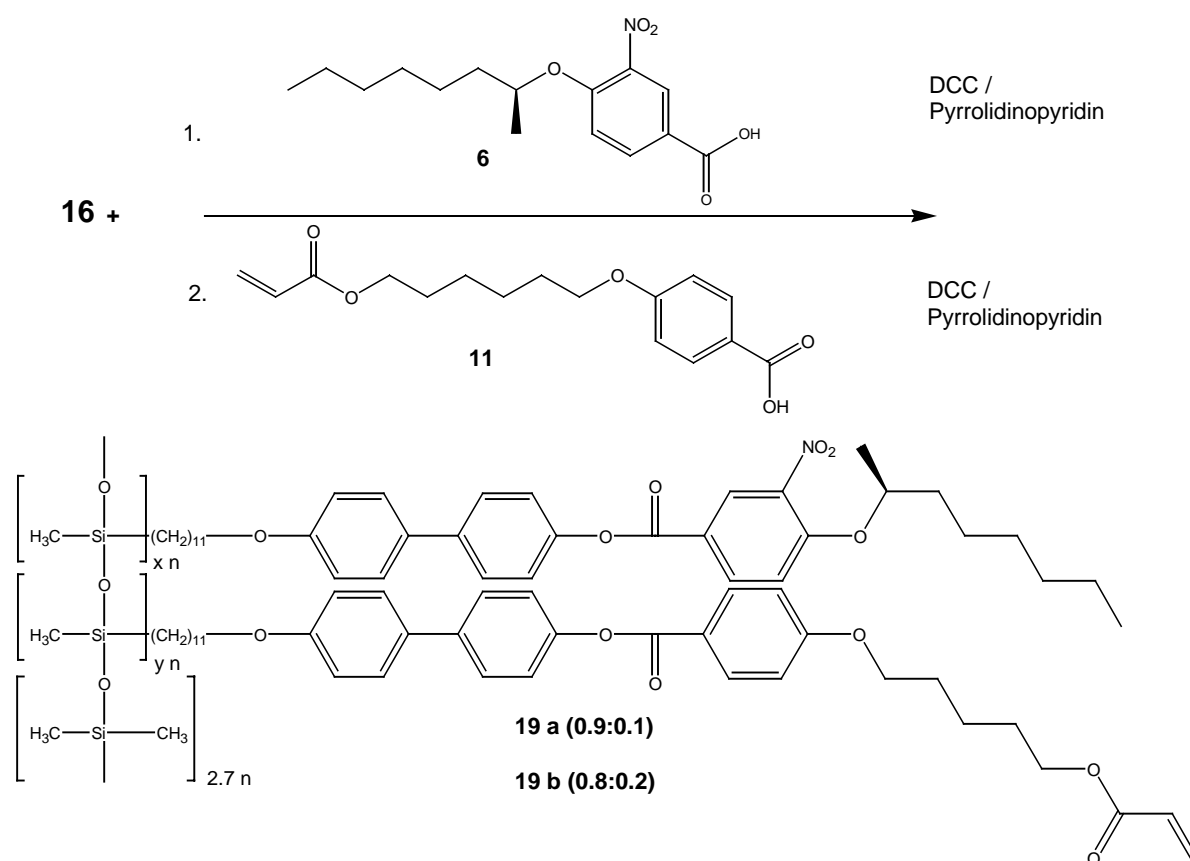
Das so geschützte 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (**12**) wird dann in einer Hydrosilylierungsreaktion an das statistische Poly(methylhydrogen-co-dimethyl)-siloxan 600/601 (1:2,7 Fa. Wacker Chemie) (**13**) bzw. an das statistische Poly(methylhydrogen-co-dimethyl)-siloxan PS 122,5 (1:1,5 Fa. ABCR) (**14**) gebunden. Es werden hier zwei unterschiedliche Polysiloxanrückgrate verwendet, da dadurch eine Variation des *Verdünnungsgrades* möglich ist (Verhältnis der Methylhydrogensiloxan- zu Dimethylsiloxan-Einheiten). Weiterhin haben die verwendeten statistischen Polysiloxane unterschiedliche *Polymerisationsgrade*. Durch diese beiden Faktoren kann die Viskosität des erhaltenen vernetzbaren Polysiloxan variiert werden und somit Einfluß auf die Orientierbarkeit und das Phasenverhalten genommen werden. Durch Variation der Mesogene und der Position der vernetzbaren Gruppe wurden so 3 Polymertypen hergestellt (Schema 3-9 bis Schema 3-11)



Schema 3-9: Synthese der zweikernigen, interlayer vernetzbaren Polymere

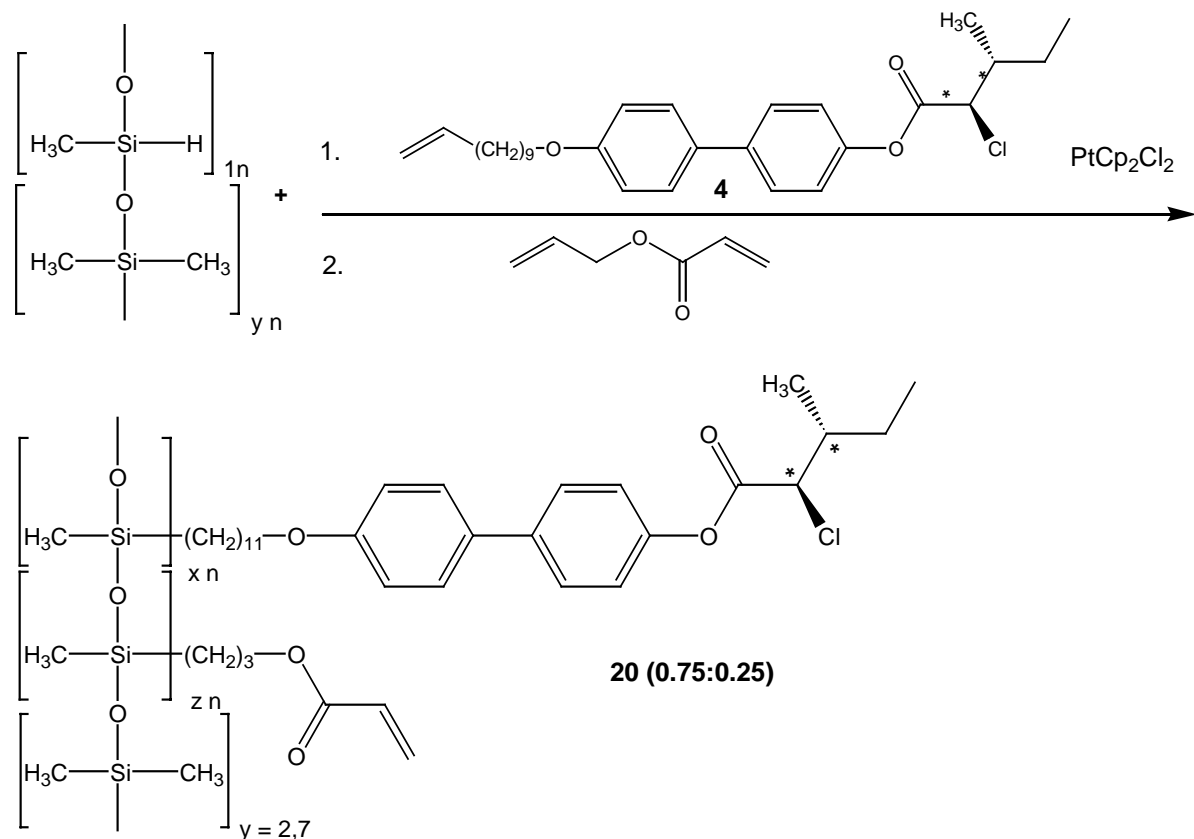
Nach der Hydrosilylierung wird in einer Hydrazinolyse die Schutzgruppe abgespalten und man erhält die freie phenolische Hydroxygruppe, an die das Mesogen (**1**) angebunden werden kann. Dies geschieht polymeranalog durch eine DCC-Veresterung (Schema 3-9 1.). In einem weiteren polymeranalogen Schritt wird dann der Vernetzer eingebaut (Schema 3-9 2a. und 2b.) Die Umsetzung verläuft nur langsam und die Reaktionsdauer beträgt mindestens zwei Tage. Das Ende der Reaktion kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden. Im IR ist das Verschwinden der OH-Bande ein Indiz für die vollständige Umsetzung. Durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kann nach erfolgter Umsetzung das Verhältnis der chiralen Mesogene zur Vernetzergruppe bestimmt werden.

Neben den in Schema 3-9 synthetisierten zweikernigen Mesogene (*Zweikerner*) wurden auch sogenannte *Dreikerner* hergestellt. Dabei wurde analog der Synthese in Schema 3-9 vorgegangen. Statt des Mesogens (**1**) wurde (**6**) eingesetzt. Als Vernetzer wurde hier (**11**) verwendet, damit die vernetzbare Gruppe ebenfalls drei aromatische Kerne trägt und damit dem Mesogen ähnlich wird [Schema 3-10].



Schema 3-10: Synthese der dreikernigen, interlayer vernetzbaren Polymere (**19 a**) und (**19 b**)

Die in Schema 3-9 und Schema 3-10 synthetisierten vernetzbaren Polymere führen nach Vernetzung zu Elastomeren, in denen die Vernetzung zwischen verschiedenen smektischen Schichten stattfindet (*interlayer* vernetzte Elastomere). Um zu Elastomeren zu gelangen, bei denen die Vernetzung im wesentlichen innerhalb einer smektischen Schicht erfolgt (vorwiegend zweidimensionale Netzwerke, *intralayer* vernetzte Elastomere) müssen Polymere dargestellt werden, bei denen die vernetzbare Gruppe direkt am Polysiloxanrückgrat angebunden ist. Die Synthese ist in Schema 3-11 dargestellt.



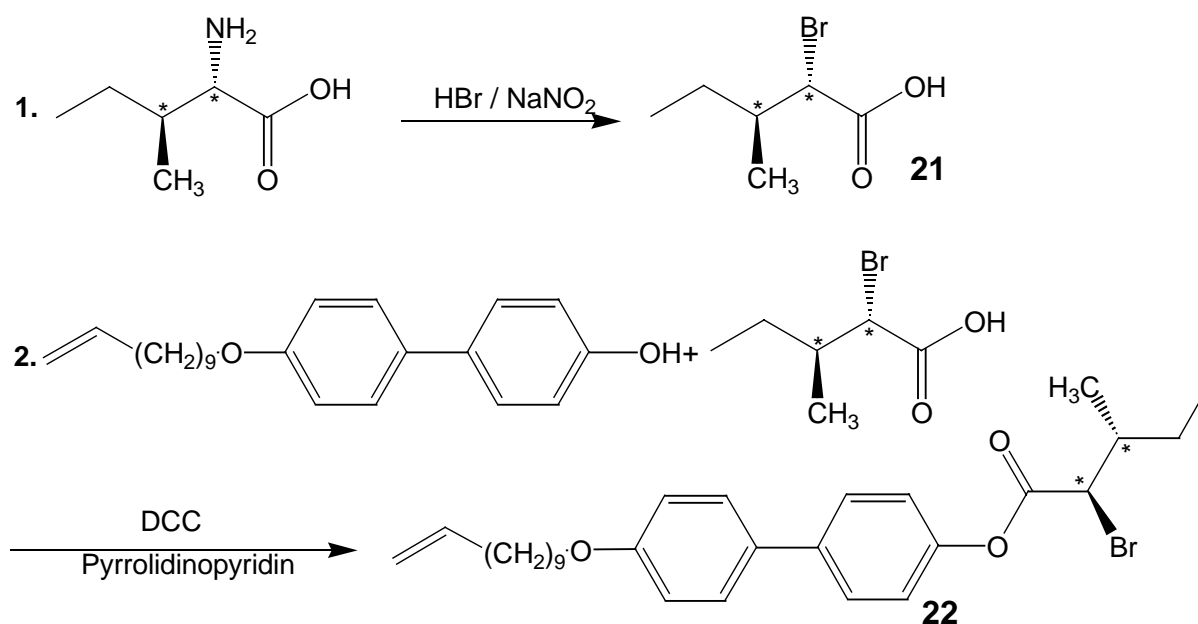
Schema 3-11: Synthese des intralayer vernetzbaren Polymers (**20**)

Auch hier werden in einer Hydrosilylierungsreaktion durch Umsetzung der Polysiloxane 2,7 und 1,5 mit dem chiralen Mesogen (2S, 3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**4**) und in einer zweiten Stufe mit Allylacrylat die vernetzbaren Polymere erhalten.

3.2 Synthese neuer ferroelektrischer Mesogene

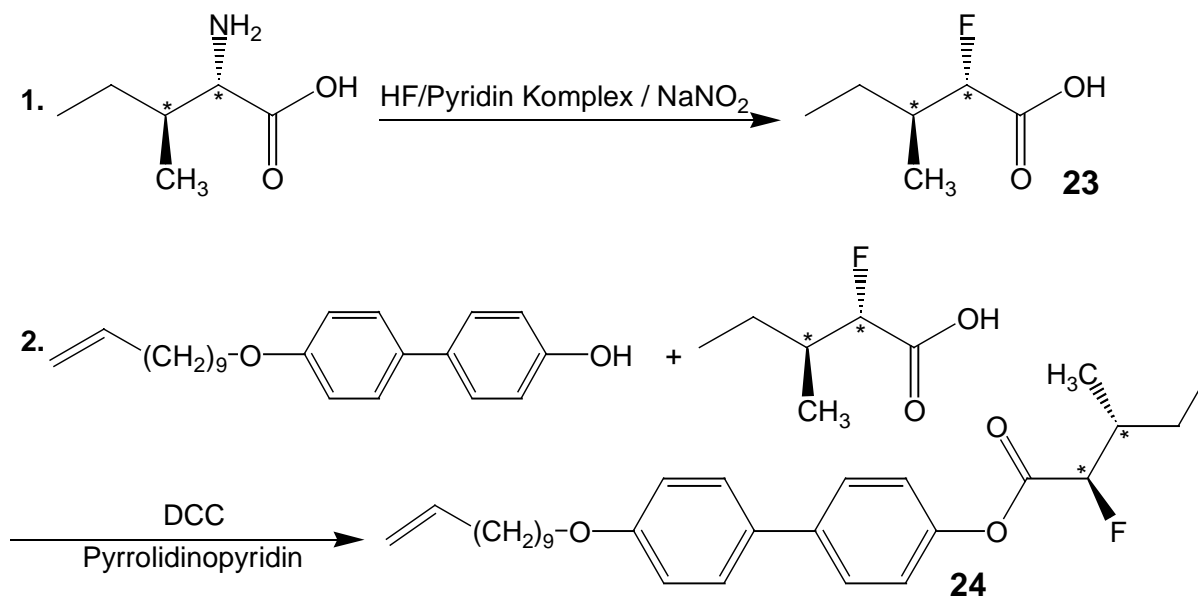
Ein Ziel dieser Arbeit ist es, Verbindungen zu erhalten, deren spontane Polarisation höher ist, als die bislang verwendeten. Eine Erhöhung der Polarisation ist interessant, um das Wechselspiel der Elastizität des Polymernetzwerkes mit dem ferroelektrischen Schalten über einen größeren Bereich untersuchen zu können. Über eine Erhöhung der Vernetzungsdichte läßt sich dabei die Elastizität erhöhen, bis das ferroelektrische Schalten schließlich nicht mehr beobachtet werden kann. Über eine Erhöhung der ferroelektrischen Polarisation kann dagegen das bei einer festen äußeren Spannung anliegende Drehmoment erhöht werden, so daß letztlich das Schalten wieder möglich ist. Die Mesogen (4) und (7) bieten sich hier besonders an. In diese wird versucht, neue halogenhaltige, chirale Seitengruppen einzubauen. Dazu wird in Mesogen (4) das Chlor am C₂ durch Fluor und Brom ersetzt. In Mesogen (7) wird versucht, in der chirale CH₃-Gruppe des Oktanols die H-Atome sukzessive durch Brom, Chlor und Fluor zu ersetzen. Molecular modelling Studien zu diesen neuen Verbindungen werden im folgenden Kapitel gezeigt und interpretiert.

3.2.1 Synthese von (2S,3S)-2-Fluor {-2-Brom} -3-methylpentansäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (22 und 24)



Schema 3-12: Synthese des (2S,3S)-2-Brom-3-methylpentansäure-[4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (22)

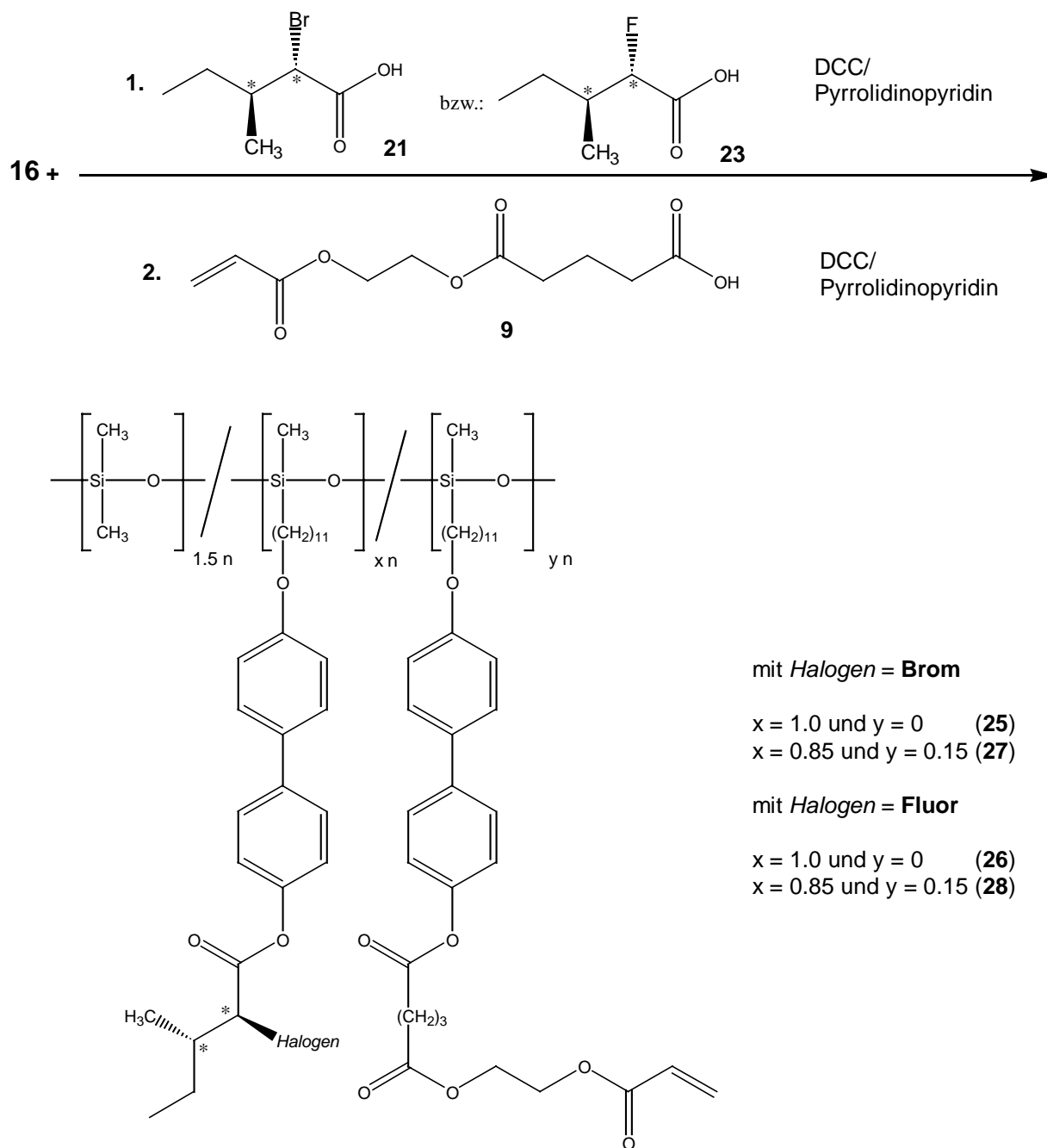
Die Darstellung von (2*S*,3*S*)-2-Brom-3-methylpentansäure (**21**) erfolgt analog der Darstellung von (**4**). Diese wird, wie auch (**1**), über eine DCC Veresterung an 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**3**) angeknüpft [Schema 3-12]. Bei der Zugabe von NaNO₂ ist jedoch hier im Gegensatz zu (**1**) darauf zu achten, daß dies wegen der starken Stickoxid-Entwicklung langsam erfolgen muß.



Schema 3-13: Synthese des (2*S*,3*S*)-2-Fluor-3-methylpentansäure-[4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**24**)

Die (2*S*,3*S*)-2-Fluor-3-methylpentansäure (**23**) muß dagegen mit Hilfe eines HF/Pyridin-Komplex dargestellt werden. Edukt ist auch hier das L-Isoleucin [92] [Schema 3-13].

Analog der Darstellung des Coploysisloxan (**18**) und des vernetzbaren Terpolysisloxan (**18b**) [Schema 3-9] erfolgt die Darstellung der Copolysisloxane sowie der vernetzbaren Terpolysisloxane mit den neuen, halogenhaltigen Mesogenen (**22**) und (**24**) [Schema 3-14]. Die allgemeine Synthese ist in Kapitel 3.1.3 für das Chlorderivat beschrieben.

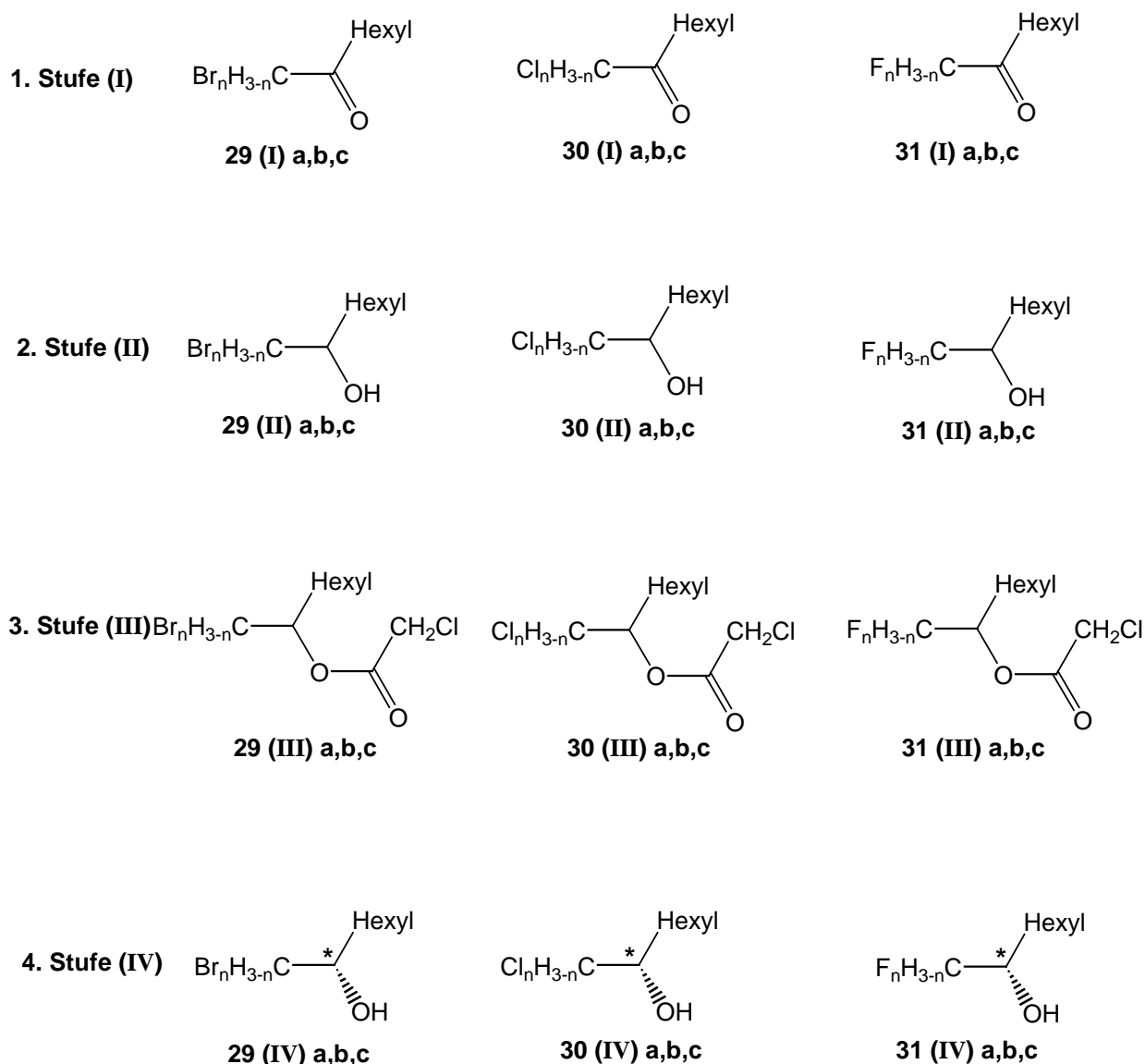


Schema 3-14: Synthese der neuen, halogenhaltigen Co- und Terpolysiloxane (25) bis (28)

3.2.2 Synthese der halogenhaltigen Oktanole

Um eine hohe spontane Polarisierung zu erhalten, muß das Mesogen ein großes laterales Dipolmoment nahe des chiralen Zentrums besitzen. Außerdem ist es von Vorteil, wenn auch am chiralen Kohlenstoffatom selbst ein hohes Dipolmoment

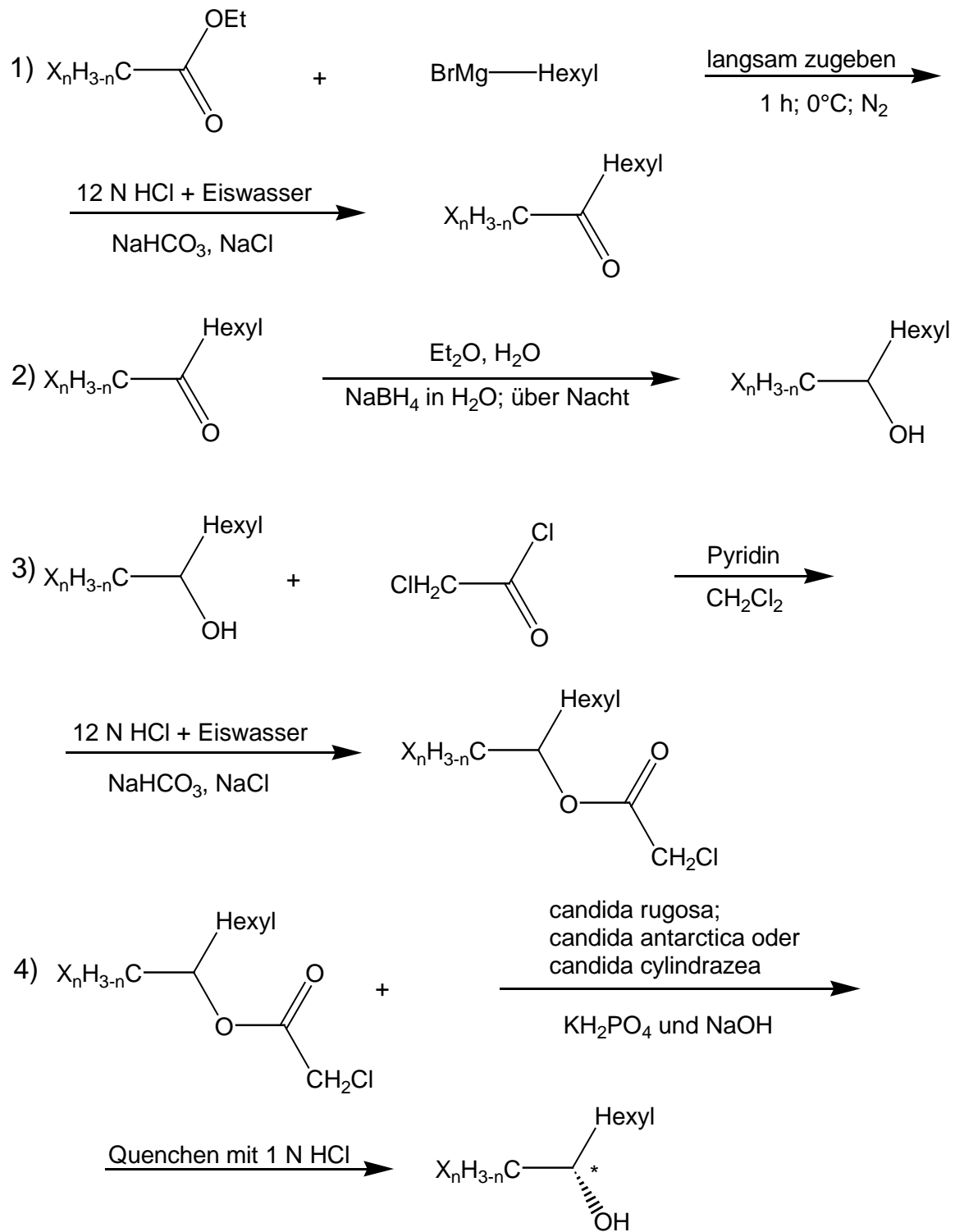
existiert. Dies kann z. B. durch eine C-Halogen-Bindung erzielt werden. Durch die stark elektronegativen Halogene (insbesondere Fluor) wird die C-Halogen-Bindung stark polarisiert, was die makroskopische Polarisation erhöhen kann. Durch die voluminöseren Halogenatome (im Vergleich zum Wasserstoff) sollte zudem auch die freie Rotation weiter eingeschränkt werden, was ebenfalls zu günstigeren ferroelektrischen Eigenschaften führen sollte (siehe auch molecular modelling Studien im folgenden Kapitel). Dazu werden die H-Atome der Methylgruppe des Oktanols im Nitromesogen (**7**) durch Halogene ersetzt [siehe auch Schema 3-15].



Schema 3-15: Übersicht über die chirale Halogenalkohole und deren Vorstufen (Klammer bezeichnet die Synthesestufe; a = Mono; b = Di und c = Trihalogenderivat)

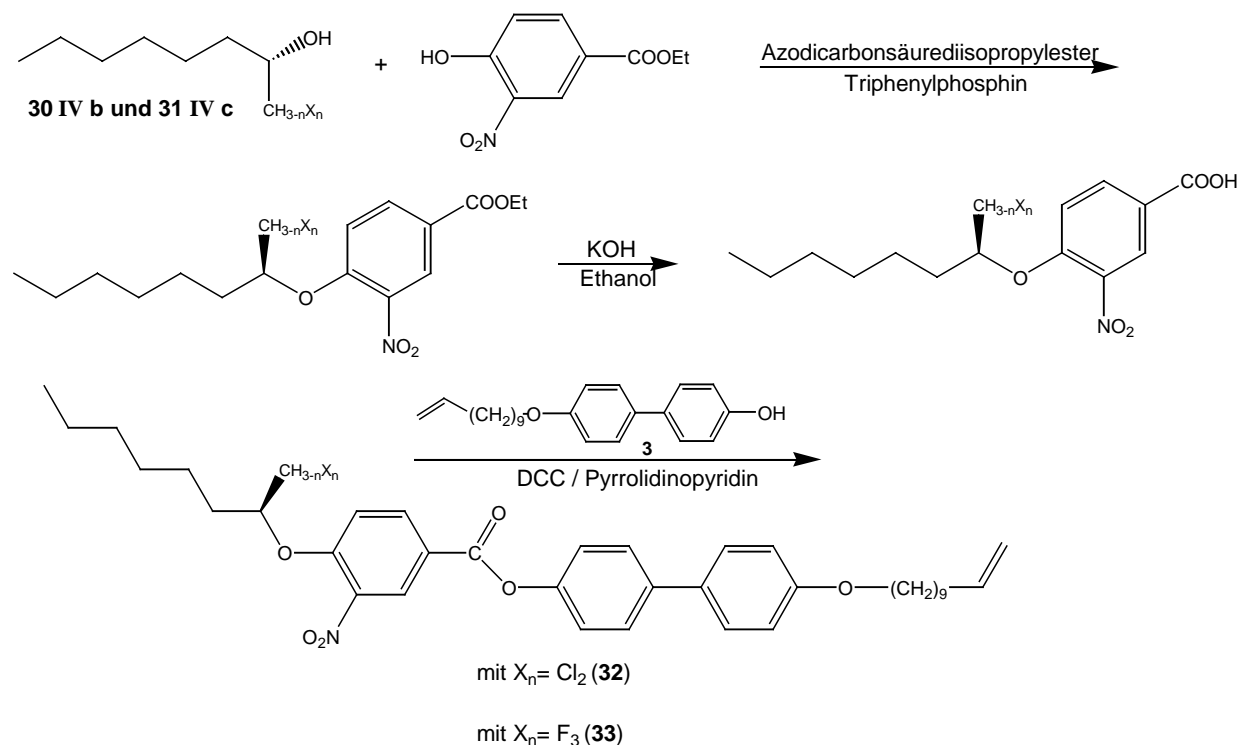
Die Synthese beginnt mit der Umsetzung von Hexylmagnesiumbromid in einer Grignard-Reaktion mit den jeweiligen Mono- (Di- und Tri-) Halogenessigsäureethylestern [127] [Schema 3-16]. Tribromessigsäureethylester muß zuvor aus Tribromessigsäure, welches mit Thionylchlorid im Überschuß zum Säurechlorid und anschließend in einer Einhorn-Reaktion mit Ethanol in Pyridin zum Tribromessigsäureethylester umgesetzt wird, selbst dargestellt werden.

Nach erfolgter Grignard-Reaktion wird das erhaltene Keton mit Hilfe von NaBH_4 und Wasser langsam zum Alkohol reduziert. Dieser ist nicht chiral. Der Nachweis des vollständigen Umsatzes erfolgt dabei über IR-Analyse. Die Carbonylbande muß ganz verschwunden sein. Der Alkohol wird in einer dritten Stufe mit Chloracetylchlorid in Dichlormethan durch Zutropfen von Pyridin langsam in das 2-Oktylchloracetat-Derivat überführt. Das Verschwinden der OH-Bande im IR zeigt den Verlauf der Reaktion an. Damit nun ein chirales Zentrum gebildet wird, wird das 2-Oktylchloracetat-Derivat unter der Zuhilfenahme der Lipasen *Candida rugosa*, *Candida antarctica* oder *Candida cylindracea* unter milden Bedingungen (in einer Pufferlösung bei 37°C) gespalten [Schema 3-16 4)]. Die Reaktionsdauer hängt dabei von dem 2-Oktylchloracetat-Derivat und der verwendeten Lipase ab und kann bis zu 5 Tagen betragen. Auch sind die Ausbeuten abhängig von der verwendeten Lipase. Mit den so erhaltenen, chiralen Alkoholen wird versucht, analog Schema 3-4 ein *halogenhaltiges Nitromesogen* darzustellen. Dazu wird aus den chiralen Halogenalkoholen [Schema 3-15 (**29 IV a,b,c**) bis (**31 IV a,b,c**)] durch Veretherung mit 4-Hydroxy-3-nitrobenzoesäureethylester nach Mitsunobu (unter Verwendung von Triphenylphosphin und Azodicarbonsäurediisopropylester) das dem (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**7**) analoge Mesogen dargestellt, welches jedoch statt der Methylgruppe eine halogenhaltige Methylgruppe trägt. Die Reaktion verläuft bei milden Bedingungen unter Inversion der Konfiguration am Chiralitätszentrum [89,90]. Die erhaltenen (S)-4-(1-Methylhalogenheptyloxy)-3-nitrobenzoesäureethylester werden durch Verseifung in die (S)-4-(1-Methylhalogenheptyloxy)-3-nitrobenzoesäuren überführt, aus denen durch DCC-Veresterungen mit (**3**) die dreikernigen Mesogene (S)-4-(1-Methylhalogenheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester synthetisiert werden.


Schema 3-16: Syntheseroute der chiralen Halogenalkohole

Bei den Synthesen der chiralen Alkohole zeigte sich jedoch, daß sich schon verschiedene Vorstufen nicht mehr rein erhalten ließen. Die Synthese des Ketons durch die Grignard-Reaktion stellte dabei kein Problem dar. Aber insbesondere war die Trennung, der in der zweiten Stufe erhaltenen racemischen Alkohole, von den aus der ersten Stufe stammenden Ketonen sehr schwierig. Selbst aufwendige

Vakuumdestillationen über 20 cm Vigreux-Kolonnen und anschließende Säulenchromatographie führten bei den meisten Verbindungen nicht zu der gewünschten Reinheit (auf DC meist zwei Flecken, sowie im IR eine OH- und eine C=O -Bande gleichzeitig). Durch die sich daran anschließende 3. und 4. Stufe wurde die Aufreinigung weiter erschwert. Durch eine unzureichende Reinheit wird am Ende der Synthese eine nicht mehr genügende chirale Reinheit erhalten, welche aber für eine genaue Aussage bezüglich des Dipolmomentes und damit der makroskopisch beobachtbaren Polarisation notwendig ist. Es zeigte sich eine gewisse Abhängigkeit der möglichen Reinheit von der Zahl der Halogene im Molekül. Mit zunehmender Zahl an Halogenen war eine höhere Reinheit zu erhalten. Am reinsten konnte der chirale Trifluoralkohol (**31 IV c**) sowie der chirale Dichloralkohol (**30 IV b**) erhalten werden. Mit diesen beiden chiralen Alkoholen wurde dann die weitere Umsetzung in der oben beschriebenen Weise zu den dreikernigen Mesogen(S)-4-(1-Dichlormethylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**32**) und (S)-4-(1-Trifluormethylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**33**) versucht [Schema 3-17].

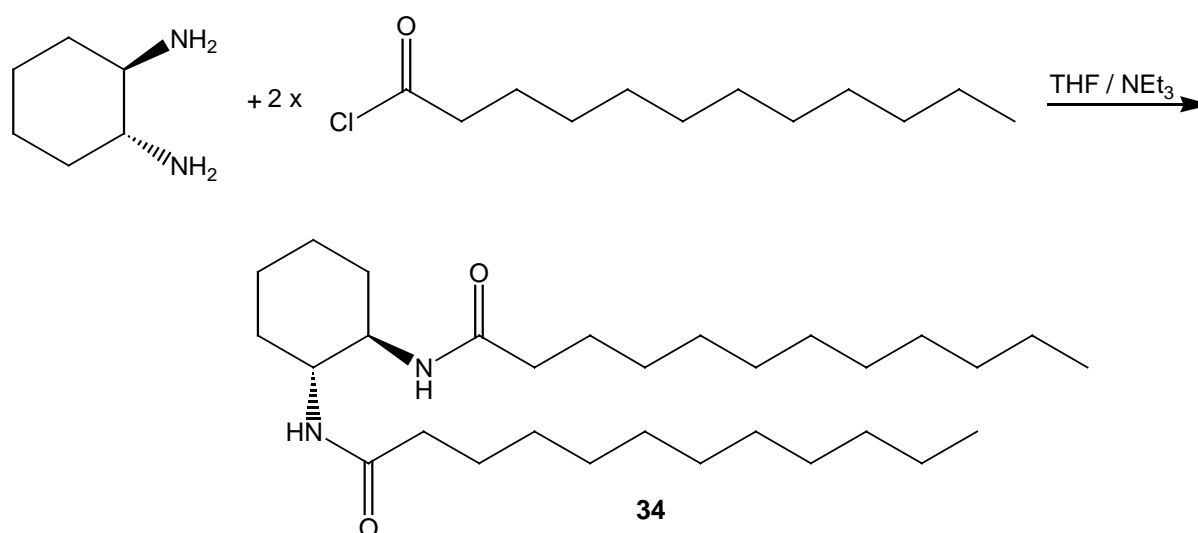


Schema 3-17: Synthese von (S)-4-(1-Dichlormethylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**32**) und (S)-4-(1-Trifluormethylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**33**)

Mit den anderen chiralen Alkoholen wurden aufgrund dieser Reinheitsproblematik keine niedermolekularen Mesogen dargestellt. Die durch die stark elektronegativen Halogenatome stark polarisierte Bindung der chiralen Methylgruppe hat, wie sich bei den Synthesen herausstellte, einen gewissen Einfluß auf die Reaktionsdauer und -ausbeute bei der Darstellung der niedermolekularen Mesogene bei der hier angewendeten Mitsunobu-Reaktion. Die Reaktionsdauer stieg deutlich an (üblicherweise 1 Tag, hier mehr als 3 Tage) und die Ausbeuten lagen unter 10%.

3.2.3 Synthese des Gelbildners

Für die Darstellung von Netzwerken über Gele wird das chirale trans-(1R,2R)-Bis-(dodecanoylamino)cyclohexan verwendet. Dies zeigt hervorragende Gelbildung in organischen Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ether, Mineral- und Speiseöl u.a.). Auch wurde dieser Gelbildner schon erfolgreich für die Vergelung von niedermolekularen nematischen Flüssigkristallen eingesetzt [16,80]. In Schema 3-18 ist die Synthese von trans-(1R,2R)-Bis-(dodecanoylamino)cyclohexan (**34**) dargestellt. Dicyclohexandiamin wird mit jeweils zwei Moläquivalenten Lauroylchlorid und Triethylamin in einer S_N2 -Reaktion umgesetzt.



Schema 3-18: Synthese des Gelbildners trans-(1R,2R)-Bis-(dodecanoylamino)cyclohexan (**34**)

4. Mesophasenverhalten und Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften

Zuerst werden die neuen, halogenhaltigen Verbindungen in ihrem Mesophasenverhalten und ihren ferroelektrischen Eigenschaften charakterisiert. Daran schließt sich die Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Polymere an.

4.1 Charakterisierung der neuen, halogenhaltigen Flüssigkristalle

4.1.1 Zweikernige Mesogen (auf Isoleucin-Basis)

Wie zuvor schon erwähnt, war ein Ziel dieser Arbeit, Mesogene mit höherem Dipolmoment als bislang bekannt, zu synthetisieren. Ausgehend von dem bekannten (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-[4'-(undec-10-enoxy)-biphenyl]-ester (**4**) wurden so das (2S,3S)-2-Fluor-3-methylpentansäure-[4'-(undec-10-enoxy)-biphenyl]-ester (**24**) und (2S,3S)-2-Brom-3-methylpentansäure-[4'-(undec-10-enoxy)-biphenyl]-ester (**22**) hergestellt und untersucht. In Abbildung 4-1 sind die Mesophasen der drei Mesogen wiedergegeben. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen von E. Gebhard [126], zeigt (**4**) eine deutliche S_C -Phase. Deutlich ist der Gang der Phasen zu erkennen. Das an 2-(S) Stellung Fluor enthaltene Mesogen (**24**) zeigt den höchsten Schmelzpunkt mit 64°C. Dieser stellt gleichzeitig den Phasenübergang S_A – isotrop dar. Mit zunehmender Halogengröße und abnehmender Elektronegativität, d. h. vom Chlor (**4**) hin zum Brom (**24**), sinkt der Phasenübergang über 54°C hin zu 50°C ab. Der gleiche Gang der Phasenübergangstemperaturen ist auch für den Phasenübergang S_A - S_C zu erkennen. Von 51°C beim Fluorderivat über 38°C beim Chlorderivat hin zu 32°C beim Bromderivat gehen die Phasenübergänge zurück. Für den Übergang S_C -kristallin gilt analoges: 50°C (**24**), 34° (**4**), 24°C (**22**). Es ist also festzustellen, daß sowohl Klärpunkte als auch Curietemperatur mit zunehmender Größe des Halogens abnehmen. Allerdings erfahren die Mesogene mit zunehmender Größe des Halogens eine Stabilisierung der Phasen, insbesondere der S_C -Phase. Diese ist in dem

Fluorderivat äußerst schmal (1°C). Beim Chlorderivat wächst die S_C-Phase auf 4°C an, um beim Bromderivat 8°C zu erreichen. Das Halogen ist also von entscheidender Bedeutung für die Phasenübergänge.

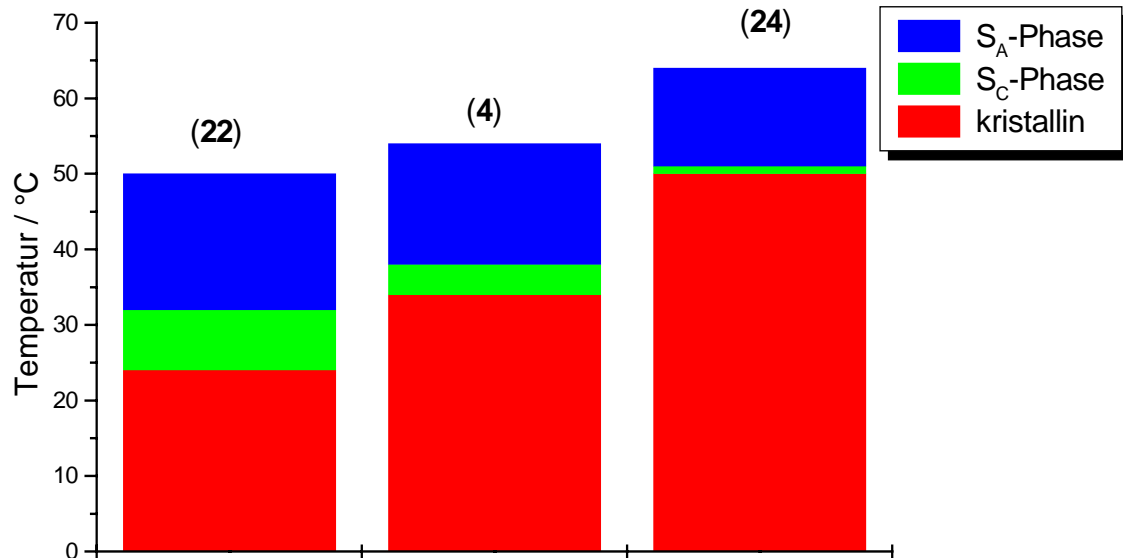


Abbildung 4-1: Vergleichende Darstellung der Phasenbreiten von (4), (22) und (24)

Mesogen	Phasenübergänge
<p style="text-align: center;">22</p>	k 24°C S _C 32°C S _A 50°C i
<p style="text-align: center;">4</p>	k 34°C S _C 38°C S _A 54°C i
<p style="text-align: center;">24</p>	k 50°C S _C 51°C S _A 64°C i

Tabelle 4-1

Die spontanen Polarisationen von (4), (22) und (24) sind in Abbildung 4-2 aufgetragen.

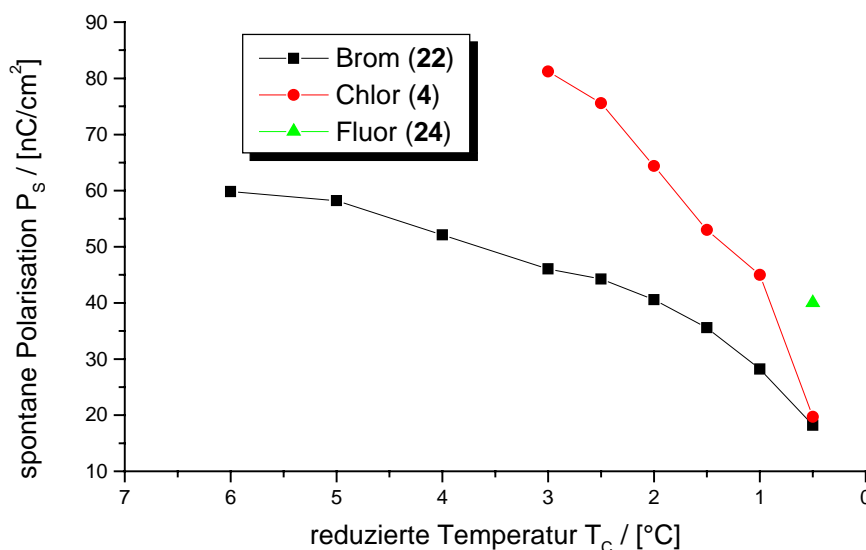


Abbildung 4-2: Spontane Polarisation der Verbindungen (4), (22) und (24) (gemessen bei 50V und 2Hz in 10 μ m Zellen)

Dabei zeigt das Fluorderivat (24), wie zu erwarten ist (siehe weiter unten), die höchste spontane Polarisation knapp unterhalb der Curietemperatur. Aufgrund der nur sehr kleinen S_C -Phase sind keine weiteren Werte für diese Verbindung zugänglich. Mit abnehmender Elektronegativität des Halogens nehmen auch die spontanen Polarisationen ab. So liegt die Sättigungspolarisation von (4) bei 81,2 nC/cm². Die Sättigungspolarisation von (22) mit einem Wert von 59,8 nC/cm² liegt dagegen nur noch knapp oberhalb der *Anfangspolarisation* von (24) (40 nC/cm²).

In Abbildung 4-3 sind die mit Hilfe des Computerprogrammes CS Chem3D Pro erhaltenen Kalottenmodelle der Verbindungen (4), (22) und (24) wiedergegeben. Wie daraus zu erkennen ist, nehmen alle drei Verbindung dieselbe Konformation ein. Die sich aus dem molecular modelling ergebenden Dipolmomente sind :

	Dipolmomente
(22)	1,140 Debye
(4)	1,324 Debye
(24)	1,613 Debye

Tabelle 4-2

Dabei liegen die Dipolmomente annähernd senkrecht zur Längsachse der Mesogene. Mit abnehmender Elektronegativität nimmt auch das zu erwartende Dipolmoment ab und damit die makroskopisch meßbare Polarisation.

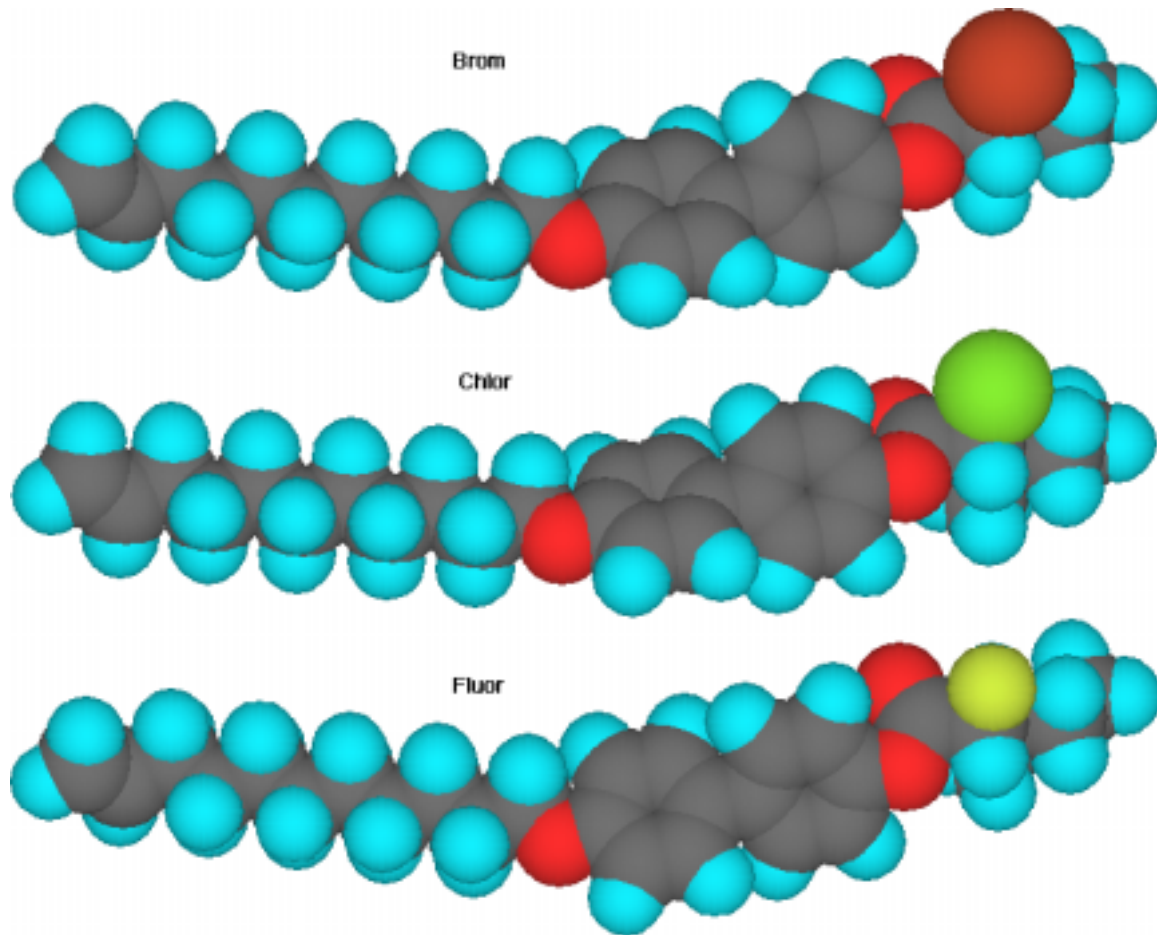


Abbildung 4-3: Molecular modelling der Verbindungen (22) oben, (4) mitte und (24) unten

Durch die von Fluor zum Brom hin zunehmende Größe des Halogens wird eine frühzeitige Kristallisation der Mesogene verhindert, und somit die Phasen zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

Durch Anknüpfen an ein Siloxanrückgrat der Verdünnung 1:1,5 ergeben sich für die drei Verbindungen (18), (25) und (26) folgende Phasen:

Copolysiloxan	Phasenübergänge
(25)/Brom	S_X 30°C S_C 61°C S_A 93/95 i
(18)/Chlor	S_X 40/41°C S_C 72°C S_A 100 i
(26)/Fluor	S_X 54°C S_C 69°C S_A 102 i

Tabelle 4-3

In Abbildung 4-4 sind die Phasen vergleichend dargestellt. Auch hier ist der schon für die niedermolekularen Verbindungen erhaltene Gang der Phasen wiederzufinden. Die Anknüpfung an das Polysiloxanrückgrat führt zu einer Anhebung der Phasenübergangstemperaturen, insbesondere der Curietemperaturen und der Klärpunkte. Der Übergang kristallin- S_C ist hingegen nur wenig zu höheren Temperaturen verschoben. Ganz speziell wird die Breite der S_C -Phase deutlich vergrößert, wobei jedoch die S_C -Phase des Fluorderivates (**26**) im Vergleich zu den beiden Anderen nach wie vor die Schmalste ist.

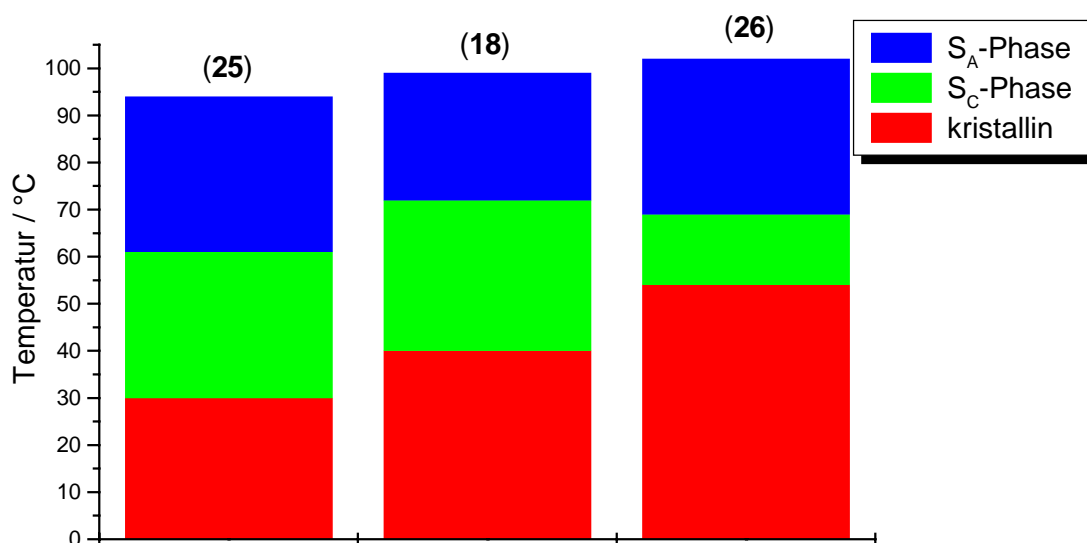


Abbildung 4-4: Vergleichende Darstellung der Phasenbreiten von (**18**), (**25**) und (**26**)

In Abbildung 4-5 sind die spontanen Polarisierungen der drei Systeme gegen die reduzierte Temperatur zum Vergleich aufgetragen. Das Fluor enthaltene Copolysiloxan (**26**) zeigt in dieser Auftragung die höchste spontane Polarisierung, welche nahe an der Phasenumwandlung kristallin- S_C einen Sättigungswert von 171,9 nC/cm² besitzt. Aufgrund der nur schlechten Meßbarkeit der spontanen Polarisierung bei Annäherung an den Phasenübergang kristallin- S_C , wurden die Sättigungspolarisationen für die Copolysiloxane mit Chlor (**18**) und Brom (**25**) nur bis zu einer reduzierten Temperatur von 24°C gemessen. Für (**18**) ergibt sich ein Wert von 128 nC/cm² und für (**25**) 69,4 nC/cm². Für (**25**) liegt dieser Wert unterhalb der Sättigungspolarisation des niedermolekularen *Brommesogens* (**22**). Für (**18**) ergibt sich schon eine höhere Sättigungspolarisation. Für (**26**) ist die Sättigungspolarisation mehr als dreimal so groß als im niedermolekularen Mesogen (**24**). Dies läßt sich sehr

wahrscheinlich auf die deutliche Phasenverbreiterung der S_C -Phase bei den Copolysiloxanen **(18)** und ganz speziell **(26)** zurückführen. Durch die breitere S_C -Phase (hier 15°C , im Gegensatz dazu nur etwa 1°C beim niedermolekularen Mesogen **(24)**) wird die Sättigungspolarisation erst deutlich später erreicht. Das Copolysiloxan **(25)** erfährt nur eine geringe Phasenverbreiterung und dadurch ist dieser Effekt nicht gegeben.

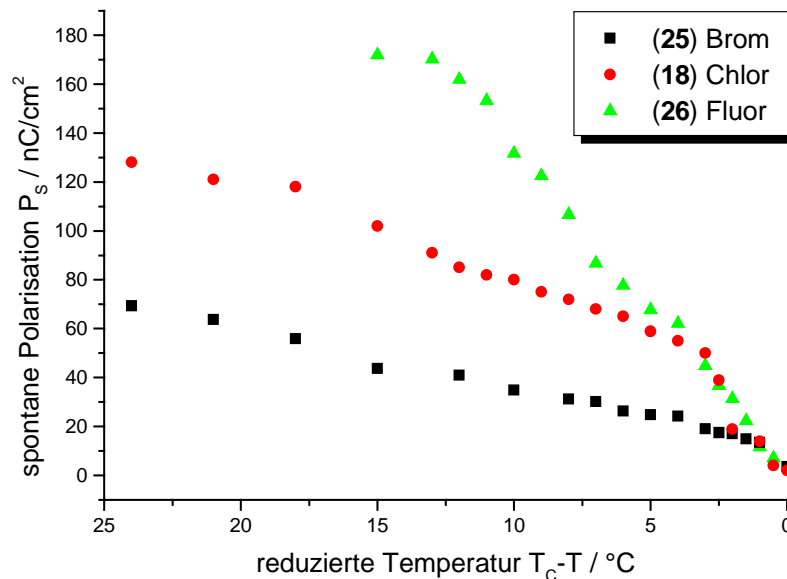


Abbildung 4-5: Temperaturabhängige spontane Polarisation der Copolysiloxane **(18)**, **(25)** und **(26)** (gemessen bei 150 V und 2 Hz in $10\mu\text{m}$ Zellen)

In Abbildung 4-6 sind die Schaltzeiten der Copolysiloxane gegen die reduzierte Temperatur aufgetragen. **(25)** zeigt die langsamste Schaltzeit, was Aufgrund der niedrigsten Polarisation auch zu erwarten ist. **(18)** zeigt eine deutlich schnellere Schaltzeit. **(26)** ist jedoch nur geringfügig schneller beim Schalten. Dieses nicht ganz eindeutige Verhalten lässt sich auf eine nicht ausreichende planare Orientierung der jeweiligen untersuchten Zellen zurückführen (und damit der Auswertbarkeit der optischen Signale).

Um nun Aussagen machen zu können, ob die höhere spontane Polarisation des Fluorcopolymeren **(26)** sich vorteilhaft bei vernetzbaren Terpolysiloxanen auswirkt, wurde versucht, aus den entsprechenden niedermolekularen Verbindungen die Terpolysiloxane darzustellen. Die Darstellung gelang bisher jedoch nur für die

Terpolymere mit 15% Vernetzeranteil. Geringere Vernetzeranteil konnten bislang nicht erhalten werden.

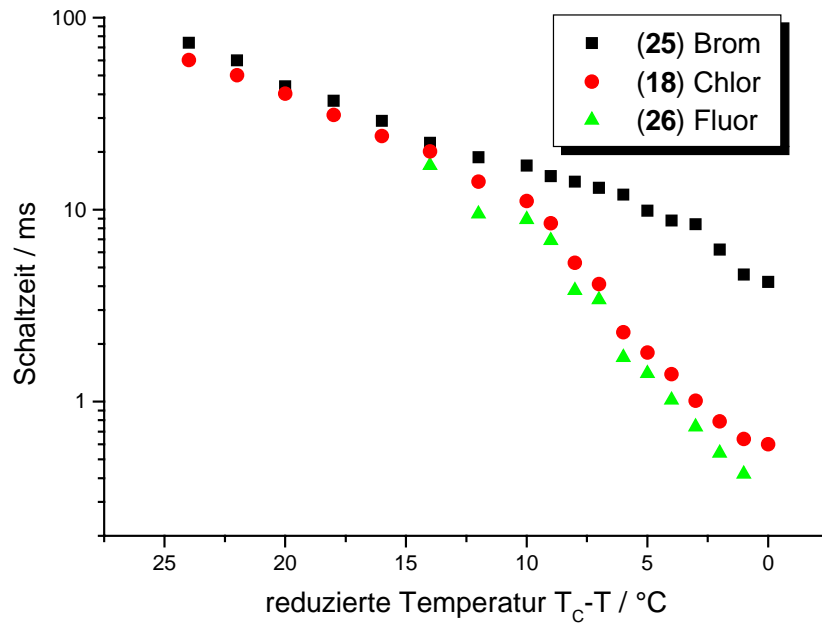


Abbildung 4-6: Temperaturabhängige Schaltzeiten der Copolysiloxane (18), (25) und (26); gemessen bei 150 V und 2 Hz in 10µm Zellen)

Die Phasenbreiten dieser (unvernetzten) Terpolysiloxanen liegen sehr dicht beieinander (Abbildung 4-7). Scheinbar wird der Einfluß des Halogens auf die Phaseneigenschaften geringer. Dies ist dadurch zu erklären, daß sich die Terpolysiloxane immer ähnlicher werden (*Verdünnung* des Halogens durch Vernetzer). In Abbildung 4-8 sind die spontanen Polarisationen für die (unvernetzten) Terpolysiloxane (18a), (27) und (28) vergleichend gegen die reduzierte Temperatur aufgetragen. Auch hier zeigt sich, daß das (28) den höchsten P_S -Wert zeigt (92 nC/cm²), dicht gefolgt von (18a) mit 89 nC/cm². (27) hat eine Sättigungspolarisation von 66 nC/cm².

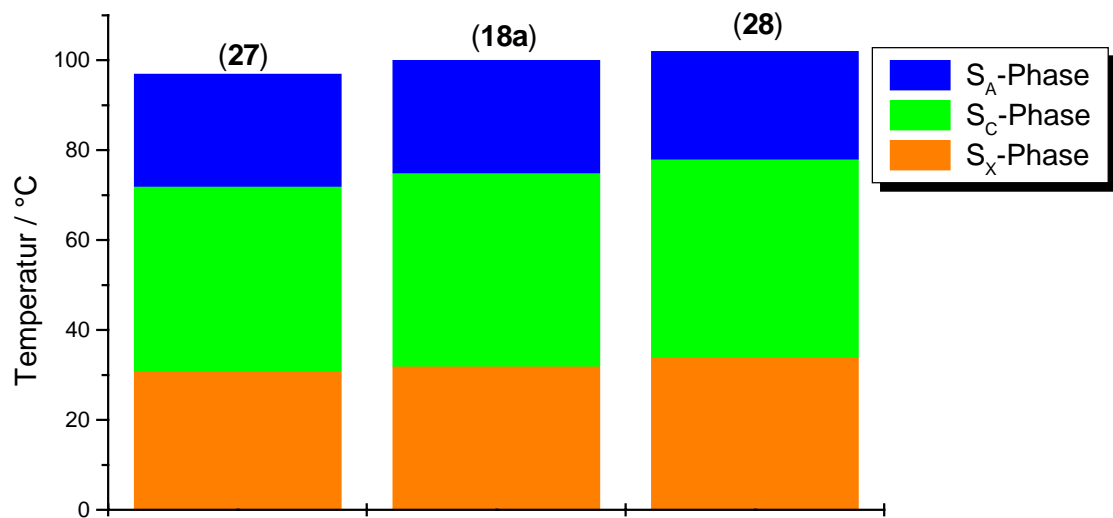


Abbildung 4-7: Vergleichende Darstellung der Phasenbreiten der Terpolysiloxane (18a), (27) und (28)

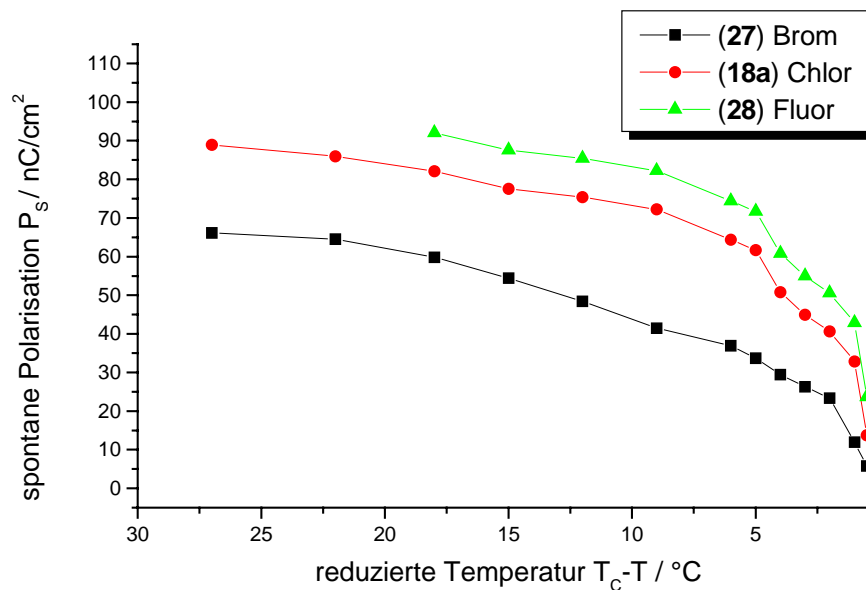


Abbildung 4-8: Temperaturabhängige spontane Polarisation der Terpolysiloxane (18a), (27) und (28) (gemessen bei 200 V und 2 Hz in 10µm Zellen)

Werden die Terpolysiloxane (18a), (27) und (28) nach Versetzen mit Initiator belichtet und vollständig vernetzt, so lassen sich für alle drei Terpolysiloxane keine Polarisationsumkehrströme mehr messen. Wie schon frühere Untersuchungen an (18a) [126] gezeigt haben, lassen sich diese Terpolysiloxane mit Vernetzeranteilen von 15 % und mehr nach Vernetzung im elektrischen Feld nicht oder praktisch nicht mehr schalten, da die Vernetzung sehr stark ausfällt. Eine Auslenkung der

ferroelektrischen Mesogene erfolgt selbst bei hohen Spannung (mehr als 700 V) praktisch nicht mehr. In Abbildung 4-9 ist dieses Verhalten anhand der ferroelektrischen Hysterese des (27) zu erkennen. Eine Auflösung der Hystereseschleife ist nicht mehr zu beobachten. Selbst bei einer weiteren Erhöhung der Spannung oder zu niedrigeren Frequenzen hin.

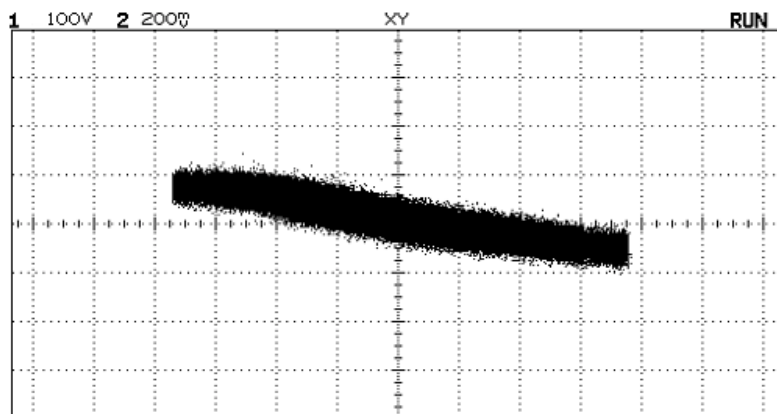


Abbildung 4-9: Ferroelektrische Hysterese des (27) nach Vernetzung (gemessen bei 750 V und 1 Hz, $T = 60^{\circ}\text{C}$)

In Abbildung 4-10 ist die ferroelektrische Hysterese des (28) wiedergegeben. Hier zeigt sich annähernd das gleiche Verhalten wie auch schon bei (27). Eine leichte Auflösung der Hystereseschleife ist an der mit dem Pfeil markierten Stelle zu vermuten, ließ sich aber auch durch erhöhen der Spannung oder Veränderung der Temperatur nicht weiter auflösen.

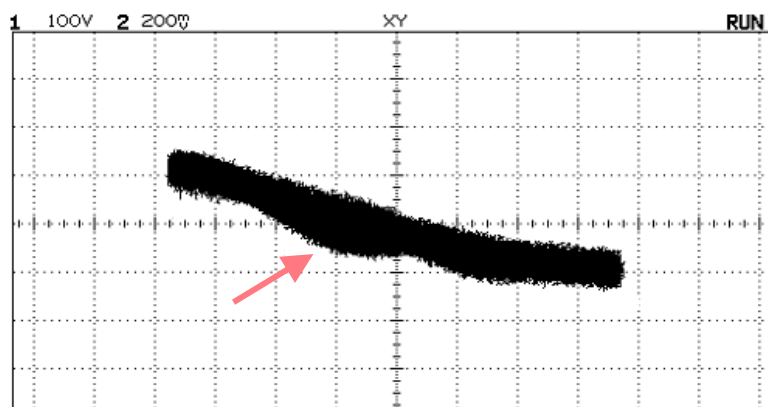


Abbildung 4-10: Ferroelektrische Hysterese des (28) nach Vernetzung (gemessen bei 750 V und 1 Hz, $T = 62^{\circ}\text{C}$)

4.1.2 Dreikerniger Mesogene (auf chiraler Halogenoktanol-Basis)

Aufgrund der in Kapitel 3 beschriebenen Probleme bei der Aufreinigung der chiralen Halogenoktanoole wurde nur versucht, mit **(30 IV b)** und **(31 IV c)** die niedermolekulare Mesogene **(32)** und **(33)** darzustellen. In genügender Reinheit erhalten werden konnte nur das Trifluormesogen **(33)**, dessen ferroelektrischen Eigenschaften hier mit dem reinen Nitromesogen **(7)** verglichen werden soll. Eine Darstellung von Copolysiloxanen oder vernetzbaren Terpolysiloxanen mit diesen halogenhaltigen, niedermolekularen Mesogene wurde nicht durchgeführt. In Abbildung 4-11 sind die Phasenbreiten der beiden Verbindungen graphisch aufgetragen. Das *Fluormesogen* **(33)** zeigt etwas schmalere smektische Phasen. Auch besitzt es eine niedrigere Klärtemperatur, wobei gleichzeitig der Phasenübergang kristallin- S_C ansteigt und damit die S_C -Phase verkleinert wird.

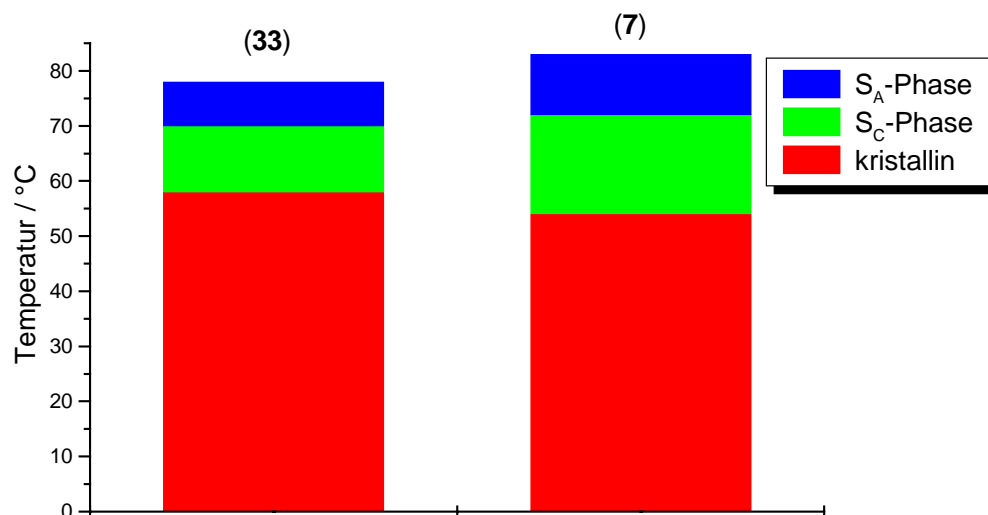


Abbildung 4-11: Vergleichende Darstellung der Phasenbreiten von **(7)** und **(33)**

Mesogen	Phasenübergänge
<p style="text-align: center;">7</p>	k 54°C S_C 72°C S_A 83°C i
<p style="text-align: center;">33</p>	k 58°C S_C 70°C S_A 78°C i

Tabelle 4-4

Die in Abbildung 4-12 gezeigten spontanen Polarisierungen der beiden Verbindungen unterscheiden sich nicht besonders voneinander. **(33)** zeigt erst bei niedrigeren Temperaturen (höherer reduzierter Temperatur) einen leicht höheren P_s -Wert von $140 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($131 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für **(7)** bei dieser reduzierten Temperatur).

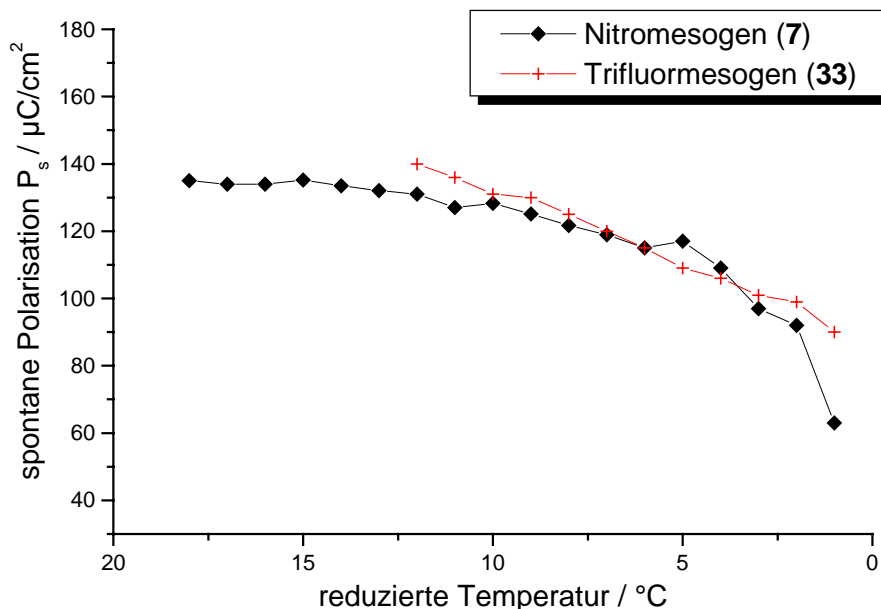


Abbildung 4-12: Spontane Polarisierung der Verbindungen **(7)** und **(33)** (gemessen bei 50 V und 1 Hz)

Dies ist als solches speziell für das Trifluorderivat des Nitromesogens nicht unbedingt zu erwarten gewesen. Vergleicht man die Verbindung **(7)** in molecular modelling Studien mit den dreifach halogenierten (mit Brom, Chlor und Fluor) Mesogenen, so zeigen diese Studien zumindest für das Trifluorderivat **(33)** ein deutlich höheres Dipolmoment als für das unsubstituierte Nitromesogen. Dazu wurden jeweils die gleichen Strukturen zur Berechnung der Konformation und des Dipolmomentes für die vier verschiedenen *Nitromesogenderivate* verwendet. Es wurden dann jeweils die Wasserstoffatome gegen die Halogenatome Brom, Chlor und Fluor ausgetauscht. Die Berechnungen wurden mehrmals wiederholt, wobei immer vergleichbare Ergebnisse erhalten werden konnten. Das *reine* Nitromesogen **(7)** nimmt dabei eine leicht andere Konformation ein, als alle drei halogenhaltigen Nitromesogene [Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14. Die gemittelten Dipolmomente sind [Tabelle 4-5]:

	Dipolmomente
(7)	4,922 Debye
(33)/Fluor	6,278 Debye
(32)/Chlor	4,644 Debye
Brom	4,367 Debye

Tabelle 4-5

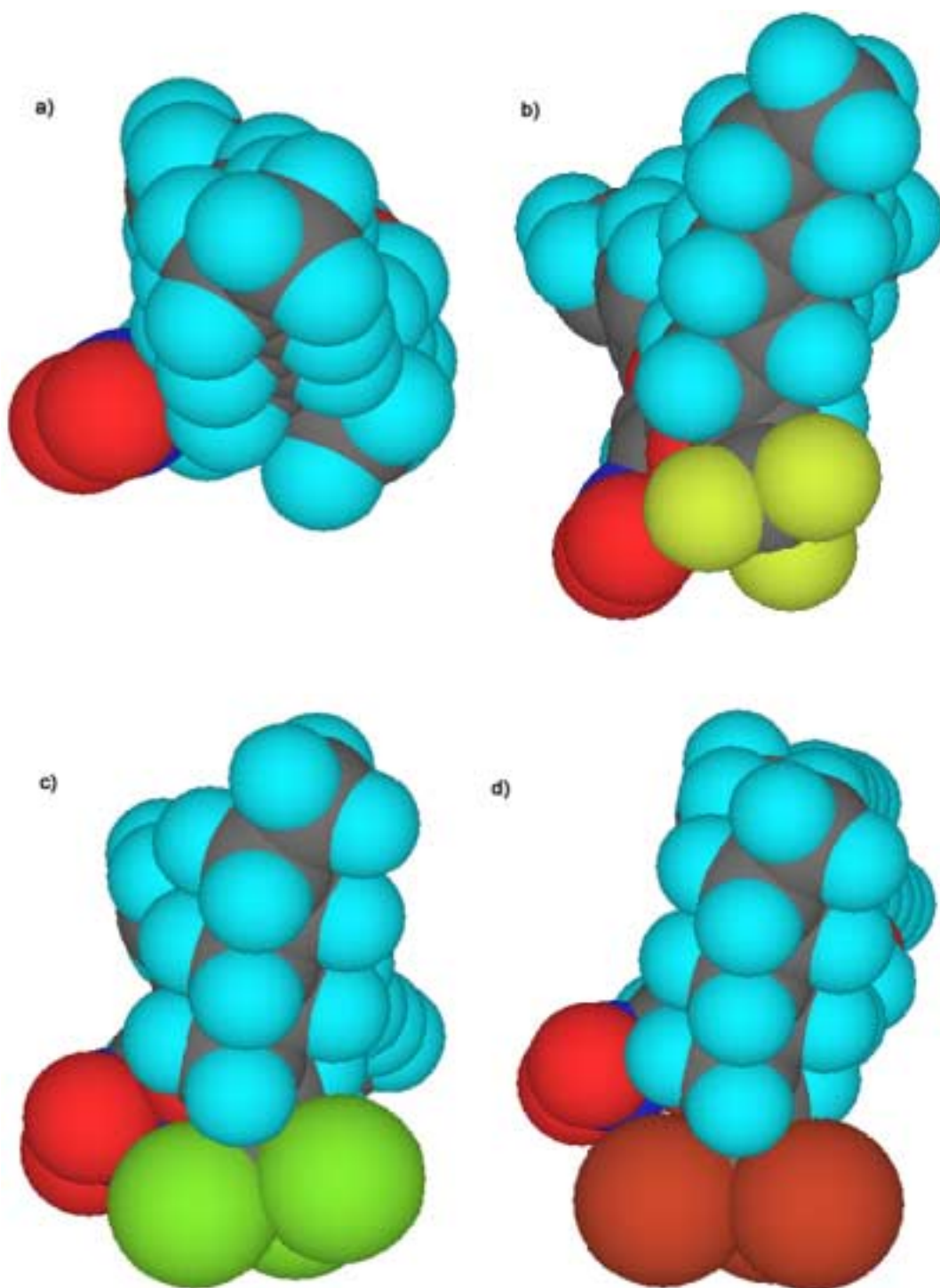


Abbildung 4-13: Molecular modelling von a) Nitromesogen (7); b) Trifluoromesogen (33); c) Trichloromesogen und d) Tribrommesogen (alle in *Frontansicht*)

Die Chlor und Brom enthaltenen Mesogene haben ein leicht niedrigeres Dipolmoment als das reine Nitromesogen (**7**). Wie aus Abbildung 4-13 a) zu erkennen ist, ist der Winkel zwischen der Methylgruppe und der Nitrogruppe hier am größten, d. h. sie sind am weitesten voneinander entfernt. In Abbildung 4-13 b) ist dieser Winkel für (**33**) am kleinsten, um dann über c) zu d) hin wieder anzuwachsen (bedingt durch die zunehmende Größe des Halogens). Durch den zunehmenden Winkel werden die Richtungen der Dipolmomente auseinander gedrängt und damit

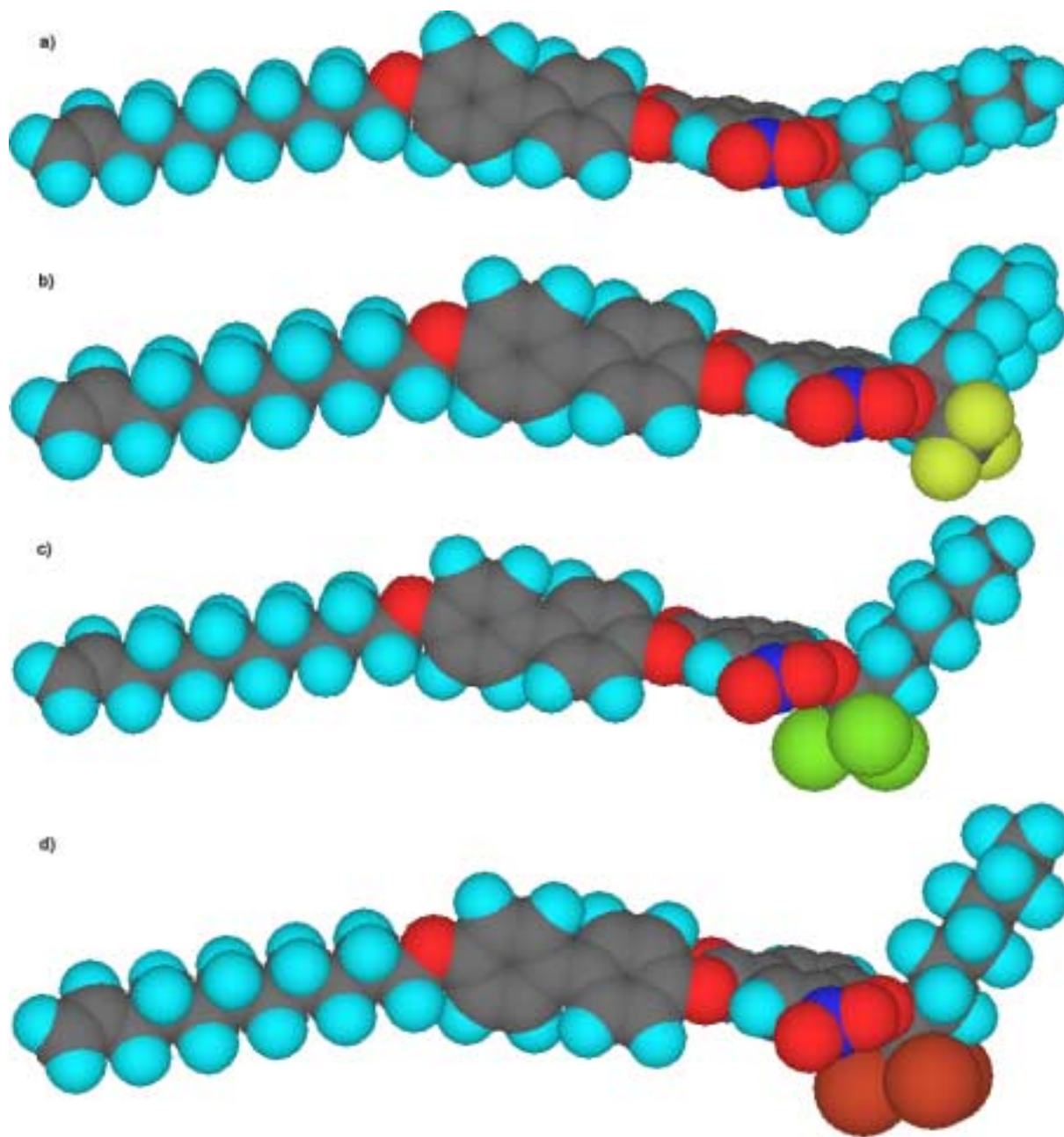


Abbildung 4-14: Molecular modelling von a) Nitromesogen (**7**); b) Trifluormesogen (**33**); c) Trichlormesogen und d) Tribrommesogen (alle in *Seitenansicht*)

die Summe der Dipolmomente (aus Nitrogruppe und Trihalogenmethylgruppe) kleiner.

Gleichzeitig kommt es zu einem „stärkeren Abknicken“ des Hexylrestes (vom Alkohol). Der Winkel zwischen Hexylrest und aromatischem Ring wird zum Brommesogen hin spitzer. Auch dadurch scheint die Richtung der Dipolmomente weiter auseinander zu geraten, wodurch in der Summe ein leicht geringeres Dipolmoment resultieren kann.

4.2 Charakterisierung der Polymere

4.2.1 Zweikernige, interlayer vernetzbare Siloxane

Eine genaue Charakterisierung dieser Verbindungen ist in [126] gegeben, so daß hier nur eine kurze Übersicht wiedergegeben ist.

Durch die Anknüpfung des chiralen Mesogen (**4**) (sowie der vernetzbaren Gruppe) an ein Polysiloxanrückgrat der Verdünnung (1:2.7) werden dessen Phasen deutlich verbreitert, wie Abbildung 4-15 zeigt.

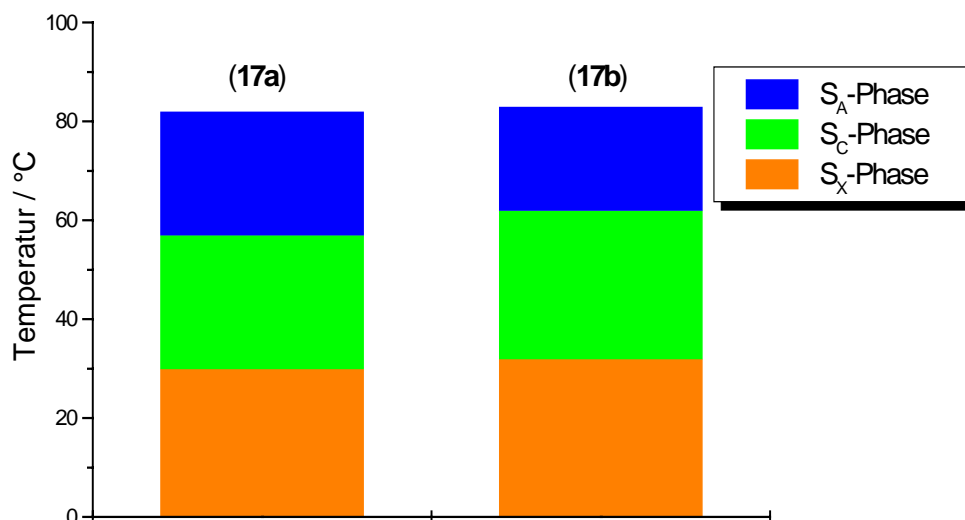


Abbildung 4-15: Vergleichende Darstellung der Phasenbreiten von (17a) und (17b)

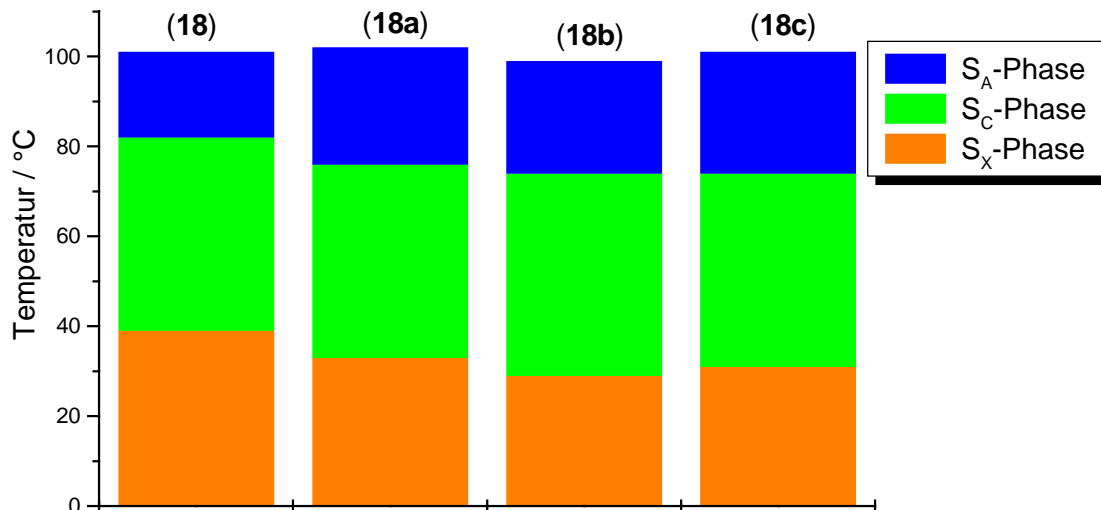
Die beiden Terpolysiloxane (**17a**) und (**17b**) zeigen sehr ähnliche Phasenübergänge. Dies zeigt, daß der etwas höhere Anteil an Vernetzer in (**17b**) nur wenig Einfluß auf die Phasen hat. Auch liegen die Sättigungswerte der spontanen Polarisation sehr nahe beieinander [Tabelle 4-6].

Mesogen	Phasenübergänge	spontane Polarisation (200V/10µm)
(17a)	S _X 30°C S _C 57°C S _A 82°C i	105 nC/cm ²
(17b)	S _X 32°C S _C 62°C S _A 83°C i	97 nC/cm ²

Tabelle 4-6

Die leichte Abnahme der spontanen Polarisation läßt sich auf die Abnahme der Dipolkonzentration aufgrund des Einbaus von vernetzbaren Gruppen zurückführen.

Für das Copolysiloxan (**18**) und die entsprechenden Terpolysiloxane (**18a**) bis (**18c**) findet man ein ähnliches Verhalten.

Abbildung 4-16: Vergleichende Darstellung der Phasenbreiten von (**18**), (**18a**), (**18b**) und (**18c**)

Der Übergang vom (1:2.7) Rückgrat zum (1:1.5) Rückgrat führt zu einer deutliche Anhebung der Phasenübergangstemperaturen, insbesondere der Curietemperatur und Klärtemperaturen. Dies hat eine große Auswirkung auf die Phasenbreite der S_C-Phase, die eine Stabilisierung erfährt und sich auf etwa 43°C verbreitert. Auch hier

hat (analog zu (17a) und (17b)) die Anknüpfung einer zunehmenden Zahl vernetzbarer Mesogene, keinen bzw. nur einen sehr geringen Einfluß auf die Lage der Phasenübergänge. In Tabelle 4-7 sind die Ergebnisse nochmals miteinander verglichen.

Mesogen	Phasenübergänge	spontane Polarisation (200V/10µm)
(18)	S _X 39°C S _C 82°C S _A 101°C i	142 nC/cm ²
(18a)	S _X 33°C S _C 76°C S _A 102°C i	99 nC/cm ²
(18b)	S _X 29°C S _C 74°C S _A 99°C i	84 nC/cm ²
(18c)	S _X 31°C S _C 74°C S _A 101°C i	66nC/cm ²

Tabelle 4-7

4.2.2 Dreikernige, interlayer vernetzbare Siloxane

Durch die Anknüpfung des chiralen Mesogen (7) (sowie der vernetzbaren Gruppe) an ein Polysiloxanrückgrat der Verdünnung (1:2.7) werden dessen Phasen ebenso deutlich verbreitert, wie das auch schon für (4) zu erkennen ist. Es resultieren jedoch deutlich höhere Phasenübergangstemperaturen, als dies für Polysiloxane mit (4) der Fall ist.

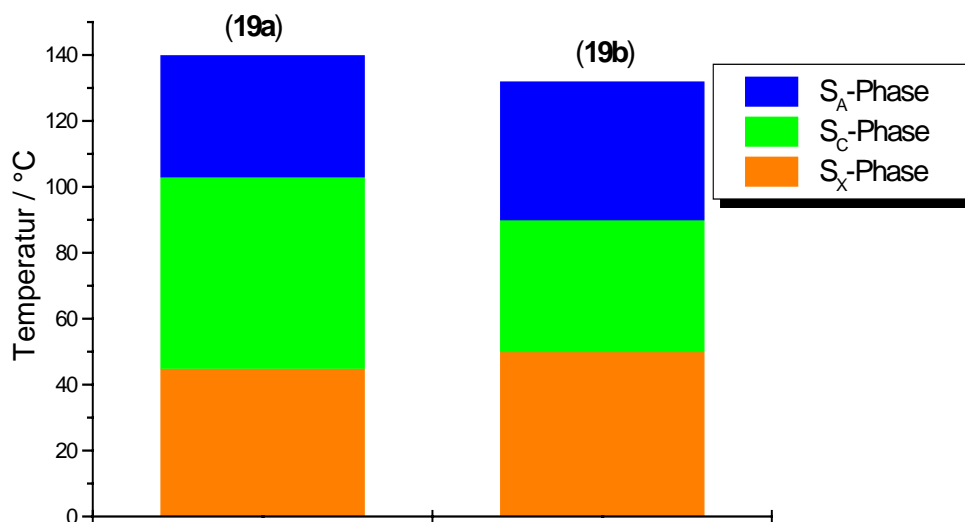


Abbildung 4-17: Vergleichende Darstellung der Phasenbreiten von (19a) und (19b)

Das Terpolysiloxan mit dem höheren Vernetzeranteil (**19b**) zeigt insgesamt etwas schmalere smektische Phasen.

In Tabelle 4-8 sind die Ergebnisse nochmals miteinander verglichen. Die spontanen Polarisierungen liegen dabei deutlich höher, als dies für die zweikernigen Mesogene mit (**4**) der Fall ist.

Mesogen	Phasenübergänge	spontane Polarisation (200V/10 μ m)
(19a)	S _X 45°C S _C 103°C S _A 140°C i	165 nC/cm ²
(19b)	S _X 52°C S _C 90°C S _A 132°C i	137 nC/cm ²

Tabelle 4-8

4.2.3 Zweikernige, intralayer vernetzbare Siloxane

Mesogen	Phasenübergänge	spontane Polarisation (200V/10 μ m)
(20)	S _X 25°C S _C 48°C S _A 69°C i	98 nC/cm ²

Tabelle 4-9

5. Neue Untersuchungsmethoden

Flüssigkristalline Elastomere vereinen die Gummielastizität eines Polymernetzwerkes mit den einzigartigen Eigenschaften von LC-Phasen [65,66,93-95]. Aufgrund ihrer anisotropen Orientierung in Verbindung mit Gummielastizität sind diese Materialien vielversprechend für Anwendungen im Bereich von Sensoren und Mikromotoren. Die Vereinigung von mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften bietet eine Vielzahl von interessanten, elektro-mechanischen als auch optisch-mechanischen Effekten.

5.1 Einleitung

Obwohl die flüssigkristallinen Phasenübergänge nur wenig durch die Netzwerkbildung beeinflusst werden, speichert das Netzwerk die Erinnerung an die Phase und Orientierung des Direktors während der Vernetzung und errichtet eine Beziehung zwischen der makroskopischen mechanischen Deformation des Materials und des mikroskopischen Orientierungszustandes der Mesogene. Der Versuch, in ferroelektrischen Elastomeren die Orientierung des Direktors durch ein elektrisches Feld zu ändern, führt zu einer Deformation des Netzwerkes und einer elastischen Antwort. Umgekehrt führt die mechanische Deformation des Netzwerkes zu einer elektrischen Antwort (bei ferroelektrischen Verbindungen), einem Piezoeffekt, wie er Kapitel 6 dieser Arbeit untersucht wird [Abbildung 5-1].

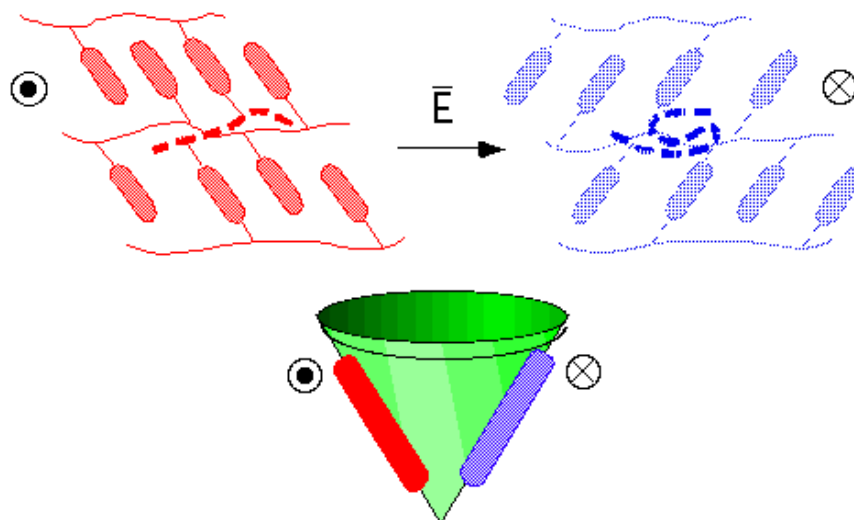


Abbildung 5-1: Wechselwirkung eines mechanischen und elektrischen Feldes in LC-Elastomeren

Eine Konsequenz aus diesem Verhalten ist, daß nematische LC Elastomere im elektrischen Feld nicht geschaltet werden können, weil die dielektrischen Eigenschaften zu schwach im Vergleich zu den elastischen Kräften im Netzwerk sind. Bei ferroelektrischen LC-Elastomeren kann die Wechselwirkung der spontanen Polarisation mit dem elektrischen Feld beträchtlich größer sein. Es ist deshalb möglich, echte ferroelektrische LC-Elastomere darzustellen [14,61,96,97]. Das Polymernetzwerk stabilisiert einen Teilzustand der Orientierung der Mesogene. Dabei arbeitet es wie eine entropieelastische Feder, welche weich genug ist, damit die Mesogen weiterhin ferroelektrisch schalten können. In Abhängigkeit der Vernetzungsdichte wirkt diese *Feder* mehr oder weniger stark [Abbildung 5-2].

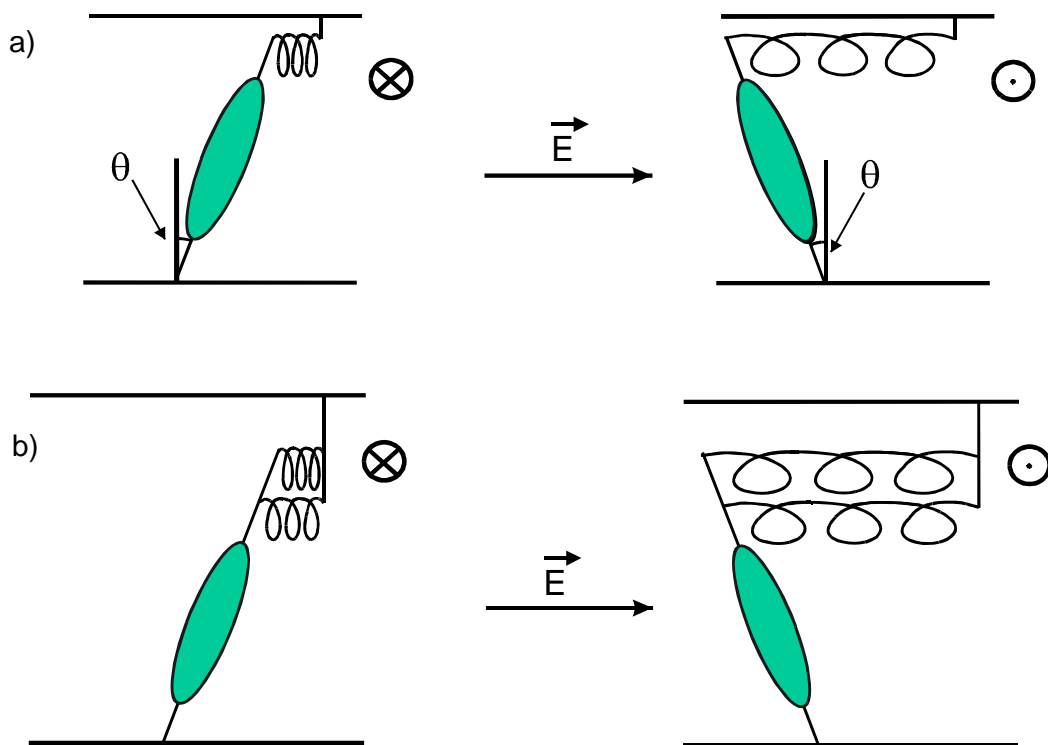


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der elastischen Rückstellkraft (*Feder*) in a) schwach vernetzten Elastomeren (Kraft ist nur schwach; symbolisiert durch eine Feder) und b) stark vernetzten Elastomeren (Kraft ist stärker; symbolisiert durch zwei Federn)

Eine ferroelektrische Hysterese kann für diese Systeme gemessen werden. Neben diesen elektro-optischen Untersuchungsmethoden sind eine Reihe von verschiedenen Experimenten wie dielektrische Spektroskopie [98], FT-IR [99,100], AFM [101] oder Interferometrie [102] ausgenutzt worden, um die Struktur und Dynamik von smektischen ferroelektrischen LC-Elastomeren zu studieren. Die Kopplung zwischen den elastischen Kräften des Polymernetzwerkes und der

Direktororientierung (ferroelektrisches Schalten) hängt stark von der Netzwerktopologie ab [Abbildung 1-15, Abbildung 5-3 und **Abbildung 5-4**].

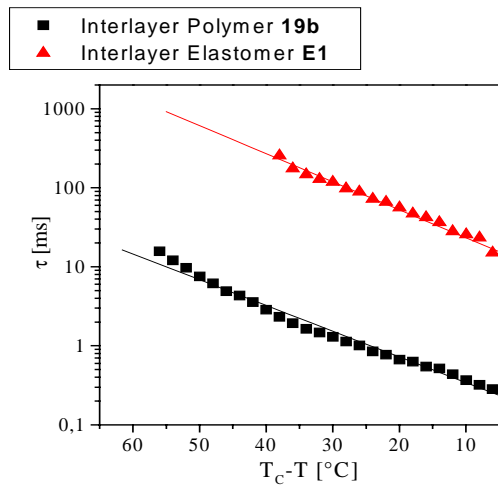


Abbildung 5-3: Schaltzeiten des interlayer Polymeren (19a) und Elastomeren E1 (nach Vernetzung); 10 μ m, 400 V

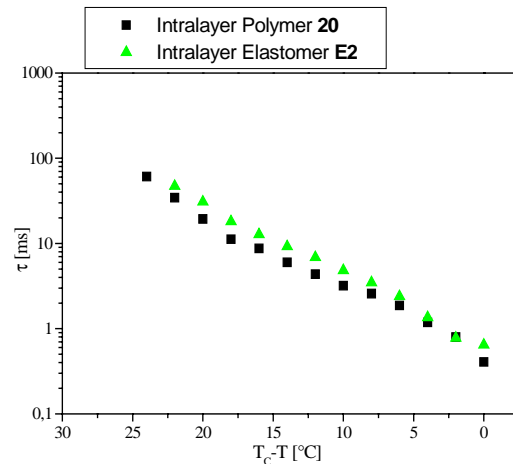


Abbildung 5-4: Schaltzeiten des intralayer Polymeren (20) und Elastomeren E2 (nach Vernetzung); 10 μ m, 200 V

Diese Kopplung kann, wie in Kapitel 3 (Synthesen) dieser Arbeit beschrieben, durch geeignete Variation der Substituenten am Ausgangspolymer beeinflusst werden. Falls die Netzpunkte überwiegend in der Siloxanschicht (intralayer Elastomer) liegen, ist der Einfluß des elastischen Netzwerk auf die Orientierung der Mesogene nur sehr schwach [61,70]. Die Netzwerktopologie ist vorzugsweise zweidimensional. Es ist in diesen Materialien nicht möglich, einen polaren Zustand in der S_C -Phase zu stabilisieren. Weiterhin steigen die Schaltzeiten im Vergleich zu dem nicht vernetzten Polymer nur wenig an [Abbildung 5-4]. Wird dagegen die Vernetzung zwischen verschiedenen Siloxanschichten (interlayer Elastomer) durchgeführt, wird der Einfluß des Netzwerkes sehr stark [14,70,71,97-102]. In diesem Fall kann das Netzwerk einen polaren Zustand in der S_C -Phase stabilisieren und das ferroelektrische Schalten wird stark asymmetrisch und die Schaltzeiten steigen stark an (Abbildung 5-3). Dieser Unterschied in den Netzwerktopologien ist auch in den ferroelektrischen Hysteresen dieser beiden Systeme zu erkennen. Der Einfluß des Netzwerkes im interlayer Elastomeren ist deutlich größer. Hier verschiebt sich die Hysterese und wird asymmetrisch, im Gegensatz zum intralayer Elastomeren, wo die Hysterese auch nach Vernetzung noch symmetrisch ist.

Nicht nur die ferroelektrische Polarisierung, wie sie bei den LC-Elastomeren beobachtet wird, unterscheidet sie von isotropen elastischen Materialien. Ebenso sind die mechanischen Eigenschaften dieser mesogenen Elastomere im wesentlichen verschieden von denen elastischer Materialien. Für die Ermittlung der elastischen Module von flüssigkristallinen Elastomeren wurden schon verschiedene mechanische Methoden vorgeschlagen [103,104]. Einen vergleichenden Überblick über die elastischen Eigenschaften von flüssigkristallinen Elastomeren ist in dem Übersichtsartikel von Terentjev [105] zu finden. Eine dieser neuen Eigenschaften, welche von der Theorie vorhergesagt wird, ist die generell nicht symmetrische gummielastische Reaktion, welche zurückzuführen ist auf die Wechselwirkung der anisotropen Mesogene mit der elastischen Dehnung des Netzwerkes.

Die meisten Untersuchungen von elastischen Eigenschaften an vernetzten Systemen wurden an nematischen Elastomeren durchgeführt [65,93,94,106]. In den typischen Experimenten, wie sie in der Arbeitsgruppe von Prof. Finkelmann durchgeführt werden, werden die elastischen Module durch eine eindimensionale Verstreckung von kleinen LC Elastomerfilmen bestimmt. Für Elastomere in der S_A -Phase wurden sehr unterschiedliche Module für Deformationen parallel und senkrecht zu den smektischen Schichten gefunden [104]. Hingegen sind Messung an schaltbaren ferroelektrischen Netzwerken (in der S_C -Phase) bislang nicht gemacht worden. Um den Einfluß der Netzwerkelastizität auf die Reorientierung des Direktors (ferroelektrisches Schalten) und die Beziehung zu den mechanischen Eigenschaften in Proben mit unterschiedlichen Netzwerktopologien zu verstehen, sind weitere Informationen des elastischen Verhaltens der Proben notwendig.

Dazu wurden in Zusammenarbeit mit Priv. Doz. R. Stannarius (Universität Leipzig) mechanische Untersuchungen an vernetzbaren Polymeren durchgeführt. Wie erste Versuche gezeigt haben, lassen sich auch polymere Flüssigkristalle wie Seifenblasen aufblasen. Nach grundlegenden Arbeiten von Herrn Stannarius [107] lassen sich daraus Aussagen zu den elastischen Eigenschaften der Flüssigkristalle gewinnen. Dazu wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Stannarius ein neues Experiment entwickelt, um die elastischen Eigenschaften in makroskopisch orientierten Proben zu untersuchen. Dazu wurde ein einfacher Versuchsaufbau realisiert (siehe folgenden Abschnitt). Am interessantesten erscheint dabei der

Versuch, elastische Daten von diesen ferroelektrischen Elastomeren durch Untersuchung von freistehenden Elastomerfilmen zu erhalten. Diese Filme können sehr einfach und gut aus einer geringen Menge Material erhalten werden und besitzen dabei eine charakteristische makroskopische Orientierung der Schichten [108]. Dazu wurden freistehende planare Filme von unvernetztem Material (**19a**) und (**20**) zu runden Blasen aufgeblasen. Die Methode, welche hierzu angewendet wird, wurde schon früher beschrieben [107,109,110] und ist dem Aufblasen von Seifenblasen aus planaren Seifenfilmen analog. Die Blasen, welche einige Millimeter Durchmesser besitzen, werden dann durch UV-Bestrahlung zu LC-Elastomeren photovernetzt. Diese werden für unsere Experimente benutzt, um Aussagen über das mechanische Verhalten und damit auch über ihren Orientierungszustand zu erhalten.

5.2 Experimenteller Aufbau

Der grundlegende Versuchsaufbau für die Präparation von smektischen Blasen (und damit Ballons) ist analog dem, welcher für die Untersuchungen von niedermolekularen smektischen Verbindungen beschrieben wurde [107]. In Abbildung 5-5 ist der schematische Aufbau wiedergegeben. Ein freistehender Film von vernetzbarem Polymer wird auf das offene Ende einer Glaskapillare geschmiert. Die Glaskapillare mündet in eine Kupferthermobox. Die Temperatur in der Box kann zwischen Raumtemperatur und über 190°C kontrolliert variiert werden. Bei Raumtemperatur ist die Viskosität von Polymeren sehr hoch und es ist praktisch unmöglich, freistehende Filme daraus zu erzeugen. Folglich wird das Material zuvor erhitzt und der Film wird vorzugsweise beim Phasenübergang S_A -isotrop erzeugt, indem mit einem Spatel der dann flüssige Film über die Kapillare gezogen wird. Obwohl freistehende Filme in der isotropen Phase nicht stabil sind, konnte aus den Polymeren (**19a**) und (**20**) etwa 5 bis 10°C oberhalb der Klärtemperatur freistehende Filme gezogen werden. Dies ist im Einklang mit den schon früher in der Arbeitsgruppe Zentel und Arbeitsgruppe Decher erhaltenen Resultaten für freistehende Polymerfilme mit den gleichen Materialien. Diese Stabilität läßt sich auf die Existenz einer smektischen Ordnung an der Filmoberfläche in einem bestimmten Temperaturintervall oberhalb der Klärtemperatur zurückführen. Die planaren Filme wurden vorsichtig durch hineinpumpen von Luft mit Hilfe einer Spritze zu Blasen

aufgeblasen. Der endgültige Radius der Blase R in den Experimenten lag typischer Weise bei 3 mm.

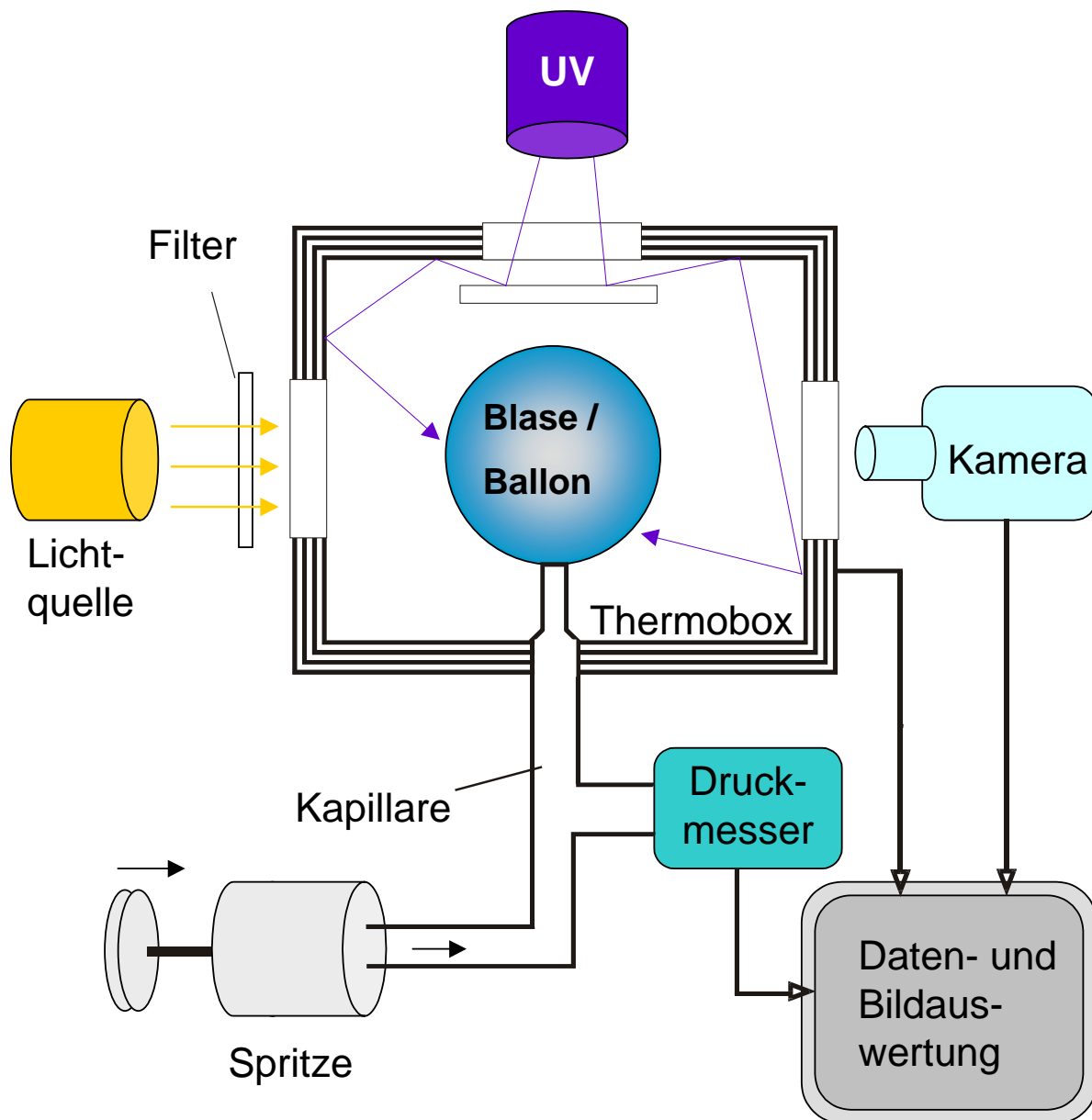


Abbildung 5-5: Versuchsaufbau für die Präparation und Untersuchung von ferroelektrischen flüssigkristallinen Elastomerballons.

Für die optische Beobachtung wird die Blase mit parallelem Licht bestrahlt. Ein Borsilikatfilter mit einer Absorptionskante bei 320 nm wurde zu Vermeidung von unkontrollierten Photoreaktionen (z. B. Photofries-Reaktion), sowie ungewollter Vernetzung eingesetzt. Transmissionsbilder wurden unter Zuhilfenahme einer HAMAMATSU Video Kamera aufgenommen und mit Hilfe eines Computers digital verarbeitet. Der Radius der Blasen kann durch die digitale Datenverarbeitung mit

einer Genauigkeit von 0,01 mm bestimmt werden. Neben dieser absoluten Meßmethode wurde eine spezielle Technik angewendet, um relative Radiusänderungen, welche aus dem Auf- und Abpumpen der Blasen resultieren, zu bestimmen. Statt das der Ballonradius separat gemessen wurde, wurde ein Referenzbild eines Ballons benutzt, bei dem der innere Druck nahe bei Null lag. Dieses Referenzbild eines Ballons wurde durch geeignete Skalierungsfaktoren vergrößert und digital von dem auszuwertenden Bild subtrahiert.

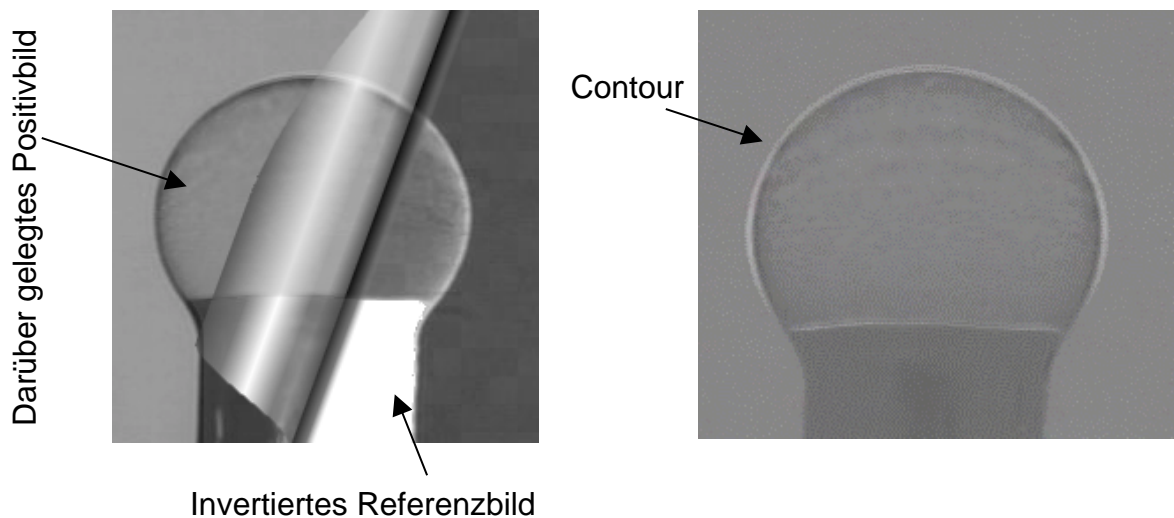


Abbildung 5-6: Links: Überlagerung von Referenzbild und Ballonaufnahme; rechts: Verlagerung und in der Größe an das Referenzbild angepaßtes Bild, so daß die Contour erkannt werden kann

Wenn der Skalierungsfaktor und die Position des Referenzbildes genau ausgewählt sind, ist das Differenzbild einheitlich schwarz. Dies ergibt die Möglichkeit, die Verhältnisse der Radien der Ballons mit einer sehr viel höheren Genauigkeit zu bestimmen, als es durch Vergleich der Daten eines jeden einzelnen Bildes möglich ist. Dies ist auch eine bequeme Methode, mögliche Unterschiede und Änderungen in der Gestalt des Ballons zu dedektieren. Wenn Abweichungen beobachtet werden, ist dies ein Hinweis einer inhomogenen Vernetzung des jeweiligen Ballons, so daß solche Ballons von der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden konnten. In Abbildung 5-7 ist das Aufpumpen einer Blase in verschiedenen Stadien gezeigt.

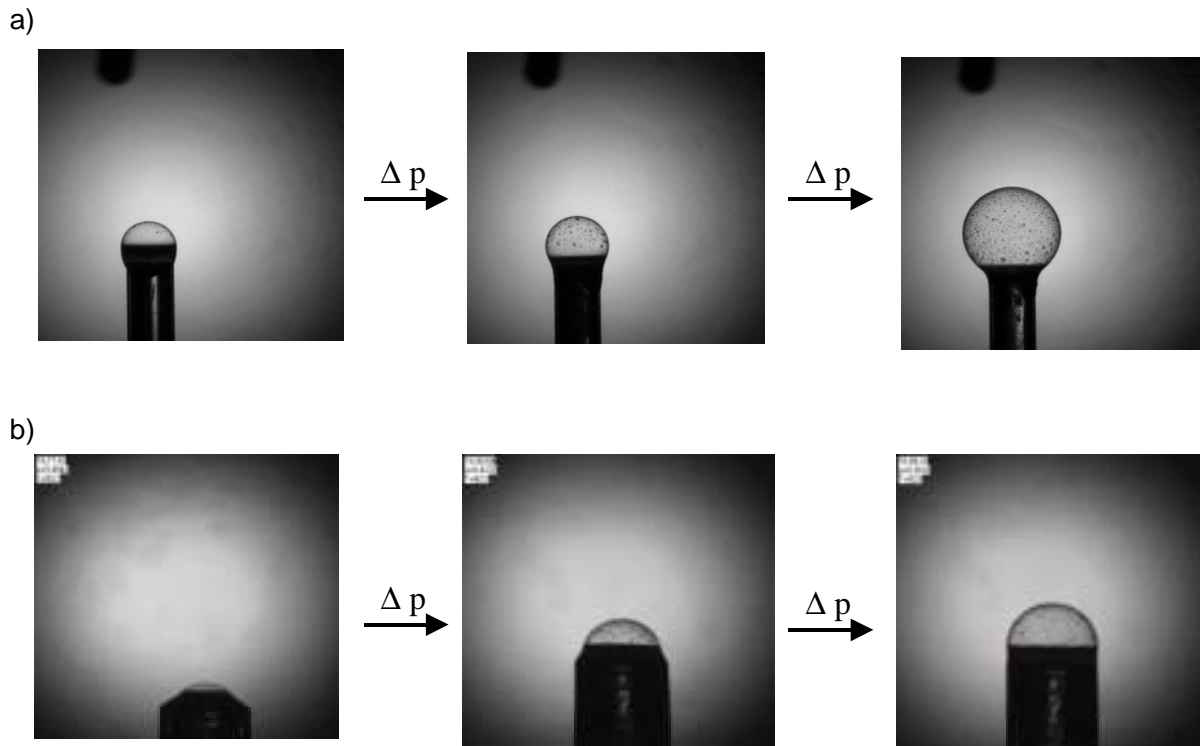


Abbildung 5-7: Aufpumpen einer Blase a) auf einer schmalen Kapillare (Filme auf diesen Kapillaren lassen sich sehr leicht erhalten, dafür aber nur schwierig aufzupumpen) und b) auf einer weiten Kapillare (hier sind die Filme deutlich schwieriger zu erhalten, dann aber sehr viel einfacher aufzupumpen)

5.3 Experimentelle Ergebnisse

Für Volumenproben der LC-Elastomere wurde festgestellt, daß die Phasenübergangstemperaturen beim Vernetzen beinahe unverändert bleiben (bis auf wenige Grad [97]). Für dünne Filme eines solchen stärker vernetzten Systems sind Röntgenuntersuchungen notwendig, um dies genauer zu beweisen. Temperaturabhängige AFM-Messungen [101] zeigen Stufen an der Oberfläche smektischen Phasen. Diese werden sogar in der isotropen Phase (nach Vernetzung) beobachtet. Nachdem für diese Arbeit Filme von einigen hundert Schichten Dicke untersucht wurden, ist anzunehmen, daß die Veränderung im Filmmaterial übereinstimmt mit der in Volumenproben.

Untersuchungen der elastischen Eigenschaften sind für einen weiten Temperaturbereich gemacht worden, um die Abhängigkeit der elastischen Module von der Temperatur und den flüssigkristallinen Mesophasen zu untersuchen. Beide untersuchten Polymere (**19a**) und (**20**) werden in der S_A -Phase wenige Grad

unterhalb der Phasenumwandlung S_A -isotrop vernetzt. Dabei sind die Phasenübergänge für die beiden untersuchten Polymere (19a) und (20) sehr verschieden, was beim Vergleich der beiden Materialien berücksichtigt werden muß. Vor der Vernetzung besteht die Blase aus einer beweglichen Membran innerhalb derer die smektischen Schichten perfekt parallel zur Filmoberfläche gestapelt sind. Innerhalb der smektischen Schichten verhält sich das Material wie eine Flüssigkeit ohne meßbare Elastizität. Die runde Form der Blase ist durch die Oberflächenspannung bestimmt, welche eine Minimierung der Oberfläche anstrebt. Das Verhalten der Polymerblase auf Änderungen des Luftvolumen im Inneren ist vollständig durch die Laplace-Young Beziehung beschrieben:

$$P = 4\sigma/R$$

Gleichung 5-1: Laplace-Young Gleichung

wobei σ die Oberflächenspannung und P der innere Überdruck (Laplace-Druck) ist. Nachdem Luft in die Blase gepumpt wird, wächst der Radius wobei gleichzeitig der Druckunterschied zwischen innerem und äußerem Druck kleiner wird, und die neue Gleichgewichtsform wird erreicht. Während der Experimente ist keine Abweichung von der sphärischen Form der Blasen festgestellt worden. Abbildung 5-8 zeigt den inneren Überdruck als Funktion des Krümmungsradius für das Polymer (20). Vor dem Vernetzen sind die Polymerblasen sehr empfindlich und zerplatzen relativ rasch beim Aufblasen. Aus diesem Grunde wurde auf extensiven Messungen der $P(R)$ -Charakteristik über einen weiten Radiusbereich verzichtet.

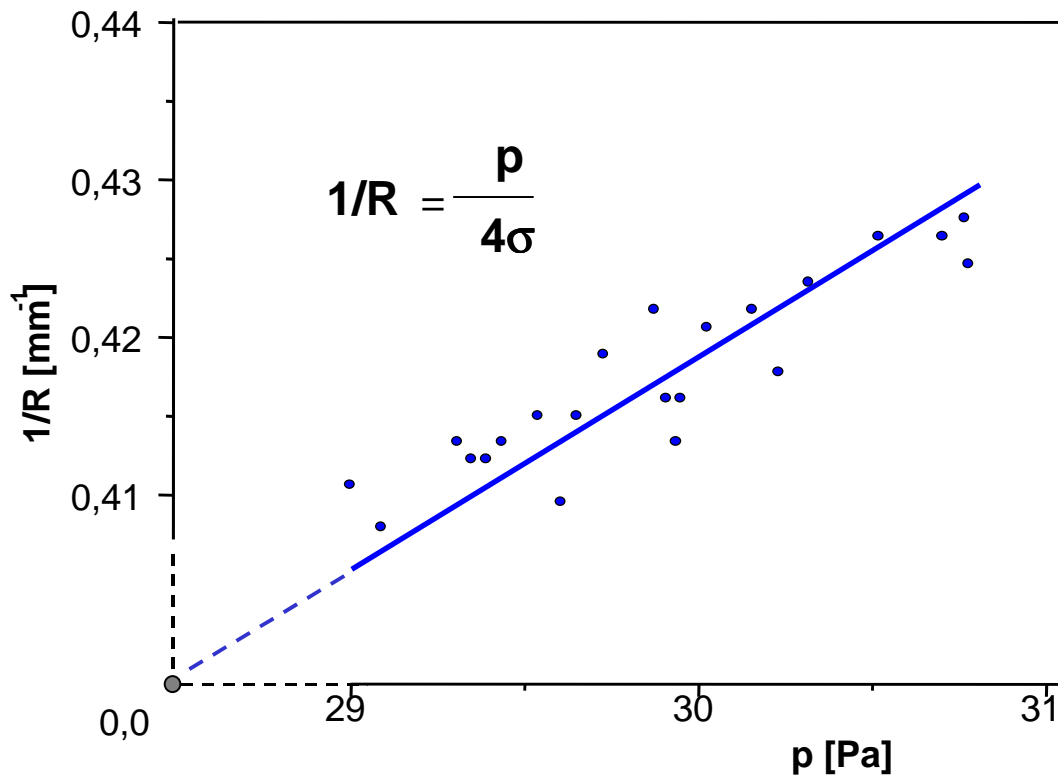


Abbildung 5-8: Inverse Druck/Radius-Kurve für das unvernetzte Polymer (**20**) bei 73°C. Die durchgezogene Gerade ist ein linearer Fit (**Gleichung 5-1**) mit der Steigung $(4\sigma)^{-1}$ als einigem freien Parameter; aus diesem erhält man die Oberflächenspannung von $\sigma = (17,9\pm 1) \cdot 10^{-3}$ N/m

Die Oberflächenspannung σ , welches aus den Druck und Radiusdaten ermittelt wird, betragen für das intralayer vernetzbare Polymer (**20**) bei 73°C (S_A) $17,9\pm 1 \cdot 10^{-3}$ N/m und für das interlayer vernetzbare Polymer (**19a**) bei 137°C (S_A) $16,8\pm 1 \cdot 10^{-3}$ N/m. Die P(R)-Beziehung ist vollständig durch die Oberflächenspannung bestimmt. σ liegt für die LC-Polymere in der selben Größenordnung wie für niedermolekulare smektische Verbindungen [111,112].

Während der Belichtung der Blasen mit UV-Licht ist es aus technischen Gründen nicht möglich, die Blasen zu beobachten, da die UV Intensität für die Videokamera zu hoch ist. Während der Bildung eines elastischen Netzwerkes durch die UV-Bestrahlung verschwindet die Fluidität der Probe. Die viskosen und elastischen Eigenschaften der Membran ändern sich stark. Die erste klare Beobachtung ist, dass im Gegensatz zu den oberflächenspannungskontrollierten Blasen, die nunmehr entstandenen elastischen Ballons eine deutliche Abweichung von der sphärischen Form (Kugelgestalt) zeigen können, wenn sie inhomogen vernetzt werden und dabei stabil sind. Dies ist ein sicherer Beweis dafür, daß der flüssige Charakter des

Materials verloren gegangen ist. In Abbildung 5-9 ist ein solcher Ballon mit einem uneinheitlichen Dickenprofil gezeigt. In einem Teil des Ballons ist die Vernetzung nicht vollständig. Daher führt die Änderung des inneren Gasvolumens nur zu einer Veränderung der *Nase* und nicht des Ballons. Für die weiteren Untersuchungen wurden nur Blasen ausgewählt, welche ihre Form während des Auf- oder Abpumpens beibehielten, um sicherzugehen, daß die Ballonmembran gleichmäßig gedehnt wird.



$$P = 186 \text{ Pa}$$

Abbildung 5-9: Unvollständig vernetzte Blase. Nach Aufpumpen der Blase wächst lediglich die unvernetzte *Nase* aus der sphärischen Form heraus

Wenn Luft in eine vernetzte Blase gepumpt wird, so verhält sich diese wie ein Gummiballon: der innere Druck und der Radius steigen beide an. In Abbildung 5-10 ist die dynamische Antwort des Ballons auf eine Volumenänderung im Inneren gezeigt.

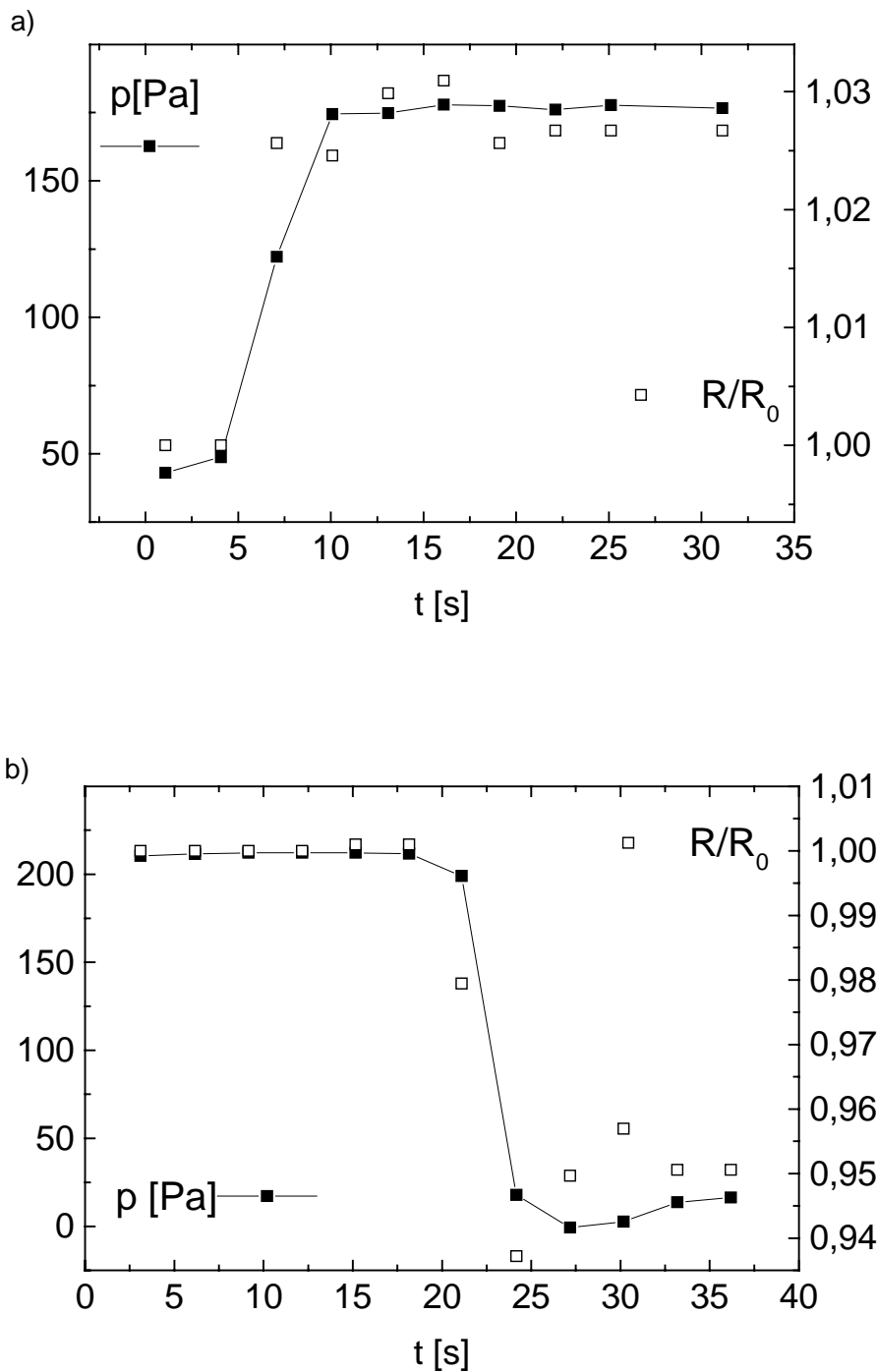


Abbildung 5-10: Dynamisches Verhalten eines intralayer Ballons nach Druckänderung ($T = 73^{\circ}\text{C}$); a) nach Aufpumpen; b) nach Abpumpen. Die Radiuskurve folgt der Druckänderung ohne meßbare Verzögerung

Bei den Messungen wurde die Integrationszeit des Drucksensor gleich 1 gesetzt und alle 3 Sekunden ein Meßwert aufgenommen. Innerhalb dieser Auflösung ist die mechanische Antwort auf Volumenänderungen praktisch ohne Verspätung zu messen. Eine genaue Messung der Dynamik war bei diesen Untersuchungen nicht

geplant. Für die Messungen der statischen Druck/Radiusbeziehung wird nach jeder Volumenänderung einige Sekunden gewartet, um sicherzugehen daß sich das Gleichgewicht zwischen Druck und Radius eingestellt hat. Diese Werte bleiben solange konstant, bis eine weitere Änderung des Luftvolumens erfolgt. Daher können langsame Relaxationsprozesse durch Fließbewegungen des Materials in der Membran ausgeschlossen werden. Ein experimenteller Test der Reversibilität der Dehnung ist der Vergleich eines Ballons, nachdem Temperatur und Druck umfangreich variiert wurden. Dieser zeigte auch nach mehreren Änderungen von Druck und Temperatur gleiches Verhalten wie anfänglich.

Der innere Druck kann um mehr als eine Größenordnung über dem Anfangsdruck (Laplace) der unvernetzten Blase ansteigen, während die Größe des Ballons nur um wenige Prozent zunimmt. Umgekehrt kann bei Verringerung des Luftvolumens im Ballon sogar ein leichter Unterdruck erzeugt werden. Dies ist für unvernetzte Blasen völlig unmöglich, da ja für ein rein oberflächenspannungskontrolliertes Polymer eine Druckdifferenz von Null einem planaren Film entspricht. Da die Membranfläche nicht unter die Originalgröße schrumpft, zeigt der Ballon charakteristische Falten, wenn weiterhin Luft aus dem Ballon gesaugt wird [Abbildung 5-11]. Nachdem der Ballon wieder aufgepumpt wird, wird die alte Form zurückerhalten, sobald die Druckdifferenz wieder positiv wird.



P = 91,7 Pa

P = -0,25 Pa

P = 1,15 Pa

Abbildung 5-11: Form eines LC-Elastomerballons (**E2**) bei verschiedenen Drücken

Abbildung 5-12 zeigt das Verhältnis des Ballondurchmessers bei verschiedenen Temperaturen zu dem Radius bei der Referenztemperatur von 48°C für das Elastomer **E2**. Nach Vernetzung war der Ballon Temperaturen von 40 °C bis 173°C

ausgesetzt und die Größe des entspannten Ballons wurde für verschieden Temperaturen bestimmt. Der Überdruck bei diesen Messungen war nahe Null ($0 < P < 6 \text{ Pa}$).

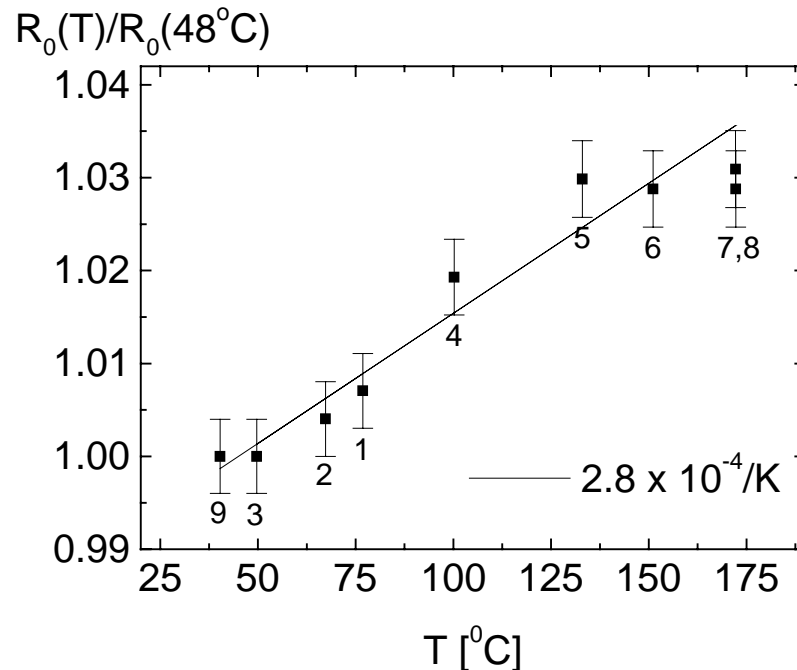


Abbildung 5-12: Radius eines entspannten Ballons ($\Delta P \cong 0$) als Funktion der Temperatur. Aus der Steigung der Kurve erhält man den linearen Expansionskoeffizienten des Materials

Eine genaue Messung ist prinzipiell möglich, aber schwierig durchzuführen. Die Reihenfolge der Meßwerte ist durch Nummern gekennzeichnet. Der Meßzeitraum dieser Messung beträgt über zwei Stunden. Die Stabilität des Ballons in diesem Temperaturbereich ist ein weiterer Nachweis, daß sich das Netzwerk vollständig gebildet und die Beweglichkeit einer Flüssigkeit verloren hat. Die Temperaturcharakteristik zeigt dabei im Rahmen der experimentellen Genauigkeit ein lineares Verhalten. Selbst im Bereich der Phasenumwandlung ist keine Abweichung von diesem linearen Verhalten zu erkennen. Wenn man die Steigung der Temperaturkurve ($\alpha = 0,00028/\text{K}$) als linearen Expansionskoeffizienten des Materials interpretiert, ist damit ein Volumenexpansionskoeffizient von $\gamma = 0.00084/\text{K}$ verbunden. Dies kann komplett der thermischen Expansion des mesogenen Materials zugeschrieben werden, wobei der Expansionskoeffizient in der erwarteten Größenordnung liegt.

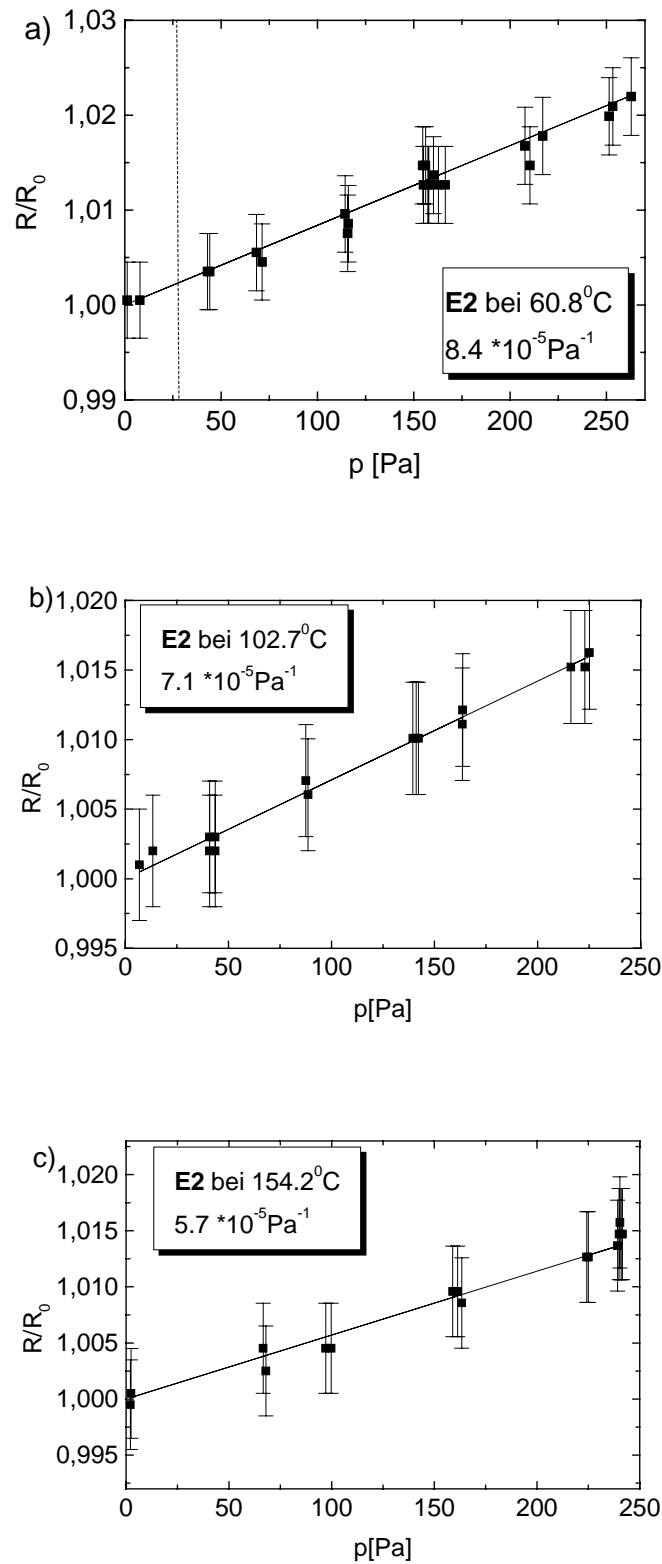


Abbildung 5-13: Dehnung eines Elastomerballon (E2) als Funktion des angewendeten Druckes bei den Temperaturen : a) $60,8^\circ\text{C}$ (S_C^*); b) $102,7^\circ\text{C}$ und c) $154,2^\circ\text{C}$ (isotrope Phase)

Innerhalb der experimentellen Genauigkeit kann ein linearer Fit durch die Meßwerte der Radius/Druckkurve gelegt werden. Die Steigung dieser Kurven ist nur schwach temperaturabhängig, für niedrigere Temperaturen führt der selbe Überdruck zu einer größeren Expansion des Ballons. Die Steigung bietet direkten Zugriff auf die elastischen Eigenschaften des Materials und mit einem angemessenen Model können die elastischen Module erhalten werden. Da die Meßwerte, die für die Auswertung berücksichtigt wurden, immer von demselben Ballon stammen, können Fehler in der Schichtdicke ausgeschlossen werden. Die gepunktete Linie in Abbildung 5-13a zeigt den Laplace-Druck (Gleichung 5-1) einer unvernetzten Polymerblase mit den Parametern des selben Materials.

Die Temperaturabhängigkeit der Steigung der R(P)-Kurve für einen zweiten Ballon ist in Abbildung 5-14 gezeigt.

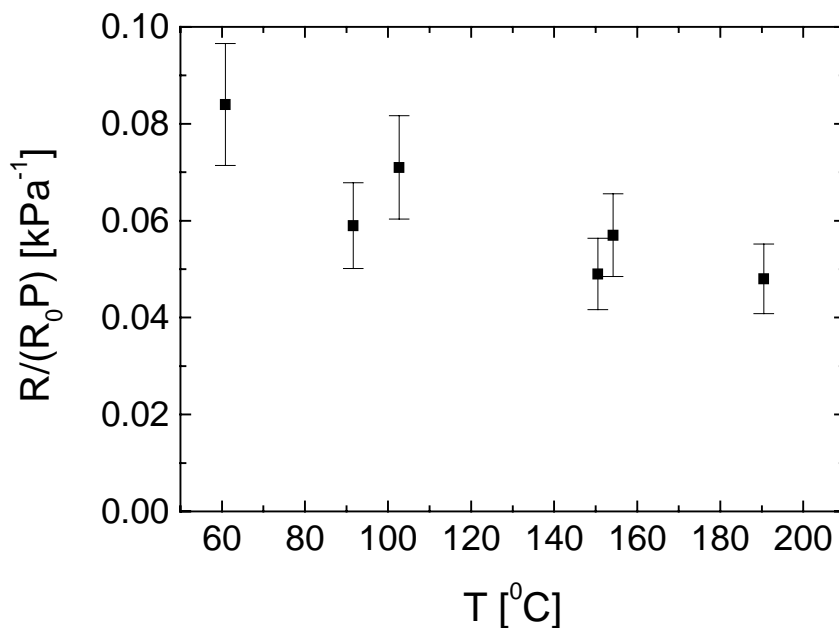


Abbildung 5-14: Steigung der Kurve R(p) als Funktion der Temperatur. Sie zeigt an, daß mit steigender Temperatur die elastischen Module gleichmäßig ansteigen

Auch hier steigt die Elastizität des Materials mit steigender Temperatur. Es konnten keine qualitativen Unterschiede zwischen den Werten im smektischen und isotropen Temperaturbereich gefunden. Dies deutet darauf hin, daß derselbe Mechanismus die elastischen Eigenschaften bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse der unterschiedlichen Ballons können nicht ohne weiteres quantitativ miteinander

verglichen werden, bevor nicht die Einflüsse der unterschiedlichen Filmdicken und Ballonradien untersucht sind. Auf der Basis eines von Priv. Doz. R. Stannarius entwickelten Modells, welches diese geometrischen Unterschiede in Betracht zieht, werden die elastischen Materialparameter bestimmt und verglichen. Dabei ist zu beachten, daß die charakteristische Temperaturabhängigkeit der Dehnung vs. Kraftkurve (Abbildung 5-13 und Abbildung 5-14) für die einzelnen Ballons modelunabhängig sind. Sie sind nicht durch eine uneinheitliche Filmdicke beeinflusst, welche lediglich für eine absolute Unsicherheit der elastischen Module wichtig ist.

Ein Vergleich von inter- und intralayer LC-Elastomerballons offenbart ein qualitativ gleiches Verhalten (Abbildung 5-15).

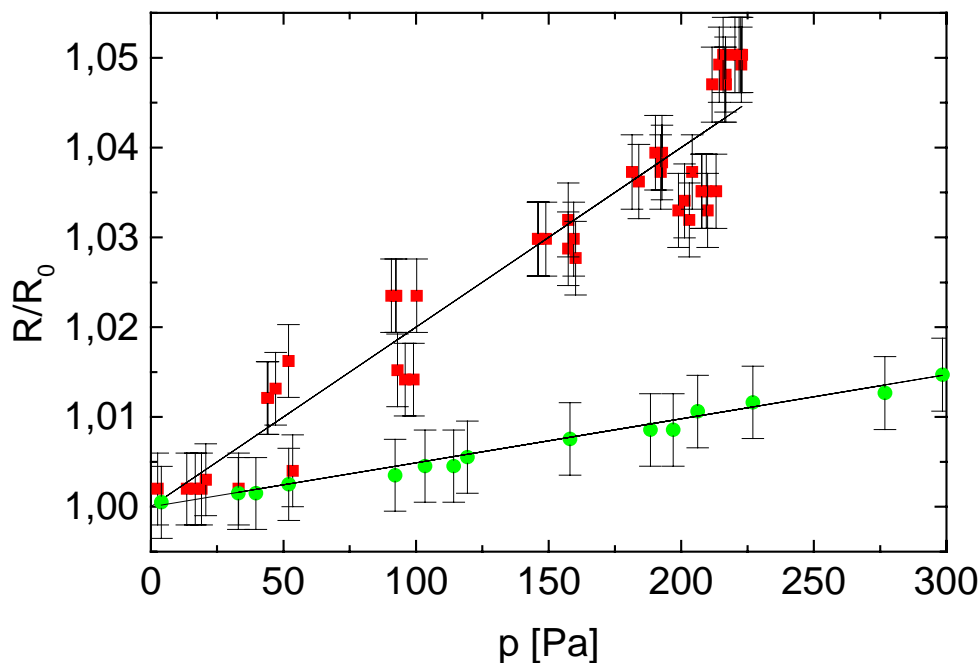


Abbildung 5-15: Vergleich von interlayer (rot) und intralayer (grün). Die interlayer Blase wurde bei 139°C aufgepumpt und bei 125°C vernetzt. Die elastischen Meßwerte wurden bei 139°C aufgenommen ($r = 2,38\text{mm}$; Dicke = $1,8\mu\text{m}$). Die intralayer Blase wurde bei 76°C aufgepumpt und bei 69°C vernetzt (Meßtemperatur = 150°C , $r = 2,75\text{mm}$; Dicke = $2,7\mu\text{m}$)

Die interlayer vernetzbaren Probe, bei welcher eher ein dreidimensionales Netzwerk erwartet wird, und die intralayer vernetzbare Probe, in der die Bildung eines zweidimensionalen Netzwerkes überwiegen sollte, zeigen ein vergleichbares Verhalten. Beide LCE-Materialien zeigen eine rein elastische Reaktion auf eine

isotrope zweidimensionale Verstreckung in der smektischen Schichtebene. Die mit dem Meßaufbau maximal erreichbare Expansion der Ballons betrug etwa 5%. Der anwendbare Druck wurde durch verschiedene Faktoren begrenzt: entweder zerrissen die Membranen oder der Ballon verlor den Kontakt zur Glaskapillare und rutschte von dieser ab, wenn der Überdruck größer als 300 Pa wurde.

5.4 Model

Bevor die experimentellen Ergebnisse quantitativ analysiert werden, wird eine kurze qualitative Diskussion der Beobachtungen gemacht. Abbildung 5-16 illustriert ein mögliches Szenario der R^{-1} vs. P Charakteristik:

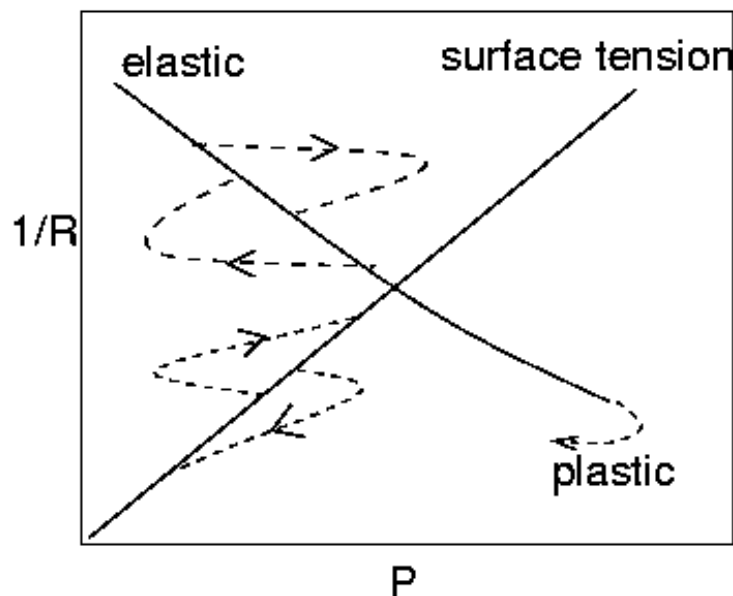


Abbildung 5-16: Schematische Darstellung der $1/R$ gegen P Kurve. Hier werden nur kleine Deformationen betrachtet (nur für den Fall einer rein elastischen Reaktion sowie nur oberflächenspannungskontrollierten Resonanz im Gleichgewichtszustand / durchgezogene Linie). Die gepunkteten Linien stellen die erwarteten Abweichung dar, im Falle einer Druckänderung, welche schneller erfolgt, als es die viskose Reaktion der Blase erlaubt sowie irreversible Deformationen

Die durchgezogenen Linien entspricht jeweils dem Gleichgewichtszustand eines Ballons mit rein elastischem Verhalten und einer smektischen, oberflächenspannungsbestimmten Blase. Wenn Änderung der Luftvolumina in der Blase schneller erfolgen als die typische Reaktionszeit des Materials, ergeben sich von der Gleichgewichtskurve Abweichungen, wie sie in Abbildung 5-16 durch die

gepunkteten Linien schematisch dargestellt sind. Ein schnelles Aufblasen oder Ablassen von Luft führt zu einer anfänglichen Steigerung oder Rückgang des inneren Überdrucks bevor der Radius sich ändern kann. Erst dann wird der neue Gleichgewichtszustand erreicht. Im Falle einer plastischen Deformierung des vernetzten Materials verläßt das System die anfängliche elastische Gleichgewichtskurve (gepunktete rechte Prolongation der elastischen Kurve). Die Form der P(R)-Kurve hat sich als sensitiver Indikator der viskosen, elastischen und plastischen Eigenschaften des vernetzten Materials bewährt.

Solange die Vernetzung nicht vollständig ist, paßt sich der Radius der Blase dem Gasvolumen im Inneren an und der innere Überdruck entspannt sich schnell. Nur nachdem das Material vollständig vernetzt ist, bleibt der Überdruck nach einem Aufpumpen erhalten und wird durch die elastischen Netzwerkkräfte ausgeglichen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigen deutlich, daß nach genügend langer Belichtung mit UV-Licht die Proben allesamt LC-Elastomere gebildet haben und das Material innerhalb seiner Schichten nicht mehr flüssig ist. Die optimale Belichtungszeit wurde dadurch erhalten, daß eine Blase in regelmäßigen Abständen während der Belichtung aufgepumpt wurde und deren Verhalten analysiert wurde. Die für die vollständige Vernetzung nötige Zeit hängt von der Intensität der UV Strahlung ab. Eine direkte Belichtung kam nicht in Frage, da sich dann am oberen Ende der Probe eine *Kappe* bildete, die langsam an der Membran herunter rutsche, so daß eine indirekte Belichtung gewählt wurde. Die Belichtungszeiten wurden dadurch sehr lang (>1h).

Um die elastischen Module aus den experimentellen Daten zu erhalten, wurde von Herrn Stannarius eine Beziehung zwischen dem inneren Druck (Kraft) des Ballons und den elastischen Eigenschaften der Membran (Dehnung) hergeleitet. Ausgangspunkt dieses Modells ist die Kombination der klassischen Kautschuktheorie mit der Inkompressibilität der smektischen Schichten. Diese Theorie ist im Anhang dieser Arbeit in ihrer ausführlichen Form wiedergegeben.

Aus dieser Theorie ergibt sich, wenn man einen uniaxiale Kraft in der Schichtebene eines solchen freistehenden S_A -Film einwirken läßt, daß die Schichten (in der xy-Ebene) als unverändert angesehen werden können. Abbildung 5-17 charakterisiert

die Deformation eines S_A -Filmes unter der Wirkung einer uniaxialen Kraft in der Schichtebene.

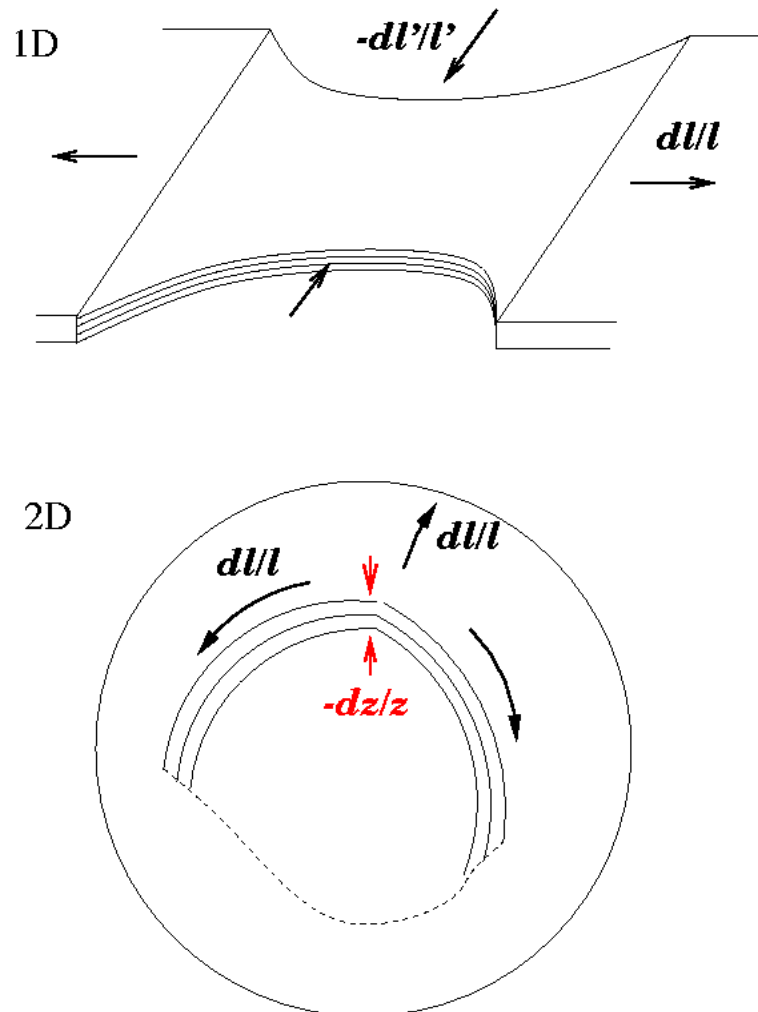


Abbildung 5-17: Schematische Darstellung der uniaxialen (1-dimensionale) Verstreckung eines planaren, freistehenden LC-Elastomerfilmes (oben) und Verstreckung in der Ebene (2-dimensionale) eines Elastomerballons

Die Kontraktion in der Ebene senkrecht zu der Kraftachse ersetzt die Dehnung entlang der Kraftachse. Daraus resultiert, daß die Filmdicke praktisch nicht beeinflusst wird und unverändert bleibt.

Werden nur kleine (positive) Deformationen betrachtet, ergibt sich aus dem Model (siehe Anhang) die Gleichung:

$$p = 4D_0B \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right) \quad \text{oder} \quad p = \frac{4D_0}{R_0} B \frac{\delta R}{R_0}$$

Gleichung 5-2

Der entspannte Radius R_0 wird an der Grenze $p = 0$ erreicht und die Steigung der Radius vs. Druckkurve (in Abwesenheit einer Entropieelastizität für kleine Deformationen) steht in linearer Beziehung zu dem elastischen Kompressionsmodul. Der Überdruck im Ballon ist der Filmschichtdicke D_0 direkt proportional, was durch entsprechende optische Methoden bestimmt wird.

Im einfachen Model wird vorausgesetzt, daß die smektischen Schichten komprimiert werden, wenn das Material gleichmäßig in der Ebene gestreckt wird. Natürlich hat der Film auch andere Möglichkeiten, sein gegebenes Volumen bei seitlicher Dehnung einzuhalten. Die erste Möglichkeit, die Reduktion der Zahl von smektischen Schichten, sollte eindeutig aus dem Experiment erkannt werden. Denn ein solcher Vorgang ist gleichbedeutend mit einem partiellen Zerreißen des Filmes und wäre irreversible, was ganz im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen steht. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Veränderung des Tiltwinkels der Moleküle in Bezug auf die Schichtnormalen. Mit einem solch induzierten Tilt würde die Schichtdicke mit zunehmenden Tiltwinkel kleiner werden. Auf diese Weise kann das System auf eine seitliche Kraft mit einem induzierten Tilt reagieren.

Die in diesem Model gemachten Aussagen beruhen auf eine Anzahl von Annahmen, die einer gewissen Vorsicht bedürfen, wenn dieses Model auf die Daten aus dem Experiment angewendet werden soll. Zum Beispiel können Entropieelastizität und Schichtkompression gemeinsam auftreten. Weiterhin ist die Annahme einer exakten sphärischen Membran nicht korrekt, da der Ballon auf einer Kapillare aufliegt, welche eine Art Stufe darstellt und die Symmetrie stört. Und letztlich wurde keine bislang keine einheitliche Membrandicke der Ballons während der Experimente erreicht. Nichtsdestotrotz können die Daten, die an ein und demselben Ballon gemessen wurden, direkt miteinander verglichen werden und daraus Informationen über die thermischen Eigenschaften der Elastizität erhalten werden. Die Bestimmung der absoluten Elastizitätskoeffizienten kann mit einer Genauigkeit von 25 % angegeben werden.

5.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Filmdicke der Polymerblasen (im Gegensatz zu niedermolekularen Materialien) ist generell nicht einheitlich. Die Zeit, die benötigt wird, um eine einheitliche Dicke nach Aufblasen zu erhalten, ist für praktikable Experimente zu lang. Üblicherweise wird ein beträchtlicher Dickengradient von oben nach unten gefunden. Der Dickengradient scheint die größte Fehlerquelle in der exakten quantitativen Bestimmung der Elastizitätsmodule zu sein. Die Beziehungen, die weiter oben abgeleitet wurden, sind als eine erste Näherung für die beobachteten Ballons zu verstehen, in welchen die Filmdicken von Oben nach Unten um bis zu 50 % variieren können.

Auf der Basis dieses oben präsentierten Modells lassen sich die Daten wie folgt interpretieren. Das wichtigste Ergebnis ist die Tatsache, dass es keine qualitative Änderung der Kraft/Dehnungsbeziehung am Phasenübergang S_A -isotrop gibt, obgleich man ein rein gummielastisches Verhalten in der isotropen Phase erwarten würde, sowie weiterhin einen Effekt in Richtung einer smektischen Schichtkompression allein in der smektischen Phase. Selbst wenn man kleine Änderungen der Phasenübergangstemperaturen in den deformierten Membranen annimmt, erklärt dies noch nicht die Beobachtungen. Zum Beispiel deckt die Temperaturänderung während der Experimente einen Bereich von über 100°C oberhalb der smektischen Mesophase vom **E2** ab. Die Tatsache, daß der Effekt der Schichtkompression sich nicht auf die elastischen Werte niederschlägt, ist vermutlich das Ergebnis der hohen Vernetzungsdichte. Die hohe Entropieelastizität verbirgt den Beitrag der smektischen Schichtkompression. Weil in der isotropen Phase der Schichtkompressionseffekt fehlt, kann man letzten Endes die Messungen bei hohen Temperaturen vollständig im Sinne der Gummielastizität interpretieren. Es wurde der Elastizitätsmodul $E = 6 (C_1 + C_2)$ eingeführt, welcher direkt aus der Steigung der Radius/Druckkurve erhalten werden kann. Abbildung 5-18 zeigt die Elastizitätsmodule, wie sie aus dem linearen Fit der Radius vs. Druckkurve für die beiden Elastomere erhalten wurden. Die offenen und geschlossenen Kreise, sowie die Rechtecke zeigen die Werte, die aus drei verschiedenen Ballons eines intralayer vernetzten Elastomer **E2** erhalten wurden. Während die Werte für den Radius exakt sind, wurden für die Dicken der jeweiligen Ballons Mittelwerte verwendet, welche nur

eine schlechte Annäherung sind. Keine der erzeugten Ballons hatte eine homogene Schichtdicke. Auf molekularer Ebene ist die Filminhomogenität klein. Im Durchschnitt tritt eine Stufe von einer Schicht etwa alle 50µm auf, so das die Rolle der Defekte in der Schichtstruktur vernachlässigbar sein sollte. Wie auch immer, die Inhomogenität führt zu einer unterschiedlichen Dehnung im oberen Bereich wie im unteren Bereich, so daß sich ihre Form ein wenig ändert.

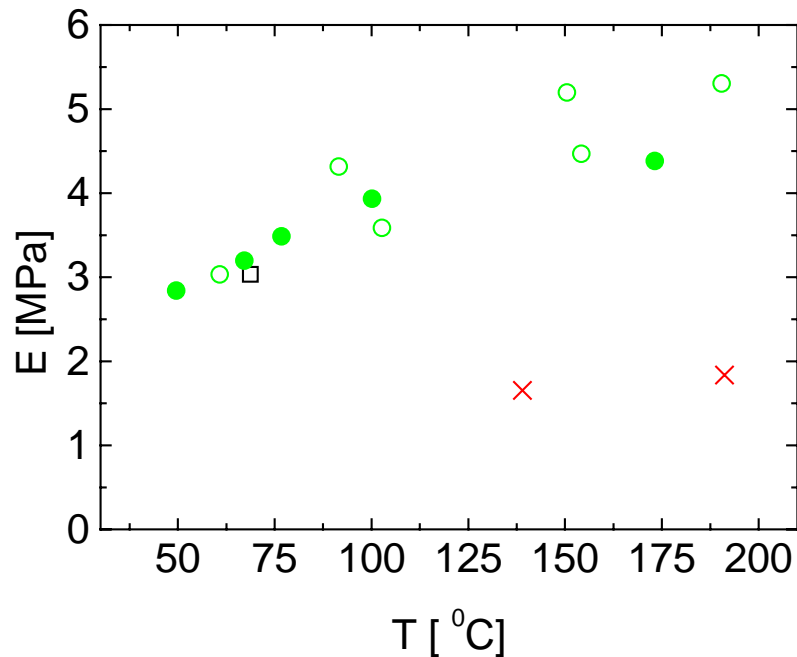


Abbildung 5-18: Vergleich der Elastizitätsmodule, wie sie aus verschiedenen Ballons erhalten wurden. Rote Kreuze = interlayer Elastomer **E1** (r und Dicke wie in **Abbildung 5-15**); grüne, offene Kreise = **E2** (**Abbildung 5-13**); grüne, geschlossene Kreise = **E2** (**Abbildung 5-14**); offenes Quadrat = **E2** $R_0 = 2.33$ mm; $D_0 = 3,2\mu\text{m}$

Das grundlegende Ergebnis aus **Abbildung 5-18** ist, daß im Rahmen des aufgestellten Modells, eine gute quantitative Übereinstimmung zwischen den Werten, wie sie aus Messungen von verschiedenen Ballons erhalten wurden, gefunden wird. Die Temperaturabhängigkeit der Elastizität entspricht für das intralayer Elastomer dem für Entropieelastizität erwartetem. Zudem konnten quantitative Daten für die Elastizitätsmodule bestimmt werden. Für das interlayer Material **E1** (**Abbildung 5-18** Kreuze) sind die Elastischen Module signifikant kleiner als für das intralayer Elastomer. Vom Standpunkt der Chemie aus ist dies das Ergebnis der geringeren Dichte von vernetzbaren Gruppen in (**19a**). Eine genauere Temperaturabhängigkeit wurde bislang für diese Verbindungen nicht gemessen, aber die Daten sind auch in

Übereinstimmung mit der Erwartung für ein entropieelastisches System (Erhöhung des Elastizitätsmoduls mit steigender Temperatur). Da kein signifikanter Unterschied in den elastischen Eigenschaften zwischen isotropen und smektischen Bereichen gefunden wurden, läßt sich daraus schlußfolgern, daß das elastische Verhalten vollständig durch die Gummielastizitätsmodule dieser Ballons bestimmt wird. Die relativ große Vernetzungsdichte ist verantwortlich für die dominante Entropieelastizität. Für eine weitere Untersuchung des Einflusses der smektischen Schichtkompression müßte die Menge an vernetzbaren Gruppen beträchtlich reduziert werden.

6. Elektrostriktion

Niedermolekulare ferroelektrische Flüssigkristalle und unvernetzte ferroelektrische LC-Polymere sind zur Messung von elektromechanischen Effekten weniger geeignet, da ein äußerer Druck auf die Probe durch ein Fließen des Materials ausgeglichen wird. Wird der ferroelektrische Flüssigkristall durch Einbindung in ein Polymernetzwerk stabilisiert, so tritt dieser Nachteil nicht mehr auf. Die flüssigkristalline Phase erhält kautschukelastische Eigenschaften unter Erhalt der flüssigkristallinen Ordnung und flüssigkristallinen Phasenübergänge. Durch photochemische Vernetzung der in Kapitel 3 beschriebenen ferroelektrischen LC-Polymeren lassen sich Netzwerke aufbauen, die weiterhin ferroelektrisch schaltbar sind und zudem piezoelektrische Effekte zeigen [61,69,97]. In diesem Kapitel wird über den inversen Piezoeffekt an dünnen ferroelektrischen Elastomerfilmen berichtet. Die Messungen fanden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl. Phys. Walter Lehmann von der Universität Leipzig statt.

6.1 Einleitung

Unter dem Piezoeffekt versteht man das Auftreten von elektrischen Ladungen an der Oberfläche von Festkörpern bei Verformung durch Druck, Zug oder Torsion unter der Einwirkung mechanischer Kräfte. Die Bezeichnung Piezoelektrizität wurde 1881 von Hankel eingeführt. Entdecker des piezoelektrischen Effektes waren die Brüder J. u. P. Curie (1880), welche zusammen mit J. Lippmann 1881 auch die Elektrostriktion fanden. In Einkristallen tritt Piezoelektrizität nur bei Kristallstrukturen ohne Inversionszentrum auf. Diese haben eine oder mehrere polare Achsen. Um eine polare Achse herrscht zwar Rotationssymmetrie, sie besitzt aber eine Vorzugsrichtung, die physikalisch mit der Gegenrichtung nicht gleichwertig ist. Beispiele sind Quarz, Turmalin, BaTiO_3 , Li_2SO_4 oder Kalium(Natrium)tartrat. Auch Polymere, die Kristallite ausbilden (PVDF, PVF, PVC oder eben FLC), können einen Piezoeffekt zeigen. Die elektrostatische Aufladung, die beim Zusammendrücken von Kristallen in Richtung der polaren Achsen beobachtet wird, ist der Größe der einwirkenden Kraft proportional und Ausdruck einer Polarisation des Kristalls unter Druckeinwirkung, d.h. der Verschiebung positiver gegenüber negativer Ionen relativ

zueinander entlang der polaren Achse. Dadurch haben die Ladungen der einander gegenüberliegenden Kristallflächen entgegengesetzte Vorzeichen. Läßt man auf den Kristalle Zugkräfte einwirken, so tritt elektrische Aufladung mit umgekehrter Ladungsverteilung ein.

Anwenden läßt sich der piezoelektrische Effekt u.a. in Kraft-, Druck- u. Beschleunigungsmeßgeräten, Feuerzeugen, als Ultraschall-Umwandler, in der medizinischen Diagnostik und zerstörungsfreien Werkstoffprüfung. Durch elektrische Felder können umgekehrt an piezoelektrisch erregbaren Kristallen oder Polymeren Kompression und Dilatation, durch elektrische Wechselfelder mechanische Schwingungen erzeugt werden (z. B. Schwingquarz). Der reziproke piezoelektrische Effekt (*Elektrostriktion*) findet vielseitige Anwendung in der Hochfrequenztechnik (Hochfrequenzfilter, Quarzuhren) und zur Erzeugung von Ultraschall.

Neben diesen Anwendungen für *herkömmliche* Piezomaterialien ist es im Bereich der Nanotechnologie von großem Interesse, elektrische Energie in mechanische Energie umzuwandeln. Mit Hilfe dieser Umwandlung können Anwendungen wie etwa nanometer große Wandler, Sensoren, Stellglieder, Motoren, Pumpen, künstliche Muskel und medizinische Miniroboter hergestellt werden. Bis heute werden nanogroße Antriebe oder Motoren gewöhnlich durch Ausnutzen des Piezoeffektes einer speziellen Klasse von Kristallen oder geeignete Keramiken hergestellt. Mit diesen lassen sich aber nur Bewegungen erreichen, die nicht größer als 0,1% der Materialdicke sind. Infolgedessen wurden verschiedene Versuche mit unterschiedlichen Materialien unternommen, wie etwa Polyglutamate oder Silikonelastomeren [120,121]. Diese zeigten aber nur geringe Effekte. Mit den in dieser Arbeit beschriebenen LC-Elastomere ist es hingegen möglich, Piezomaterialien zu erhalten, welche eine völlig neue Dimension in diesem Bereich eröffnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dünne Elastomerfilme auf ihre Elektrostriktion untersucht und dabei ein neuer Weltrekord für die Schichtdickenänderung gefunden. Dabei kann die beobachtete Elektrostriktion vollständig auf molekularer Basis erklärt werden. Der Vorteil der LC-Elastomere gegenüber den herkömmlichen Materialien liegt in ihrer einfachen Strukturierbarkeit, der Möglichkeit aus diesen dünne Filme zu erzeugen und ihrem geringen Gewicht.

Um nun einen großen elektrostriktiven Effekt erhalten zu können, müssen die Mesogene eine bestimmte Orientierung einnehmen. In den üblichen optischen Zellen liegen die Mesogene in einer Bookshelf-Geometrie vor (siehe Kapitel 1). Werden diese nun, wie in Abbildung 6-1 gezeigt, einer Kraft ausgesetzt, so ist der gemessene Piezoeffekt nur klein. Dies liegt daran, dass hier alle Schichten als Ganzes zusammengedrückt werden.

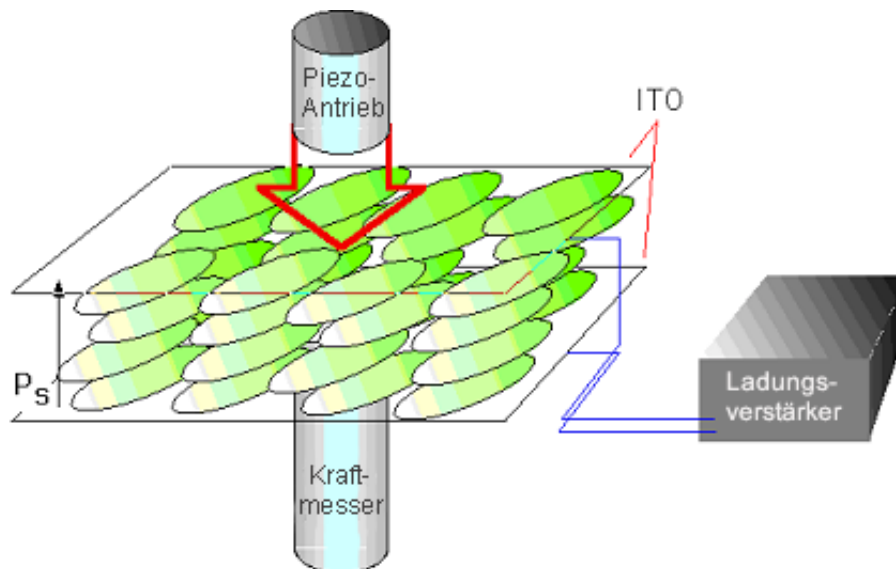


Abbildung 6-1: Skizze des Piezoeffektes in einer optischen Zelle; das Feld ist parallel zur polaren Achse, woraus nur ein schwacher Effekt resultiert

Die Lösung des Problems sind freistehende Filme [Abbildung 6-2]. Denn in diesen besitzen die Mesogene eine Orientierung, bei der sie parallel zur Filmebene stehen. Durch den elektroklinen Effekt (siehe Kapitel 1) kippt nun jede einzelne Schicht (bei einer Krafteinwirkung von außen) und der Effekt der Schichtdickenänderung summiert sich somit über alle Schichten auf.

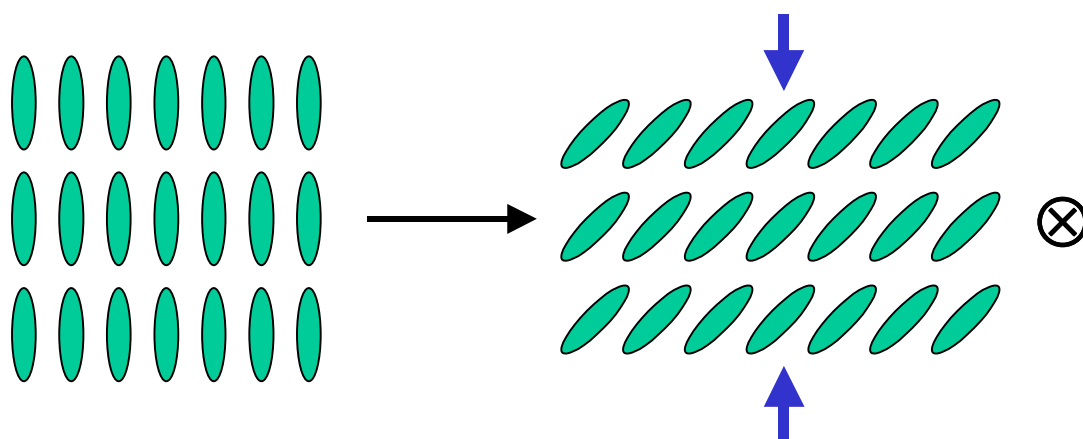


Abbildung 6-2: Elektrokliner Effekt in einem freistehenden Film

6.2 Charakterisierung des elektrostriktiven Effektes

6.2.1 Experimentelles

Die Messungen wurden zusammen mit Dipl. Phys. Walter Lehmann an der Universität Leipzig durchgeführt, der den Meßaufbau entwickelt hat. Für die Messungen wird das Polymer (17a) verwendet. Die Messung der Schichtänderung im elektrischen Feld (also der Elektrostriktion) erfolgt durch zwei Methoden. Dazu wird an freistehenden Filmen die Schichtdickenänderung Δh als Antwort auf ein angelegtes Wechselfeld mit Hilfe eines Michelson-Interferometer untersucht [Abbildung 6-3], indem die Phasenverschiebung zwischen einem Referenzlaserstrahl und einem Laserstrahl, welcher durch den Film geht, gemessen wird. Alternativ wurde die Röntgendiffraktion an substratgebundenen Filmen untersucht [Abbildung 6-5].

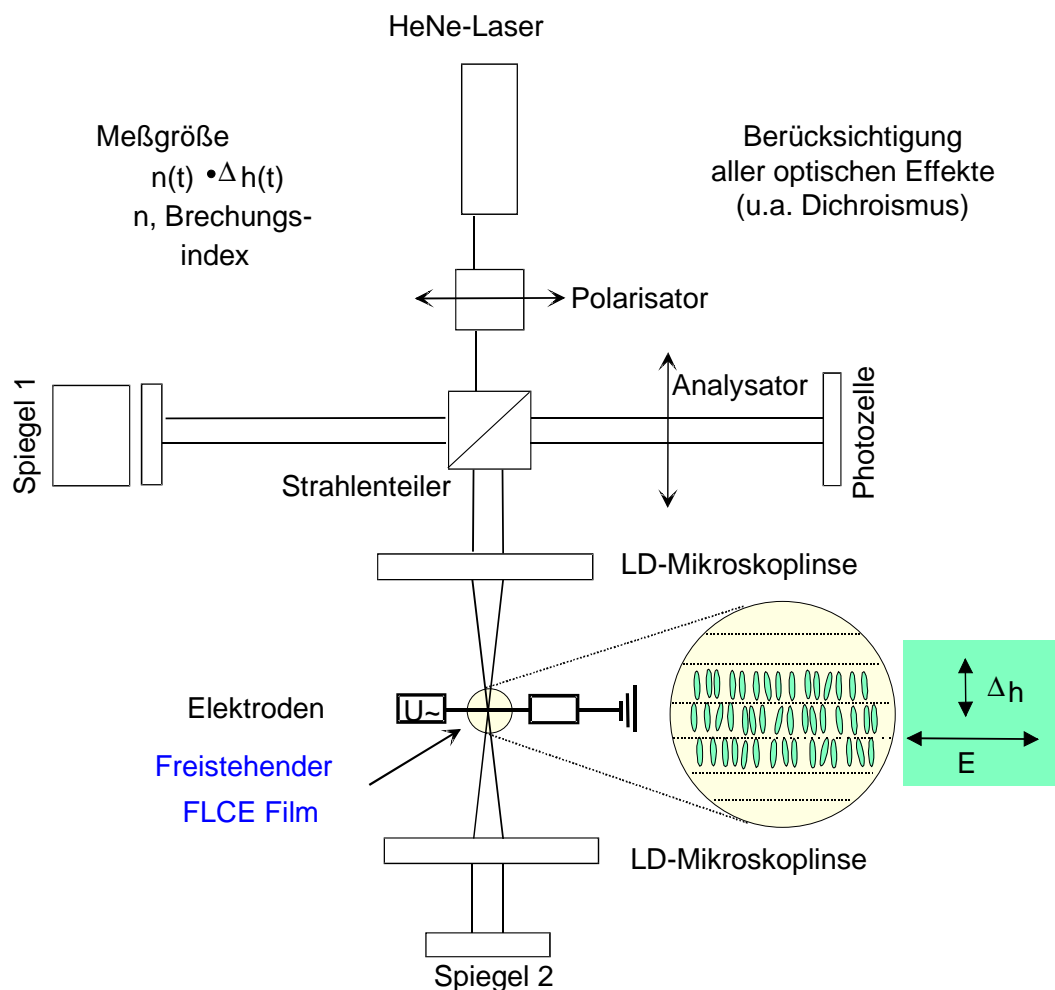


Abbildung 6-3: Meßaufbau zur Messung der elektrisch induzierten Dickenänderung in freistehenden FLC-Elastomern mit einem Michelson-Interferometer; Laserwellenlänge = 632,8nm

In dem Michelson-Interferometers wird ein freistehender Film von (17a), wie in Abbildung 6-4 gezeigt, zwischen zwei Elektroden präpariert. Dazu wird das Polymer auf die beiden Elektroden geschmiert und anschließend diese auseinander gezogen, bis sie einen Abstand von 1 mm haben. Um das gewünschte Elastomer zu erhalten, wird durch UV-Bestrahlung das Polymer in dieser Position in der S_A -Phase vernetzt. Das Michelson-Interferometer besitzt eine Meßgenauigkeit von $\pm 3\text{pm}$ (bei einer Frequenz von $\omega = 133\text{ Hz}$). Das elektrische Feld wird seitlich durch die beiden Elektroden erzeugt.

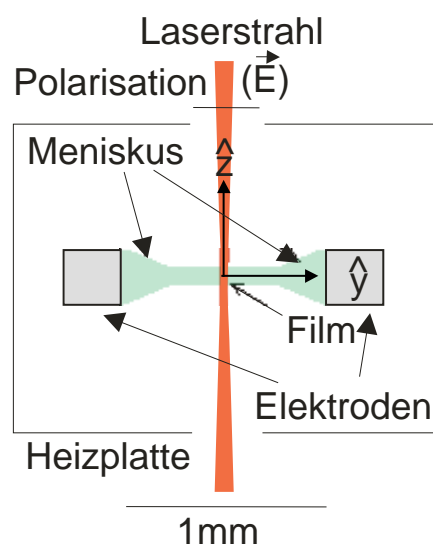


Abbildung 6-4: Skizze der Meßanordnung im Interferometer. Die smektischen Schichten liegen parallel zur Ebene des Films (homeotrope Orientierung) [Anmerkung: Größenverhältnisse sind nicht Maßstabsgetreu]

Die gegenseitige Orientierung von elektrischem Feld und Laserstrahl wurde so eingestellt, daß beide parallel zueinander verlaufen. Folglich sieht der Helium-Neon-Laser für alle Achsen senkrecht zu der Mesogen-Längsachse nur den „normalen“ Brechungsindex von $n_0 \sim 1,51$. Der außerordentliche Brechungsindex n_e wird somit nicht gemessen. Damit wird der relevante Brechungsindex unabhängig von dem durch das elektrische Feld induzierten Tiltwinkels (unter der Annahme, daß die Dichte des Materials erhalten bleibt; falls die Dichte größer würde, sollte die gemessene Schichtdickenänderung sogar noch größer werden). Bei einer nicht parallelen Anordnung des elektrischen Feldes und des Laserstrahls würde es zu einer unerwünschten elliptischen Polarisation kommen.

Die Messungen wurden zweimal durchgeführt, einmal mit Referenzstrahl und einmal ohne Referenzstrahl. Dadurch ist es möglich, Intensitätsänderungen aufgrund der Streuung oder Polarisationsänderungen durch Phasenänderungen (-übergänge), welche durch Schichtdickenänderungen innerhalb der Probe verursacht werden, zu vermeiden.

Für die Messungen der Elektrostriktion durch Röntgendiffraktion wird ein dem Polymer (17a) sehr ähnliches Polymer (19b) auf zuvor speziell präparierten Objektträger gespinncoatet, um einen dünnen Polymerfilm auf diesem zu erzeugen. Aufgrund der Scherkräfte während des Spincoatens gleiten die smektischen Schichten aneinander vorbei, was zu einer homeotropen Orientierung parallel zur Filmebene führt. Anschließend wird der gespinncoatete Film durch UV-Bestrahlung gleichmäßig vernetzt. Die Objektträger und der Meßaufbau zur Messung der Schichtdickenänderung mittels Röntgenstrahlung sind in Abbildung 6-5 gezeigt. Auf die Objektträger sind zuvor zwei parallele Metallelektroden aufgedampft, welche über die gesamte Länge des Objektträgers einen Abstand von 1 mm haben.

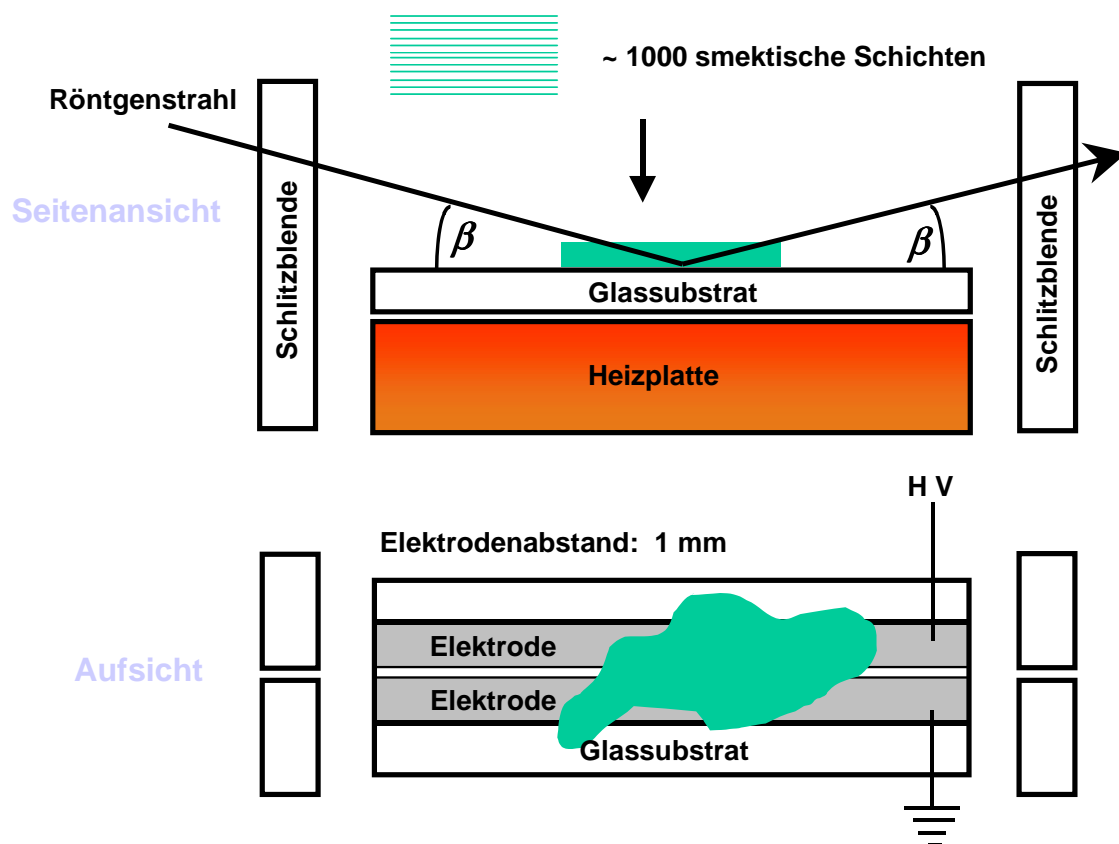


Abbildung 6-5: Messung der Schichtdickenabnahme im elektrischen Feld mittels Röntgendiffraktion; Filmdicke $4\mu\text{m}$

6.2.2 Messergebnisse

Die Schichtdicke ändert sich als Funktion des angelegten Feldes E gemäß:

$$h(E) = h_0(1 + dE + aE^2 + \dots)$$

Gleichung 6-1

wobei d der inverse piezoelektrische Koeffizient ist, welcher in der S_A -Phase = 0 sein sollte. a ist der elektrostriktive Koeffizient und h_0 die Filmdicke ohne angelegtes Feld. Für ein kosinusförmige, elektrisches Wechselfeld führt die feldinduzierte Schichtdickenänderung Δh zu einer zeitabhängigen Dehnung $\varepsilon(t)$ gemäß:

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta h(E)}{h_0} = \frac{1}{2} a E_{AC}^2 + d E_{AC} \cos(\omega t) + \frac{1}{2} a E_{AC}^2 \cos(2\omega t)$$

Gleichung 6-2

wobei E_{AC} die elektrische Feldstärke mit der Frequenz ω ist. In der Gleichung 6-2 sind dabei spezielle Beiträge für 0ω , 1ω (Piezoeffekt) und 2ω (Elektrostriktion) enthalten.

In einem freistehenden LCE-Film summieren sich die einzelnen Schichtdickenänderungen $\Delta h/z$ einer jeden Schicht z zur gesamten Schichtdickenänderung Δh des Filmes [Abbildung 6-6].

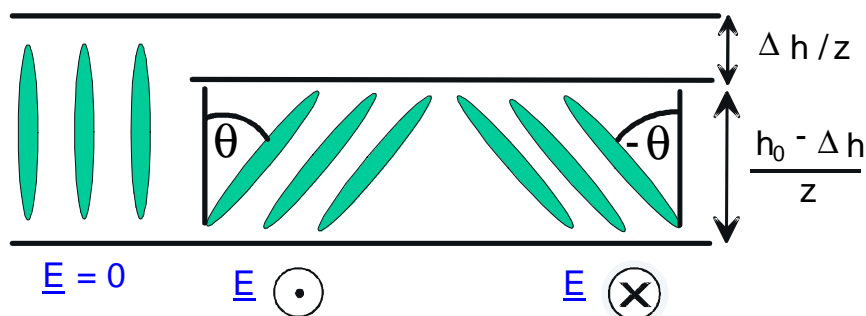


Abbildung 6-6: Schichtkonstruktion einer einzelnen smektischen Schicht; h_0 = Filmdicke ohne angelegtes Feld, z = Anzahl der Schichten

In Abbildung 6-7 ist die Änderung der Schichtdicke in Abhängigkeit des elektrischen Feldes gezeigt, wie sie mit dem Interferometer an einem freistehenden, 75 nm dicken Elastomerfilm gemessen wurde.

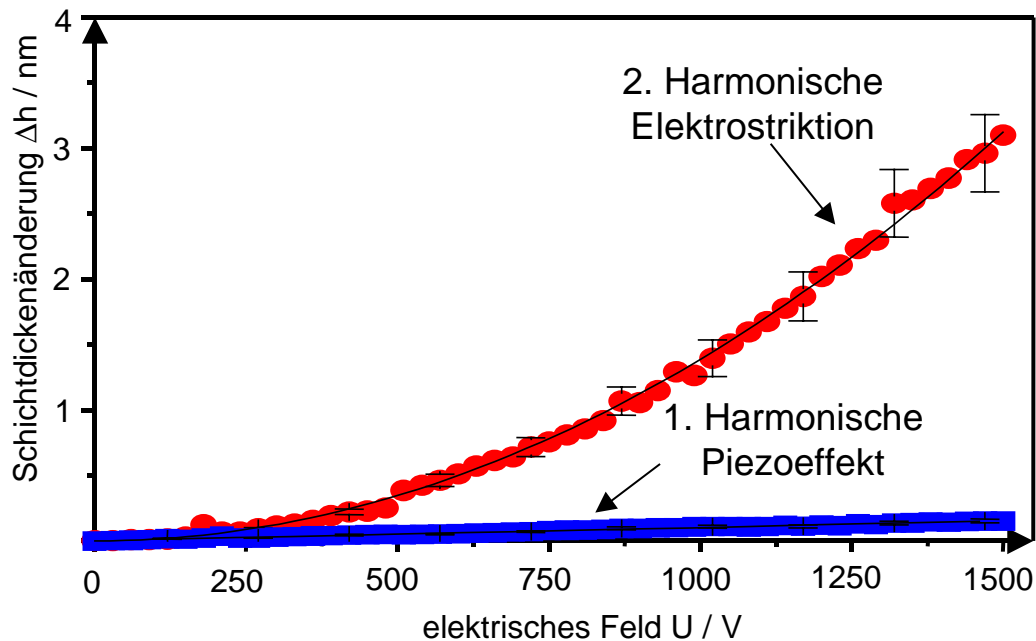


Abbildung 6-7: Piezoeffekt (untere Kurve) und Elektrostriktion (obere Kurve) von (17a); gemessen bei 60°C, 233 Hz AC-Feld, 1 mm Elektrodenabstand und einer Filmdicke von 75 nm

Wie aus Gleichung 6-2 zu erwarten ist, zeigen die gemessenen Werte eine lineare Beziehung zwischen Δh und dem angelegten Spannung U_{AC} für die 1. Harmonische (bei 133 Hz; Piezoeffekt) und eine parabolische Beziehung für die 2. Harmonische (bei 266 Hz; Elektrostriktion). Man erkennt, daß der Piezoeffekt (1. Harmonische) nur sehr klein ist. Dagegen ist die beobachtete Elektrostriktion der 2. Harmonische (2ω) sehr groß. Der FLC-Elastomerfilm ändert seine Schichtdicke um 4% bei einem angelegten Feld von nur 1,5 kV/mm. Dies führt zu dem bisher größten, jemals gemessenen Elektrostriktionskoeffizient a , welcher definiert ist als:

$$\Delta h/h_0 = 1/2 a E_{AC}^2$$

Gleichung 6-3: Elektrostriktionskoeffizient

Poly(vinylidenfluorid-trifluoethylen)copolymer [122] war bislang das Material mit dem höchsten Elektrostriktionskoeffizienten, welches eine Schichtdickenänderung von 4% zeigt, die allerdings erst bei einem angelegten Feld von 150 kV/mm erreicht werden und damit bei 100mal höherem Feld. Die Schichtdickenänderung um 4% entspricht einem induzierten Tilt von $\theta \sim 16^\circ$, was ein typischer Wert ist, wie er auch schon optisch bei ferroelektrischen LC-Polysiloxanen gemessen wurde [123]. Um zu

Prüfen, daß der elektrokline Effekt die treibende Kraft für diese riesige Elektrostriktion ist, werden die Messungen temperaturabhängig durchgeführt. Die Elektrostriktion besitzt dabei die in Abbildung 6-8 gezeigte Temperaturabhängigkeit.

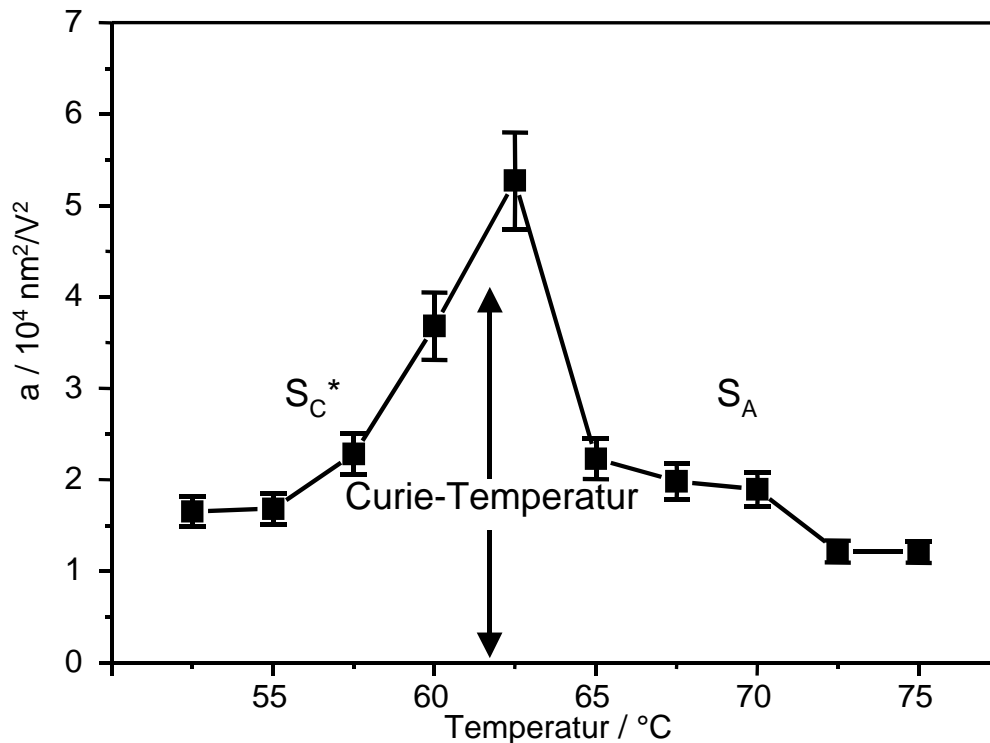


Abbildung 6-8: Temperaturabhängigkeit der Elektrostriktion

Sie besitzt ein Maximum in der Nähe der Curietemperatur (des unvernetzten **17a**) bei etwa 62°C. Dies bestätigt die Beziehung mit dem elektroklinen Effekt, der bei dieser Temperatur am größten ist.

Wichtig ist es auch zu wissen, ob dieser Effekt durch das Schrumpfen einer jeden einzelnen Schicht (wie es ja beim elektroklinen Effekt der Fall ist) zustande kommt. Durch Röntgendiffraktion kann diese Frage der Schichtänderung im elektrischen Feld untersucht werden. Die erhaltenen Ergebnisse unterstützen den Zusammenhang der Elektrostriktion mit dem elektroklinen Effekt. Dazu werden temperaturabhängige Winkelscans der gestreuten Röntgenintensität des gespincoateten Elastomerfilmes aufgenommen, wobei einmal kein Feld angelegt wird und einmal ein Feld von 2 kV bei einem Elektrodenabstand von 1 mm [Abbildung 6-9]. Der Streuwinkel β des Braggreflexes der 1. Ordnung wurde herangezogen, um die Schichtdicke T gemäß:

$$2 T \sin(\beta) = \lambda_x$$

Gleichung 6-4

zu bestimmen (λ_x bezeichnet die Cu-K $_{\alpha}$ Wellenlänge von 0,1542 nm).

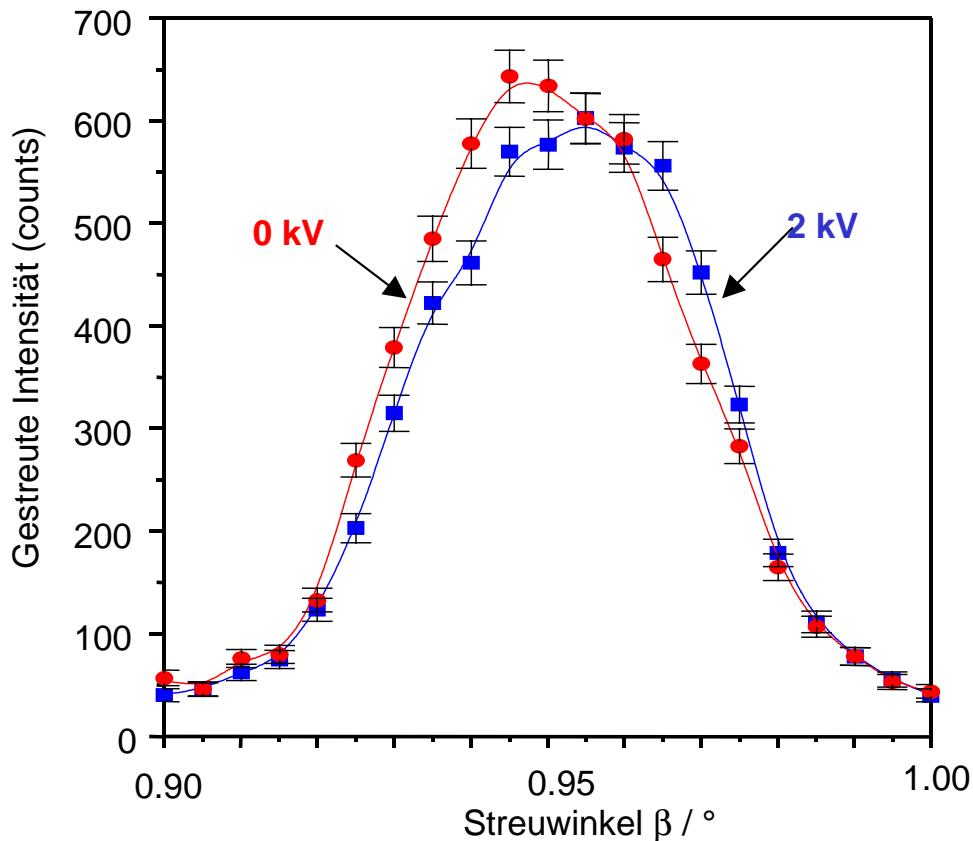


Abbildung 6-9: Braggpeaks der smektischen Schichten mit und ohne elektrisches Feld

In Abbildung 6-9 ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen smektischen Schichten unter dem Einfluss des elektrischen Feldes schrumpfen. Die durch das elektrische Feld erzwungene Dickenabnahme zeigt praktisch dieselbe Temperaturabhängigkeit wie der elektrostriktive Koeffizient **a** in Abbildung 6-8. Die größte Änderung liegt bei der Curietemperatur des Polymers (**19b**). Der Shift des Braggpeaks beträgt in diesem Maximum über 0,01°. Dies entspricht einer Schichtdickenabnahme von 1% und einem induziertem Tiltwinkel von $\theta = 8,1^\circ$. Der Effekt ist dabei vollständig reversibel. Wird das Feld wieder abgeschaltet, so erhält man die Kurve für 0 kV erneut. Zwar ist die durch Röntgendiffraktion bestimmte Schichtdickenänderung mit nur 1% deutlich kleiner als die interferometrisch bestimmte, aber auch 1% sind eine

extrem starke Dickenänderung. Der Unterschied läßt sich u. a. darauf zurückführen, daß hier ein etwas anderes Polymer verwendet wurde, welches einen leicht höheren Vernetzeranteil besitzt. Eventuell sind aber auch Oberflächeneffekte dafür verantwortlich, da hier die Probe auf einem Objektträger liegt.

7. Reversible Netzwerksysteme

Thermotrope Flüssigkristalle sind dynamische anisotrope Flüssigkeiten, welche für die elektro-optischen Anwendung z. B. im Bereich der Displaytechnologie intensiv entwickelt wurden. In Verbindung mit einem Netzwerk bekommen diese interessante Eigenschaften, wie etwa eine höhere Schlag- und Druckfestigkeit und/oder eine bessere Temperaturbeständigkeit. Damit ist jedoch häufig ein hoher Synthesaufwand für die Darstellung dieser LC-Verbindungen notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher versucht, reversible Netzwerksysteme aus leicht zugänglichen niedermolekularen Mesogenen und einem ebenso niedermolekularen Gelbildner zu erhalten und deren Eigenschaften zu untersuchen.

7.1 Einleitung

Die Stabilisierung der Orientierung von flüssigkristallinen Verbindungen durch Gelnetze erlaubt die Darstellung von Materialien, welche ein großes technisches Potential speziell für optische Geräte haben [114-116]. Bislang sind zwei unterschiedliche Methoden zur Darstellung von Netzwerksystemen, welche die Eigenschaften der Flüssigkristalle mit der des Netzwerkes verbindet, bekannt. Bei der ersten handelt es sich um Polymer stabilisierte Flüssigkristalle. Dabei wurde die Aufmerksamkeit in den letzten Jahren auf schwach vernetzte, anisotrope Gele gelenkt. Durch Wahl geeigneter Komponenten ist es möglich, den Vernetzungsgrad und damit die Materialeigenschaften einzustellen. Zum Beispiel kann durch Mischung eines ferroelektrischen Mesogens mit einem Bisacrylat und anschließende photochemische Vernetzung der orientierten Probe ein Mikrogel oder ein die ganze Probe durchziehendes anisotropes Netzwerk erhalten werden [60,117,118]. Dieses Netzwerk speichert die Struktur und damit die Orientierung, die zum Zeitpunkt der Vernetzung vorlag, und kann so prinzipiell den ferroelektrischen Flüssigkristall gegen äußere mechanische und thermische Einflüsse stabilisieren und somit dessen Nachteile, die eine breite Anwendung bisher verhindern, kompensieren. Die bisher verwendeten Systeme zeigen jedoch nur eingeschränkte Mischbarkeit. Dadurch werden die Mesophasen negativ beeinflusst, bevor eine stabilisierende

Netzwerkdicke erreicht wird, oder die ferroelektrischen Eigenschaften werden durch die Vernetzung zu stark beeinträchtigt.

Flüssigkristalline Elastomere stellen die andere Methode zum Erhalt von Netzwerken dar (siehe auch Kapitel 1) [70,71]. Beide Methoden haben jedoch den Nachteil, daß sie zu fixierten Netzwerken führen. D. h. sind die Netzwerke einmal gebildet, lassen sie sich nicht mehr verändern und damit auch nicht mehr die Orientierung der Flüssigkristalle.

Eine thermoreversible Netzwerkstruktur bietet hier deutlich mehr Möglichkeiten. Neben van-der Waals-Wechselwirkungen sind Wasserstoffbrücken-Bindungen hierfür am Besten geeignet. In den letzten Jahren wurde die Gelierung von organischen Lösungsmitteln durch niedermolekulare Gelbildner intensiv untersucht. Die Erkenntnisse dieser Untersuchungen wurden dazu genutzt, auch Flüssigkristalle zu vergelen. Kato et al [119] zeigte als erster die Möglichkeit, physikalisch-anisotrope Gele von nematischen Flüssigkristallen zu erhalten. Dazu wurden niedermolekulare Gelbildner mit ebenfalls niedermolekularen, nematischen Flüssigkristallen gemischt und vergelt. In dieser Arbeit werden hingegen erstmalig ferroelektrische, niedermolekulare Flüssigkristalle vergelt, wodurch es möglich ist, eine völlig neue Klasse von elektrooptisch aktiven Materialien zu erhalten und in Hinblick auf die Stabilisierung ihrer Orientierung untersucht. Diese basieren auf physikalisch vernetzten, thermoreversiblen Gelnetzwerken.

Trans-(1R,2R)-Bis-(dodecanoylamino)cyclohexan (**34**) (siehe auch Kapitel 3) als niedermolekularer Netzbildner wird in das niedermolekulare Mesogen (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-[4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**7**) gemischt. Trans-(1R,2R)-Bis-(dodecanoylamino)cyclohexan wurde aufgrund seiner extrem hohen Gelierungsfähigkeit ausgewählt. So gelieren 1000 ml Hexan mit nur 6 g trans-(1R,2R)-Bis-(dodecanoylamino)cyclohexan, was bedeutet, daß 1 Molekül mit ca. 600 Hexanmolekülen wechselwirkt. Die Einführung einer hydrophoben Gruppe, die größer ist als der Hexanoylrest, ist eine Voraussetzung für die Gelbildung. FT-IR Spektren von Cyclohexangelen und KBr-Presslingen der Rohsubstanz ergeben bei unveränderter Wellenzahl charakteristische breite Banden, die den N-H- bzw. den C=O-Schwingungen der intermolekularen

Wasserstoffbrücken-Bindungen zugeordnet werden können. Die Assoziation über Wasserstoffbrücken-Bindungen im Gel erfolgt analog im Feststoff. *Molecular modeling* Studien legen nahe, daß sich äquatoriale Amid-NH- und Amid-CO-Gruppen im trans-1,2-Cyclohexanderivat jeweils antiparallel zueinander und senkrecht zum Cyclohexanring anordnen, und sich so ein ausgedehntes Band bildet [Abbildung 7-1].

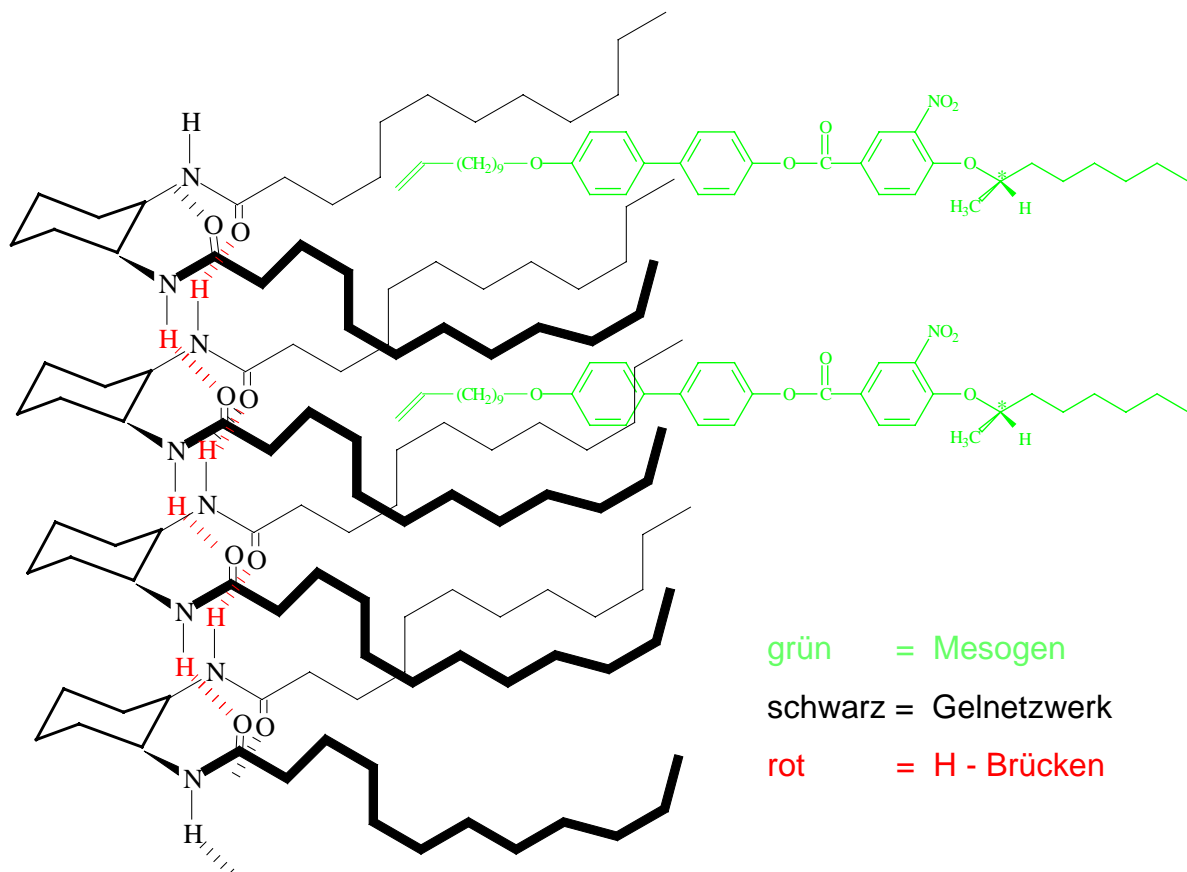


Abbildung 7-1: Schematische Darstellung der Struktur des flüssigkristallinen Gels (Anmerkung: die Mesogene (grün) ordnen sich in realita nicht parallel zueinander aus; diese Darstellung dient lediglich zur Verdeutlichung)

Durch Verhaken mehrerer Bänder ineinander und Umlagerung in helikale, faserartige Aggregate, findet die Immobilisierung der organischen Flüssigkeit (oder des Flüssigkristalls) statt. In Abbildung 7-2 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von (7), welches mit diesem Gelbildner geliert wurde, gezeigt. Man kann deutlich ein mikrophasensepariertes Netzwerk erkennen. Durch dieses ist es möglich, einen Orientierungszustand zu stabilisieren.

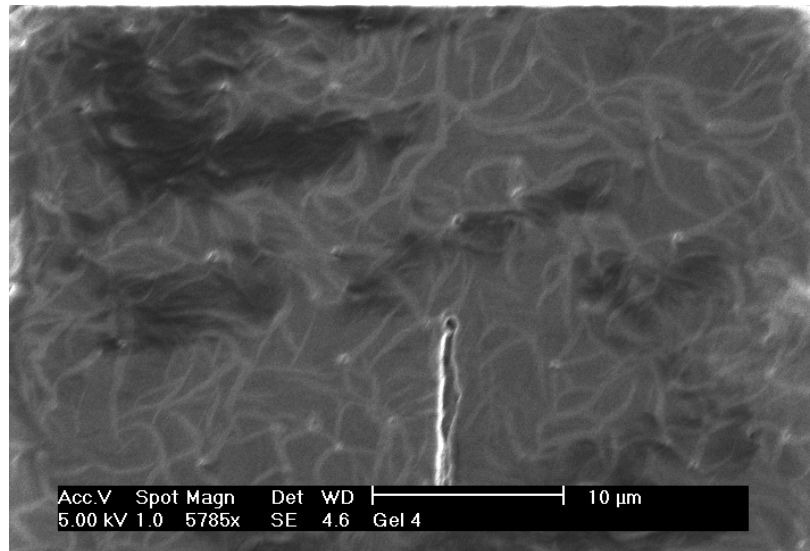


Abbildung 7-2: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer unorientierten Mischung von 3% Gelbildner in (7); die hellen Linien stellen das Gelnetzwerk dar

In Abbildung 7-3 ist eine schematische Beschreibung des Gelnetzwerkes aus Abbildung 7-2 gegeben. Es wird angenommen, daß sich die Gelfäden durch den Flüssigkristall hindurch bilden und es in der Umgebung der Fäden zu einer Stabilisierung der Orientierung kommt, welche sich durch Dipol-Dipol- und van-der-Waalswechselwirkungen dann weiter ausbreitet.

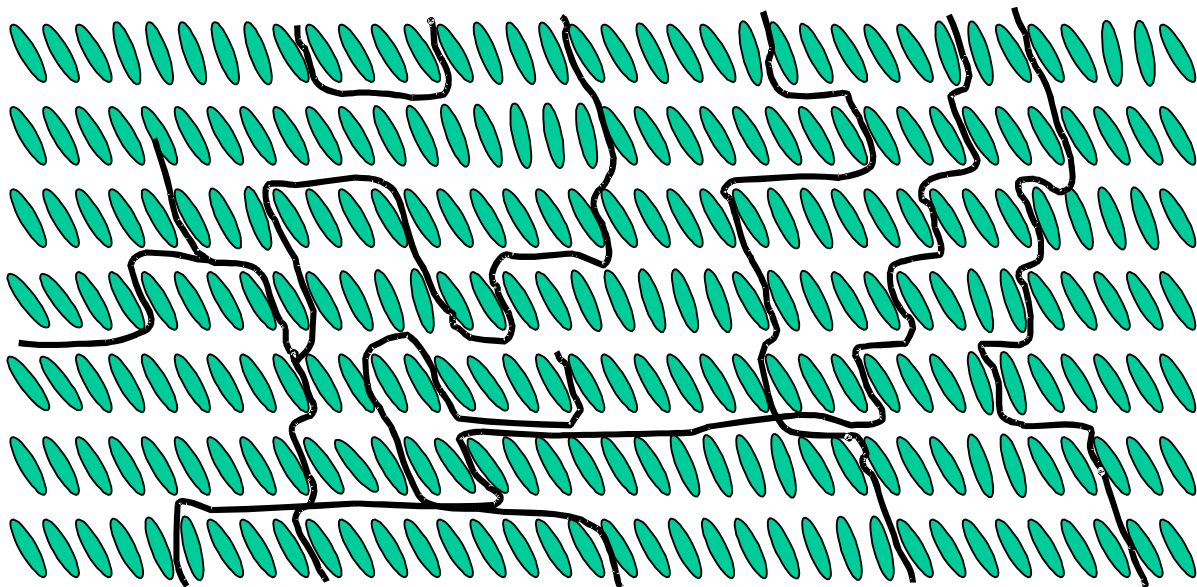


Abbildung 7-3: Schematische Beschreibung des Gelnetzwerkes aus Abbildung 7-2;(Verhältnisse nicht Maßstabsgetreu)

7.2 Charakterisierung der ferroelektrischen Gele

7.2.1 Experimentelles

Die Präparation der Gele erfolgt durch Lösen des Gelbildners und des Flüssigkristalls in Chloroform und anschließendes Mischen der gewünschten Anteile von volumetrischen Lösungen unter Zuhilfenahme von Eppendorf-Pipetten. Trocknen im Hochvakuum für etwa 3 Tage bei 50°C dient dazu, alles Chloroform aus den Mischungen zu entfernen. Ein Abwiegen der Anteile ist aufgrund der nur sehr geringen Mengen, mit denen gearbeitet wird, nicht möglich. Auch ist bei dieser Methode anzunehmen, daß keine homogene Mischung entsteht. Durchschnittlich werden für jede Gelmischung nur etwa 30 – 40 mg hergestellt. Die so erhaltenen Mischungen werden dann auf zuvor aufgebrochenen EHC-Zellen aufgetragen. Die beiden Glasplatten der Zelle werden wieder übereinander gebracht, und die Mischung über die Klärtemperatur erhitzt, so daß die Probe vollständig in der isotropen Phase ist und möglichst rasch unter mechanischem Scheren abgekühlt. Alle Gelmischungen (0-5%) zeigen nur wenig beeinflusste Phasenübergangstemperaturen [Abbildung 7-4].

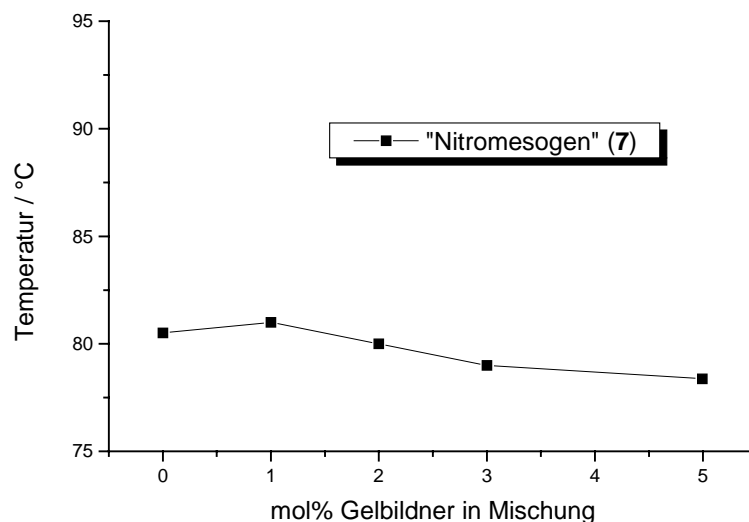


Abbildung 7-4: Klärpunkte von Mischungen mit verschiedenem Gelbildneranteil (die 5% Mischung zeigte keinerlei Orientierung mehr, weshalb sie bei den weiteren Untersuchungen nicht weiter berücksichtigt wird)

7.2.2 Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit lag das Interesse an den Gelen darin, eine polare Orientierung reversible zu stabilisieren und anschließend durch Aufheizen und erneutem Abkühlen in einem anderen polaren Zustand zu orientieren und diesen ebenfalls zu stabilisieren. Die unterschiedlichen polaren Zustände werden einmal durch Anlegen eines Gleichfeldes und einmal durch Anlegen eines Wechselfeldes erreicht. In einem Gleichfeld werden die Mesogene in eine getiltete, polare Struktur gezwungen (siehe auch Kapitel 1) und dort während der Netzwerkbildung fixiert. Im Wechselfeld (hier 50 Hz) hingegen werden die Mesogene ständig umorientiert, so daß kein polarer Zustand erzeugt wird. Bildet sich also während des Abkühlens ein Netzwerk aus, so ist in diesem Falle kein polarer Zustand stabilisiert. In Abbildung 7-5 sind die ferroelektrischen Hysteresen des reinen Mesogens (7), wie sie nach Orientierung (Scheren) einmal im Gleichfeld und einmal im Wechselfeld erhalten werden, dargestellt. Beide Hysteresen sind symmetrisch und etwa annähernd gleich. Auch zeigen beide Hysteresen den für diese Mesogen typischen Überschwinger. Es ist deutlich zu erkennen, daß beide Hysteresen in ein Plateau laufen, welche für beide Systeme im Rahmen der Messgenauigkeit gleich lang sind. Dies zeigt, daß ohne eine Gelbildner im Mesogen durch die oben beschriebene Prozedur kein Unterschied zu erkennen ist, ob die Probe im Gleichfeld oder im Wechselfeld geschert wird. Daß beide Hysteresen nicht exakt gleich sind, liegt vor allem daran, daß durch das mechanische Scheren der Abstand der Glasplatten sicherlich in beiden Messungen nicht der Gleiche sein wird. Weiterhin hängt die Hysterese auch von der Qualität der Orientierungen ab, welche ebenfalls nicht gleich sind.

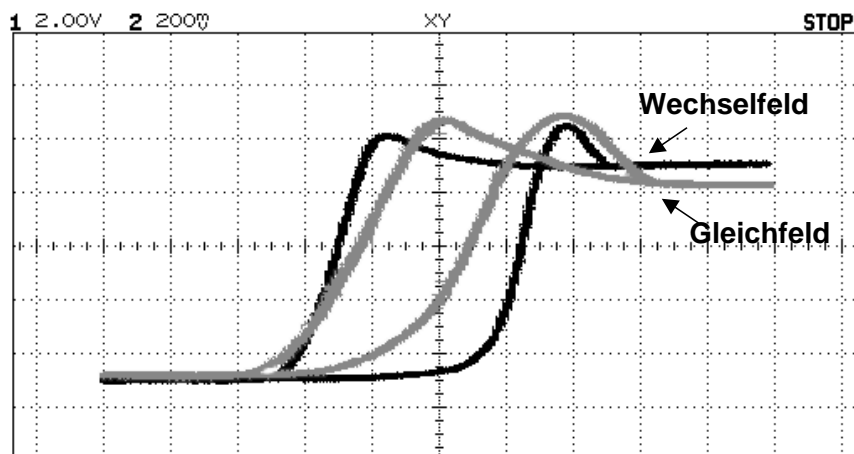


Abbildung 7-5: Reines Mesogen; einmal im Gleichfeld geschert und einmal im Wechselfeld geschert (gleiche Zelle)

Um nun den Einfluß des Gelbildners zu untersuchen, werden in weiteren Experimenten Mischungen von 0%, 1% und 3% (mehr als 3% Gelbildneranteil ließ keine ausreichende Orientierung mehr zu) Gelanteil in dergleichen Weise untersucht, wie das reine Mesogen. Die zuvor in die isotrope Phase aufgeheizte Gelmischung wird unter mechanischem Scheren mit der Hand in einem Gleichfeld (20V) in die S_C^* -Phase abgekühlt. In einem weiteren Experiment wird die selbe Zelle erneut in die isotrope Phase aufgeheizt und erneut abgekühlt, nun jedoch in einem Wechselfeld (20V/50Hz). Während des Abkühlens findet die Gelierung statt, wobei der Gelbildner Fäden bildet, wie sie in Abbildung 7-3 und Abbildung 7-4 zu sehen sind. Diese stabilisieren eine Orientierung. Dabei sind die durch Verhakung der Gelfäden gebildeten *Maschen* um einiges größer (einige μm) als die Mesogene (2-3nm), aber diese *Maschen* induzieren eine *langreichweitige Stabilisierung* der Mesogene. Durch das angelegte Gleichfeld werden die Mesogene in eine getiltete, polare Struktur gezwungen. Das Gelnetzwerk bildet sich und kann diese Struktur stabilisieren. Daß eine Stabilisierung erfolgt ist, läßt sich durch Untersuchung der Schaltzeiten ermitteln. Diese sollten sich beim Schalten aus dem stabilisierten Zustand anders verhalten, als beim Schalten in den stabilisierten Zustand. In Abbildung 7-6 ist das Oszilloskopbild einer 1%igen Gelmischung dargestellt, die im Gleichfeld geschert wurde. Deutlich ist eine schwache Asymmetrie der optischen Antwort zu erkennen. Der zweite Schaltzustand wird nicht mehr vollständig erreicht.

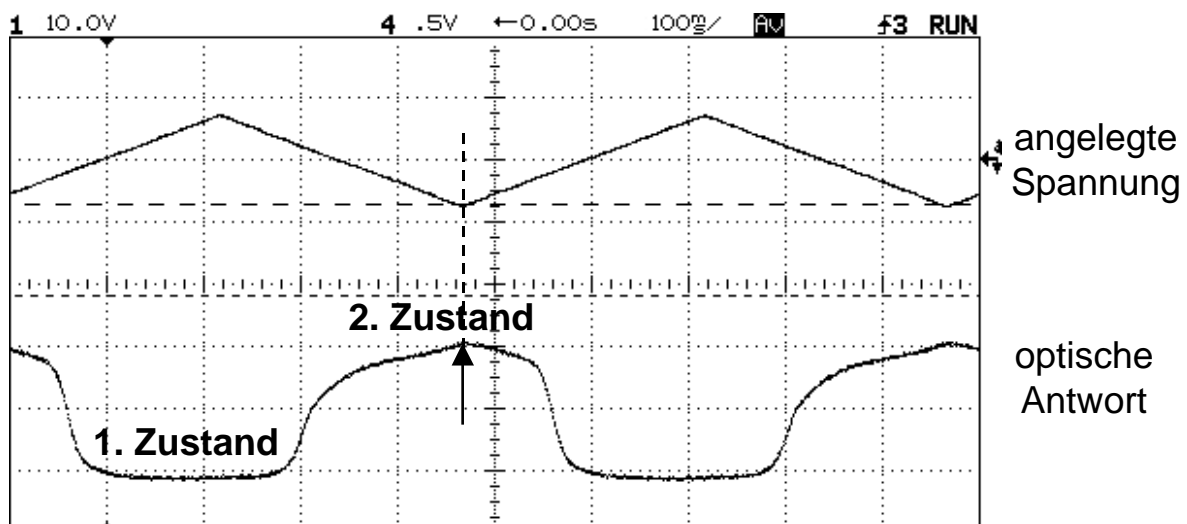


Abbildung 7-6: Oszilloskopaufnahme einer im Gleichfeld gescherten 1% Mischung

Wir diese Probe nun erneut in die isotrope Phase aufgeheizt und in einem Wechselfeld abgekühlt, so erhält man das in Abbildung 7-7 dargestellte Oszilloskopbild. Hier ist kein Zustand eindeutig favorisiert. Aus der opt. Kurve in Abbildung 7-6 ist weiterhin zu erkennen, daß das Schalten vom 1. Zustand in den 2. Zustand erst beim höchsten elektrischen Feld (Pfeil) vollständig ist und dabei nur langsam erfolgt (flacher Anstieg in der opt. Kurve). Dagegen wird der 1.Zustand aus dem 2. Zustand heraus wieder schnell erreicht (rasches Abfallen der opt. Kurve).

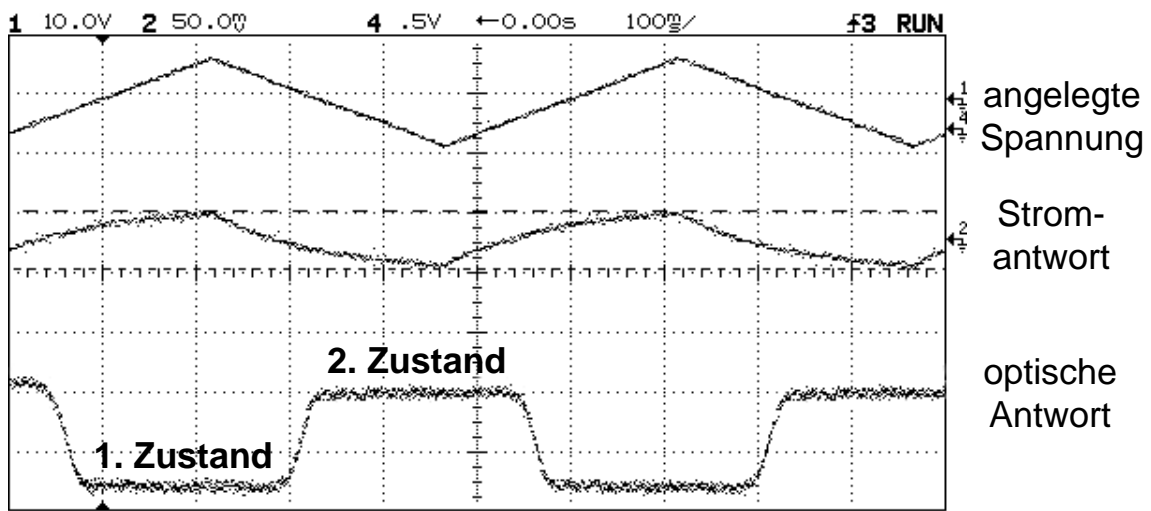


Abbildung 7-7: Oszilloskopaufnahme einer im Wechselfeld (50Hz) gescherten 1% Mischung

Die Messung der Schaltzeiten untermauert diesen Befund eindeutig. Wie aus Abbildung 7-8 ersichtlich ist, sind die Unterschiede in der Rise- und Falltime für die

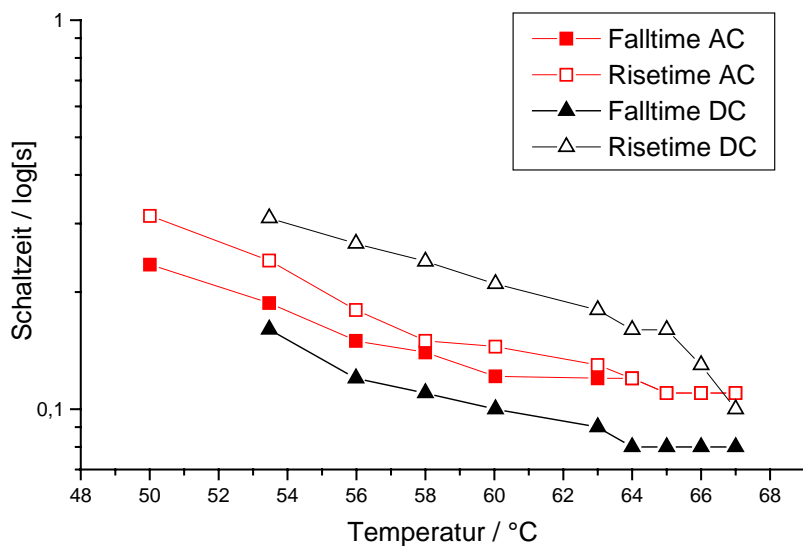


Abbildung 7-8: Schaltzeiten der 1% Mischung; Dreiecke: Gleichfeld; Kästchen: Wechselfeld

im Gleichfeld gescherte Mischung deutlich signifikanter als für die Wechselfeld gescherte. Es wird also ein Zustand stabilisiert.

Werden nun Mischungen mit höherem Gelanteil in der selben Weise behandelt, so gelangt man zu genau dem gleichen Ergebnis. In Abbildung 7-9 ist das Oszilloskopbild einer Mischung mit 3% Gelanteil wiedergegeben. Hier ist auch deutlich der zunehmende Einfluß des Gelbildner zu erkennen. Ein Schaltzustand wird immer erreicht, während der andere Zustand nur durch deutlich höhere angelegte Spannung erreicht wird.

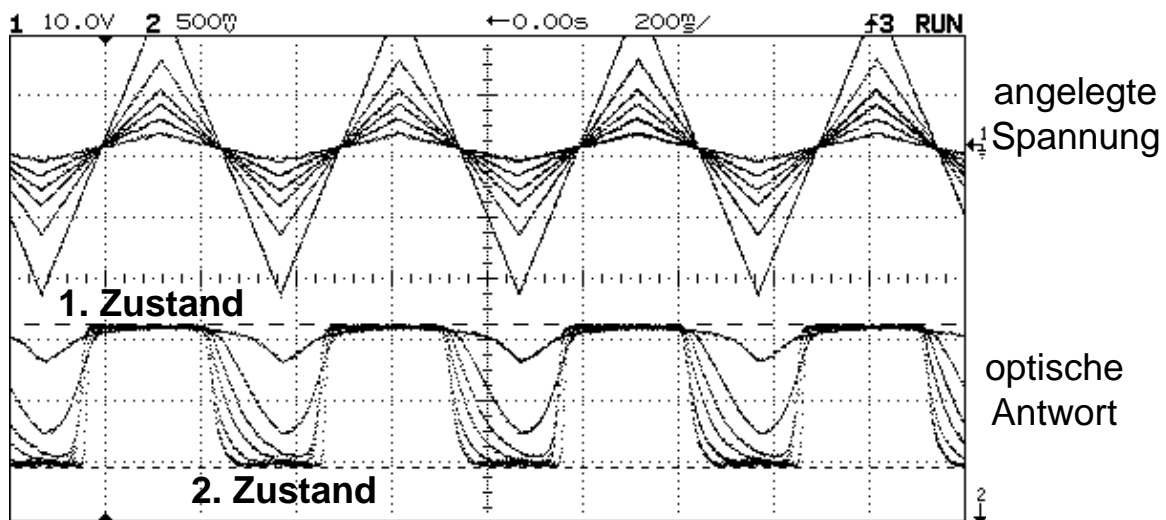


Abbildung 7-9: Oszilloskopaufnahme einer im Gleichfeld gescherten 3% Mischung

Dies führt auch insbesondere zu einer Verschiebung der ferroelektrischen Hysterese, wie es gerade bei der 3% Mischung deutlich auffällt [Abbildung 7-10]:

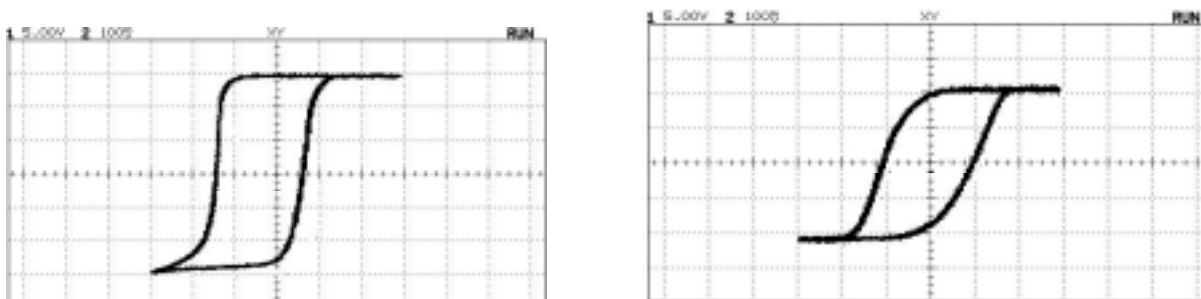


Abbildung 7-10: Hysterese einer 3% Mischung; links im Gleichfeld geschert und rechts im Wechselfeld (50Hz) geschert

Bei der linken Hysterese in Abbildung 7-10 wird ein Zustand nur noch gerade so erreicht, während der andere Zustand recht früh erreicht wird und stabil ist. Weiterhin

fällt auf, daß der Überschwinger des reinen Mesogens sowohl in der Gleichfeld als auch in der Wechselfeld gescherten Probe nicht mehr zu erkennen ist. Dies läßt darauf schließen, daß durch das Gelnetzwerk die Bewegungsfreiheit der Mesogene und damit der Tiltwinkel eingeschränkt wird.

Wie zu erwarten ist, nimmt mit zunehmendem Gelanteil die Stabilisierung eines Zustandes zu, da die *Maschen* des Netzwerkes „enger“ werden. Dies läßt sich auch eindeutig aus dem Vergleich der Schaltzeiten von reinem Mesogen (0%) mit den Schaltzeiten der 1% und 3% Mischungen erkennen [Abbildung 7-11].

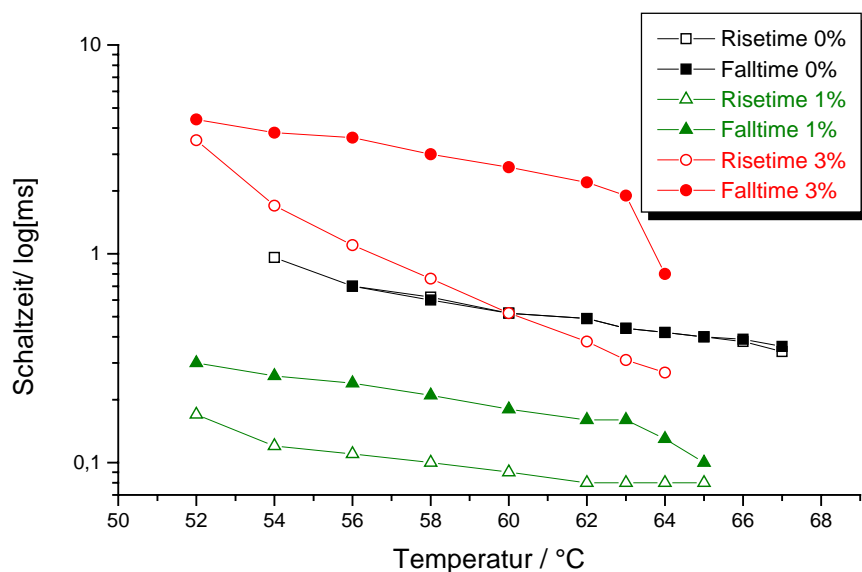


Abbildung 7-11: Vergleich der Schaltzeiten (rise- und falltime); Gleichfeld: 0, 1 und 3%

Das reine Mesogen zeigt nur eine Schaltzeit. Die 1% Mischung hat hingegen zwei verschiedenen Schaltzeiten, ebenso wie die 3% Mischung. In der 1% Mischung beträgt die Differenz der Schaltzeiten etwa 0,1 ms. Bei der 3% Mischung wird dagegen eine Differenz der Schaltzeiten gefunden, die etwa 30 mal größer ist (ungefähr 3 ms). In den Wechselfeld gescherten Proben ergeben sich dagegen jeweils nur eine Schaltzeit [Abbildung 7-12]. Weshalb die 1% Mischung eine schnellere Schaltzeit aufweist, als das reine Mesogen, ist bislang noch nicht vollständig geklärt. Zum einen ist zu vermuten, daß der Abstand in der Zelle ein anderer ist, als in der 0% Mischung. Mit geringerem Abstand steigen die Schaltzeiten proportional an. Zum anderen kann dies aber auch ein echter Effekt des Gelbildners sein, insofern, als daß er in geringen

Mengen zu einer Beschleunigung der Schaltzeiten führen kann. Dies bedarf aber noch genauerer Untersuchungen.

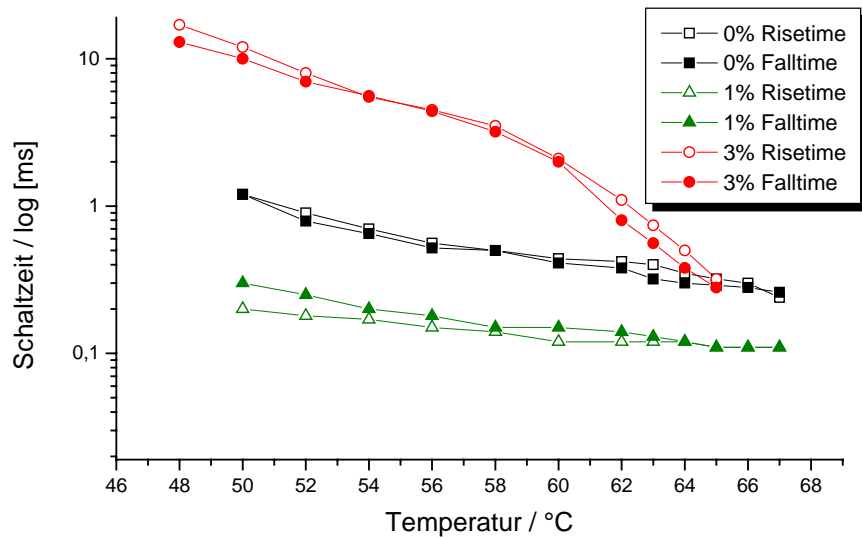


Abbildung 7-12: Vergleich der Schaltzeiten (rise und falltime); Wechselfeld: 0, 1 und 3%

Bemerkenswert ist, daß sich die oben beschriebene Behandlung der Zellen mehrmals wiederholen läßt. Wird die selbe Probe ein zweites, drittes und viertes mal in die isotrope Phase aufgeheizt und erneut im Gleichfeld/Wechselfeld abgekühlt, so erhält man vergleichbare Ergebnisse. In Abbildung 7-13 ist dies durch die Differenz der Schaltzeiten dargestellt.

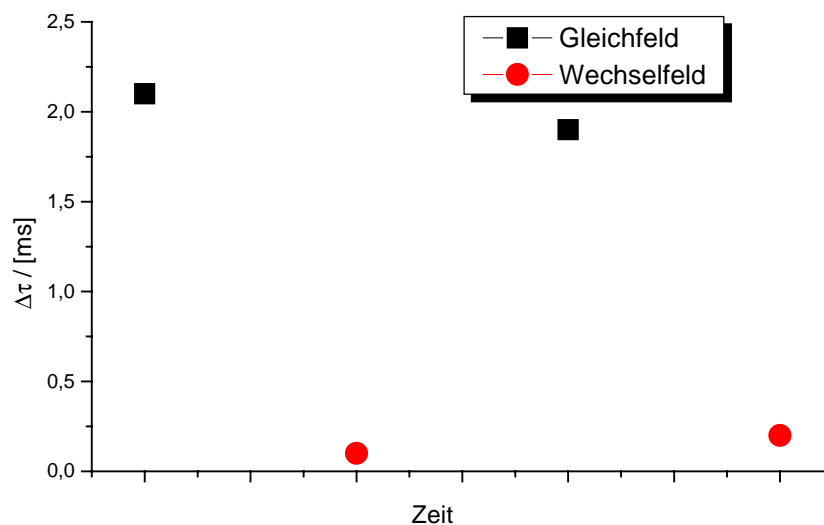


Abbildung 7-13: Reversibilität der Gelnetworkbildung; Kästchen: Differenz der rise- und falltime der Gleichfeld gescherten Probe; Kreise: Differenz der rise- und falltime der Wechselfeld gescherten Probe

7.2.3 FT-IR-Spektroskopie Untersuchungen an Gelnetzwerken

Durch zeitaufgelöste FT-IR-Spektroskopie mit polarisiertem Licht erhält man detaillierte Informationen über die innermolekulare Dynamik eines ferroelektrischen Flüssigkristalls bzw. von Netzwerksystemen als Antwort auf äußere elektrische Felder. Um den Einfluß des Netzwerkes auf die Mobilität von verschiedenen Teilen eines ferroelektrischen Netzwerkes eingehender zu untersuchen, werden FT-IR-Spektren zeitaufgelöst als Antwort auf einen Polaritätswechsel des elektrischen Feldes aufgenommen. Dabei verläuft die Ausbreitungsrichtung des polarisierten IR-Strahls zur Aufnahme der Spektren senkrecht zu den gleichzeitig als Elektrode dienenden Fenster der LC-Zelle (diese bestehen aus Indium-Zinnoxid beschichtetem CaF_2 , Abstand: $3\ \mu\text{m}$). Die Messungen wurden mit Hilfe von Dipl. Phys. Jan Prigann in der Arbeitsgruppe von Prof. Kremer (Universität Leipzig) durchgeführt. Die Zelle wird durch Aufheizen über die Klärtemperatur mit den Gelmischungen gefüllt. Anschließend werden diese mit $1^\circ\text{C}/\text{min}$ in die S_C^* -Phase (55°C) abgekühlt. Die Orientierung wird durch Scheren sowie durch ein äußeres elektrisches Feld erzeugt. Der polarisierte IR-Strahl läuft senkrecht zur Ebene der Zellfenster [Abbildung 7-14].

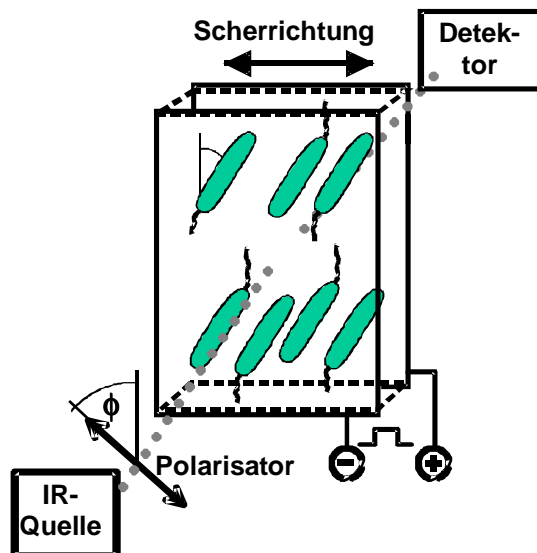


Abbildung 7-14: Experimenteller Aufbau

Die IR-Spektren werden in Abhängigkeit des Polarisatorrotationswinkel ϕ von 0° bis 180° in Schritten von 10° . Für zwei um 90° versetzte Polarisatorpositionen sind die Absorptionsspektren einer 0,75% Mischung in Abbildung 7-15 gezeigt.

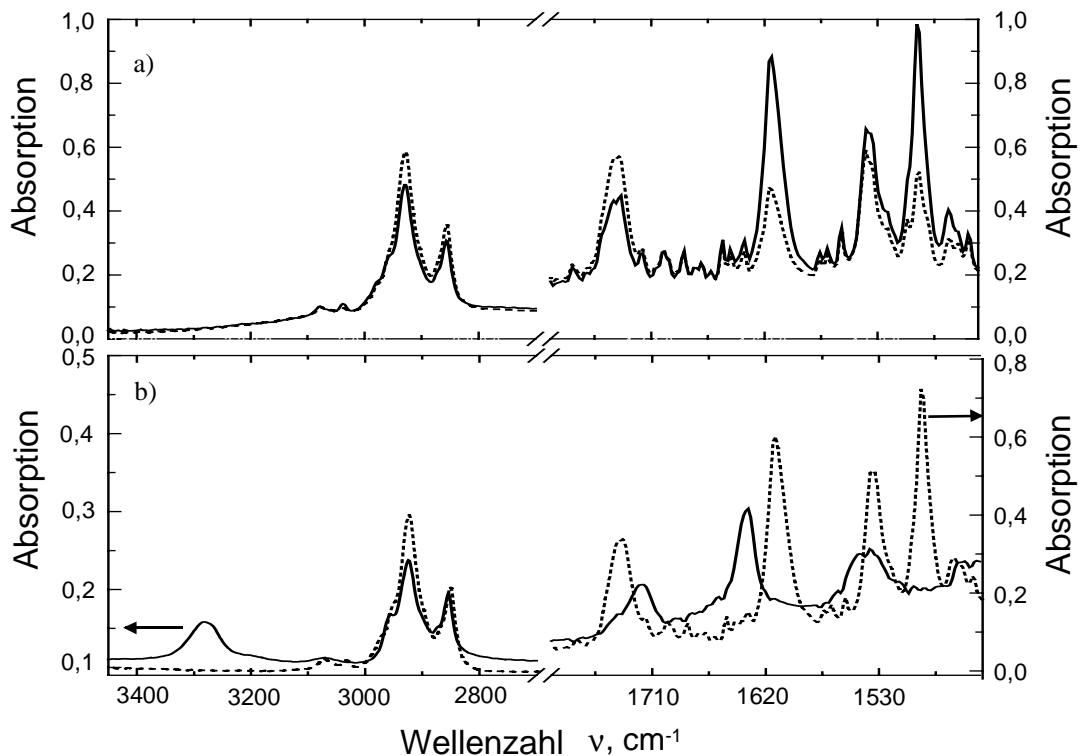


Abbildung 7-15: Absorptionsspektrum von a) 0,75% Mischung; durchgezogene Linie: $\phi=0^\circ$; gepunktete Linie $\phi=90^\circ$ und b) durchgezogene Linie: Gelbildner; gepunktete Linie: reiner FLC

Vergleicht man die beiden Spektren unterschiedlicher Polarisatorstellung, so erkennt man, daß einige Banden gleich sind, während einige sich stark voneinander unterscheiden [Abbildung 7-15a]. Das Spektrum des reinen FLC enthält die gleichen Banden wie die Gelmischung. Die Absorptionsbanden des Gelbildners können eindeutig von diesen unterschieden werden [Abbildung 7-15b], mit Ausnahme der CH_2 -Banden in der Region von 3000 bis 2800 cm^{-1} . In den Spektren der Gelmischung können keine für den Gelbildner charakteristischen Banden detektiert werden, da deren geringe Konzentration nicht für eine genügend hohe Absorption ausreicht. Für den Gelbildner wird die $\nu(\text{C-C})$ -Schwingung der Cyclohexangruppe bei 1639cm^{-1} gefunden. Charakteristisch für die Amidgruppe des Gelbildners ist die Bande $\nu(\text{C=O})$ bei 1717cm^{-1} und die Amid I- ($\nu_{\text{streck}}(\text{N-H})$) und Amid II- Schwingung ($\nu_{\text{deform}}(\text{N-H})$) bei 3280cm^{-1} und bei 1545cm^{-1} . In Abbildung 7-16 sind die Polarplots der polarisatorabhängigen Absorption der verschiedenen Gruppen der 0,75% Gelmischung unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes von $+21,7 \cdot 10^4\text{ V/cm}$ (a), 0 V/cm (b) und $-21,7 \cdot 10^4\text{ V/cm}$ (c) in der S_C^* -Phase (55°C) dargestellt.

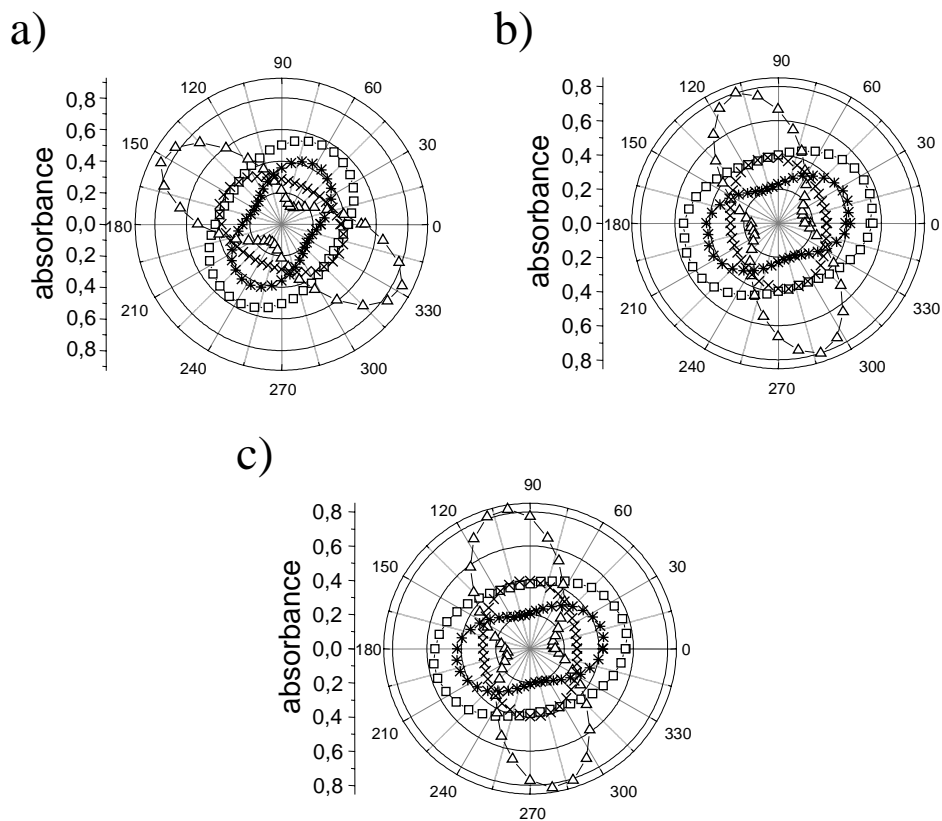


Abbildung 7-16: Polarplots der polarisatorabhängigen Absorption der verschiedenen Banden: Dreiecke: Phenyl-; Quadrate: CH₂-; Sterne: Carbonyl-; Kreuze: Nitrogruppe

Aus Abbildung 7-16 kann man erkennen, daß man für $\phi_{\max} = \phi_0$ für die Phenyl- und Nitrogruppe die selben Werte erhält. Bei der Carbonylgruppe gilt dies für $\phi_{\min} = \phi_0 + 90^\circ$. Der ϕ_0 Wert der CH₂-Gruppe unterscheidet sich leicht von den Anderen um einige Grad. Dies zeigt, daß die offensichtliche Orientierung der Mesogene von der der Alkylkette verschieden ist. Diese Ergebnis ist im Einklang mit früheren Untersuchungen [124,125]. Aus der $A(\phi)$ Abhängigkeit wird das dichroitische Verhältnis $R = A(\phi_{\max})/A(\phi_{\min})$ erhalten, aus welchem Informationen über die Orientierungsordnung der Moleküle erhalten werden können. Das größte dichroitische Verhältnis wird für die Phenylgruppe erhalten. Bedenkt man, daß das Übergangsmoment der $\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$ Schwingung annähernd entlang der Mesogenachse orientiert ist und für ein bestimmtes elektrisches Gleichfeld eine planare Geometrie gebildet wird, kann der Ordnungsparameter berechnet werden aus:

$$S = (R-1)/(R+2).$$

Gleichung 7-1

Für die Messungen bei $E = \pm 21.7 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ [Abbildung 7-16a und c] erhält man einen Ordnungsparameter von $S = 0,65$, welcher für eine gute Orientierung der Mesogen steht.

Erste Rückschlüsse des Reorientierungsverhaltens der Gelmischung können aus dem Vergleich der molekularen Orientierungen bei verschiedenen Feldstärken gezogen werden. Abbildung 7-16 zeigt, daß der Polarisationswinkel der maximalen Phenylbanden-Absorption $\phi_{\max}^{\text{phenyl}}$ sich von 150° zu 106° ändert und weiter nach 98° , wenn sich die elektrische Feldstärke von $+21.7 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ über 0 V/cm nach $-21.7 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ ändert. Nimmt man eine planare Orientierung für die zwei von Null verschiedenen Feldstärken an, so kann man daraus folgern, daß der Tiltwinkel der S_C^* -Phase

$$\frac{1}{2} (\phi_{\max}(+E) - \phi_{\max}(-E)) = 26^\circ$$

Gleichung 7-2

beträgt. In der S_C^* -Phase erfolgt die Reorientierung des Direktors auf einem Kegelmantel (siehe auch Kapitel 1). Daraus ergibt sich für die Projektion der smektischen Schichtnormalen auf die Ebene des Polarisators:

$$\phi_{\text{ref}} = \frac{1}{2} (\phi_{\max}(+E) + \phi_{\max}(-E)) = 124^\circ$$

Gleichung 7-3

Um vergleichbare Aussagen machen zu können, wird der sichtbare Neigungswinkel der verschiedenen Segmente definiert:

$$\gamma = \phi_{\max} - \phi_{\text{ref}} \quad \text{oder} \quad \gamma = \phi_{\min} - \phi_{\text{ref}}$$

Gleichung 7-4

Mit diesem sichtbare Neigungswinkel gilt: $\gamma(+E) = -\gamma(-E)$.

Der Wert $\phi_{\max}^{\text{phenyl}} = 108^\circ$, welcher bei einem Nullfeld gemessen wird [Abbildung 7-16b], ist gleichbedeutet mit einem sichtbare Neigungswinkel von $\gamma = -20^\circ$. Folglich ist die Direktororientierung bei Nullfeld ähnlich dem bei negativem Feld [Abbildung 7-16c], obwohl die Nullfeld Messungen den Plusfeld Messungen folgen. Die Bildung einer unterschiedlichen Direktororientierung nach Abschalten eines elektrischen

Feldes zeigt die Existenz von elastischen Kräften an, die aus dem Gelnetzwerk resultieren.

Statische Messungen der polarisatorabhängigen Absorption wurden ebenfalls durchgeführt. Die aus diesen Messungen erhaltenen sichtbaren Neigungswinkel γ sind in Abbildung 7-17 dargestellt.

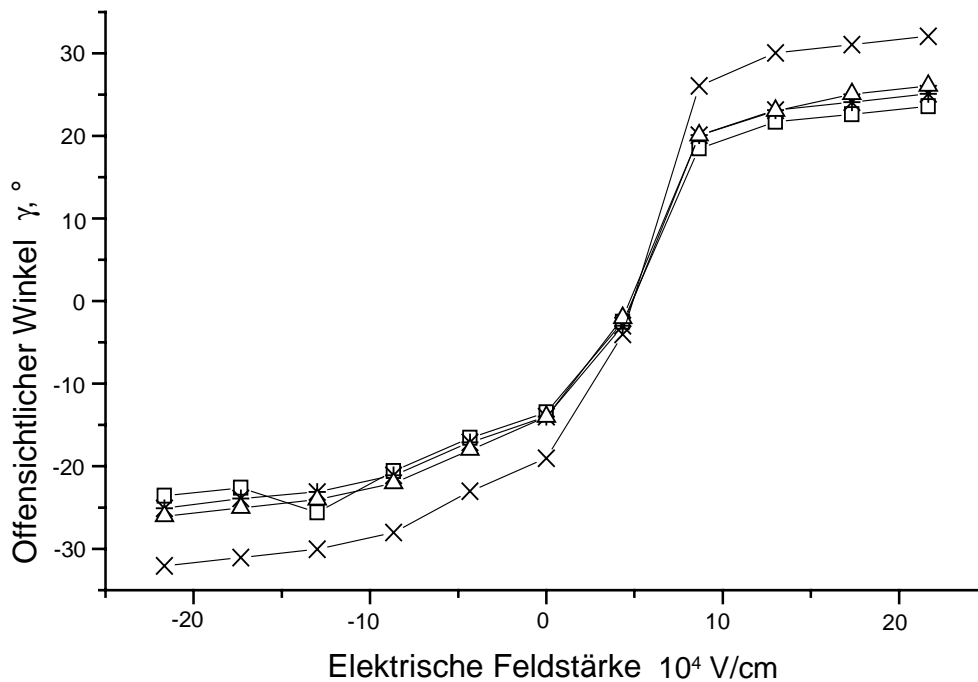


Abbildung 7-17: Abhängigkeit der sichtbaren Neigungswinkel der verschiedenen Gruppen der Gelmischung im elektrischen Gleichfeld; *Dreiecke*: Phenyl-; *Quadrate*: CH_2 -; *Sterne*: Carbonyl-; *Kreuze*: Nitrogruppe

Für Feldstärken $|E| > 10^5$ V/cm hat der sichtbare Neigungswinkel der Phenylgruppe den Wert von 26° , was die Annahme über die planare Direktororientierung bei diesen Feldstärken unterstreicht. Weiterhin erkennt man aus Abbildung 7-17, daß das zufällige Zusammentreffen des sichtbaren Neigungswinkels für die Phenylgruppe und den polaren Gruppen für niedrige Feldstärken nicht länger beobachtet wird. In den hier untersuchten thermoreversiblen Netzwerken wird somit eine leichte, nicht planare Struktur mit einer Direktororientierung stabilisiert, welche nur grob durch das Scherfeld beeinflusst wird.

Aus den zeitaufgelösten FT-IR-Spektren lassen sich Informationen über das dynamische Verhalten verschiedener molekularer Eigenschaften erhalten. Abbildung

7-18 zeigt die zeitliche Entwicklung des sichtbaren Neigungswinkels γ für die verschiedenen molekularen Anteile der 0,75% Gelmischung. Die Reorientierung beginnt sofort mit Änderung der elektrischen Feldpolarität. Innerhalb jeder halben Schaltperiode erreicht der sichtbare Neigungswinkel aller Schwingungsbanden ein Plateau, welches zeigt, daß die Feldbedingungen den Molekülen die Reorientierung bis zum Ende erlaubt und eine planare Geometrie der Moleküle erreicht ist.

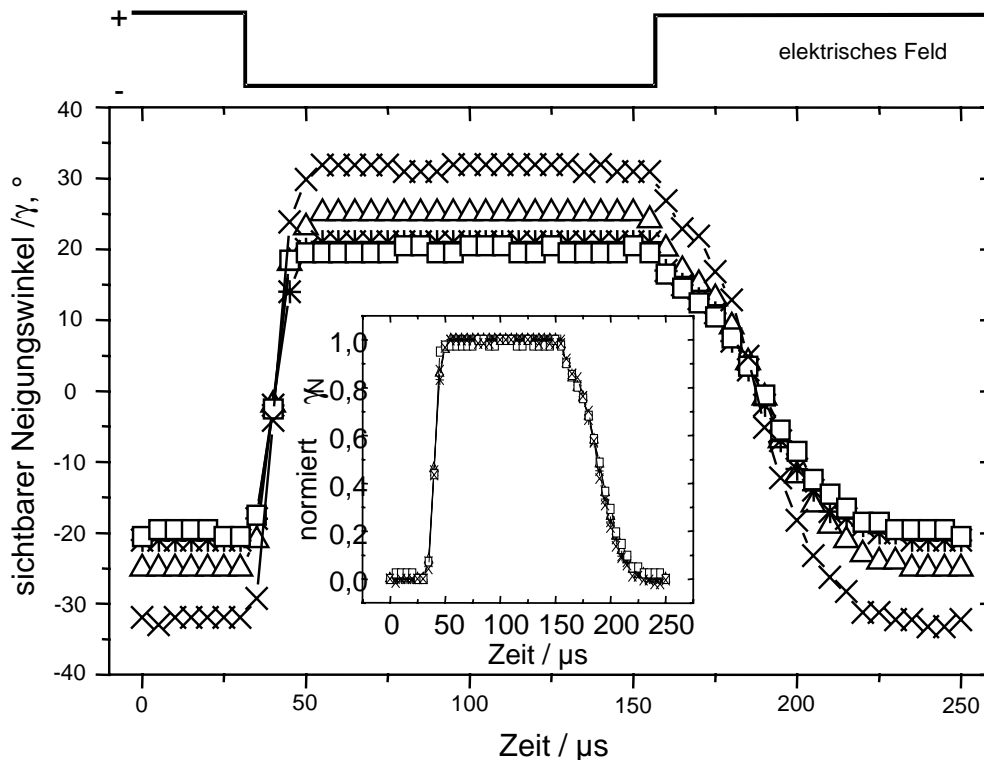


Abbildung 7-18: Zeitaufgelöste sichtbare Neigungswinkel der 0,75% Gelmischung im elektrischen Feld bei 55°C; Inlet zeigt die synchrone Reorientierung der verschiedenen Gruppen; Dreiecke: Phenyl-; Quadrate: CH_2 -; Sterne: Carbonyl-; Kreuze: Nitrogruppe

Die Nitrogruppe zeigt die größte Änderung im sichtbaren Neigungswinkel ($\Delta\gamma=64^\circ$), der Winkel für die anderen Gruppen ist kleiner: Mesogen: $\Delta\gamma=51^\circ$; C=O: $\Delta\gamma=42^\circ$ und CH_2 $\Delta\gamma=38^\circ$. Die Reihenfolge $\gamma_{\text{nitro}} > \gamma_{\text{mesogen}} > \gamma_{\text{carbonyl}} > \gamma_{\text{CH}_2}$ gilt immer außer, wenn der sichtbare Neigungswinkel für alle Banden gleich Null ist. Diese Unterschiede stimmen mit den Resultaten aus den statischen Messungen überein [Abbildung 7-17]. Aus der Abbildung 7-18 (Inlet) ist zu erkennen, daß die Reorientierungszeiten für alle Gruppen gleich sind, die Reorientierung ist synchron. Zwei unterschiedliche Reorientierungszeiten werden bei den dynamischen Messungen beobachtet: eine schnelle Reorientierung vom positiven zum negativen elektrischen Feld ($\tau = 19,3 \mu\text{s}$)

und eine langsamere Reorientierung im umgekehrten Falle ($\tau = 46,3 \mu\text{s}$). Dieses Verhalten zeigt eine quantitativ unterschiedliche treibende Kraft für diese beiden Schaltprozesse, was auf die Bildung des Netzwerkes zurückzuführen ist. Der Zustand im negativen Feld ist energetisch bevorzugt (stabilisiert durch das Gelnetzwerk). Dieser Befund ist völlig äquivalent zu den optischen Messungen aus Kapitel 7.2.2.

In Abbildung 7-19 ist die normierte zeitabhängige Absorption des Mesogens ($\nu = 1614 \text{cm}^{-1}$) der 0,75% Gelmischung für unterschiedliche Feldstärken gezeigt. Es werden zwei unterschiedliche Reorientierungszeiten beobachtet (und zwar für alle Feldstärken), was eindeutig beweist, daß ein Zustand, bedingt durch die Bildung des Gelnetzwerkes, stabilisiert ist. Für die beiden Feldstärken $E = 10,9 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ und $E = 21,7 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ wird ein Plateau für beide Schaltzustände beobachtet. Für geringere Feldstärken ($E = 2,2 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ und $E = 6,5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$) wird lediglich für einen Schaltzustand ein Plateau erreicht. Die Schaltfrequenz während der Messung war für die niedrigen Feldstärken zu hoch.

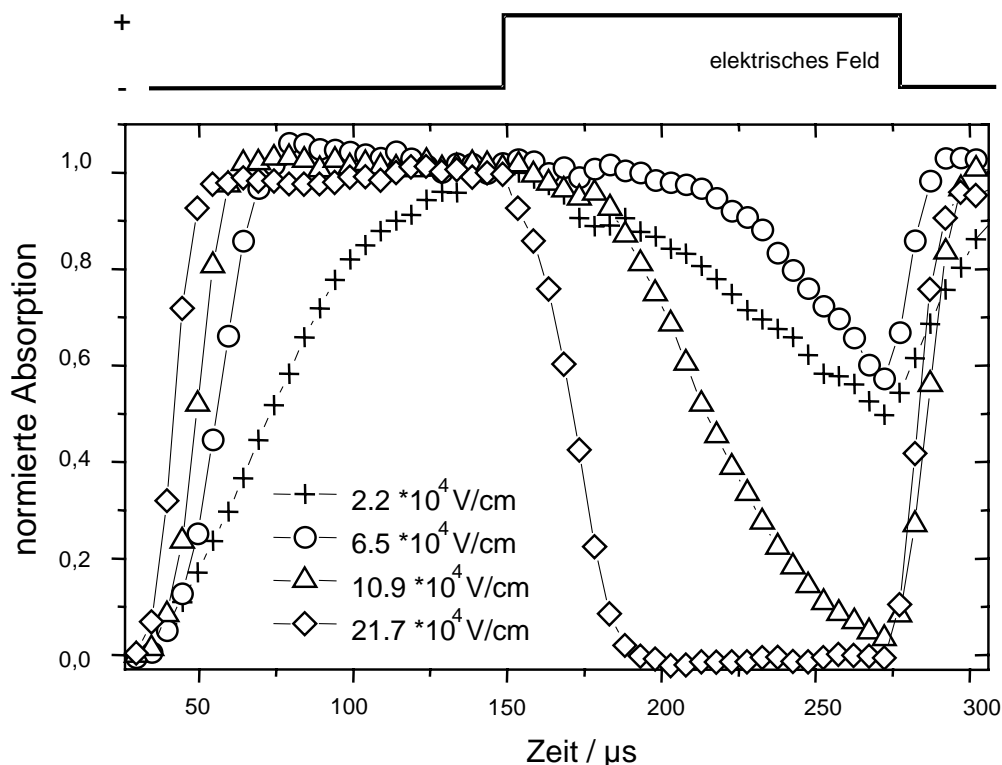


Abbildung 7-19: Zeitaufgelöste normierte Absorption der Absorptionsbande des Mesogens bei $\nu = 1614 \text{ cm}^{-1}$ für vier verschiedene Feldstärken

8. Zusammenfassung

Dieser Arbeit verfolgte im wesentlichen die Ziele: zum ersten ging es um die Synthese neuer, vernetzbarer, ferroelektrischer Verbindungen, welche eine höhere spontane Polarisierung und damit ein besseres Schaltverhalten nach Vernetzung aufweisen sollten. Dazu wurde in bekannte Systemen die Halogene Fluor, Chlor und Brom eingebaut.

Für das zweikernige System auf Isoleucin-Basis konnten dabei neue Niedermolekulare, als auch Copolymere und vernetzbare Terpolymere erhalten werden. Diese zeigten die für die jeweils eingebauten Halogene typischen Gang der spontanen Polarisierung, wie es auch in molecular modelling Studien vorhergesagt wurde. Durch die zunehmende Elektronegativität von Brom über Chlor zum Fluor stieg das Dipolmoment und damit die makroskopisch meßbare spontane Polarisierung deutlich an. Gleichzeitig wurden jedoch in den niedermolekularen Verbindungen die Phasen destabilisiert. Durch Anknüpfung an ein Polysiloxanrückgrat konnten in allen Verbindungen die Phasen stabilisiert und verbreitert werden. Der Gang der spontanen Polarisierung blieb dabei erhalten. Die Darstellung von vernetzbaren Terpolysiloxanen führte zu einer weiteren Phasenverbreiterung, speziell der S_C -Phase. Auch hier zeigte das Fluorderivat die höchste spontane Polarisierung. Ein besseres Schaltverhalten konnte jedoch nicht festgestellt werden, da es bislang nur gelang, vernetzbare Terpolysiloxane mit etwa 15% Vernetzeranteil zu synthetisieren, welche nach der vollständigen Vernetzung in ihrem Schaltverhalten nicht voneinander differierten.

Für das dreikernige System konnte ein neues, niedermolekulares Mesogen mit einer chiralen Trifluormethyl-Gruppe synthetisiert werden, welches eine leicht höhere spontane Polarisierung zeigte, als das halogenfreie Mesogen.

Im zweiten und umfangreichsten Teil der Arbeit konnten neue Untersuchungsmethoden für ferroelektrische, flüssigkristalline Netzwerke erfolgreich angewendet und weiterentwickelt werden. Damit gelang es z. B. neue Erkenntnisse über die elastischen Eigenschaften von LC-Elastomeren zu gewinnen. Was an den bisher untersuchten LC-Elastomeren fehlte, waren direkte Aussagen zu den elastischen Eigenschaften in der LC-Phase als Folge der Vernetzung. Durch die in

Kooperation mit Herrn Priv. Doz. Dr. R. Stannarius (Universität Leipzig) erarbeiteten Wege, ist es erstmalig gelungen, *Seifenblasen* aus LC-Polymeren herzustellen und diese dann analog den schon untersuchten freistehenden Filmen, durch UV-Bestrahlung zu vernetzen. Durch die Präparationsmethode bedingt, liegen die smektischen Schichten gestapelt in der Filmebene geordnet vor. Dies erlaubte die Untersuchung der elastischen Eigenschaften dieser *Seifenblasen* (nach Vernetzung Ballons) und damit der LC-Elastomere. Durch die Messung des Radius in Abhängigkeit des Druckes war es möglich festzustellen, daß sich das Verhalten des Polymers, welches zunächst oberflächenspannungskontrolliert war, nach UV-Bestrahlung, in ein elastisches Verhalten änderte. Es konnte gezeigt werden, daß nach der Vernetzung durch UV-Bestrahlung ein Fließen des Materials nicht mehr stattfand. Aus der Radius vs. Druckbeziehung war es weiterhin möglich, Daten über die elastischen Eigenschaften zu erhalten. In den hier untersuchten Ballonen war der elastische Modul der Entropie dominierend. Die Ballone zeigten dabei typische, gummielastische Eigenschaften. Ein Einfluß der Mesophase (d.h. S_A oder S_C -Phase) auf die Eigenschaften der Ballone konnte dabei nicht festgestellt werden.

Für die beiden hier untersuchten Systeme des inter- und intralyer vernetzbaren System konnte festgestellt werden, daß ihr elastisches Verhalten sehr ähnlich ist, ganz im Gegensatz zu den früheren elektrooptischen Untersuchungen. D. h. beide Systeme zeigten nach der Vernetzung bis auf einen Faktor 2 das gleiche elastische Verhalten.

Im Gegensatz zu nematischen Elastomeren, welche am Phasenübergang zum Teil große thermoelastische Änderungen zeigen, zeigten die hier untersuchten Elastomere keine Änderung der elastischen Eigenschaften beim Phasenübergang, was sich u.a. auf die relativ hohen Vernetzungsdichten zurückführen läßt.

Ein weiteres Ergebnis zu Punkt 3 wurde durch die genauere Untersuchungen des laterale elektrostiktiven Effekts in ferroelektrischen flüssigkristallinen Elastomeren erhalten. In diesem Zusammenhang wurden dünne Filme aus vernetzten Polymeren im elektrischen Feld geschaltet und ihr inverser Piezoeffekt gemessen und mit anderen Materialien verglichen. Dabei konnte für die hier untersuchten Systeme ein neuer Weltrekord des elektrostriktiven Effektes erhalten werden. Es wurden Schichtdickenänderungen von 4% bei einem angelegten Feld von 1,5 kV gemessen. Röntgenstreuexperimente an gescincoateten, vernetzten Polymerfilmen haben

überdies gezeigt, daß der gemessene Effekt voll und ganz auf das Schrumpfen der einzelnen smektischen Schichten (d. h. also auf den elektroklinen Effekt) zurück zu führen waren.

Damit zeigte das hier untersuchte Material einen deutlich stärkeren elektrostriktiven Effekt als alle! bis dato bekannten Materialien wie z. B.: Poly(vinylidenfluorid-trifluorethylen)-copolymer, welches bis dato das Material mit dem höchsten elektrostriktiven Effekt war (4% Schichtdickenänderung, allerdings erst bei einem angelegten Feld von 150 kV).

Alternativ dazu wurde als vierter Punkt ein neuer Weg ausgearbeitet, um flüssigkristalline Netzwerke unter Einsatz von weniger präparativer Chemie zu erhalten. Dazu wurde die Möglichkeit der Netzwerkbildung mit organischen Gelbildnern untersucht. In diesem Zusammenhang ist es erstmalig gelungen, ferroelektrische Flüssigkristalle reversibel in dem einen oder anderen Zustand orientiert zu stabilisieren, wobei beliebig oft zwischen den stabilisierten Zuständen gewechselt werden konnte. Dazu wurde ein niedermolekularer ferroelektrischer Flüssigkristall mit verschiedenen Mengen an Gelbildner versetzt und vergelt. In Abhängigkeit des beim Scheren angelegten elektrischen Feldes ließ sich ein Zustand stabilisieren. Je höher der Gelanteil war, umso stärker fiel die Stabilisierung eines Zustandes aus. Dies konnte durch Messungen der Schaltzeiten bestätigt werden.

Die vergelten Systeme wurden elektrooptisch charakterisiert und der Vergleich mit konventionell dargestellten Netzwerksysteme zeigte, daß eine Netzwerkbildung stattgefunden hat. Zeitaufgelöste FT-IR-Untersuchungen konnten diese Ergebnisse stützen.

9. Experimenteller Teil

9.1 Meßgeräte und Chemikalien

NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, auf einem Bruker AC 200 (200 MHz FT-NMR-Spektrometer) aufgenommen. Außerdem standen ein Varian EM 390 (90 MHz FT-NMR) Spektrometer und ein 400 MHz FT-NMR-Spektrometer Aspect 3000 (Bruker) zur Verfügung. Die Spektrenanalyse erfolgte mit Hilfe des Programms WinNMR Version 4.0 und 5.0 (Firma Bruker). Die chemische Verschiebung in ppm ist relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard angegeben.

IR-Spektren wurden an einem Jasco IR-Report 100 Gitterspektrographen bzw. mit einem Protégé™ 460 FT-IR-Spektrometer E.S.P. der Firma Nicolet gemessen.

Für kalorimetrische Messungen wurde eine Perkin-Elmer DSC-7 verwendet. Die Heiz- und Kühlraten betragen ± 10 K/min. Die Temperatur und Enthalpieeichung der Meßapparatur erfolgte mit Indium und Blei. Die Phasenübergangstemperaturen wurden aus den Ergebnissen der zweiten Heizkurve gewonnen.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen wurden an einem Olympus BH-2 und Zeiss Jenapol durchgeführt. Die Temperierung der Proben erfolgte in einer Linkam THMS600-Heiz-/Kühlkammer mit einer Linkam TP 91- oder TMS 93-Steuerung. Dieser Heiztisch konnte bei Bedarf mit einer Linkam LNP1 Kühlung unter Raumtemperatur gekühlt werden. Alternativ fand ein umgebauter Mettler FP 82 HT-Heiztisch, gesteuert von einem Mettler FP 90 Central Prozessor, Verwendung.

Die optische Aktivität chiraler Substanzen wurde an einem Perkin-Elmer 241 MC-Polarimeter bei einer Wellenlänge von 589 nm bestimmt. Die Berechnung der spezifischen Drehwerte erfolgte über die Formel: $[\alpha]_{\lambda}^T = (\alpha \cdot 100) / (c \cdot d)$ mit T = Meßtemperatur, λ = Wellenlänge, α = gemessener Drehwert [°],

c = Konzentration der Probe [g/100ml Lösungsmittel] und d = Küvettenlänge [dm]. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet.

Die ferroelektrischen Eigenschaften wurden mit Hilfe eines Funktionsgenerators HP 33120A, eines Verstärkers KEPCO BOP 500M sowie eines Oszilloskopes HP 54601A gemessen. Die Auswertung der spontanen Polarisation erfolgte mittels des Programms HP VEE. Die Schaltzeiten wurden mit Hilfe einer Photodiode BPW 34 ermittelt, deren Photospannung am Oszilloskop angezeigt wurde. Als Schaltzeit wurde die Zeitspanne zwischen $U_{\min}(t)$ und $U_{\max}(t)$ der Photospannung, entsprechend 0% und 100% Transmission, definiert. Die Messungen erfolgten dabei manuell. Die Tiltwinkel wurden durch Anlegen einer Wechselspannung mit einer Frequenz von 0,1 Hz mit einem drehbaren Mikroskoptisch als Schaltwinkel 2θ bestimmt. Dafür wurde die Probe auf dem Mikroskoptisch fixiert und der Tisch zwischen zwei Transmissionsminima (vor und nach dem Schaltvorgang) gedreht. Durch Ablesen der Drehtischskala ist der Tiltwinkel zugänglich.

Die SSFLC-Zellen wurden von der Fa. EHC, Tokyo, bezogen. Die Schichtdicke betrug 10 μm , die Glassubstrate waren mit einer 4x4 mm großen Elektrode aus Indium-Zinnoxid beschichtet sowie mit einer Polyimid-Orientierungsschicht, die in gleiche Richtung gerieben waren. Die Orientierung der Proben erfolgte entweder durch Heiz- und Kühlzyklen oder durch manuelles Scheren von zuvor aufgebrochenen Zellen. Die Photopolymerisation der vernetzbaren Mischungen wurde mittels einer 150 W Xenonlampe der Firma Amko durchgeführt. Die von 315 – 400 nm integrierte Intensität betrug 7 mW/cm^2 . Als Filter im Strahlengang diente ein Borsilikatglas.

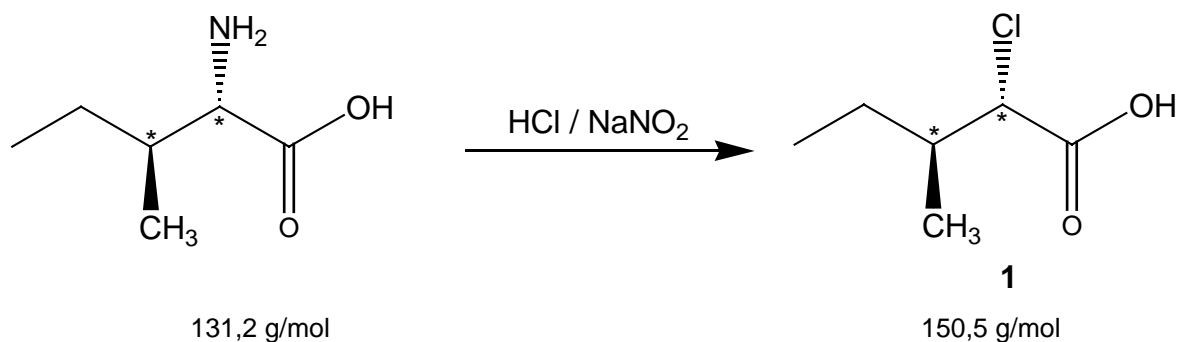
Für die FT-IR-Messungen an der Universität Leipzig kam ein FTS-6000 FT-IR der Firma BIO-RAD zum Einsatz. Für die Aufnahme der Spektren wurde ein IR-Mikroskop UMA-500 der Firma BIO-RAD verwendet.

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster, Acros, Merck und SDS in der Qualität „zur Synthese“ bezogen, falls nicht anders vermerkt. Lösungsmittel technischer Qualität wurden vor Gebrauch destilliert. Dünnschichtchromatographische Analysen (DC) wurden auf kieselgelbeschichteten

Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ der Fa. Merck durchgeführt. Die Detektion der Chromatographiezonen erfolgte durch Frequenzlöschung bei 254 nm bzw. Eigenfluoreszenz bei 366 nm. Für die Säulenchromatographie wurde Silicagel (40 µm) der Firma J. T. Baker und der Firma sds verwendet. Die Säulen wurden mit der durch das jeweilige Lösungsmittel aufgeschlämmten stationären Phase befüllt. Bei dem verwendeten Petrolether handelte es sich stets um die zwischen 40 und 60 °C siedende Fraktion.

9.2 Synthesen der Vernetzer und niedermolekularen Mesogene

9.2.1 (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (1)



Die Reaktionsführung erfolgt gemäß der Literaturvorschrift [87]:

50.0 g (0.38 mol) L-Isoleucin werden in 900 ml 5 n HCl gelöst und auf 0 °C gekühlt. 41.9 g (0.61 mol) Natriumnitrit in 150 ml Wasser werden auf 0 °C vorgekühlt und langsam (ca. 2 ml/min) unter heftigem Rühren zugetropft, so daß die Temperatur unter 5 °C bleibt. Es wird fünf Stunden bei 0 °C, über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend drei Stunden unter Wasserstrahlpumpenvakuum zur Entfernung nitroser Gase gerührt. Dann wird die Lösung mit 75 g Natriumcarbonat neutralisiert und mit 4 x 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden auf ca. 100 ml eingeeengt und mit 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die dabei entstehende wäßrige Phase werden ebenfalls mit 3 x 40 ml Diethylether ausgeschüttelt. Alle organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der ölige Rückstand wird im Vakuum fraktioniert und ergibt bei 73 °C/10⁻³ mbar zwei produkthaltige Fraktionen.

Ausbeute:

Fraktion 1: 10.56 g, $[\alpha]^{20} = -4.0^\circ$ in Reinsubstanz, Sdp. $68^\circ\text{C}/4.8 \cdot 10^{-2}$ mbar

Fraktion 2: 10.36 g, $[\alpha]^{20} = -3.1^\circ$ in Reinsubstanz, Sdp. $73^\circ\text{C}/6.3 \cdot 10^{-2}$ mbar

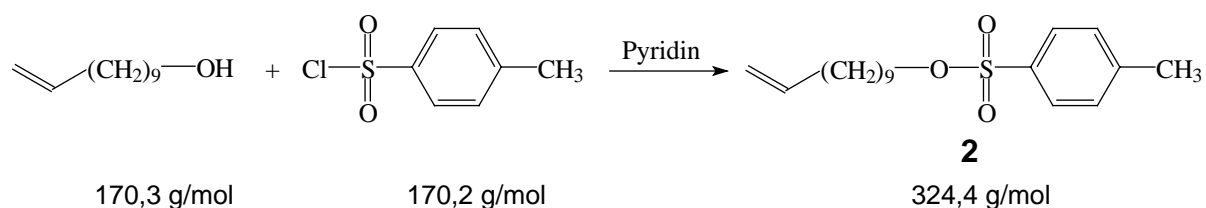
gesamt: 20.92 g (37%); klare, farblose Flüssigkeit

Lit.: 59%, $[\alpha]^{20} = -4.78^\circ$ in Reinsubstanz

IR ν [cm^{-1}]: = 3200-3000 (OH); 2980, 2930, 2850 ($\nu(\text{C-H})$); 1750 ($\nu(\text{C=O})$); 1480, 1420, 1390, 1290, 1200

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 11,3 (s, 1 H, COOH); 4,20 (d, 1 H, CH^*-Cl); 2,05 (m, 1 H, CH^*-CH_3); 1,32 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1,03 (d, 3 H, CH^*-CH_3); 0,92 (t, 3 H, CH_2-CH_3)

9.2.2 Toluol-4-sulfonsäure-undec-10-enylester (2)



Dieses Präparat wird nach der Literaturvorschrift [88] synthetisiert.

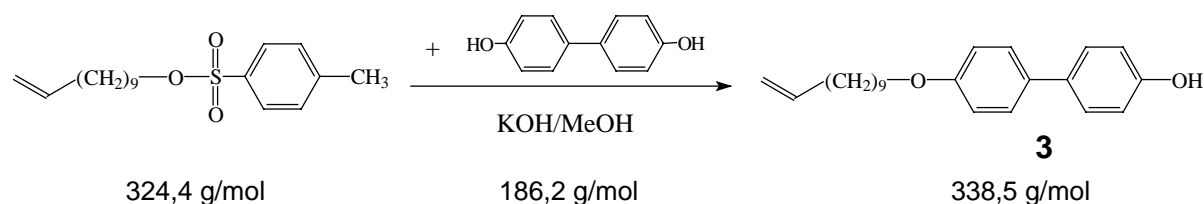
Zu 100.0 g (0.59 mol) 10-Undecenol und 50 ml (0.59 mmol) über Molekularsieb (4 \AA) getrocknetem Pyridin in 120 ml trockenem Dichlormethan werden bei $20 - 30^\circ\text{C}$ 120 g (0.62 mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben und bei Bedarf mit Eiswasser gekühlt. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 200 ml Wasser zugegeben und weitere 20 min gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige mit 40 ml THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 189 g (quant.), farbloses Öl

IR ν [cm^{-1}]: = 3075, 2950, 2850 ($\nu(\text{C-H})$); 1645, 1600 ($\nu(\text{C=C})$); 1480, 1190 (Sulfonat); 1100, 950

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7,81 (m, 2 H, arom. H_2, H_6); 7,3 (m, 2 H, arom. H_3, H_4); 5,8 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\underline{\text{CH}}$ -); 5,07 (d, 1 H, $\underline{\text{CH}}_2=\text{CH-}$ *trans*); 4,91 (d, 1 H, $\underline{\text{CH}}_2=\text{CH-}$ *cis*); 4,01 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 2,53 (m, 3 H, $-\text{CH}_3$); 2,02 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$); 1,8-1,1 (m, 14 H, Alkyl- CH_2)

9.2.3 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**3**)



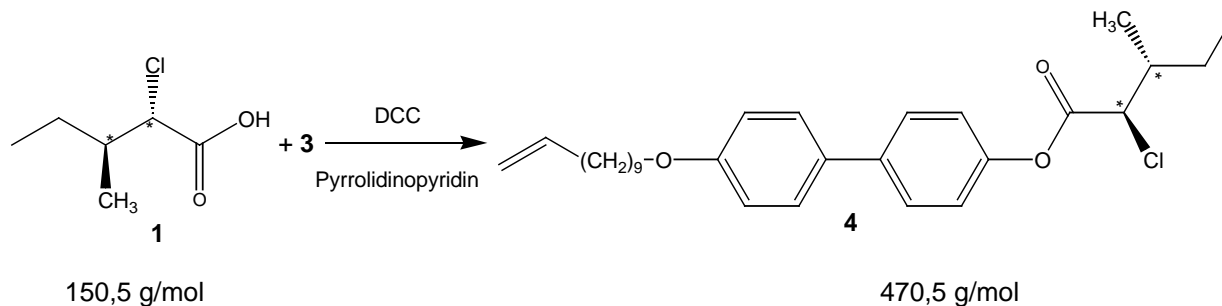
57.7 g (0.31 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl werden in 700 ml Methanol, in dem 19 g (0.33 mol) KOH gelöst sind, eine Stunde am Rückfluß erhitzt, bevor 100.0 g (0.31 mol) Toluol-4-sulfonsäure-undec-10-enylester (**2**) zugetropft und weitere 24 Stunden unter Rückfluß gerührt wird. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgetrennt und getrocknet. Der Niederschlag wird portionsweise erst aus ca. 4 l Methanol und dann aus ca. 5 l PE/EE 5:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 17.2 g (16%), weiße Blättchen, Smp. 129 °C

IR ν [cm^{-1}]: = 3050, 2900, 2850 ($\nu(\text{C-H})$); 1740 ($\nu(\text{C=O})$); 1600, 1495(konj. $\nu(\text{C=C})$); 1370, 1210, 1190, 1160

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ [ppm] = 7,46 (m, 4 H, arom. $\text{H}_2, \text{H}_6, \text{H}_2', \text{H}_6'$); 6,93 (m, 4 H, arom. $\text{H}_3, \text{H}_5, \text{H}_3', \text{H}_5'$); 5,82 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\underline{\text{CH}}$ -); 5,00 (d, 1 H, $\underline{\text{CH}}_2=\text{CH-}$ *trans*); 4,92 (d, 1 H, $\underline{\text{CH}}_2=\text{CH-}$ *cis*); 3,99 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 2,06 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$); 1,79 (m, 2 H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-O}$); 1,6-1,2 (m, 12 H, Alkyl- CH_2)

9.2.4 (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-enyloxy)biphenyl-4-ylester (4)



1.78 g (11.8 mmol) (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (**1**) und 4 g (11.8 mmol) 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**3**) werden in 100 ml einer Mischung aus THF (abs.) und Dichlormethan (abs.) (Verhältnis 1:1) gelöst. Nach Zugabe von 50 mg 4-Pyrrolidinopyridin wird der Ansatz unter Feuchtigkeitsausschluß auf 0°C abgekühlt. 3.1 g (15 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 25 ml Dichlormethan gelöst, werden zugetropft. Es wird weitere 3 Stunden bei 0°C und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Vom ausgefallenen Harnstoff wird abfiltriert und die Lösung eingengt. Die Reinigung erfolgt durch zweifache Säulenchromatographie, als Laufmittel wird erst PE/EE 9:1 und dann PE/EE 50:1 verwendet.

Ausbeute: 7.00 g (58%), weißer Feststoff, $[\alpha]^{20} = -0.3^\circ$ (c = 0.150 g/ml)

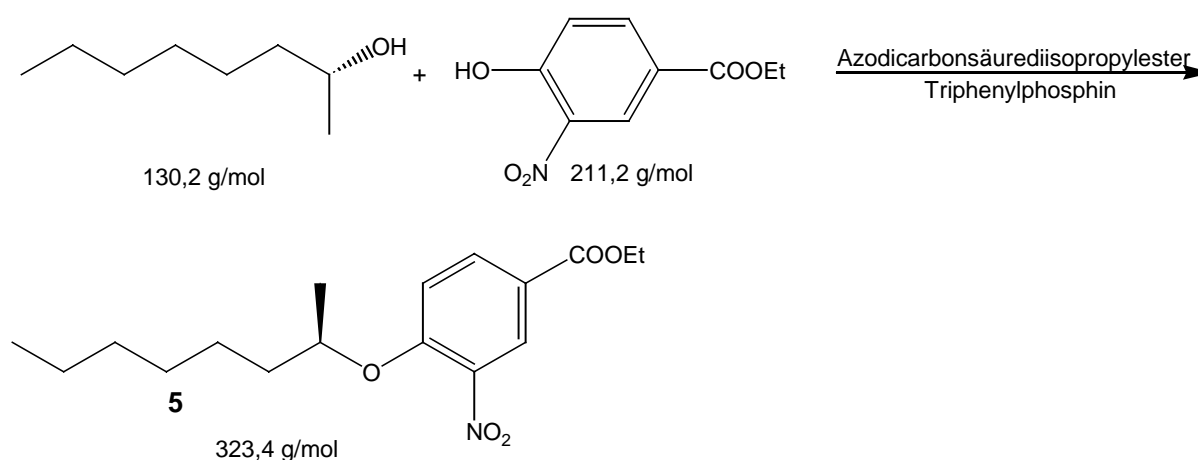
Phasenübergänge: k 34°C S_C 38°C S_A 54°C i

IR ν [cm⁻¹]: = 3078, 2968, 2922, 2874 (ν (C-H)); 1760 (ν (C=H)); 1606, 1498, 1476, 1286, 1250, 1172, 1156

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7,54 (d, 2 H, arom. H₂, H₆); 7,47 (d, 2 H, arom. H₂, H₆); 7,15 (d, 2 H, arom. H₃, H₅); 6,95 (d, 4 H, arom. H₃, H₅); 5,79 (m, 1 H, CH₂=CH-); 5,01 (d, 1 H, CH₂=CH- *trans*); 4,94 (d, 1 H, CH₂=CH- *cis*); 4,20 (d, 1 H, CH*-Cl); 3,95 (t, 2 H, CH₂-O); 2,05 (m, 1 H, CH*-CH₃); 2,01 (m, 2 H, CH₂=CH-CH₂); 1,9-1,2 (m, 14 H, Alkyl-CH₂); 1,03 (d, 3 H, CH*-CH₃); 0,92 (d, 3 H, CH₂-CH₃)

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 168,1 ($\text{C}=\text{O}$); 158,8 (aromat. C_4); 149,3 (aromat. C_4); 139,3 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 132,5 (aromat. C_1 , C_1'); 128,1 und 127,8 (aromat. C_2 , C_6 , C_2' , C_6'); 121,3 (aromat. C_3 , C_5); 114,9 (aromat. C_3' , C_5'); 114,2 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 68,1 ($\text{CH}_2\text{-O}$); 62,9 ($\text{C}^*\text{H-Cl}$); 39,1 ($\text{C}^*\text{H-CH}_3$); 33,8 ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$); 29,5-28,8 (CH_2 und $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, 6Cs), 26,1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 25,2 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$); 16,0 ($\text{C}^*\text{H-CH}_3$); 10,9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

9.2.5 (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäureethylester (5)



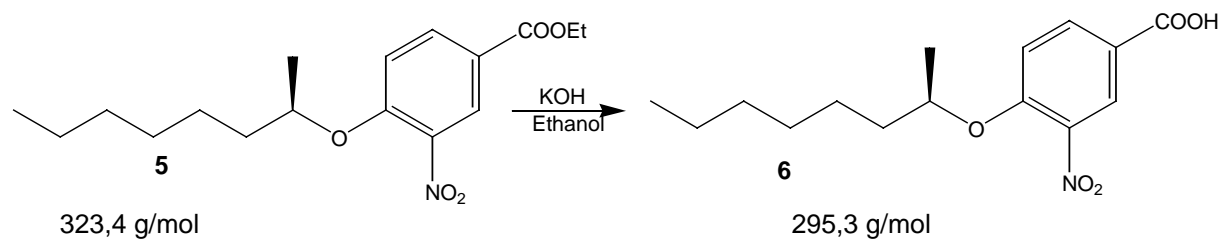
14.63 g (69 mmol) Ethyl-4-hydroxy-3-nitro-benzoat, 10 g (77 mmol) (R)-2-Octanol und 22.22 g (85 mmol) Triphenylphosphin werden in 150 ml trockenem Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 17.19 g (85 mmol) Azodicarbonsäurediisopropylester in 30 ml Ether so zugetropft, daß die Innentemperatur 5 °C nicht übersteigt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 3 Stunden bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei vollständiger Reaktion entfärbt sich die Lösung. Der Niederschlag (Triphenylphosphinoxid) wird abgetrennt, das Filtrat wird eingengt und mittels Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE/EE 9:1).

Ausbeute: 13.8 g (88%), gelbes Öl

IR ν [cm^{-1}]: = 3070, 2978, 2950, 2858 ($\nu(\text{C-H})$); 1720 ($\nu(\text{C=O})$); 1620, 1540, 1282, 1120

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8,38 (d, 1 H, arom. H_2); 8,12 (dd, 1 H, arom. H_6); 6,98 (d, 1 H, arom. H_5); 4,6-4,3 (m, 3 H, CH^*-CH_3 , CH_2-CH_3); 2,0-0,7 (m, 16 H, Alkyl- CH_2 , CH_3)

9.2.6 (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (6)



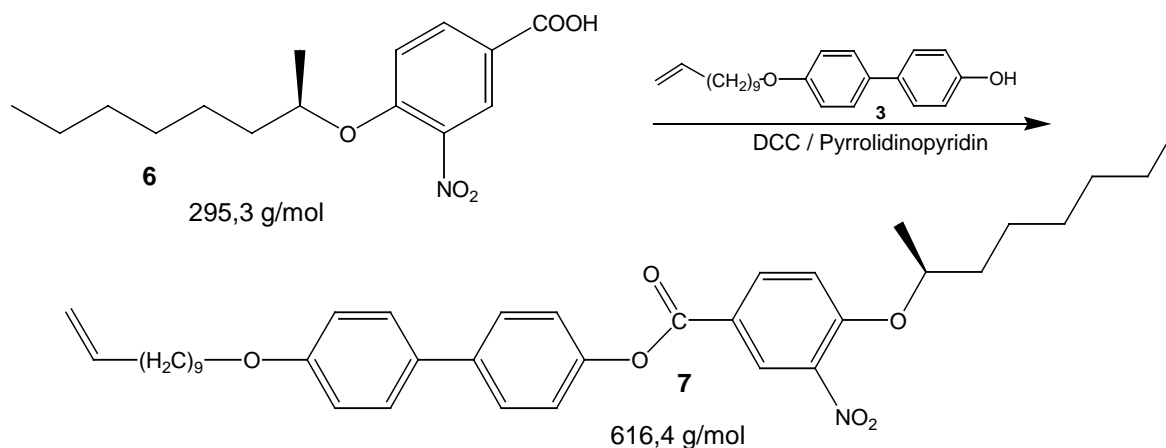
Zu 13.3 g (41.2 mmol) (**5**) in 100 ml Ethanol werden 4.69 g (83.4 mmol) KOH in 100 ml Ethanol gegeben und unter Rückfluß erhitzt. Nach 3 Stunden ist die Reaktion vollständig (DC-Kontrolle). Anschließend werden 20 ml Wasser zugegeben und unter Rühren wird mit 2 n Salzsäure angesäuert (pH 4). Das Produkt wird mit 3 x 30 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 14.8 g (86%), gelblicher Feststoff, $[\alpha]^{20} = +10.1^\circ$ ($c = 0.120$ g/ml)

IR ν [cm^{-1}]: = 3085 (ar(C-H)); 2954, 2860 (ν (C-H)); 2660, 2552, 1670 (ν (C=O)); 1616, 1430, 1279

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 9,9 (s, 1 H, COOH); 8,49 (d, 1 H, arom. H_2); 8,20 (dd, 1 H, arom. H_6); 7,10 (d, 1 H, arom. H_5); 4,61 (m, 1 H, CH^*-CH_3); 2,0-1,1 (m, 13 H, Alkyl- CH_2 und CH^*-CH_3); 0,86 (t, CH_3)

9.2.7 (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester (7)



5 g (16.8 mmol) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**6**) und 5.64 g (16.8 mmol) 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**3**) werden in 200 ml einer 1:1 Mischung aus THF und Dichlormethan (welche zuvor absolutiert wurden) gelöst. Dazu werden 50 mg 4-Pyrrolidinopyridin gegeben und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Anschließend werden 3.82 g (18.5 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), gelöst in 30 ml Dichlormethan, zugetropft. Der Ansatz wird 3 Stunden bei 0°C und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Vom ausgefallenen Harnstoff wird abfiltriert und die Lösung eingedunstet. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel (PE/EE 9:1) wird das Produkt gereinigt.

Ausbeute: 7.5 g (71%), weißer, leicht gelblicher Feststoff,

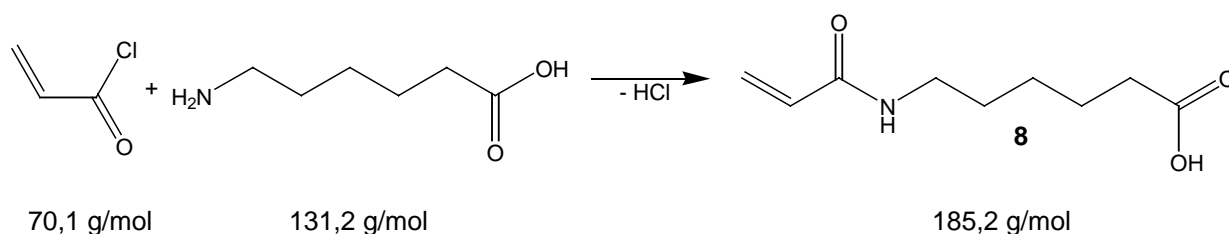
$$[\alpha]^{20} = +3.2^\circ \quad (c = 0.105 \text{ g/ml})$$

Phasenübergänge: k 53°C S_C 71°C S_A 83°C i

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 8,61 (d, 1 H, arom. H₂); 8,31 (dd, 1 H, arom. H₆); 7,58 (d, 2 H, arom. H_{2'}, H_{6'}); 7,50 (d, 2 H, arom. H_{2''}, H_{6''}); 7,23 (d, arom. H_{3'}, H_{5'}); 7,15 (d, 1 H, arom. H₅); 6,96 (d, 2 H, arom. H_{3''}, H_{5''}); 5,81 (m, 1 H, CH₂=CH-); 4,98 (dd, 1 H, CH₂=CH- *trans*); 4,92 (dd, 1 H, CH₂=CH- *cis*); 4,64 (q, CH*-CH₃); 3,99 (t, 2 H, CH₂-O); 2,04 (m, 2 H, CH₂=CH-CH₂-); 1,9-1,2 (m, 24 H, Alkyl-CH₂, CH*-CH₃); 0,88 (t, J = CH₂-CH₃)

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 163,1 ($\underline{\text{C}}\text{OOR}$); 158,8 (aromat. C_4); 155,3 (aromat. C_4); 149,5 (aromat. C_4); 140,6 (aromat. C_3); 139,3 ($\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H}$); 139,0 (aromat. C_6); 135,4 (aromat. C_1); 132,5 (aromat. C_1); 128,1 und 127,8 (aromat. C_2 , C_6 , C_2 , C_6); 121,7 (aromat. C_1 , C_2); 121,0 (aromat. C_5); 114,9 (aromat. C_3 , C_5 , C_3 , C_5); 114,2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2=\text{CH}$); 68,1 ($\text{CH}_2\text{-O}$); 36,1 ($\text{C}^*\text{H}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 33,8 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 31,7 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O}$); 29,5-29,1 (CH_2 , 7Cs); 28,9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$); 26,08 ($\text{C}^*\text{H}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 25,2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$); 22,6 ($\text{C}^*\text{H}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 19,6 ($\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

9.2.8 6-N-Acrylamidohexansäure (8)



52.8 g (0.4 mol) 6-Aminohexansäure werden in 400 ml 2n Natronlauge gelöst und auf 0°C abgekühlt. Innerhalb 1 Stunde werden 40 g (0,44 mol) frisch destilliertes Acrylsäurechlorid unter Rühren zugetropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird der Ansatz mit 10 %iger Salzsäure angesäuert ($\text{pH}=3$). Nach erneutem Abkühlen auf 0°C wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

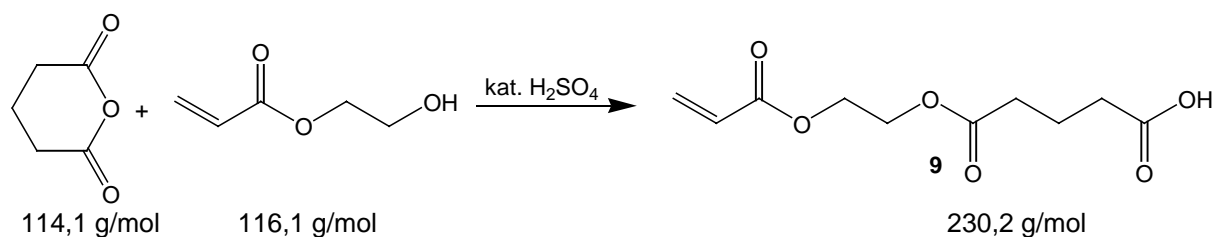
Ausbeute: 18.1 g (24 %), weißer Feststoff, Smp: 88°C (Lit.: 86°C)

IR ν [cm^{-1}]: = 3450-3300 ($\nu(\text{NH})$); 3300-3100 (OH); 2950, 2850 ($\nu(\text{C-H})$); 1720 ($\nu(\text{C=O})$); 1650, 1568

^1H -NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 11,9 (s, 1 H, COOH); 8,12 (s, 1H, NH); 6,3-6,0 (m, 2H, $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H-trans}$ und $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H}$); 5,6-5,5 (dd, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH-cis}$); 3,15-3,0 (m, 2 H, $\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 2,25-2,17 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOH}$); 1,59-1,2 (m, 6 H, CH_2)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = 174,3 ($\underline{\text{C}}\text{OOH}$); 164,1 ($\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H}-\underline{\text{C}}\text{O}-\text{NH}$); 131,8 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 124,6 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 38,5 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 33,5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{COOH}$); 28,7 ($\text{NH}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 25,9 ($\text{NH}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 24,0 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$)

9.2.9 Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (9)



34.2 g (0.3 mol) Glutarsäureanhydrid und 34.8 g (0.3 mol) Acrylsäure-2-hydroxyethyl-ester sowie ein Tropfen Schwefelsäure (konz.) werden gemischt und auf 55-60°C erhitzt, damit das Glutarsäureanhydrid aufschmelzen kann. Nach etwa 3 h wird der abgekühlte Reaktionsansatz auf 300 ml Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase 2 mal mit 200 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei niedriger Temperatur abrotiert. Das Rohprodukt wird entgegen früherer Vorschriften nicht destilliert, sondern durch Säulenchromatographie (PE/EE 3:1) gereinigt und unter Stickstoff im Tiefkühlschrank aufbewahrt.

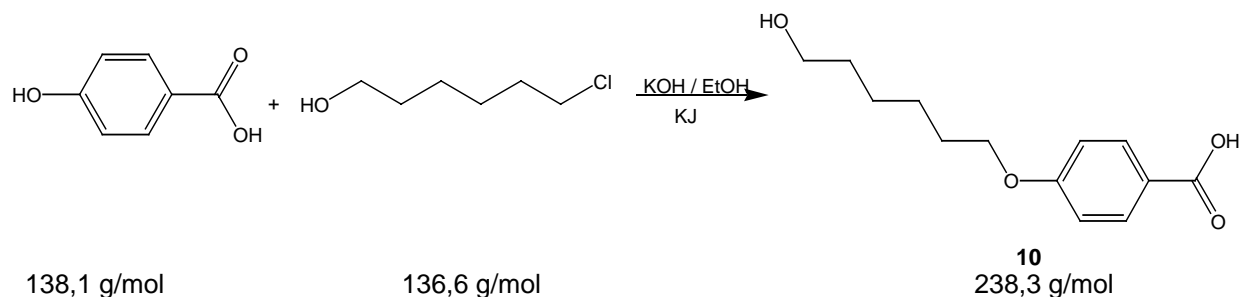
Ausbeute: 24.2 g (35 %), farbloses, sehr viskoses Öl

IR ν [cm^{-1}]: = 3250-3100 (OH); 2959 ($\nu(\text{C}-\text{H})$); 1730 ($\nu(\text{C}=\text{O})$); 1636 ($\nu(\text{C}=\text{C})$); 1412, 1300, 1188

^1H -NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 10,5 (s, 1 H, $\underline{\text{C}}\text{OOH}$); 6,44-6,34 (d, 1 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{trans}$); 6,16-5,95 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H}$); 5,85-5,78 (d, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{cis}$); 4,33-4,14 (m, 4 H, $\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{OOC}$); 2,54-2,31 (m, 4 H, $\text{ROOC}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{COOH}$); 1,97-1,85 (m, 2 H, $\text{ROOC}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 178,5 (COOH); 167,3 (OOC-CH₂); 165,7 (CH₂=CH-COO); 131,2 (CH₂=CH); 127,6 (CH₂=CH); 61,9 (CH₂=CH-COO-CH₂-CH₂-O); 32,7-32,6 (OOC-CH₂-CH₂-CH₂-COOH); 19,4 (OOC-CH₂-CH₂-CH₂-COOH)

9.2.10 4-(6-Hydroxyhexyloxy)-benzoesäure (10)



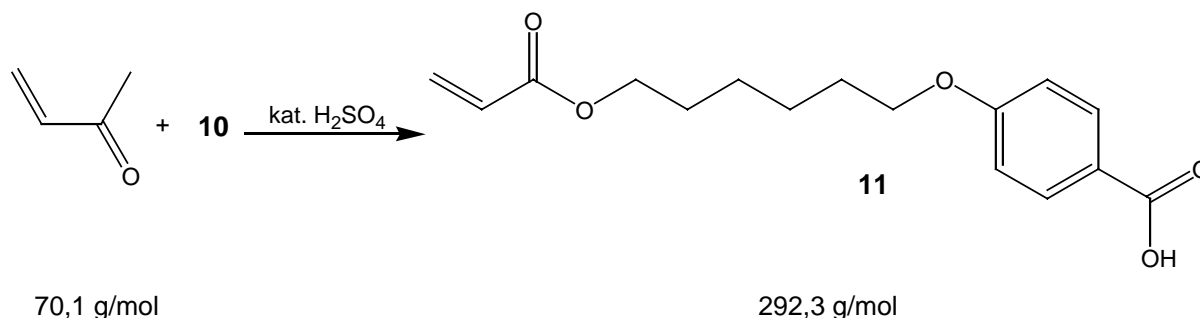
46 g (0.33 mol) Hydroxybenzoesäure wird in 120 ml Ethanol gelöst. Dazu werden 48 g KOH (0.73 mol), welche zuvor in 50 ml Wasser gelöst werden, zugetropft. Die Mischung wird angewärmt und eine Spatelspitze KJ hinzu gefügt. Anschließend werden 46 g (0.37 mol) 6-Chlorhexanol hinzu getropft. Es wird weitere 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das sich bildende KCl fällt als feiner Niederschlag aus und wird abfiltriert. Der feste Rest wird in 350 ml Wasser gelöst und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Durch Zusatz von halbkonzentrierter Salzsäure fällt das Rohprodukt aus der wäßrigen Lösung aus und wird abgesaugt. Es wird mehrmals aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 37.5 g (47 %); Smp: 184°C (Lit.: 177°C)

IR ν [cm^{-1}]: = 3300 (OH); 2940, 2856 ($\nu(\text{C-H})$); 2671, 2562 (COOH), 1720 ($\nu(\text{C=O})$); 1684, 1606, 1442, 1253, 1170, 986

^1H -NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 12,6 (s, 1 H, COOH); 7,88-7,85 (d, 2 H, aromat. H₂, H₆); 7,02-6,99 (d, 2 H, aromat. H₃, H₅); 4,93 (s, 1 H, OH); 4,06-4,01 (t, 2 H, HO-CH₂-CH₂-O); 3,74-3,68 (t, 2 H, HO-CH₂-CH₂-O); 2,05-1,0 (2m, 8 H, HO-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-O)

9.2.11 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (11)



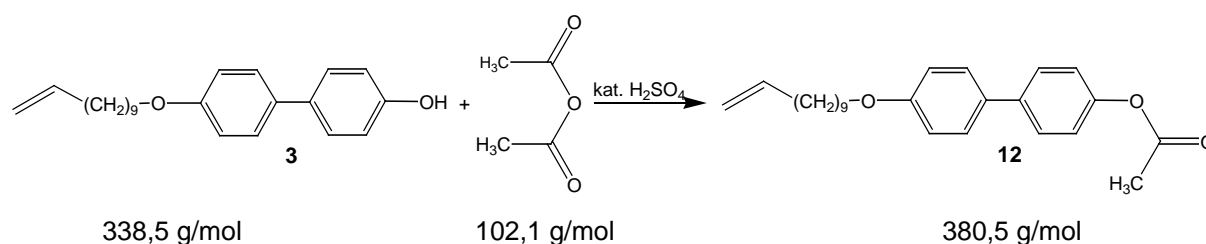
15 g (63 mmol) 4-(6-Hydroxyhexyloxy)-benzoesäure und 3.2 g p-Toluolsulfonsäure, sowie 40 ml frisch destillierte Acrylsäure werden unter Zusatz von 3 g Hydrochinon als Inhibitor in 150 ml Chloroform am inversen Wasserabscheider erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach Abkühlen der Lösung wird mit einem dreifachen Überschuß an Diethylether verdünnt und anschließend mehrmals mit lauwarmen Wasser gewaschen und die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer auf etwa die Hälfte einrotiert. Durch mehrstündige Lagerung im Tiefkühlschrank scheidet sich langsam die 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure in Form weißer Kristalle aus. Diese werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird aus Diisopropylester umkristallisiert.

Ausbeute: 14.9 g (81 %); Smp: 94°C (Lit.: 92°C)

IR ν [cm^{-1}]: = 2930, 2856 ($\nu(\text{C-H})$); 2671, 2562 (COOH), 1732, 1720 ($\nu(\text{C=O})$); 1636 ($\nu(\text{C=C})$); 1606, 1442, 1253, 1170, 986, 771

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 15,97 (s, 1 H, COOH); 8,15-7,95 (d, 2 H, aromat. H_2 , H_6); 7,16-6,89 (d, 2 H, aromat. H_3 , H_5); 6,48-6,39 (d, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH-}trans$); 6,21-6,05 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5,88-5,82 (d, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH-}cis$); 4,54-4,11 (2m, 4 H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$); 2,05-1,2 (2m, 8 H, $\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-O}$)

9.2.12 4'-(Undec-10-enyloxy)-4-acetoxy-biphenyl (12)



5 g (14.8 mmol) 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol werden mit 30 ml frisch destilliertem Acetanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure (konz.) 2 Stunden bei 100°C erwärmt. Nach Abkühlen erhält man einen Feststoff, der zuerst mit Acetanhydrid verdünnt wird und dann auf Eiswasser gegossen. Vom ausgefallenen Niederschlag wird abgesaugt und zur Reinigung wird das Rohprodukt über eine Säule mit Kieselgel gesäult (Laufmittel PE/EE 9:1).

Ausbeute: 4.7 g (83 %); Smp: 90°C (Lit.: 85-87°C)

IR ν [cm^{-1}]: = 3075, 2915, 2850 ($\nu(\text{C-H})$); 1748 ($\nu(\text{C=O})$); 1634 ($\nu(\text{C=C})$); 1600, 1500, 1370, 1240, 1156

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7,55-7,45 (m, 4 H, arom. $\text{H}_2, \text{H}_6, \text{H}_2', \text{H}_6'$); 7,14-6,93 (m, 4 H, arom. $\text{H}_3, \text{H}_5, \text{H}_3', \text{H}_5'$); 5,8 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H-}$); 5,0-4,95 (d, 1 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2=\text{CH- trans}$); 4,92 (d, 1 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2=\text{CH- cis}$); 4,01 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 2,32 (s, 3 H, CH_3); 2,0 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$); 1,8 (m, 2 H, $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O}$); 1,5-1,2 (m, 12 H, Alkyl- CH_2)

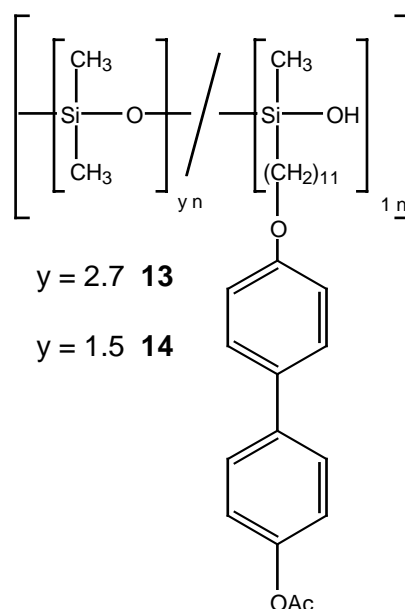
9.3 Synthese der vernetzbaren Polymere

9.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Hydrosilylierung

In einem ausgeheizten Kolben werden unter Stickstoffatmosphäre das entsprechende Mesogen (bzw. das geschützte) und Hydrogenmethylsiloxan äquimolar in Bezug auf die Si-H-Gruppen in trockenem Toluol gelöst. Je mmol Alken wurden 10 ml Lösungsmittel sowie 0.1 mg Dicyclopentadienyldichloroplatin(II) in 1 ml Toluol eingesetzt. Die Lösung wird bei 80 °C gerührt, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist (Nachweis mittels Infrarotspektroskopie durch Verschwinden der Si-H-

Streckschwingungsbande bei 2160 cm^{-1}), üblicherweise über Nacht. Nach max. 3 Tagen wird die Reaktion abgebrochen. Sollte dann noch die Si-H-Bande sichtbar sein, so werden 1 – 2 ml Pent-1-en zum Reaktionsansatz hinzugegeben, um alle reaktiven Si-H-Bindungen abzusättigen. Danach läßt man noch etwa 3 Stunden rühren. Anschließend wird die Lösung auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt und in mit einer Eis-Viehsalz-Mischung gekühltem Methanol p.a. ausgefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, in Chloroform p.a. gelöst und zur Abtrennung des Katalysators gesäult mit Aluminiumoxid P 90 aktiv neutral (Fa. Merck) als stationärer Phase. Nach Mikrofiltration wird das Siloxan erneut wie oben gefällt und isoliert. Bei Bedarf kann das Produkt durch wiederholtes Umfällen gereinigt werden.

9.3.2 Acetylgeschützte Polysiloxane (13) und (14)



Die Darstellung der acetylgeschützten Polysiloxane erfolgt über eine Hydrosilylierungsreaktion, wie sie in 9.3.1 beschrieben ist.

Ausbeute (**13**): \emptyset ca.: 81%; weißer Feststoff

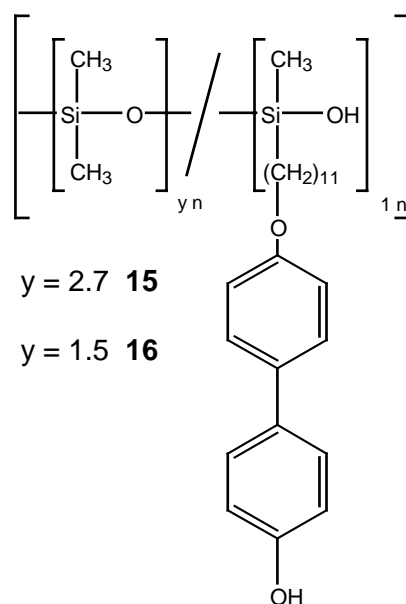
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7,55-7,4 (m, 4 H, arom. $\text{H}_2, \text{H}_6, \text{H}_2', \text{H}_6'$); 7,10-6,86 (2 d, 4 H, arom. $\text{H}_3, \text{H}_5, \text{H}_3', \text{H}_5'$); 3,9 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 2,3 (s, 3 H, CH_3); 1,7-1,3 (m, 18 H, $\text{CH}_2\text{-}$); 0,5 (s, 2 H, Si-CH_2); 0,0 (m, 19,2 H, Si-CH_3)

Ausbeute (**14**): \emptyset ca.: 77%; weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7,55-7,4 (m, 4 H, arom. $\text{H}_2, \text{H}_6, \text{H}_2', \text{H}_6'$); 7,10-6,86 (2 d, 4 H, arom. $\text{H}_3, \text{H}_5, \text{H}_3', \text{H}_5'$); 3,9 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 2,3 (s, 3 H, CH_3); 1,7-1,3 (m, 18 H, CH_2 -); 0,5 (s, 2 H, Si-CH_2); 0,0 (m, 12 H, Si-CH_3)

IR ν [cm^{-1}]: = 3025, 2915, 2850 ($\nu(\text{C-H})$); 1758 ($\nu(\text{C=O})$); 1600, 1500, 1260 (Si-C), 1100, 800 (beide Polymere)

9.3.3 Entschützte Polysiloxane (**15**) und (**16**)



Zu 2.5 mmol des geschützten Polysiloxan (**13**) oder (**14**), gelöst in 150 ml THF, werden unter Rühren 5 ml einer 80%igen Lösung von Hydrazinhydrat in Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung wird etwa 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 1 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen wird die wäßrige von der organischen Phase getrennt. Die Ausfällung des Polymeren erfolgt dann durch Eintropfen der organischen Phase in etwa 800 ml kaltem Wasser. Die Reinigung erfolgt durch erneutes Lösen in Chloroform und anschließendem Ausfällen in kaltem Methanol.

Ausbeute (**15**): \emptyset ca.: 85%; weißer Feststoff

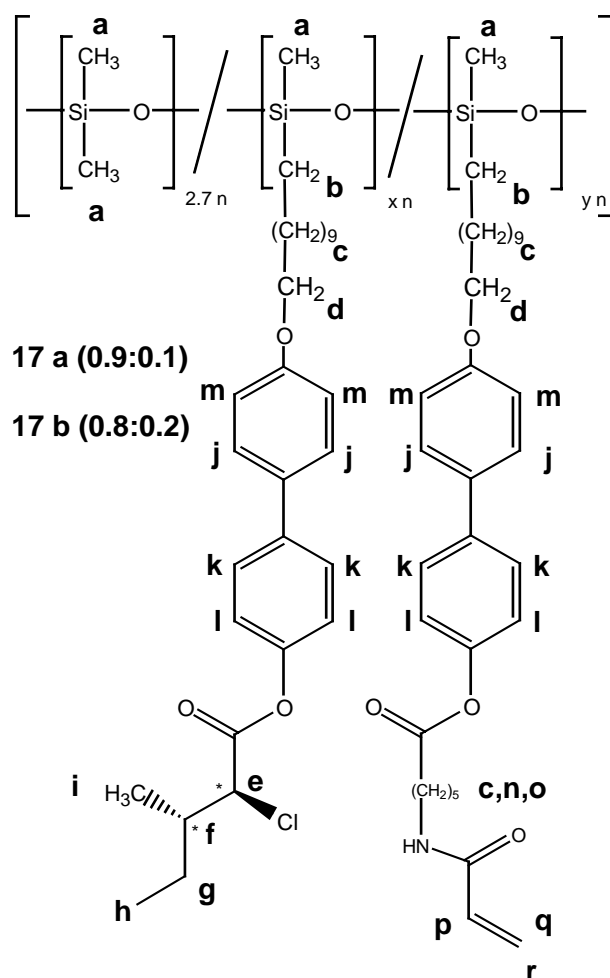
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7,44 (m, 4 H, arom. H_2 , H_6 , H_2' , H_6'); 6,9-6,7 (2 d, 4 H, arom. H_3 , H_5 , H_3' , H_5'); 3,9 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 1,7-1,0 (m, 18 H, $\text{CH}_2\text{-}$); 0,5 (s, 2 H, Si-CH_2); 0,0 (m, 19,2 H, Si-CH_3)

Ausbeute (**16**): \emptyset ca.: 81%; weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7,44 (m, 4 H, arom. H_2 , H_6 , H_2' , H_6'); 6,9-6,7 (2 d, 4 H, arom. H_3 , H_5 , H_3' , H_5'); 3,9 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 1,7-1,0 (m, 18 H, $\text{CH}_2\text{-}$); 0,5 (s, 2 H, Si-CH_2); 0,0 (m, 12 H, Si-CH_3)

$\text{IR } \nu$ [cm^{-1}]: = 3650-3200 (OH); 3040, 2965, 2850 ($\nu(\text{C-H})$); 1615, 1500, 1260 (Si-C), 1100, 800 (beide Polymere)

9.3.4 Photovernetzbares Polysiloxan (17a) und (17b)

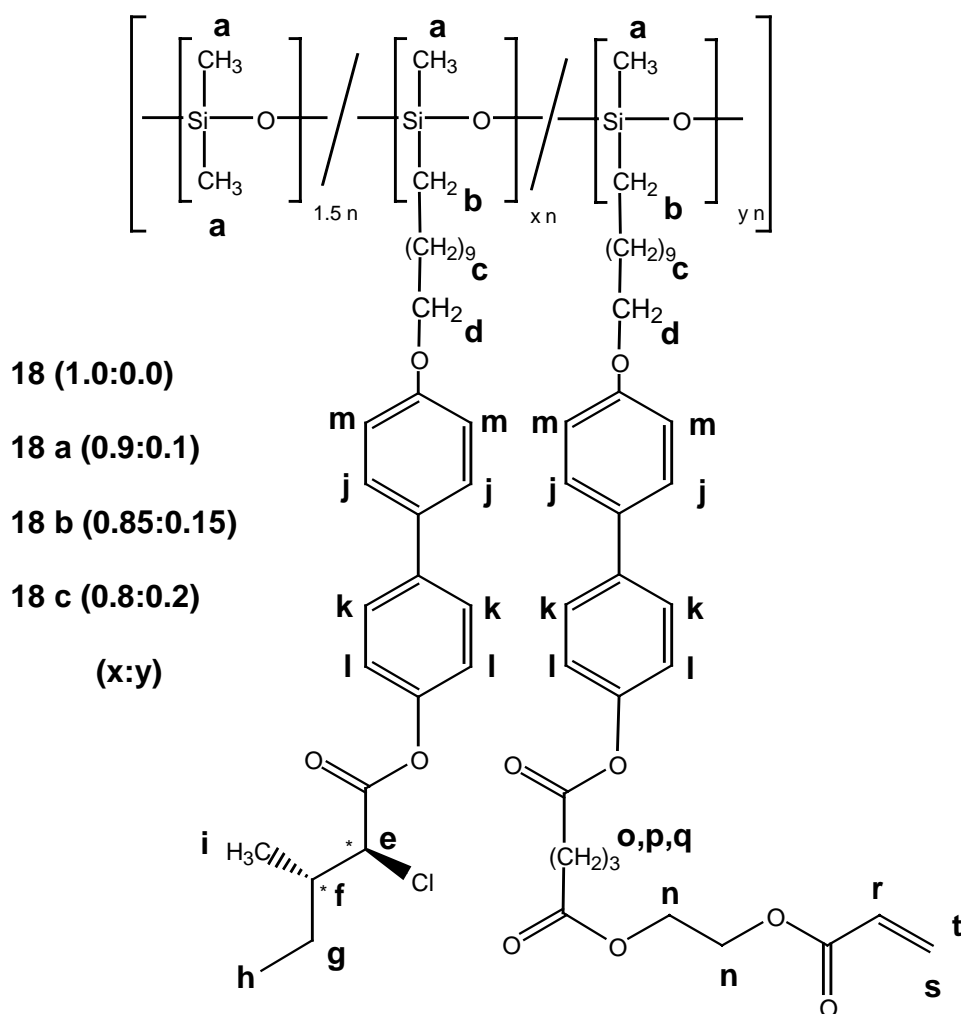


1 g (1.67 mmol) entschütztes Polysiloxan (**15**) werden in 20 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 313 mg (2.08 mmol) {(b) 275.4 mg (1.83 mmol)} (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentansäure (**1**) und 31 mg (0.208 mmol) {(b) 27 mg (0.183 mmol)} 4-Pyrrolidinopyridin wird die Reaktionslösung auf 0° abgekühlt. Danach tropft man eine Lösung von 429 mg (2.08 mmol) {(b) 377.2 mg (1.83 mmol)} DCC in 5 ml Dichlormethan unter Rühren zu. Es wird weitere 3 Stunden bei 0°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von 123.5 mg (0.668 mmol) {(b) 123.6 mg (0.667 mmol)} 6-N-Acrylamidohexansäure (**8**) und 10 mg (0.0668 mmol) {(b) 10 mg (0.0668 mmol)} 4-Pyrrolidinopyridin wird der Ansatz wieder auf 0°C abgekühlt. Man tropft 138 mg (0.668 mmol) {(b) 138 mg (0.668 mmol)} DCC in 5 ml Dichlormethan zu, rührt weitere 3 Stunden in der Kälte und anschließend einen Tag bei Raumtemperatur. Vom ausgefallenen Harnstoff wird abfiltriert, die Lösung eingeeengt und aus kaltem Methanol ausgefällt. Anschließendes Lösen und Mikrofiltrieren, sowie erneutes Ausfällen aus kaltem Methanol schließen sich an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**17a**) δ [ppm] = 7,54-7,25 (m, 4 H, arom. k, j); 7,15-7,11 (2 d, 2 H, arom. l); 6,94-6,9 (d, 2 H, arom. m); 6,31-5,97 (d + m 0,2 H, q + p); 5,63-5,58 (d, 0,1 H, r); 4,39-4,36 (d, 0,9 H, e); 4,0-3,85 (m, 2 H, d); 3,45 (m, 0,2 H, o); 2,57 (m, 0,2 H, n); 2,35-2,1 (m, 0,9 H, f); 1,9-1,2 (m, 20,4 H, g + c); 1,2-1,11 (d, 2,7 H, i); 1,01-0,9 (t, 2,7 H, h); 0,6-0,4 (s, 2 H, b); 0,0 (m, 19,2 H, a)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**17b**) δ [ppm] = 7,54-7,25 (m, 4 H, arom. k, j); 7,15-7,11 (2 d, 2 H, arom. l); 6,94-6,9 (d, 2 H, arom. m); 6,31-5,97 (d + m 0,4 H, q + p); 5,63-5,58 (d, 0,2 H, r); 4,39-4,36 (d, 0,8 H, e); 4,0-3,85 (m, 2 H, d); 3,45 (m, 0,4 H, o); 2,57 (m, 0,4 H, n); 2,35-2,1 (m, 0,8 H, f); 1,9-1,2 (m, 20,2 H, g + c); 1,2-1,11 (d, 2,4 H, i); 1,01-0,9 (t, 2,4 H, h); 0,6-0,4 (s, 2 H, b); 0,0 (m, 19,2 H, a)

9.3.5 Photovernetzbare Polysiloxane (18), (18a), (18b) und (18c)



Die Durchführung erfolgt analog zu 9.3.4. Statt der 6-N-Acrylamidohexansäure (8), wird der Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (9) eingesetzt. Zur Darstellung von (18) wird kein Vernetzer eingesetzt.

(18) wird über die allgemeine Hydrosilylierungsvorschrift 9.3.1 dargestellt.

Ansatz (18):

328 mg (1.91 mmol) Polysiloxan (1.5)

1000 mg (2.13 mmol) (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-
enyloxy)biphenyl-4-ylester (4)

IR ν [cm^{-1}]: = 2962, 2925, 2850 ($\nu(\text{C-H})$); 1759 ($\nu(\text{C=O})$); 1605, 1500, 1464, 1291;
1260 (Si-C), 1100, 800

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**18**) δ [ppm] = 7,54-7,4 (m, 4 H, arom. k, j); 7,15-7,11 (2 d, 2 H, arom. l); 6,94-6,9 (d, 2 H, arom. m); 4,38-4,32 (1 H, e); 4,0-3,85 (s, 2 H, d); 2,3-2,05 (m, 1 H, f); 1,96-1,26 (m, 20 H, c + g); 1,13-1,05 (d, 3 H, i); 1,01-0,9 (t, 3 H, h); 0,6-0,4 (s, 2 H, b); 0,0 (m, 12 H, a)

Ansatz (**18a**):

890 mg (1.75 mmol) entschütztes Polysiloxan (**16**)

329 mg (2.19 mmol) (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (**1**)

33 mg (0.219 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

452 mg (2.19 mmol) DCC

161 mg (0.7 mmol) Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (**9**)

10 mg (0.07 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

145 mg (0.7 mmol) DCC

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**18a**) δ [ppm] = 7,54-7,4 (m, 4 H, arom. k, j); 7,15-7,11 (2 d, 2 H, arom. l); 6,94-6,9 (d, 2 H, arom. m); 6,46-6,3 (d, 0,1 H, s); 6,18-6,04 (m, 0,1, r); 5,89-5,85 (d, 0,1 H, t); 4,51-4,29 (m, 1,15 H, e + n); 4,0-3,14 (s, 2 H, d); 2,64-2,44 (2m, 0,6 H, o + p+ q); 2,3-2,03 (m, 0,9 H, f); 2,96-1,26 (m, 19,8 H, c + g); 1,13-1,10 (d, 2,7 H, i); 1,01-0,9 (t, 2,7 H, h); 0,6-0,4 (s, 2 H, b); 0,0 (m, 12 H, a)

Ansatz (**18b**):

890 mg (1.75 mmol) entschütztes Polysiloxan (**16**)

309 mg (2.06 mmol) (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (**1**)

31 mg (0.206 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

425 mg (2.06 mmol) DCC

161 mg (0.7 mmol) Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (**9**)

10 mg (0.07 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

145 mg (0.7 mmol) DCC

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**18b**) δ [ppm] = 7,54-7,4 (m, 4 H, arom. k, j); 7,15-7,11 (2 d, 2 H, arom. l); 6,94-6,9 (d, 2 H, arom. m); 6,46-6,3 (d, 0,15 H, s); 6,18-6,04 (m, 0,15, r); 5,89-5,85 (d, 0,15 H, t); 4,51-4,29 (m, 1,45 H, e + n); 4,0-3,14 (s, 2 H, d); 2,64-2,44 (2m, 0,9 H, o + p+ q); 2,3-2,03 (m, 0,85 H, f); 1,96-1,26 (m, 19,7 H, c + g); 1,13-1,10 (d, 2,55 H, i); 1,01-0,9 (t, 2,55 H, h); 0,6-0,4 (s, 2 H, b); 0,0 (m, 12 H, a)

Ansatz (**18c**):

890 mg (1.75 mmol) entschütztes Polysiloxan (**16**)

289 mg (1.93 mmol) (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (**1**)

29 mg (0.193 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

398 mg (1.93 mmol) DCC

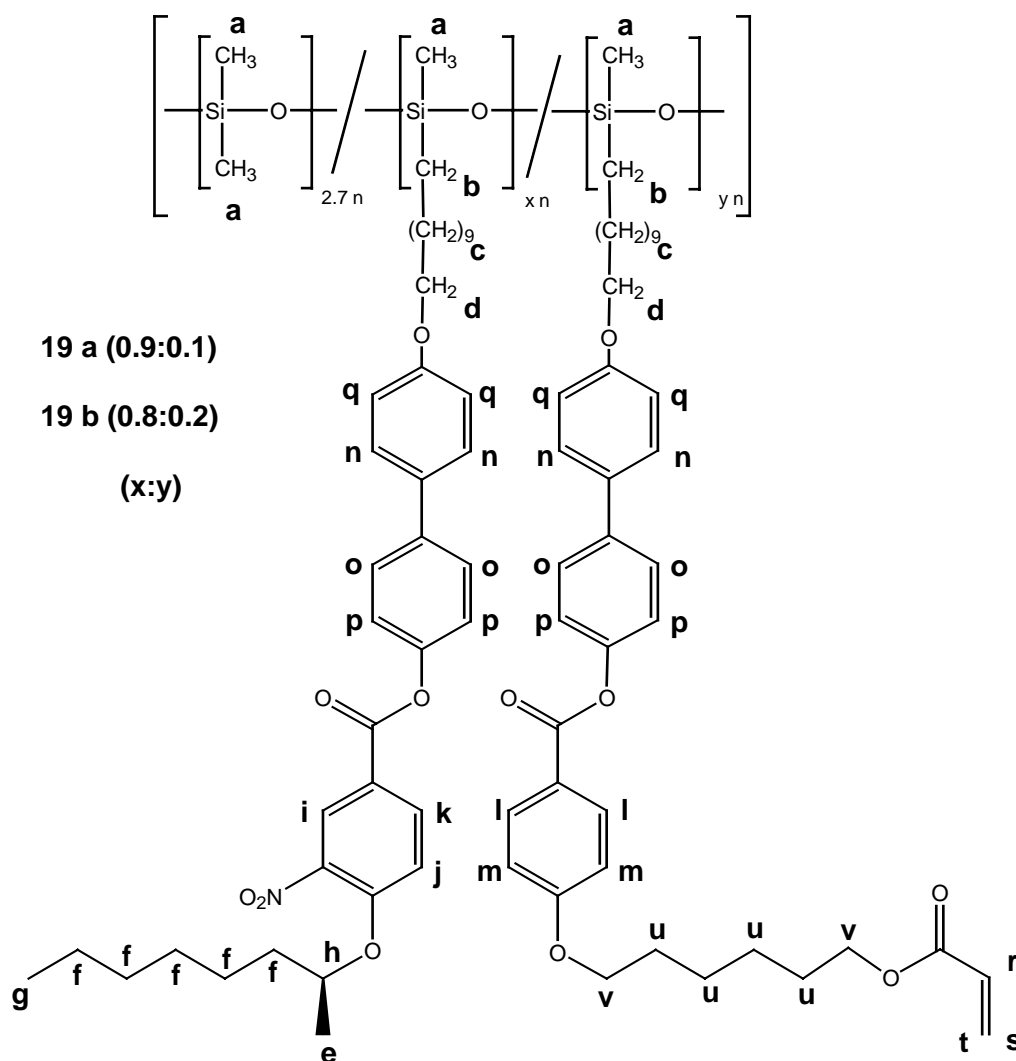
161 mg (0.7 mmol) Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (**9**)

10 mg (0.07 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

145 mg (0.7 mmol) DCC

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**18c**) δ [ppm] = 7,54-7,4 (m, 4 H, arom. k, j); 7,15-7,11 (2 d, 2 H, arom. l); 6,94-6,9 (d, 2 H, arom. m); 6,46-6,3 (d, 0,2 H, s); 6,18-6,04 (m, 0,2 H, r); 5,89-5,85 (d, 0,2 H, t); 4,51-4,29 (m, 1,6 H, e + n); 4,0-3,14 (s, 2 H, d); 2,64-2,44 (2m, 1,2 H, o + p+ q); 2,3-2,03 (m, 0,8 H, f); 2,96-1,26 (m, 19,6 H, c + g); 1,13-1,10 (d, 2,4 H, i); 1,01-0,9 (t, 2,4 H, h); 0,6-0,4 (s, 2 H, b); 0,0 (m, 12 H, a)

9.3.6 Photovernetzbare Polysiloxane (19a) und (19b)



Die dreikernigen Terpolysiloxane werden analog den zweikernigen Terpolysiloxanen ebenfalls über eine DCC-Veresterung (siehe allgemeine Vorschrift in 9.3.1) dargestellt.

Als chirale Säure wird dabei jedoch statt (1) in diesem Falle (6) eingesetzt. Zur Strukturanpassung der beiden Mesogen wird die 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (11) als Vernetzer eingesetzt.

Ansatz (19a):

500 mg (0.83 mmol) entschütztes Polysiloxan (15)

329 mg (1.03 mmol) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (6)

15 mg (0.1 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

213 mg (1.03 mmol) DCC

97 mg (0.33 mmol) 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**11**)

5 mg (0.03 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

68 mg (0.33 mmol) DCC

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**19a**) δ [ppm] = 8,56 (s, 0,9 H, i); 8,29-8,27 (d, 0,9 H, k); 8,11-8,08 (m, 0,2 H, l); 7,53-7,44 (m, 4 H; n + o); 7,15-7,11 (m, 2,9 H, p + j); 6,94-6,9 (m, 2,2 H, q + m); 6,46-6,3 (d, 0,1 H, t); 6,18-6,04 (m, 0,1 H, r); 5,89-5,79 (d, 0,1 H, s); 4,61-4,58 (s, 2,7 H, e); 4,30-4,20 (t, 0,4 H, v); 4,09-3,85 (s, 2 H, d); 1,9-1,10 (m, 28,7 H, h + u + f + c); 0,9 (t, 2,7 H, g); 0,6-0,4 (s, 2 H, b); 0,0 (m, 19,2 H, a)

Ansatz (**19b**):

500 mg (0.83 mmol) entschütztes Polysiloxan (**15**)

291 mg (0.91 mmol) (S)-4-(1-Methylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (**6**)

15 mg (0.1 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

188 mg (0.91 mmol) DCC

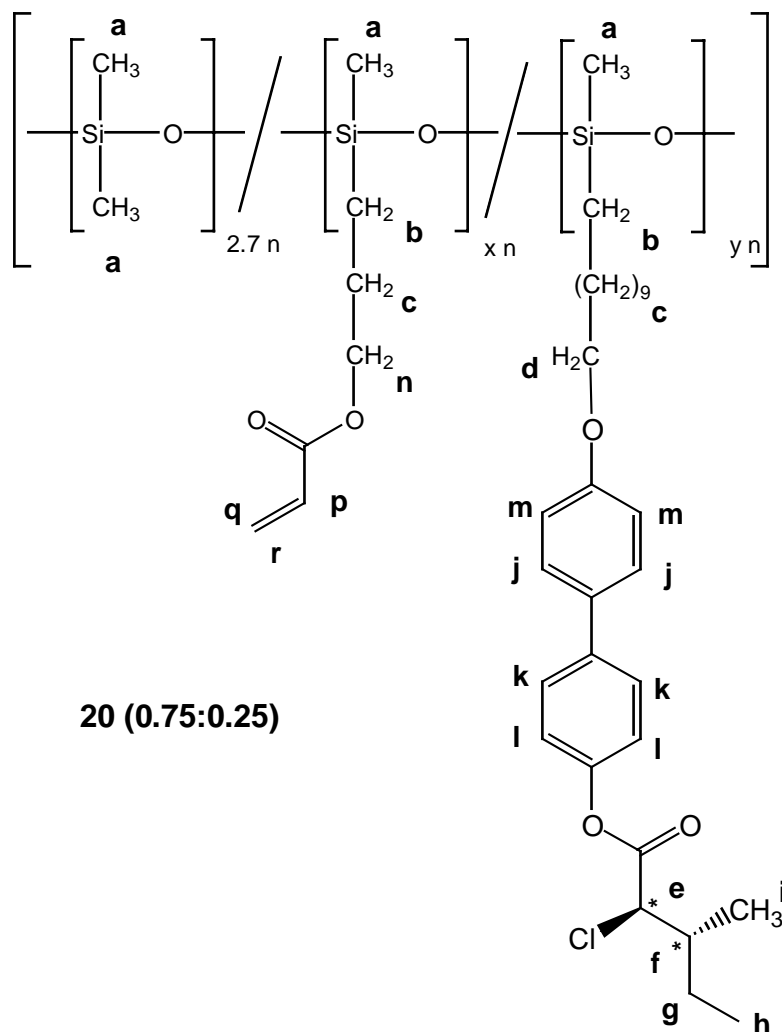
97 mg (0.33 mmol) 4-[6-(Vinylcarbonyloxy)hexyloxy]-benzoesäure (**11**)

5 mg (0.03 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

68 mg (0.33 mmol) DCC

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**19b**) δ [ppm] = 8,55 (s, 0,8 H, i); 8,29-8,26 (d, 0,8 H, k); 8,11-8,08 (m, 0,4 H, l); 7,53-7,44 (m, 4 H; n + o); 7,20-7,11 (m, 2,8 H, p + j); 6,94-6,9 (m, 2 H, q + m); 6,46-6,34 (d, 0,2 H, t); 6,18-6,04 (m, 0,2 H, r); 5,89-5,81 (d, 0,2 H, s); 4,61-4,58 (s, 2,4 H, e); 4,30-4,20 (t, 0,8 H, v); 4,09-3,85 (s, 2 H, d); 1,9-1,10 (m, 28,4 H, h + u + f + c); 0,9 (t, 2,4 H, g); 0,6-0,4 (s, 2 H, b); 0,0 (m, 19,2 H, a)

9.3.7 Intralayer vernetzbares Polymer (20)



(20) unterscheidet sich von den anderen Terpolysiloxanen dadurch, daß die vernetzbare Gruppe direkt an das Siloxanrückgrat gebunden ist. Dadurch ergibt sich eine etwas andere Darstellungsmethode dieses Terpolysiloxans. Hier braucht keine polymeranaloge Anknüpfung eines geschützten Mesogens, die Schutzgruppenabspaltung und die Funktionalisierung durchgeführt werden, sondern das chirale Mesogen und die vernetzbare Acrylatgruppe werden statt dessen in einer Hydrosilylierungsreaktion in einem Schritt an das Polysiloxan geknüpft.

Dazu wird in einem ausgeheizten Kolben unter N_2 -Atmosphäre das Polysiloxan und das Mesogen (4) (in molarem Verhältnis bezogen auf die Si-H-Gruppen) in absolutem Toluol gelöst. Je mmol Mesogen werden 8 ml Toluol und 0.1 ml einer

Lösung von Dicyclopentadienylplatin-(II)-chlorid in Toluol (2mg/10ml Toluol) als Katalysator eingesetzt. Es wird bei 80°C gerührt, bis eine fast vollständige Umsetzung der Si-H Bindung erfolgt ist (durch IR-Analyse der Si-H-Bande zu verfolgen). Nach dem Abkühlen auf 50°C werden 0.1 mol% (bezogen auf die ursprünglichen Si-H-Gruppen) Allylacrylat und 0.1 ml Katalysatorlösung zugegeben und weitere 6 Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung auf etwa ein Drittel eingengt. Das Polymer wird aus kaltem Methanol gefällt und zur Reinigung nochmals umgefällt. Zur Abtrennung der Katalysatorreste wird das Polymer in Chloroform gelöst und über eine kurze Al₂O₃ (neutral)-Säule geschickt. Das Polymer wird, wie auch alle anderen Polymere zuvor, über einen 10 µm Filter filtriert und eingengt. Durch abzentrifugieren und anschließendem Trocknen wird das Polymer erhalten.

Ansatz (**20**):

825 mg (3.14 mmol) Polysiloxan (1:2.7)

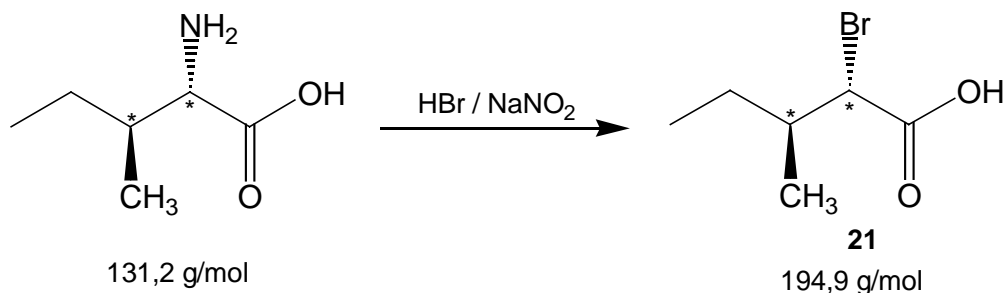
1.47 g (3.14 mmol) (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-
enyloxy)biphenyl-4-ylester (**4**)

35.2 mg (0.31 mmol) Allylacrylat

¹H-NMR (CDCl₃) (**20**) δ [ppm] = 7,54-7,4 (m, 3 H, arom. k, j); 7,15-7,11 (d, 1,5 H, arom. l); 6,94-6,9 (d, 1,5 H, arom. m); 6,45-6,15 (d 0,5 H, q + p); 5,89-5,85 (d, 0,25 H, r); 5,05-4,99 (t, 0,5 H, n); 4,51-4,29 (d, 0,75 H, e); 4,35-3,24 (s, 0,75 H, d); 2,31-2,13 (m, 0,75 H, f); 1,73-1,20 (m, 16,5 H, g + c); 1,11-1,05 (d, 2,3 H, i); 1,0-0,95 (t, 2,3 H, h); 0,5 (s, 2 H, b); 0,37-0,05 (m, 18,2 H, a)

9.4 Synthese der neuen, halogenhaltigen Mesogene

9.4.1 (2S,3S)-2-Brom-3-methylpentansäure (21)



Die Reaktionsführung erfolgt analog der Vorschrift zur Darstellung (2S,3S)-2-Chlor-3-methylpentansäure (1) (9.2.1). Hier wird jedoch statt Salzsäure Bromwasserstoffsäure verwendet.

32.8 g (0.25 mol) L-Isoleucin werden in 500 ml 5 n HBr gelöst und auf 0 °C gekühlt. 28.0 g (0.4 mol) Natriumnitrit in 100 ml Wasser werden auf 0 °C vorgekühlt und langsam (ca. 2 ml/min) unter heftigem Rühren zugetropft, so daß die Temperatur unter 5 °C bleibt (Achtung, starke Stickoxidentwicklung!). Es wird fünf Stunden bei 0 °C, über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend drei Stunden unter Wasserstrahlpumpenvakuum zur Entfernung nitroser Gase gerührt. Dann wird die Lösung mit 60 g Natriumcarbonat neutralisiert und mit 4 x 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden auf ca. 100 ml eingengt und mit 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die dabei entstehende wäßrige Phase werden ebenfalls mit 3 x 40 ml Diethylether ausgeschüttelt. Alle organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der ölige Rückstand wird im Vakuum über eine 20 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.

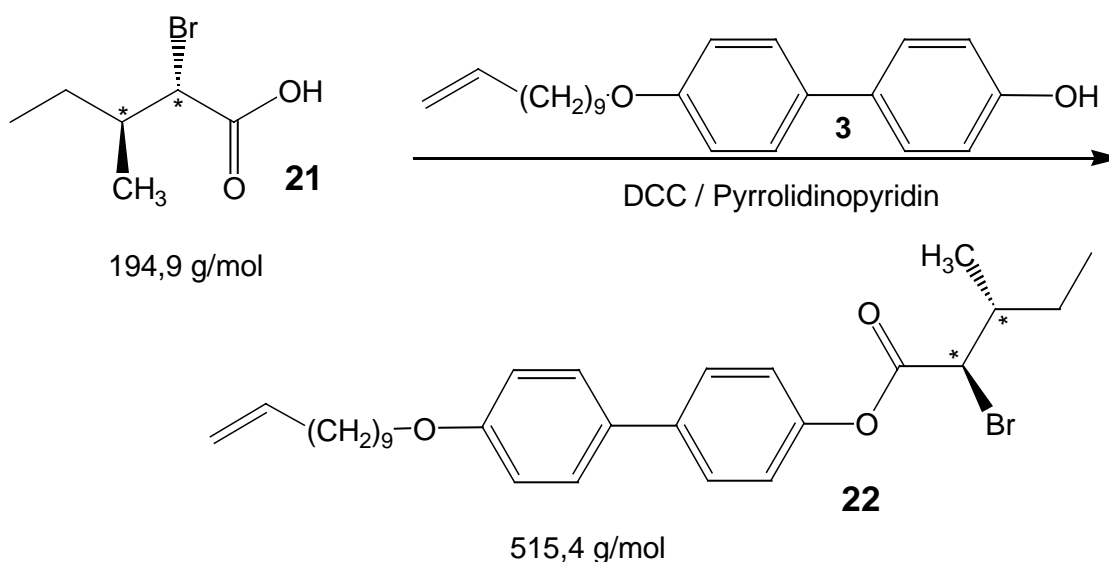
Ausbeute: 40 g (80% d. Th), Sdp. 114 °C/8·10⁻² mbar ; klare Flüssigkeit, welche bei RT langsam kristallisiert;
 $[\alpha]^{20} = -19.27^\circ$ in Reinsubstanz

IR ν [cm⁻¹]: = 3200-3000 (OH); 2983, 2928, 2850 (ν (C-H)); 1756 (ν (C=O)); 1480, 1415, 1390, 1290, 1195

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 10,9 (s, 1 H, COOH); 4,12 (d, 1 H, $\text{CH}^*\text{-Br}$); 2,03 (m, 1 H, $\text{CH}^*\text{-CH}_3$); 1,34 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,05 (d, 3 H, $\text{CH}^*\text{-CH}_3$); 0,91 (t, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 175,6 (COOH); 52,4 ($\text{CH}^*\text{-Br}$); 38,1 ($\text{CH}^*\text{-CH}_3$); 26,2 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 16,2 ($\text{CH}^*\text{-CH}_3$); 10,6 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

9.4.2 (2S,3S)-2-Brom-3-methylpentansäure-[4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (22)



Die Darstellung von (**22**) erfolgt analog der Vorschrift zur Darstellung von (**4**).

3,99 g (11,8 mmol) (2S,3S)-2-Brom-3-methylpentansäure (**21**) und 4 g (11,8 mmol) 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**3**) werden in 100 ml einer Mischung aus THF (abs.) und Dichlormethan (abs.) (Verhältnis 1:1) gelöst. Nach Zugabe von 50 mg 4-Pyrrolidinopyridin wird der Ansatz unter Feuchtigkeitsausschluß auf 0°C abgekühlt. 3,1 g (15 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), in 25 ml Dichlormethan gelöst, werden zugegeben. Es wird weitere 3 Stunden bei 0°C und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Vom ausgefallenen Harnstoff wird abfiltriert und die Lösung eingedampft. Die Reinigung erfolgt durch zweifache Säulenchromatographie; als Laufmittel wird zuerst PE/EE 20:1 und anschließend PE/EE 40:1 verwendet.

Ausbeute: 6.05 g (75%), weißer Feststoff

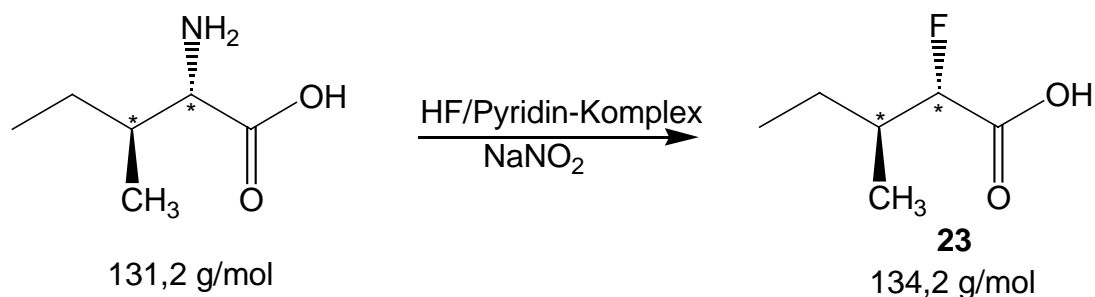
Phasenübergänge: k 24°C S_C 32°C S_A 50°C i

IR ν [cm⁻¹]: = 3078, 2968, 2922, 2874 (ν (C-H)); 1756 (ν (C=H)); 1610, 1500, 1476, 1286, 1248, 1172

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7,54 (d, 2 H, arom. H₂, H₆); 7,47 (d, 2 H, arom. H₂, H₆); 7,15 (d, 2 H, arom. H₃, H₅); 6,95 (d, 4 H, arom. H₃, H₅); 5,79 (m, 1 H, CH₂=CH-); 5,03 (m, 1 H, CH₂=CH- *trans*); 4,95 (d, 1 H, CH₂=CH- *cis*); 4,32 (d, 1 H, CH*-Br); 3,99 (t, 2 H, CH₂-O); 2,2 (m, 1 H, CH*-CH₃); 2,09 (m, 2 H, CH₂=CH-CH₂); 1,9-1,2 (m, 14 H, Alkyl-CH₂); 1,15 (d, 3 H, CH*-CH₃); 0,9 (d, 3 H, CH₂-CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 168,9 (C=OOR); 158,9 (aromat. C₄); 149,3 (aromat. C₄); 139,3 (CH₂=CH); 132,5 (aromat. C₁, C₁); 128,1 und 127,7 (aromat. C₂, C₆, C₂, C₆); 121,3 (aromat. C₃, C₅); 114,8 (aromat. C₃, C₅); 114,1 (CH₂=CH); 68,1 (CH₂-O); 52,4 (C*-H-Br); 38,1 (C*-H-CH₃); 33,8 (CH₂=CH-CH₂); 29,5-28,8 (CH₂ und CH₂-CH₂-O, 6Cs), 26,1 (CH₂-CH₃); 25,2 (CH₂-CH₂-CH₂-O); 16,3 (C*-H-CH₃); 10,6 (CH₂-CH₃)

9.4.3 (2*S*,3*S*)-2-Fluor-3-methylpentansäure (**23**)



Die Darstellung von (**23**) erfolgt die Verwendung des HF/Pyridin-Komplexes statt der freien Flußsäure. Es muß in einem PE-Kolben unter Argon gearbeitet werden.

23.6 g (0.18 mol) L-Isoleucin werden in einem zuvor gründlich ausgeheizten PE-Kolben im Argon-Gegenstrom vorgelegt und die Apparatur verschlossen und mit einem Blasenähler versehen. Es wird fortlaufend Argon eingeleitet. Über ein Septum werden anschließend 125 ml Pyridin (abs.) eingespritzt und die Mischung auf 0°C abgekühlt. Dazu wird dann langsam! mit Hilfe einer Spritze der HF/Pyridin-Komplex 70/30 (Aldrich) (300 ml) hinzugegeben. Nach erfolgter Zugabe des HF/Pyridin-Komplexes werden im Argon-Gegenstrom 22 g NaNO₂ innerhalb einer halben Stunde zugegeben (in drei Portionen) und die Mischung 5 Stunden bei 0°C gerührt. Die Lösung wird anschließend mit Diethylether ausgeschüttelt und die etherische Lösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Ether wird abrotiert und das Rohprodukt über eine 20 cm Vigreux-Kolonne im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 3,3 g (14%), klare Flüssigkeit

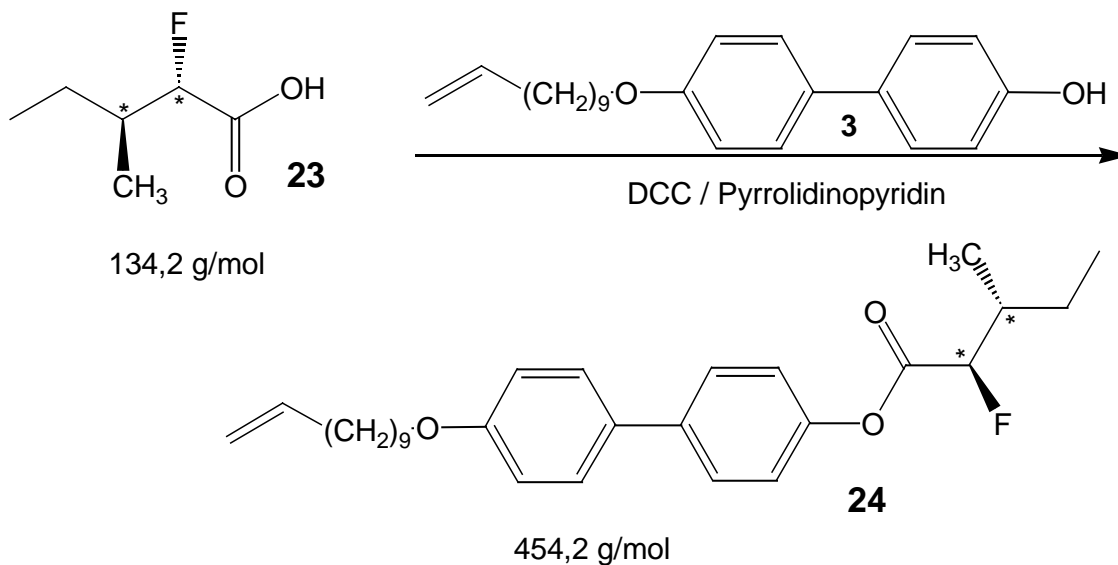
$$[\alpha]^{20} = -5,55^\circ \text{ in Reinsubstanz}$$

IR ν [cm⁻¹]: = 3200-3000 (OH); 2985, 2929, 2850 (ν (C-H)); 1751 (ν (C=O)); 1480, 1416, 1390, 1290, 1195

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 11,6 (s, 1 H, COOH); 4,8 (d, 1 H, CH^{*}-F); 2,07 (m, 1 H, CH^{*}-CH₃); 1,34 (m, 2 H, -CH₂-CH₃); 1,10 (d, 3 H, CH^{*}-CH₃); 0,95 (t, 3 H, CH₂-CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 175,6 (C=O); 52,4 (CH^{*}-F); 38,1 (CH^{*}-CH₃); 26,2 (CH₂-CH₃); 16,2 (CH^{*}-CH₃); 10,6 (CH₂-CH₃)

9.4.4 2*S*,3*S*-2-Fluor-3-methylpentansäure-[4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl]-ester (**24**)



Die Darstellung von (**24**) erfolgt analog der Vorschrift zur Darstellung von (**4**) und (**22**).

0.63 g (4.7 mmol) (2*S*,3*S*)-2-Fluor-3-methylpentansäure (**23**) und 1.6 g (4.7 mmol) 4'-(Undec-10-enyloxy)-biphenyl-4-ol (**3**) werden in 30 ml einer Mischung aus THF (abs.) und Dichlormethan (abs.) (Verhältnis 1:1) gelöst. Nach Zugabe von 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin wird der Ansatz unter Feuchtigkeitsausschluß auf 0°C abgekühlt. 1.24 g (15 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), in 10 ml Dichlormethan gelöst, werden zugetropft. Es wird weitere 6 Stunden bei 0°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Vom ausgefallenen Harnstoff wird abfiltriert und die Lösung eingengt. Die Reinigung erfolgt durch zweifache Säulenchromatographie; als Laufmittel wird zuerst PE/EE 20:1 und anschließend PE/EE 40:1 verwendet.

Ausbeute: 1.05 g (47%), weißer Feststoff

Phasenübergänge: k 50°C S_C 51°C S_A 64°C i

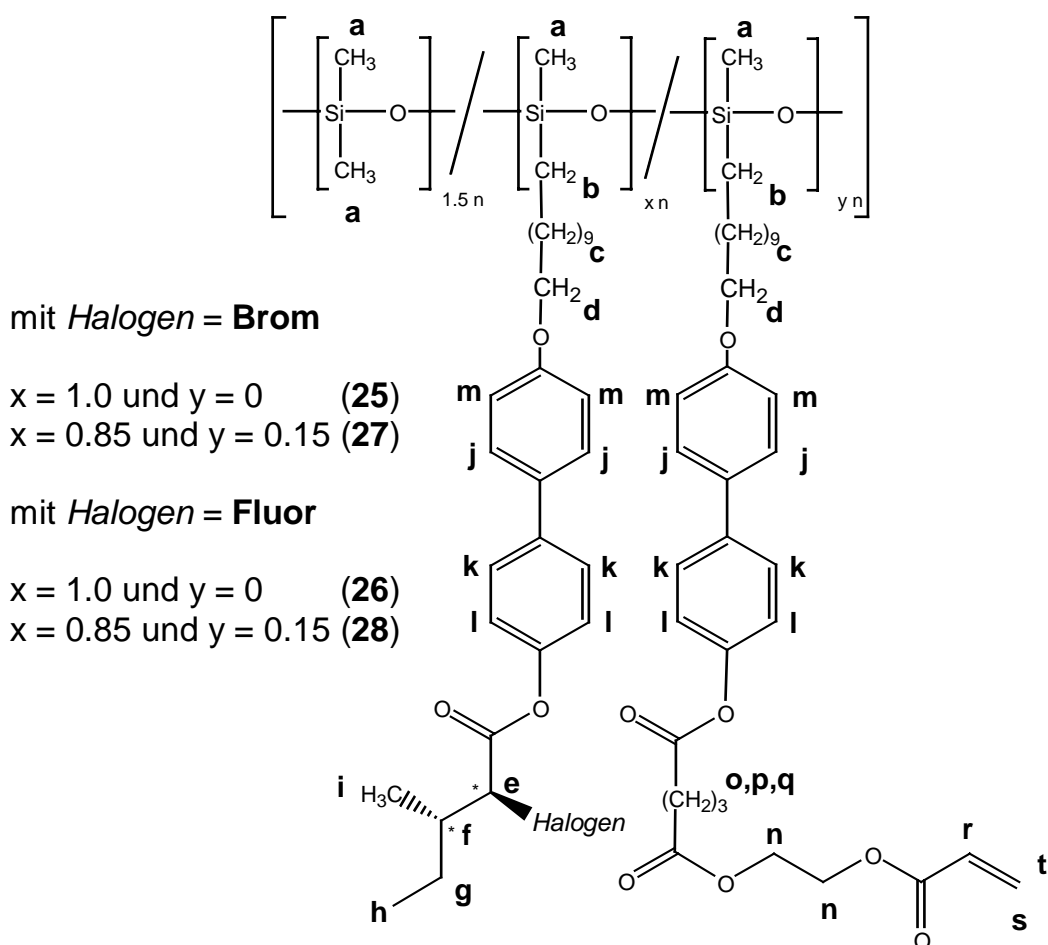
IR ν [cm⁻¹]: = 3078, 2968, 2924, 2870 (ν (C-H)); 1756 (ν (C=H)); 1610, 1498, 1476, 1286, 1248, 1172

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7,55 (d, 2 H, arom. H₂, H₆); 7,47 (d, 2 H, arom. H₂, H₆); 7,18 (d, 2 H, arom. H₃, H₅); 6,98 (d, 4 H, arom. H₃, H₅); 5,84

(m, 1 H, CH₂=CH-); 5,1 (m, 1 H, CH₂=CH- *trans*); 5,05 (d, 1 H, CH₂=CH- *cis*); 4,96 (d, 1 H, CH*-F); 4,01 (t, 2 H, CH₂-O); 2,23 (m, 1 H, CH*-CH₃); 2,16 (m, 2 H, CH₂=CH-CH₂); 1,85-1,25 (m, 14 H, Alkyl-CH₂); 1,17 (d, 3 H, CH*-CH₃); 1,01 (t, 3 H, CH₂-CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 168,2 (C=OOR); 158,9 (aromat. C₄); 148,9 (aromat. C₄); 139,3 (CH₂=CH); 132,5 (aromat. C₁, C_{1'}); 128,1 und 127,8 (aromat. C₂, C₆, C_{2'}, C_{6'}); 121,4 (aromat. C₃, C₅); 114,9 (aromat. C_{3'}, C_{5'}); 114,1 (CH₂=CH); 93,5 (C*H-F); 68,1 (CH₂-O); 37,9 (C*H-CH₃); 33,8 (CH₂=CH-CH₂); 29,5-28,8 (CH₂ und CH₂-CH₂-O, 6Cs), 26,1 (CH₂-CH₃); 25,2 (CH₂-CH₂-CH₂-O); 14,8 (C*H-CH₃); 11,4 (CH₂-CH₃)

9.4.5 Co- und Terpolysiloxane (25), (26), (27) und (28)



Die Darstellung der beiden Copolysiloxane (25) und (26) erfolgt analog der Darstellung von (18) über die allgemeine Hydrosilylierungsvorschrift 9.3.1. Die

Darstellung der beiden Terpolysiloxane (**27**) und (**28**) erfolgt durch eine DCC-Veresterung, wie sie in 9.3.4 beschrieben ist.

Ansatz (**25**)

164 mg (0.96 mmol) Polysiloxan (**1.5**)

549 mg (1.07 mmol) (2S,3S)-2-Brom-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-
enyloxy)biphenyl-4-ylester (**22**)

IR ν [cm^{-1}]: = 2962, 2927, 2850 ($\nu(\text{C-H})$); 1761 ($\nu(\text{C=O})$); 1606, 1500, 1464, 1291;
1260 (Si-C), 1100

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**25**) δ [ppm] = 7,54-7,4 (m, 4 H, arom. k, j); 7,16-7,11 (2 d, 2 H, arom. l); 6,94-6,9 (d, 2 H, arom. m); 4,34-4,31 (d, 1 H, e); 3,97 (s, 2 H, d); 2,2 (m, 1 H, f); 1,8-1,26 (m, 20 H, c + g); 1,16-0,99 (d, 3 H, i); 1,01-0,9 (t, 3 H, h); 0,52 (s, 2 H, b); 0,09 (m, 12 H, a)

Ansatz (**26**)

164 mg (0.96 mmol) Polysiloxan (**1.5**)

483 mg (1.07 mmol) (2S,3S)-2-Fluor-3-methylpentansäure-4'-(undec-10-
enyloxy)biphenyl-4-ylester (**24**)

IR ν [cm^{-1}]: = 2962, 2927, 2850 ($\nu(\text{C-H})$); 1761 ($\nu(\text{C=O})$); 1606, 1500, 1464, 1260
(Si-C), 1100

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**26**) δ [ppm] = 7,56-7,4 (m, 4 H, arom. k, j); 7,15 (2 d, 2 H, arom. l); 6,94 (d, 2 H, arom. m); 4,34-4,31 (d, 1 H, e); 3,98 (s, 2 H, d); 2,2 (m, 1 H, f); 1,8-1,26 (m, 20 H, c + g); 1,16-0,99 (d, 3 H, i); 1,01-0,9 (t, 3 H, h); 0,52 (s, 2 H, b); 0,09 (m, 12 H, a)

Ansatz (**27**):

890 mg (1.75 mmol) entschütztes Polysiloxan (**16**)

401 mg (2.06 mmol) (2S,3S)-2-Brom-3-methylpentansäure (**21**)

31 mg (0.206 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

425 mg (2.06 mmol) DCC

161 mg (0.7 mmol) Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (**9**)

10 mg (0.07 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

145 mg (0.7 mmol) DCC

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**27**) δ [ppm] = 7,54-7,43 (m, 4 H, arom. k, j); 7,15 (2 d, 2 H, arom. l); 6,94-6,9 (d, 2 H, arom. m); 6,46-6,3 (d, 0,15 H, s); 6,18-6,04 (m, 0,15, r); 5,89-5,85 (d, 0,15 H, t); 4,34-4,3 (m, 1,45 H, e + n); 4,0-3,9 (s, 2 H, d); 2,69-2,52 (2m, 0,9 H, o + p+ q); 2,3-2,03 (m, 0,85 H, f); 1,96-1,26 (m, 19,7 H, c + g); 1,13-1,10 (d, 2,55 H, i); 1,01-0,9 (t, 2,55 H, h); 0,6-0,4 (s, 2 H, b); 0,05 (m, 12 H, a)

Ansatz (**28**):

890 mg (1.75 mmol) entschütztes Polysiloxan (**16**)

276 mg (2.06 mmol) (2S,3S)-2-Fluor-3-methylpentansäure (**23**)

31 mg (0.206 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

425 mg (2.06 mmol) DCC

161 mg (0.7 mmol) Glutarsäure-[2-(vinylcarbonyloxy)-ethyl]-monoester (**9**)

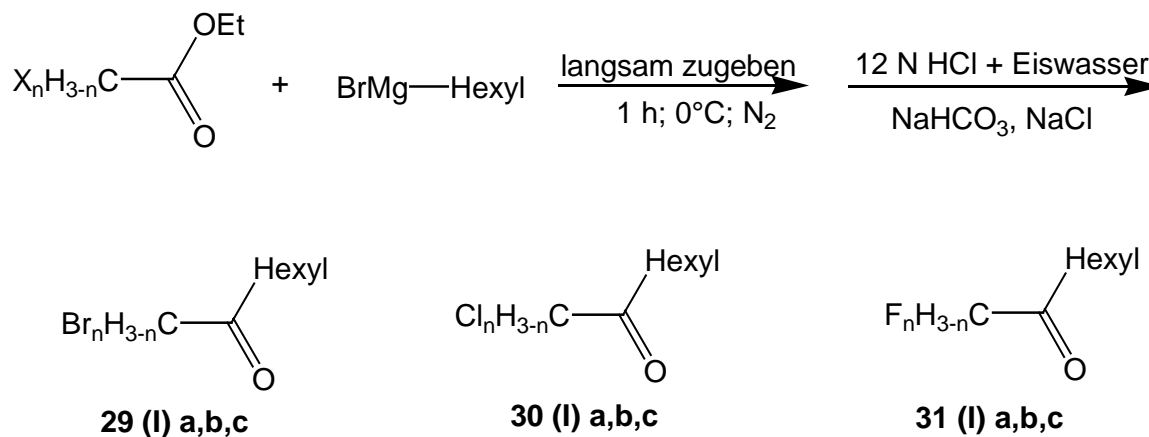
10 mg (0.07 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin

145 mg (0.7 mmol) DCC

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**28**) δ [ppm] = 7,54-7,4 (m, 4 H, arom. k, j); 7,15 (2 d, 2 H, arom. l); 6,94-6,9 (d, 2 H, arom. m); 6,46-6,3 (d, 0,15 H, s); 6,18-6,04 (m, 0,15, r); 5,89-5,85 (d, 0,15 H, t); 4,51-4,29 (m, 1,45 H, e + n); 4,0-3,94 (s, 2 H, d); 2,71-2,54 (2m, 0,9 H, o + p+ q); 2,28-2,03 (m, 0,85 H, f); 1,96-1,26 (m, 19,7 H, c + g); 1,19-1,10 (d, 2,55 H, i); 1,01-0,9 (t, 2,55 H, h); 0,6-0,4 (s, 2 H, b); 0,0 (m, 12 H, a)

9.5 Halogenhaltige, chirale Oktanole

9.5.1 1. Stufe: Halogenketone



Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Halogenketone [127]:

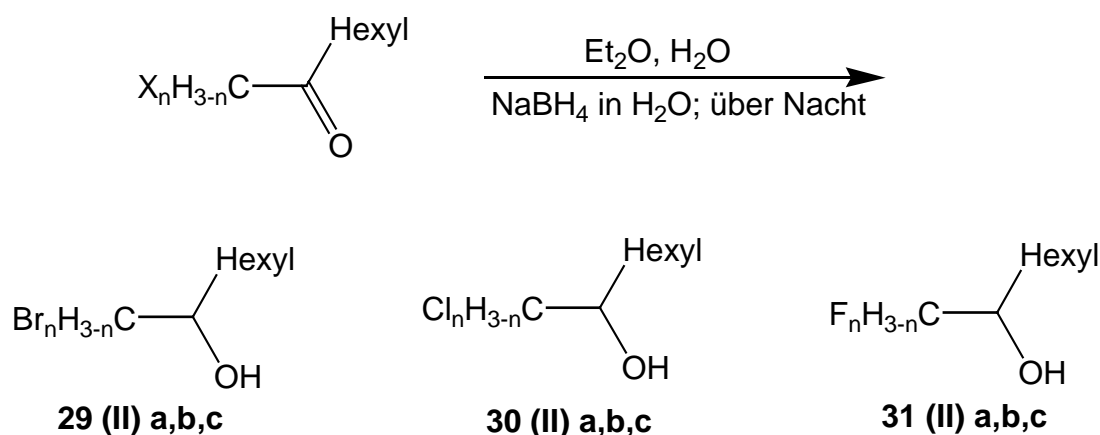
Zu einer Lösung von Mono (-Di, oder Tri) halogenessigsäureethylester (0.5 mol) in 500 ml Diethylether (abs.) werden 0.5 mol Hexylmagnesiumbromid, gelöst in 300 ml Diethylether langsam (innerhalb etwa 2 Stunden) und unter Eiskühlung zugetropft. Die Mischung wird anschließend noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die gesamte Lösung unter starkem Rühren in 12 N HCl (100 ml), welche mit 150 g Eis versehen ist, gegeben. Es wird mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaHCO_3 -, sowie einer gesättigten NaCl - Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Von einer Reinigung der Produkte wird abgesehen. Die erhaltenen Produkte werden daher direkt in der zweiten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: Ø über 98%

IR-Spektren für alle Verbindungen:

IR ν [cm^{-1}]: = 2957, 2934, 2862 ($\nu(\text{C-H})$); um 1766 ($\nu(\text{C=O})$); 1720, 1457, 1279, 1106

9.5.2 2. Stufe: prochirale Halogenalkohole



Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Halogenalkohole [127]:

Die aus 9.5.1 erhaltenen Halogenketone werden jeweils in 500 ml Diethylether gelöst. Dazu werden 20 ml Wasser gegeben. In diese Mischung wird dann anschließend langsam eine Mischung von 5.12 g (0.14 mol) NaBH₄, suspendiert in 30 ml Wasser, über einen Zeitraum von einer Stunde zugegeben. Die Temperatur der Mischung sollte dabei immer unter 20°C liegen. Nach erfolgter Zugabe wird die Mischung über Nacht gerührt. Die entstandenen Halogenalkohole werden mit Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit NaSO₄ getrocknet. Vom Diethylether wird abrotiert und die erhaltenen Produkte im Vakuum fraktioniert destilliert. Da nur mit **(30IIb)** und **(31IIc)** weitergearbeitet wurde, werden auch nur für diese Analysenangaben wiedergegeben.

Ausbeute: **(30IIb)** 48%, Sdp.: 59°C bei 14 mbar

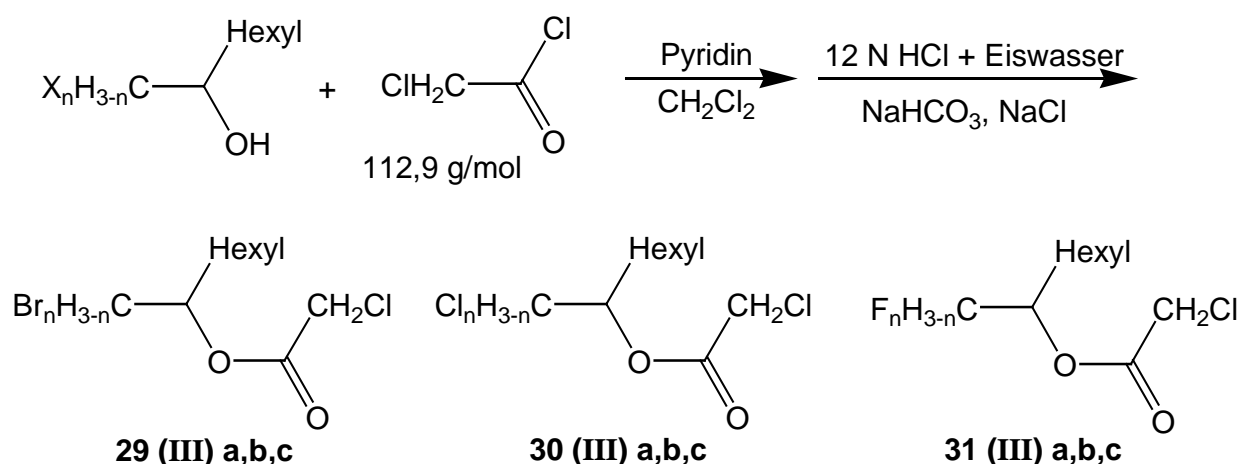
(31IIc) 56%, Sdp.: 75°C bei 35 mbar

IR ν [cm⁻¹]: = 3380 sehr breit (OH), 2931, 2861 (ν (C-H)); 1717, 1457, 1279, 1141, 1046, (bei den anderen Alkoholen taucht noch die C=O-Bande auf!)

¹H-NMR (CDCl₃) **(30IIb)** δ [ppm] = 5,8 (1 H, CCl₂H); 3,88 (1 H, CCl₂H-CH); 2,8 (1 H, OH); 1,48 (2 H, CH₂-(CH₂)₄-CH₃); 1,31 (m, 8 H, CH₂-(CH₂)₄-CH₃); 0,9 (t, 3 H, CH₃)

¹H-NMR (CDCl₃) **(31IIc)** δ [ppm] = 3,89 (1 H, CF₃-CH); 2,7 (1 H, OH); 1,69-1,57 (2 H, CH₂-(CH₂)₄-CH₃); 1,32 (m, 8 H, CH₂-(CH₂)₄-CH₃); 0,9 (t, 3 H, CH₃)

9.5.3 3. Stufe: Chloracetylchloride



Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Halogenchloracetylchloride [127]:

Zu einer Mischung der racemischen Halogenalkohole aus 9.5.2 (jeweils 0.13 mol) und 18.24 g (0.16 mol) Chloracetylchlorid in 150 ml Dichlormethan werden langsam 15.33 g (0.19 mol) Pyridin bei 5-10°C hinzugetropft (innerhalb 30 min). Nach verschwinden der OH-Bande im IR-Spektrum wird der Ansatz in eine Mischung aus 30 ml 12 N HCl und 30 g Eis geschüttet. In einem Scheidetrichter wird die organische Phase abgetrennt und jeweils zweimal mit NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird abrotiert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: (**30IIIb**) 14.4 g (34 %), klare Flüssigkeit, Sdp.: 89°C bei 24 mbar

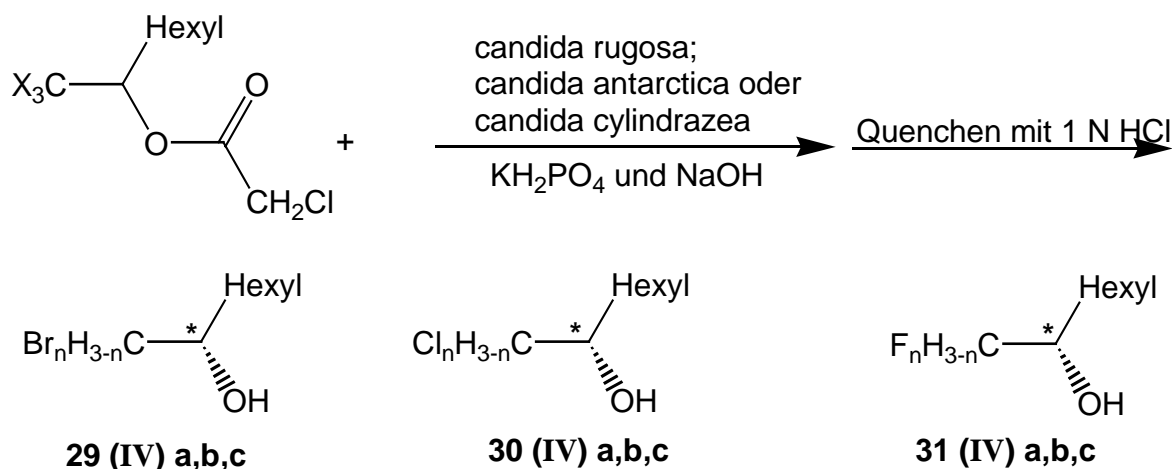
(**31IIIc**) 22.5 g (55 %), klare Flüssigkeit, Sdp.: 108°C bei 30 mbar

IR ν [cm⁻¹]: = 2959, 2933, 2862 ($\nu(\text{C-H})$); 1780, 1762 ($\nu(\text{C=O})$); 1467, 1369, 1280, 1182, 1152, 1031 (beide)

¹H-NMR (CDCl₃) (**30IIIb**) δ [ppm] = 5,73 (m, 1H, CCl₂H); 4,25 (m, 1 H, CCl₂H-CH); 4,23 (2 H, COO-CH₂Cl); 1,56 (m, 2 H, CH₂-(CH₂)₄-CH₃); 1,4-1,2 (m, 8 H, CH₂-(CH₂)₄-CH₃); 0,86 (t, 3 H, CH₃)

¹H-NMR (CDCl₃) (**31IIIc**) δ [ppm] = 4,34 (2 H, COO-CH₂Cl); 4,25 (m, 1 H, CF₃-CH); 1,53 (m, 2 H, CH₂-(CH₂)₄-CH₃); 1,38-1,24 (m, 8 H, CH₂-(CH₂)₄-CH₃); 0,86 (t, 3 H, CH₃)

9.5.4 4. Stufe: chirale Oktanole



Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der chiralen (R)-Halogenalkohole [127]:

96 mmol Produkt aus 9.5.3 werden in eine Pufferlösung aus 125 ml 0.5 M KH_2PO_4 und 73 ml 0.5 M NaOH suspendiert. Dazu wird eine Spatelspitze Enzym gegeben und die Lösung mehrere Tage bei 37°C gerührt (Verfolgung des Reaktionsverlaufes mit Hilfe der IR-Analyse: Verschwinden der $\text{C}=\text{O}$ -Bande und Auftauchen der OH -Bande). Nach erfolgter Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von etwa 30 ml 1 N HCl abgebrochen und das Produkt mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch fraktionierte Destillation werden die Produkte erhalten.

Ausbeute: (**30IVb**) $[\alpha]_D^{20} = -12,1^\circ$ (entspricht ee von ca. 76%)

(**31IVc**) $[\alpha]_D^{20} = -23,7^\circ$ (entspricht ee von ca. 95%)

IR ν [cm^{-1}]: = 3380 sehr breit (OH), 2931, 2861 ($\nu(\text{C-H})$); 1717, 1457, 1279, 1141, 1046

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**30IVb**) δ [ppm] = 5,78 (1 H, CCl_2H); 3,89 (1 H, $\text{CCl}_2\text{H-CH}$); 2,8 (1 H, OH); 1,47 (2 H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$); 1,31 (m, 8 H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$); 0,9 (t, 3 H, CH_3)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**31IVc**) δ [ppm] = 3,89 (1 H, CF_3-CH); 2,69 (1 H, OH); 1,69-1,57 (2 H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$); 1,32 (m, 8 H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$); 0,9 (t, 3 H, CH_3)

9.5.5 (S)-4-(1-Dichlormethylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester (32) und (S)-4-(1-Trifluormethylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure-4'-(undec-10-enyloxy)-biphenyl-ester (33)

Die Darstellung erfolgt analog der Darstellung von (7). Ausgangsprodukt ist hier jedoch einmal (30IVb) und (31IVc). Diese werden analog der in 9.2.5 und 9.2.6 beschriebenen Synthesen für die Vorstufe der ((S)-4-(1-Dichlormethylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (Vorstufe 32) und (S)-4-(1-Trifluormethylheptyloxy)-3-nitrobenzoesäure (Vorstufe 33) umgesetzt. Die DC-Kontrolle (und auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) für die Vorstufe 32 ergab, daß das Produkt nicht ganz rein war. Mit diesen Vorstufen wird dann analog der in 9.2.7 beschriebenen Synthese (32) und (33) dargestellt.

Ausbeute: 2.9 g (17%), weißlicher Feststoff, $[\alpha]^{20} = +3.1^\circ$ ($c = 0.145$ g/ml) (Vorstufe 32)

2.3 g (13%), schwach gelber, pastöser Feststoff, $[\alpha]^{20} = +6.5^\circ$ ($c = 0.121$ g/ml) (Vorstufe 33)

IR ν [cm^{-1}]: = 3087 (ar(C-H)); 2951, 2855 (ν (C-H)); 2660, 2551, 1650 (ν (C=O)); 1616, 1430, 1278 (beide)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 10,1 (s, 1 H, COOH); 8,5 (d, 1 H, aromat. H_2); 8,21 (dd, 1 H, aromat. H_6); 7,10 (d, 1 H, aromat. H_5); 5,01 (m, 1 Hz, $\text{CH}^*-\text{CCl}_2\text{H}$) für Vorstufe 32; 5,39 (m, 1 Hz, CH^*-CF_3) für Vorstufe 33; 2,1-1,1 (m, 10 H, Alkyl- CH_2); 0,86 (t, CH_3) (Verunreinigungen für Vorstufe 32 nicht angegeben!)

Ausbeute (32): 0.5 g gelblicher, leicht bräunlicher Feststoff,
 $[\alpha]^{20} = +0.4^\circ$ ($c = 0.105$ g/ml)

Ausbeute (33): 0.8 g gelblicher Feststoff, $[\alpha]^{20} = +4.3^\circ$ ($c = 0.135$ g/ml)

Phasenübergänge (33): k 58°C S_C 70°C S_A 78°C i

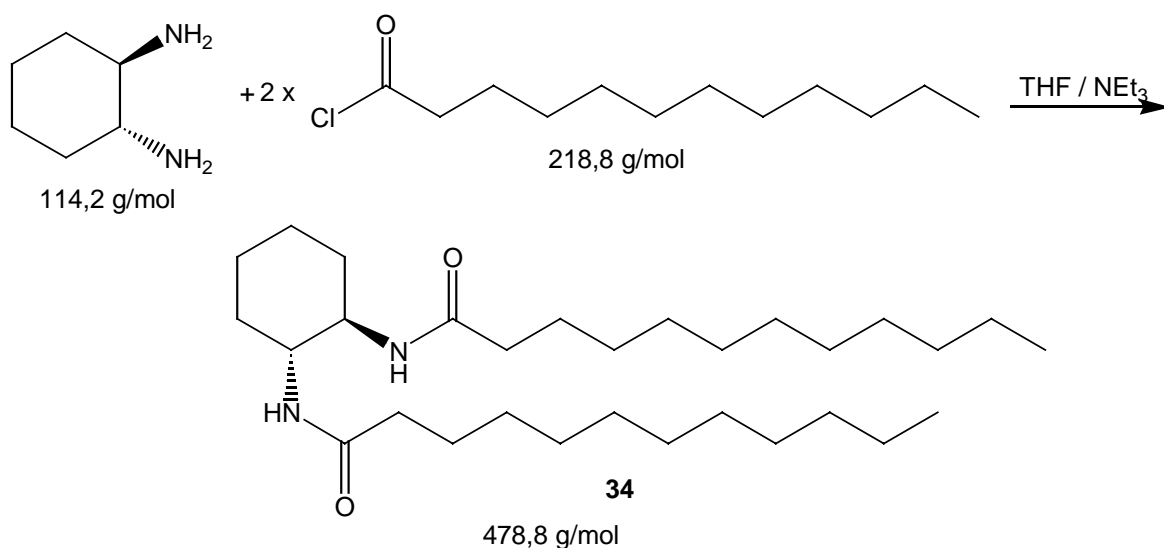
Nur (33):

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8,62 (d, 1 H, arom. H_2); 8,31 (dd, 1 H, arom. H_6); 7,61 (d, 2 H, arom. H_2' , H_6'); 7,49 (d, 2 H, arom. H_2'' , H_6''); 7,21 (d, arom. H_3' , H_5'); 7,15 (d, 1 H, arom. H_5); 6,96 (d, 2 H, arom. H_3'' , H_5''); 5,81 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$); 5,17 (q, CH^*-CF_3) 4,97 (dd, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ *trans*); 4,92 (dd, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ *cis*); 3,99 (t, 2 H, CH_2-O); 2,04 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$); 1,9-1,2 (m, 21 H, Alkyl- CH_2); 0,88 (t, $\text{J} = \text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 163,2 ($\text{C}=\text{O}$); 158,8 (aromat. C_4); 155,2 (aromat. C_4); 149,5 (aromat. C_4''); 140,5 (aromat. C_3); 139,3 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 139,0 (aromat. C_6); 135,4 (aromat. C_1''); 132,5 (aromat. C_1'); 128,1 und 127,8 (aromat. C_2' , C_6' , C_2'' , C_6''); 121,7 (aromat. C_1 , C_2); 121,0 (aromat. C_5); 114,9 (aromat. C_3' , C_5' , C_3'' , C_5''); 114,2 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 68,1 (CH_2-O); 52,6 ($\text{C}^*-\text{H}-\text{CF}_3$); 46,9 ($\text{C}^*-\text{H}-\text{CH}_2$); 33,8 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$); 31,7 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); 29,5-29,1 (CH_2 , 7Cs); 28,9 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); 26,08 ($\text{C}^*-\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 25,2 (CH_2-CH_3); 19,6 (CH_2-CH_3)

9.6 Gelbildner

9.6.1 *trans*-(1*R*,2*R*)-Bis-(dodecanoylamino)cyclohexan (34)



19.16 g (87.6 mmol) Lauroylchlorid werden in 100 ml THF gelöst. Dazu werden 8.86 g (87.6 mmol) Triethylamin gegeben. Unter Kühlung werden anschließend langsam 5 g (1R,2R)-(-)-1,2 Diaminocyclohexan hinzugefügt. Nach 1 Stunden rühren wird vom Niederschlag abfiltriert und die Lösung unter starkem Rühren in 1500 ml Eiswasser gegeben. Dabei fällt ein gelblicher Niederschlag an, welcher erneut abfiltriert wird und mehrmals mit dest. H₂O gewaschen wird. Der Niederschlag wird getrocknet. Um das Produkt zu reinigen, wird es in THF unter Erwärmen gelöst und in Wasser ausgefällt. Es wird erneut abfiltriert und getrocknet. Das so erhaltene Produkt wird über eine Säule mit PE/EE 5:1 gereinigt. Daß das gewünschte Produkt entstanden ist, läßt sich durch einen einfachen Vergelungstest feststellen: in einem schmalen Reagenzglas werden etwa 5 ml Hexan mit einigen mg des Produktes zum Sieden erhitzt und anschließend rasch abgekühlt. Dabei wird das Hexan geliert und man kann das Reagenzglas auf den Kopf stellen, ohne daß das Hexan ausläuft.

Ausbeute: 16.2 g (77%), leicht gelbliches Pulver

IR ν [cm⁻¹]: = 2962, 2927, 2850 (ν (C-H)); 1761 (ν (C=O)); 1606, 1500, 1464, 1260 (Si-C), 1100

¹H-NMR (CDCl₃) (**34**) δ [ppm] = 2,96 (4 H, C₁, C₆ Hexyl); 2,25 (t, 4 H, COO-CH₂); 1,60-1,50 (8 H, COO-CH₂-CH₂ und C₂, C₅ Hexyl); 1,34-1,28 (34 H, CH₂-Alkylkette und C₃, C₄ Hexyl); 0,9 (t, 6 H, CH₃)

10. Anhang

10.1 Theorie des Modells für die Beziehung zwischen innerem Druck des Ballons und den elastischen Eigenschaften der Membran

Die folgende Berechnung (entwickelt von Priv. Doz. R. Stannarius) gilt für einen sphärischen Ballon mit einer gleichmäßigen Membrandicke. Man geht von der einfachsten Annahme eines isotropen Netzwerkes aus. In diesem Falle ist die elastische freie Energiedichte f_{el} gegeben durch die Gleichung von Mooney [113]

$$f_{el} = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)$$

Gleichung 10-1

In dieser sind C_1 und C_2 Materialparameter. I_1 und I_2 sind zwei Invarianten des Cauchy Dehnungstensors bezogen auf die Komponenten $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ der Dehnung mit:

$$I_1 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 \quad \text{und} \quad I_2 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 + \lambda_y^2 \lambda_z^2 + \lambda_z^2 \lambda_x^2 .$$

Gleichung 10-2

Weil der Kompressionsmodul C_3 bezogen auf die Invarianten $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ des Cauchytensors unabhängig von der Entropie der Polymerkettenkonfiguration und sehr viel größer als die beiden anderen Module ist, kann man eine Inkompressibilität des Materials annehmen. Darum gilt:

$$\lambda_x = \lambda, \quad \lambda_y = \lambda_z = \lambda^{-1/2}, \quad f_{el} = C_1(\lambda^2 + 2\lambda^{-1}) + C_2(2\lambda + \lambda^{-2})$$

Gleichung 10-3

im Falle einer uniaxialen Verstreckung entlang der x-Achse und:

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda, \quad \lambda_z = \lambda^{-2}, \quad f_{el} = C_1(2\lambda^2 + \lambda^{-4}) + C_2(\lambda^4 + 2\lambda^{-2})$$

Gleichung 10-4

für eine gleichmäßige Dehnung in der xy-Ebene. Die Beziehung zwischen C_1, C_2 und dem Überdruck P in dem Ballon kann durch gleichsetzen der freien elastischen

Deformationsenergie $dF_{el} = V_f df_{el}$ mit der Arbeit $p dV$ verursacht durch das Gas im Ballon, erhalten werden. Hier ist $V_f = 4\pi R^2 D = 4\pi R_0^2 D_0$ das Volumen des Elastomerfilmes, D die Filmdicke, D_0 der Anfangswert von D und R_0 der Anfangswert von R , mit $D_0 \ll R_0$. Verbindet man die Gleichung 10-4 mit $\lambda = R/R_0$ und $dV = 4\pi R^2 dR$, so findet man:

$$p = \frac{dF_{el}}{dV} = \frac{1}{4\pi R^2} \frac{d}{dR} 4\pi R_0^2 D_0 \left[C_1 \left(2 \frac{R^2}{R_0^2} + \frac{R_0^4}{R^4} \right) + C_2 \left(\frac{R^4}{R_0^4} + 2 \frac{R_0^2}{R^2} \right) \right]$$

$$= \frac{4D_0}{R_0} \left[C_1 \left(\frac{R_0}{R} - \frac{R_0^7}{R^7} \right) + C_2 \left(\frac{R}{R_0} - \frac{R_0^5}{R^5} \right) \right]$$

Gleichung 10-5

für kleine Deformationen $\delta R = R - R_0 \ll R_0$ der Blase kann diese Gleichung vereinfacht werden zu:

$$p = \frac{4D_0}{R_0} 6(C_1 + C_2) \frac{\delta R}{R_0}$$

Gleichung 10-6

In einem smektischen Elastomer kommt ein weiterer Faktor für den Beitrag der freien Energie. Dieser hat die Form:

$$f_{sm} = \frac{1}{2} B \left(\frac{du}{dz} \right)^2$$

Gleichung 10-7

wobei u der Schichtabstand und z die Koordinate normal zur smektischen Filmoberfläche ist. Er beschreibt die elastische Kompression der smektischen Schichten. Nishikawa et al. [104] fand heraus, das für einige Elastomere in der S_A Phase der Schichtkompressionsmodul B um einige Größenordnungen größer sein kann, als der gummielastische Modul. Daraus ergibt sich die Konsequenz, wenn man einen uniaxiale Kraft in der Schichtebene eines solchen freistehenden S_A -Film einwirken läßt, daß die Schichten (in der xy Ebene) als unverändert angesehen werden können und $\lambda_z = 1$ ist, während $\lambda_x = \lambda = \lambda_y^{-1}$ wird. Abbildung 10-1 charakterisiert die Deformation eines S_A -Filmes unter der Wirkung einer uniaxialen Kraft in der Schichtebene.

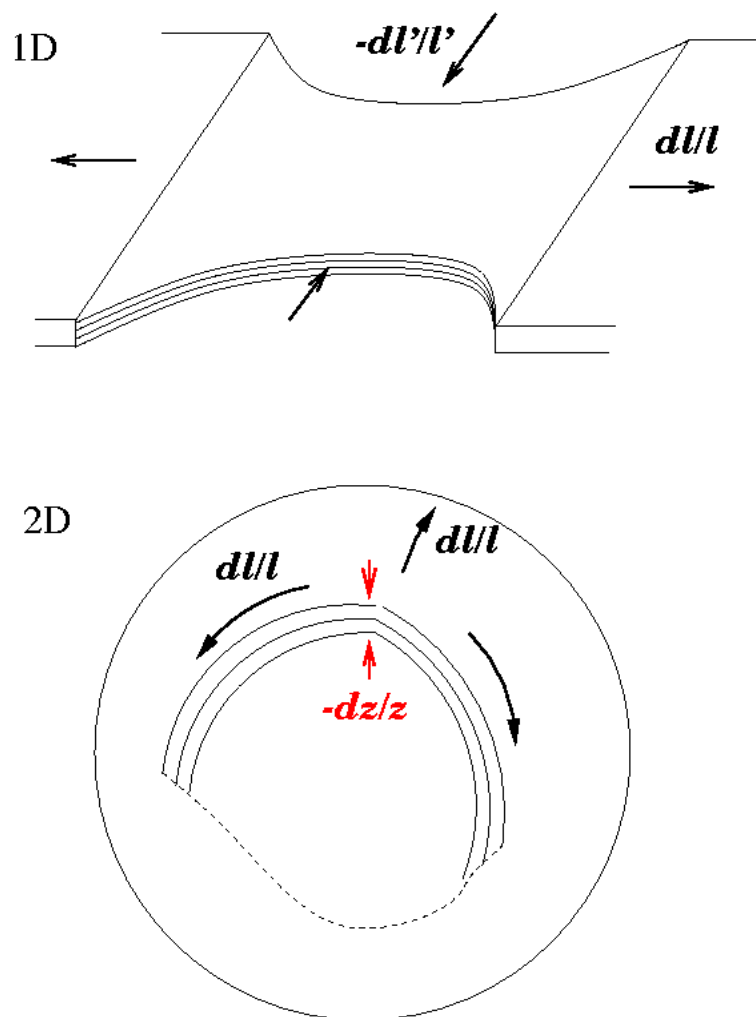


Abbildung 10-1: Schematische Darstellung der uniaxialen (1-dimensionale) Verstreckung eines planaren, freistehenden LC-Elastomerfilmes (oben) und Verstreckung in der Ebene (2-dimensionale) eines Elastomerballons

Die Kontraktion in der Ebene senkrecht zu der Kraftachse ersetzt die Dehnung entlang der Kraftachse. Daraus resultiert, daß die Filmdicke praktisch nicht beeinflusst wird und unverändert bleibt. Dann wird aus Gleichung 10-3:

$$p = \frac{dF_{el}}{dV} = \frac{2y_0z_0}{yz} (C_1 + C_2) \left(\frac{x}{x_0} - \frac{x_0^3}{x^3} \right)$$

Gleichung 10-8

und für kleine δx in linearer Annäherung:

$$p = 8(C_1 + C_2) \frac{\delta x}{x_0}$$

Gleichung 10-9

Im Falle einer isotropen Kraft in der Ebene kann das Material nicht mit einer seitlichen Kontraktion in der Schichtebene reagieren und das System sollte normal zur Schicht zusammenziehen. Die dazugehörigen Dehnungskoeffizienten sind $\lambda_x = \lambda_y = \lambda = R/R_0$, $\lambda_z = \lambda^{-2}$. Der elastische Beitrag zum Schichtkompressionsmodul ist gegeben durch Gleichung 10-7. Der Schichtabstand u steht dabei zur normalen Dehnung in folgender Beziehung:

$$u = (\lambda_z - 1) z = (\lambda^{-2} - 1) z$$

Gleichung 10-10

Deshalb gilt die folgende Gleichung:

$$F_{sm} = 4\pi R^2 D \cdot \frac{1}{2} B \left(\frac{R_0^2}{R^2} - 1 \right)^2$$

Gleichung 10-11

und

$$p = \frac{dF_{sm}}{dV} = \frac{R_0^2 D_0}{2R^2} B \frac{d}{dR} \left(\frac{R_0^2}{R^2} - 1 \right)^2 = \frac{2D_0}{R} B \left(\frac{R_0^4}{R^4} - \frac{R_0^6}{R^6} \right)$$

Gleichung 10-12

Werden nur kleine (positive) Deformationen betrachtet, kann die Gleichung gekürzt werden zu:

$$p = 4D_0 B \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right) \quad \text{oder} \quad p = \frac{4D_0}{R_0} B \frac{\delta R}{R_0}$$

Gleichung 10-13

Der entspannte Radius R_0 wird an der Grenze $p = 0$ erreicht und die Steigung der Radius vs. Druckkurve (in Abwesenheit einer Entropieelastizität für kleine Deformationen) steht in linearer Beziehung zu dem elastischen Kompressionsmodul. Wie in Gleichung 10-6, ist der Überdruck im Ballon direkt proportional der

Filmschichtdicke D_0 , was durch entsprechende optische Methoden bestimmt werden muß.

Da die Dehnungen in diesen Experiment nur klein sind, sind keine Abweichung von der sphärischen Form gefunden worden. Für eine genauere Untersuchung der absoluten Genauigkeit der Elastizitätsmoduli-Werte muß eine Präparationsmethode entwickelt werden, die es erlaubt, einheitliche Ballons zu erzeugen. Eine weitere Annäherung in der Auswertung der Daten ist die Annahme von vollständig sphärischen Ballons. Da die Ballons aber auf einer Kapillare sitzen und von dieser gestützt werden und der Kapillarenradius nicht klein im Vergleich zum Blasenradius ist (1,8mm), sollte die tatsächliche Deformation nicht einheitlich sein, selbst in dem Fall einer einheitlichen dicken Membran. Die analytisch genaue Berechnung der korrekten Deformation ist nicht möglich. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, Ballons herzustellen, die wesentlich größer im Radius sind als der der Kapillare, auf der sie sitzen um diesen Einfluß auszuschließen. Dies ist aber bislang noch nicht möglich. Der Einfluß dieser Näherung auf den Vergleich der Daten verschiedener Ballons ist vernachlässigbar, da die Verhältnisse der Kapillare zum Ballonradius für alle untersuchten Ballons annähernd gleich waren, aber wahrscheinlich ist eine kleine systematische Korrektur der absoluten Elastizitätsmodule die Konsequenz.

11. Literatur

- [1] Reinitzer, F.; *Monatsh. Chemie* **9** (1888), 421
- [2] Lehmann, O.; *Z. Phys. Chem.* **4** (1889), 462
- [3] Vorländer, D.; *Z. Phys. Chem.* **105** (1923), 211
- [4] Friedel, G.; *Ann. Phys.* **18** (1922), 273
- [5] Stegemeyer, H.; (Hrsg.) *Topics in Physical Chemistry Vol. 3: Liquid Crystals*, Steinkopff Darmstadt, Springer Verlag New York (1994)
- [6] Chapoy, L. L.; (Hrsg.) *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, Elsevier, London (1985)
- [7] McArdle, C. B.; (Hrsg.) *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blackie, Glasgow (1989)
- [8] Cifferi, A.; (Hrsg.) *Liquid Crystallinity in Polymer: Principles and Fundamental Properties*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1991)
- [9] Shibaev, V.; Kozlovsky, M.; Beresnev, L.; Blindov, L.; Platé, A.; *Polym. Bull.* **12** (1984), 299
- [10] Kapitza, H.; Zentel, R.; *Makromol. Chem.* **189** (1991), 1793
- [11] Keller, P.; Shao, R.; Walba, D. M.; Brunet, M.; *Liq. Cryst.* **18** (1995), 915
- [12] Brehmer, M.; Mao, G.; Ober, C. K.; *Macromol. Symp.* **117** (1997), 175
- [13] Vallerien, S. U.; Kremer, F.; Fischer, E.; Kapitza, H.; Zentel, R.; Poths, H.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **11** (1990), 593
- [14] Brehmer, M.; Zentel, R.; Wagenblast, G.; Siemensmeyer, K.; *Macromol. Chem. Phys.* **195** (1994), 1891
- [15] Eckert, T.; Finkelmann, H.; Keck, M.; Lehmann, W.; Kremer, F.; *Macromol. Rapid Commun.* **17** (1996), 767
- [16] Hanabusa, K.; Yamada, M.; Kimura, M.; Shirai, H.; *Angew. Chem.* **108** (1996) 2086
- [17] Kato, T.; Kutsuna, T.; Hanabusa, K.; Ukon, M.; *Adv. Mater.* **8** (1998) 606
- [18] deGennes, P. G.; *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1974)
- [19] *Römpp Lexikon Chemie A-Z*. (Hrsg.: Falbe, J.; Regnitz, M.), Version 1.3, 10. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, (1997)
- [20] Chandrasekhar, S.; *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, (1977)

- [21] Kelker, H.; Hatz, R.; Handbook of Liquid Crystals. VCH, Weinheim, (1980)
- [22] Demus, D.; Phase Types, Structures and Chemistry of Liquid Crystals. In: Liquid Crystals (Hrsg.: Stegemeyer, H.), Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1994), 1
- [23] Collings, P. J.; Hird, M.; Introduction to Liquid Crystals, in: The Liquid Crystal Book Series (Hrsg. Gray, G. W.; Goodby, J. W.; Fukuda, A.) Taylor & Francis, London (1997)
- [24] Gray, G. W.; Goodby, J. W.; Smectic Liquid Crystals -Textures and Structures- Leonard Hill, Glasgow and London (1984)
- [25] Demus, D.; Richter, L.; Textures of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim and New York (1978)
- [26] Skarp, K.; Handschy, M. A.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165** (1988), 439
- [27] Meyer, R. B.; Liebert, L.; Strzelecki, L.; Keller, P. J.; *J. Phys. (Paris) Lett.* **36** (1975), 69
- [28] Kremer, F.; Schönfeld, A.; Hofmann, A.; Zentel, R.; Poths, H.; *Polym. Adv. Technol.* **3** (1992), 249
- [29] Escher, C.; *Kontakte* **2** (1986), 3
- [30] Goodby, J. W.; Blinc, R.; Clark, N. A.; Lagerwall, S. T.; Osipov, M. A.; Pikin, S. A.; Sakurai, T.; Yoshino, K.; Zeks, B. (Hrsg.), Ferroelectric Liquid Crystals, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (1991)
- [31] Clark, N. A.; Lagerwall, S. T.; *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980), 899
- [32] Garoff, S.; Meyer, R. B.; *Phys. Rev. A* **19** (1979), 338
- [33] Andersson, G.; Dahl, I.; Komitov, L.; Lagerwall, S. T.; Skarp, K.; Stebler, B.; *J. App. Phys.* **66**, (1989), 4983
- [34] Goodby, J. W.; Ferroelectric Liquid Crystals. Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, (1991)
- [35] Kobayashi, S.; Ishibashi, S.; Takahashi, K.; Tsuru, S.; Yamamoto, F.; *Adv. Mater.* **5** (1993), 167
- [36] Ishibashi, S.; Kobayashi, S.; *Liq. Cryst.* **10** (1991), 715
- [37] Andersson, G.; Dahl, I.; Komitov, L.; Matuszczyk, M.; Lagerwall, S. T.; Skarp, K.; Stebler, B.; Coates, D.; Chambers, M.; Walba, D. M.; *Ferroelectrics* **144** (1991), 137
- [38] Stegemeyer, H.; Sprick, A.; Kreiser, W.; Weber, A.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **263** (1995), 1

- [39] Kapitza, H.; Poths, H.; Zentel, R.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **44** (1991), 117
- [40] Schulz-Hanke, W.; Zentel, R.; *Polym. Prepr.* **37** (1996), 1, 768
- [41] Trollsås, M.; Sahlén, F.; Gedde, U. W.; Hult, A.; Hermann, D.; Rudquist, P.; Komitov, L.; Lagerwall, S. T.; Stebler, B.; Lindström, J.; Rydlund, O.; *Macromolecules* **29** (1996), 2590
- [42] Mao, G.; Wang, J.; Ober, C. K.; O'Rourke, M. J.; Thomas, E. L.; Brehmer, M.; Zentel, R.; *Polym. Prepr.* **38** (1997), 1, 374
- [43] Brehmer, M.; Mao, G.; Ober, C. K.; *Macromol. Symp.* **117** (1997), 175
- [44] Kozlovsky, M. V.; Beresnev, L. A.; *Phase Transitions* **40** (1992), 129
- [45] Chiellini, E.; Galli, G.; Dossi, E.; Cioni, F.; Gallot, B.; *Macromolecules* **26** (1993), 849
- [46] Dubois, J. C.; Le Barny, P.; Mauzac, M.; Noel, C.; *Acta Polymer.* **48** (1997), 47
- [47] Hsu, C.-S.; Chu, P.-H.; Chang, H.-L.; Hsieh, T.-H.; *J. Polym. Sci: Part A* **35** (1997), 2793
- [48] Zentel, R.; Liquid Crystalline Polymers. In: *Liquid Crystals* (Hrsg.: Stegemeyer, H.), Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1994), Kapitel 3, 103
- [49] Ober, C. K.; Weiss, R. A.; *Condensed Matter News* **1** (1992), 7, 20
- [50] Shibaev, V.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **243** (1994), 201
- [51] Kapitza, H.; Zentel, R.; *Makromol. Chem.* **192** (1991), 1859
- [52] Diele, S.; Oelsner, S.; Kuschel, F.; Hisgen, B.; Ringsdorf, H.; Zentel, R.; *Makromol. Chem.* **188** (1987), 1993
- [53] Diele, S.; Oelsner, S.; Kuschel, F.; Hisgen, B.; Ringsdorf, H.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155** (1988), 399
- [54] Poths, H.; Dissertation, Universität Mainz (1993)
- [55] Poths, H.; Zentel, R.; *Liq. Cryst.* **16** (1994), 749
- [56] Dumon, M.; Zentel, R.; Kulinna, C.; Siesler, H. W.; *Liq. Cryst.* **18** (1995), 903
- [57] Kapitza, H.; Dissertation, Universität Mainz (1990)
- [58] Brehmer, M.; Dissertation, Universität Mainz (1995)
- [59] Trollsås, M.; Orrenius, C.; Sahlén, F.; Gedde, U. W.; Norin, T.; Hult, A.; Hermann, D.; Rudquist, P.; Komitov, L.; Lagerwall, S. T.; Lindström, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996), 8542
- [60] Hikmet, R. A. M.; Lub, J.; *J. Appl. Phys.* **77** (1995), 6234
- [61] Brehmer, M.; Zentel, R.; *Macromol. Rapid Commun.* **16** (1995), 659

- [62] Kitzerow, H.-S.; Polymer-dispersed and Polymer-stabilized Chiral Liquid Crystals. In: Liquid Crystals in Complex Geometries (Hrsg.: Crawford, G. P.; Zumer, S.), Taylor&Francis, London (1996), Kapitel 8, S. 187
- [63] Hikmet, R. A. M.; Boots, H. M. J.; Michielsen, M.; *Liq. Cryst.* **19** (1995), 65
- [64] Finkelmann, H.; Kock, H.-J.; Rehage, G.; *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **2** (1981), 317
- [65] Gleim, W.; Finkelmann, H.; Side chain liquid crystalline elastomers. In: Side chain liquid crystal polymers (Hrsg.: McArdle, C. B.), Blackie, Glasgow and London (1989), Kapitel 10, S. 287
- [66] Brehmer, M.; Zentel, R.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **243** (1994), 353
- [67] Hikmet, R. A. M.; Anisotropic Gels Obtained by Photopolymerization in the Liquid Crystal State. In: Liquid Crystals in Complex Geometries (Hrsg.: Crawford, G. P.; Zumer, S.), Taylor&Francis, London (1996), Kapitel 3, S. 53
- [68] Hikmet, R. A.M.; Lub, J.; *Prog. Polym. Sci.* **21** (1996), 1165
- [69] Zentel, R.; Brehmer, M.; *Chemtech* **25** (1995), 5, 41
- [70] Gebhardt, E., Zentel, R.; *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000), 902
- [71] Gebhardt, E., Zentel, R.; *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000), 911
- [72] Bergmann, G.; Schäfer, C.; Lehrbuch der Experimentalphysik. Walter de Gruyter, Berlin (1987), Bd. 1 (Elektrostatik)
- [73] Hikmet, R. A. M.; *Macromolecules* **25** (1992), 5759
- [72] Winter, H. H.; Chambon, F.; *J. Rheol.* **30** (1986), 367
- [73] te Nijenhuis, K.; Thermoreversible Networks – Viscoelastic Properties and Structure of Gels, in Advances in Polymer Sciences, **130** Springer Verlag Berlin (1997)
- [74] Murata, K.; Aoki, M.; Suzuki, T.; Harada, T.; Kawabata, H.; Komori, T.; Ohseto, F.; Ueda, K.; Shinkai, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994), 6664
- [75] Lin, Y.-C.; Kachar, B.; Weiss, G.; *J. AM. Chem. Soc.* **111** (1989), 5542
- [76] Hanabusa, K.; Matsumoto, Y.; Miki, T.; Koyama, T.; Shirai, H.; *J. Chem. Soc., Che. Commu.* (1994), 1401
- [77] Tachibana, T.; Mori, T.; Hori, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981), 73
- [78] Tweig, R.; Russel, T. P.; Siemens, R.; Rabolt, J. F.; *Macromolecules* **18** (1985), 1361
- [79] Menger, F.M.; Yamasaki, Y.; Catlin, K. K.; Nishimi, T.; *Angew. Chem.* **107** (1995), 616

- [80] Hanabusa, K.; Naka, Y.; Koyama, T.; Shirai, H.; *J. Chem. Soc., Che. Commu.* (1994), 2683
- [81] Hoffmann, M.; Krömer, H.; Kuhn, R.; Polymeranalytik II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977)
- [82] Haas, U. Physik für Pharmazeuten und Mediziner, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbh Stuttgart, 5. Auflage (1988), 427
- [83] Miyasato, K.; Abe, S.; Takezoe, H.; Fukuda, A.; Kuze, E.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983), L661
- [84] Martinot-Lagarde, P.; *J. Phys. (France)* **38** (1977), L17
- [85] Skarp, K.; Andersson, G.; *Ferroelectrics Lett.* **6** (1986), 67
- [86] Andersson, G.; Electro-optic effects in chiral liquid crystals. Göteborg, (1992)
- [87] Koppenhöfer, B.; Schurig, V.; *Organic Synthesis* **66** (1988), 151
- [88] Percec, V.; Heck, J.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **29** (1991), 591
- [89] Mitsunobu, O.; *Synthesis* **1** (1981), 1
- [90] Hughes, D. L.; Reamer, R. A.; Bergan, J. J.; Grabowski, E. J. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988), 6487
- [91] Brown, E.; Racrois, A.; Boschetti, E.; Corgier, M.; *J Chromatogr.* **188** (1987), 2759
- [92] Dingemans, T. J.; Poon, C.-D.; Samulski, E. T.; Uehara, H.; Hatano, J.; *Liq. Cryst.* **24** (1998), 247
- [93] Zentel, R.; *Angew. Chem. Adv. Mater.* **101** (1989), 1437
- [94] Finkelmann, H. in "*Liquid Crystallinity in Polymers*", A.Ciferri (Ed.), VCH Weinheim (1991), 315
- [95] Davis, F. J. *J. Mat. Chem.* **3** (1993), 551
- [96] Benné, I.; Semmler, K.; Finkelmann, H.; *Macromolecules* **28** (1995), 245
- [97] Brehmer, M.; Zentel, R.; Gießelmann, F.; Germer, R.; Zugenmaier, P.; *Liq. Cryst.* **21**, (1996), 589
- [98] Gebhard, E.; Zentel, R.; *Liq. Cryst.*; **26** (1999), 299
- [99] Shilov, S. V.; Skupin, H.; Kremer, F.; Gebhard, E.; Zentel, R.; *Liquid Crystals*; **22** (1997), 203
- [100] Skupin, H.; Kremer, F.; Shilov, S. V.; Lehmann, W.; Brodowsky, H. M.; Gebhard, E.; Zentel, R. *J. Macromol. Sci-Phys. B*; **38** (1999), 709
- [101] Brodowsky, H.M.; Boehnke, U.-C.; Kremer, F.; Gebhard, E.; Zentel, R. *Langmuir*, **15** (1999), 274

- [102] Lehmann, W.; Gattinger, P.; Keck, M.; Kremer, F.; Stein, P.; Eckert, T.; Finkelmann, H.; *Ferroelectrics*; **208** (1998), 373
- [103] Kundler, I.; Nishikawa, E.; Finkelmann, H.; *Macromol. Symp.* **117** (1997), 11
- [104] Nishikawa, E.; Finkelmann, H.; Brand, H. R. *Macromol. Rapid Commun.*; **18** (1997), 65
- [105] Terentjev, E. M.; *J. Phys. Condens. Matter*; **11** (1999), 239
- [106] Küpfer, J.; Finkelmann, H.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.*; **12** (1991), 717
- [107] Stannarius, R.; Cramer, C.; *Europhys. Lett.*; **42** (1998), 606
- [108] Reibel, J.; Brehmer, M.; Zentel, R.; Decher, G. *Adv. Mater.*; **7** (1995), 849
- [109] Stannarius, R.; Cramer, C.; Schüring, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **339** (1999), 1035
- [110] Oswald, P.; *J. Physique*; **48** (1987), 897
- [111] Schüring, H.; Thieme, C., Stannarius, R.; *Liq. Cryst* (in press)
- [112] Mach, P.; Huang, C. C.; Stoebe, T.; Wedell, E. D.; Nguyen, T.; de Jeu, W. H.; Guittard, F.; Naciri, J.; Shashidhar, R.; Clark, N.; Jiang, I. M.; Kao, F. J.; Liu, H.; Nohira, H.; *Langmuir*, **14** (1998), 4330
- [113] Batzer, H. (Hrsg.) *Polymere Werkstoffe*, Vol. I Thieme, Stuttgart (1985)
- [114] Ferguson, J.L.; Encapsulated liquid crystal and method, US Patent 4,435,047; (1984)
- [115] Doane, J.W.; Vaz, N. A.; Wu, B.-G.; Mumer, S.; *Appl. Phys. Lett.*; **48** (1986), 269
- [116] Doane, J.W.; Chidishimo, G.; Vaz, N. A.; Light modulating material comprising a liquid crystal dispersion in a plastic matrix; US Patent 4,688,900; (1987)
- [117] Fung, Y. K.; Yang, D.-K.; Ying, S.; Chien, L.-C.; Zumer, S.; Doane, J. W.; *Liq. Cryst.* **19** (1995), 797
- [118] Guymon, C. A.; Hoggan, E. N.; Walba, D. M.; Clark, N. A.; Bowman, C. N.; *Liq. Cryst.* **19** (1995), 719
- [119] Kato, T.; Kondo, G.; Hanabusa, K.; *Chem. Lett.* (1998), 193
- [120] Jaworek, T.; Neher, D.; Wegner, G.; Wieringa, R.H.; Schouten, A. J.; *Science* **279** (1998), 57
- [121] Pelrine, R.; Kornbluh, R.; Pei, Q.; Joseph, J.; *Science* **287** (2000), 836
- [122] Zhang, Q. M.; Bharti, V.; Zhao, X.; *Science* **280** (1998), 2101
- [123] Poths, H.; Anderson, G.; Skarp, K.; Zentel, R.; *Adv. Mater.* **4** (1992), 792
- [124] Hide, F.; Clark, N. A.; Nito, K.; Yasuda, A.; Walba, D. M.; *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 2344

[125] Shilov, S.; Gebhard, E.; Skupin, H.; Zentel, R.; Kremer, F.; *Macromol.* **32** (1999), 157

[126] Gebhardt, E.; Dissertation, Universität Mainz (1998)

[127] Xiao, L.; Yamazaki, T.; Kitazume, T.; Yonezawa, T.; Sakamoto, Y.; Nogawa, K.; *Journal of Fluorine Chemistry* **84** (1997), 19

Publikationen und Vorträge

- [1] Tolksdorf, C.; Müller, M.; Zentel, R.; Schüring, H.; Stannarius, R.; Lehmann, W.; Brodowsky, H.; Kremer, F.: „Networks with LC-Phases“ *Proceedings of the ACS Div. PMSE, Spring Meeting* **82**, (2000), 332- 333

- [2] Lehmann, W.; Skupin, H.; Tolksdorf, C.; Gebhard, E.; Zentel, R.; Krüger, P.; Lösche, M.; Kremer, F.: „Giant lateral electrostriction in ferroelectric liquid-crystalline elastomers“, *NATURE* **410** (2001), 447

- [3] Stannarius, R.; Schüring, H.; Tolksdorf, C.; Zentel, R.: „Liquid crystal elastomer balloons“ *Macromolecules* (im Druck)

- [4] Tolksdorf, C.; Zentel, R.: „Reversible physical network stabilized ferroelectric liquid crystals“ *Adv. Mat.* (eingereicht)

- [5] Prigann, J.; Tolksdorf, Ch.; Skupin, H.; Zentel, R.; Kremer, F.:” FT-IR spectroscopic studies on reorientation of ferroelectric liquid crystals in a thermoreversible gel network“ *Macromolecules* (eingereicht)

- [6] Stannarius, R.; Schüring, H.; Tolksdorf, C.; Zentel, R.: „LC Elastomer Ballons“ Vortragsbeitrag zur FLC 2000, Freiburg

- [7] Tolksdorf, C.: „LC-Elastomere“, Vortragsbeitrag als Gastwissenschaftler an der Universität Leipzig 1999

Danksagung

Zuerst gilt mein besonderer Dank meinem lieben *Cheffe* Prof. Dr. Rudolf Zentel, der diese Arbeit überhaupt ermöglicht hat und durch die langen, wertvollen Diskussionen, Ideen und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Danke auch dafür, daß ich als *Pragmatiker* alle konstruktive Freiheit zur Gestaltung der Arbeit haben durfte. Insbesondere bin ich aber auch für seine fruchtbaren Beziehungen zu diversen Universitäten (insbesondere Leipzig) dankbar, aus denen im Laufe meiner Arbeit viele Früchte zu ernten waren. Danke auch für die Möglichkeit von Tagungsreisen, von denen ich etliche in meiner Laufbahn bei Cheffe habe machen dürfen (insbesondere nach Cornell).

Daran schließt sich mein ebenfalls besonderer Dank an Priv. Doz. Dr. Ralf Stannarius und insbesondere an Heidrun Schüring (beide von der Universität Leipzig) an. Heidi danke ich für die *Blaserei* in der Dunkelkammer (man, war das manchmal heiß; es gab keine Klimaanlage.....). Ralf für seine superfreundliche und nette Art, mich an die Thematik der Seifenblasen heranzuführen und für seine unermüdliche Kopfarbeit bezüglich der Theorie zu den Blasen und Ballons.

Bei Walter Lehmann (Universität Leipzig) weiß ich gar nicht, wo ich mit dem Dank anfangen soll. Vielleicht dafür, daß er mir das Nachtleben von Leipzig gezeigt hat, oder für die *Männergespräche*...oder dafür, daß ohne seine Hilfe die Krönung dieser Arbeit (das *NATURE*-Paper) nicht möglich gewesen wären. Ich wünsche Walter und seiner Familie alles Glück für die Zukunft.

Jan Prigann danke ich für die weitergehenden Untersuchungen an den Gelnetzwerken und die konstruktiven Gespräche zu diesem Thema. In diesem Zusammenhang sei auch Holger Skupin gedankt.

Birgit Glösen und Ingo Dirking sei gedankt für ihre tatkräftige Unterstützung bei den Röntgenmessungen am CHESS in Cornell.

Thomas John gilt mein Dank für seine offene Art und Weise, sowie seine Arbeit am Computer (Auswertungsprogramme). Klasse fand ich, daß er mir sein Zimmer für

meine Zeit in Leipzig zur Verfügung stellte bzw. in seiner WG ein solches organisierte.

Jaaaa (Pause) weiß' Du... Eddie. Wofür soll ich ihm bloß alles danken? Für sein *fleißiges* und *unermüdliches, selbständiges* und *erfolgsorientiertes* Arbeiten im Labor, für die **vielen** angenehmen Gespräche, die wir während unserer gemeinsamen Zeit hatten und sicherlich für seine wichtige Hilfe in Sachen Computer. Manchmal hätte ich da ohne ihn übel auf dem Schlauch gestanden (ich denke da nur an die Homepage oder gar an die Linux-Geschichten: mount und unmount usw.).

Anke, die ihrem Nachnamen mehr als gerecht wurde (Helfer), für ihre vielen Messungen. Man wußte manchmal gar nicht, was man sagen sollte, wenn sie noch fragte: „Was, mehr Proben hast Du nicht zum Messen...., okay, bis wann willst Du es gemessen haben“

Nicole für ihr hübsches Lächeln bei unseren Gesprächen....

Elli und Tobias danke ich für die Einführung in die Flüssigkristalle und für die Anleitung zur Bedienung der Schaltapparatur, sowie deren wertvollen Tipps und Hilfestellungen. Schade, daß sie so schnell weg waren.

Wenn dann doch noch Fragen aufgetaucht sind, so konnte ich damit vertrauensvoll zu Martin B. gehen, in der Hoffnung ein *mmmhh* zu hören und anschließend Bescheid zu wissen.

Elmar danke ich für seine lustige Art (nicht nur auf Tagungsreisen....).

Bei Matthias wußte man am Freitag immer, daß das Wochenende da war. Die Fahrt zur SoFi mit ihm werde ich nicht vergessen, trotz all der Corona, delSol und Desperados Biere (vor allem, weil er auf dem Rückweg nicht vorne sitzen wollte!!)

Erik danke ich für die amüsanten Diskussionen, die er während unserer Freitagsseminare auf seine ganz eigene Art und Weise mit Cheffe führte, sowie seine unkomplizierte Art, Bemerkungen über Andere loszulassen.....

Sabine sei u.a. dafür gedankt, daß sie sich mit mir Sandra Bullock-Filme im Kino angesehen hat.

Den beiden ■■■■■ Dirk und Sybille für ihre unermüdlichen Gespräche auf dem Gang, beim Essen, im Computerraum..... . Dirk insbesondere für: „im Moment bitte nichts abspeichern, ich probier‘ gerade etwas aus“, „ja ja, kucken wir gleich mal...“ oder... Aber sicherlich auch für seine vielen Mühen, die er manchmal mit mir und meinen DAU-Fragen hatte.

Patrick sei für seine stete Diskussionsbereitschaft gedankt, durch die so manche gute Idee herraus kam und dafür, daß man in seiner Nähe immer wach war (der Stimme wegen.....)

Martin Rößle danke ich für die freundliche Übernahme eines Teils meiner Themen.

Kugel-Marc sei gedankt für die t(T)olle Zeit in Cornell und die abendlichen Gespräche dort.

Ralf und Elektro-Marc sei einfach so gedankt.

Manny sei für seine **stete Diskussionsbereitschaft** gedankt, die leider selten was mit Chemie zu tun hatte als vielmehr mit ALLEN Themen dieser Welt (*Micky-Maus-Aktien, Sinn und Unsinn des Autoführerscheins, gelbe und orangene Pullis*). Schön, daß er immer die andere Meinung vertreten hat....

Bei Bianca habe hier ein echtes Problem ihr zu danken. Wenn ich alles aufzählen würde, wofür ich mich (auch man sich) bei ihr bedanken kann, würde der Umfang dieser Arbeit deutlich zunehmen. Danke.

Karsten R. und Andreas K. für die aufklärenden Gespräche über den Dschungel „Neuer Markt“. Vielleicht schaffen wir es ja doch noch, auf diese Weise reich zu werden.

Den BbrBbr der Landsmannschaft Hercynia für den vielen Spaß, die Unternehmungen und ehrlichen Gesprächen während meiner Zeit auf dem Hause.

Zum Schluß möchte ich meiner Mutter und meinem Vater für die seelische, technische und finanzielle Unterstützung danken.