

**Untersuchungen an photo-reaktiven
Flüssigkristallsystemen**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften

-Department Chemie-

der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Andreas Hoischen

Paderborn 2005

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1999 bis Dezember 2004 im Fachgebiet Physikalische Chemie (AK Prof. Kitzerow) der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-S. Kitzerow

2. Gutachter: Prof. Dr. C. Schmidt

Tag der Abgabe: 26. Januar 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 23. März 2005

Kapitelübersicht

1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHER TEIL	
2.1 Flüssigkristalle -allgemeine Merkmale-.....	5
2.2 Einige spezielle Flüssigkristallphasen-.....	6
2.2.1 Nematische Phase (N).....	6
2.2.2 Cholesterische Phase (Ch, N*).....	7
2.2.3 Smektische Phasen (Sm).....	10
2.2.4 Kolumnare Phasen (col).....	11
2.3 Flüssigkristalline Polymere.....	12
2.3.1 Hauptkettenpolymere.....	12
2.3.2 Seitenkettenpolymere.....	12
2.3.3 Polymernetzwerke.....	13
2.4 PDLC-Systeme.....	14
2.4.1 Holographisch erzeugte PDLCs (HPDLCs).....	15
2.5 Radikalische Photovernetzung.....	18
2.5.1 Radikalische Polymerisation in Substanz.....	20
2.6 Kinetik radikalischer Polymerisationsreaktionen.....	22
2.6.1 Bestimmung der Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten.....	28
2.6.2 Aktivierungsenergie nach Arrhenius.....	29
2.7 Freies Volumen und Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF-Gleichung).....	30
2.8 Thermische Analysemethoden.....	34
2.9 Ordnung von Phasenübergängen.....	40

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Konstruktion des kalorimetrischen Messaufbaus.....	43
3.1.1 Das „Differential-Scanning-Calorimeter“ (DSC-2) – eine kurze Gerätebeschreibung.....	43
3.1.2 Erweiterung zu einem Photo-DSC.....	44
3.1.3 Konstruktion eines Computerinterface für das DSC-2.....	46
3.1.3.1 Elektronische und programmiertechnische Details.....	47
3.1.3.2 Kurze Darstellung der Software- und Gerätebedienung.....	49
3.1.4 Kalibrierung des DSC.....	52
3.2 Auswertung der kalorimetrischen Daten.....	53
3.2.1 DSC-Messungen.....	53
3.2.1.1 Messdatenerfassung und Auswertung.....	53
3.2.2 Photo-DSC-Messungen.....	55
3.2.3.1 Messdatenerfassung und Korrektur.....	56
3.3 Aufbau zur Messung von Reflexionsspektren.....	59
3.4 Methode zur Charakterisierung der Doppelbrechung.....	59
3.5 Aufbau zur Bestimmung von Schaltzeiten flüssigkristalliner Mischungen.....	60
3.6 Holographischer Messaufbau.....	60
3.7 Verwendete Substanzen.....	63
3.7.1 Mesogene Acrylatmonomere.....	63
3.7.2 Isotrope Acrylatmonomere.....	65
3.7.3 Thiol-en-System.....	66
3.7.4 Nicht vernetzbare Verbindungen.....	67
3.7.5 Photoinitiatoren.....	68
3.8 Probenpräparation.....	70
3.8.1 Thermoanalyse.....	70
3.8.1.1 Standard-DSC-Messungen.....	70
3.8.1.2 Photo-DSC-Messungen.....	70
3.8.2 Reflexionsspektren.....	73
3.8.3 PDLC-Systeme.....	74
3.8.4 Elektronenmikroskopie / AFM.....	74

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Optischer Speichereffekt in cholesterischen Flüssigkristallen.....	77
4.1.1 Reflexionsspektren von cholesterischen Flüssigkristallen.....	77
4.1.2 Einstellung der Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexion.....	80
4.1.3 Polymerisationsverhalten von NM1 und NM2.....	82
4.1.3.1 Endumsatz als Funktion der Temperatur.....	82
4.1.3.2 Polymerisation mit verschiedenen Lichtintensitäten.....	84
4.1.3.3 Polymerisation mit verschiedenen Photoinitiatorkonzentrationen.....	85
4.1.4 Restreaktionswärme.....	86
4.2 Polymerisation eines orientierten nematischen Flüssigkristalls.....	91
4.3 Abhängigkeit des Polymerisationsverhaltens von Moleküleigenschaften.....	94
4.3.1 Einfluss der Flüssigkristallinität.....	94
4.3.1.1 Nematische Verbindungen mit unterschiedlicher Kettenlänge.....	94
4.3.1.2 Flüssigkristallines smektisches Monomer.....	95
4.3.1.3 Mischung aus einem flk. reaktiven Monomer und nicht reaktivem Flk.....	96
4.3.1.4 Mischung eines nicht reaktiven Flk. mit einem reaktiven, nicht flk. Monomer.....	97
4.3.1.5 Diskussion der Ergebnisse.....	98
4.3.2 Variation der Anzahl reaktiver Gruppen pro Molekül.....	100
4.3.3 Variation der Lichtintensität.....	102
4.3.4 Variation der Photoinitiatorkonzentration.....	105
4.4 Polymerisationskinetik in gelbildenden Systemen.....	109
4.4.1 Polymerisationsverhalten eines Monomers bei niedriger Konzentration.....	110
4.4.1.1 Polymerisation in Mikroglaszellen.....	112
4.4.2 Ergebnisse des Reaktionsverhaltens der Gelmischungen.....	113
4.5 Polymer eingebettete Flüssigkristalle - polymer dispersed liquid crystals (PDLC).....	116
4.5.1 Kinetik der Beugungsgitterbildung.....	121
4.5.2 Lichtintensität der Beugungsordnungen in Abhängigkeit vom elektrischen Feld.....	123

5 ZUSAMMENFASSUNG	129
--------------------------------	-----

6 LITERATURVERZEICHNIS	133
-------------------------------------	-----

A ANHANG

A.1 Schaltpläne der DSC-Erweiterung.....	139
--	-----

A.2 Synthese von Diacrylaten mit C10-Spaceralkylketten.....	142
---	-----

A.3 Transmissionsspektrum ausgewählter Neutraldichtgläser.....	146
--	-----

A.4 Bilder von dem erweiterten DSC-2.....	147
---	-----

A.5 Verzeichnis der Abkürzungen.....	149
--------------------------------------	-----

A.6 Veröffentlichungen.....	150
-----------------------------	-----

1 Einleitung

Flüssigkristalline Verbindungen oder Materialien, die flüssigkristalline Komponenten enthalten, haben in den letzten Jahrzehnten eine große Bedeutung in den verschiedensten Anwendungsgebieten erlangt. Dabei spielen nicht nur die schon sehr lange bekannten niedermolekularen Verbindungen eine Rolle, sondern auch flüssigkristalline Polymere oder polymerhaltige Mischungen (Kompositmaterialien) finden ein immer größer werdendes Interesse. Flüssigkristalline Hauptkettenpolymere in Form von Fasern besitzen neue (anisotrope) Materialeigenschaften wie z. B. eine enorme Zug- und Reißfestigkeit, die man von den isotropen Polymeren nicht kennt. Aber auch niedermolekulare Verbindungen, die vernetzbare Gruppen tragen, sind von Bedeutung, da sich durch in-situ-Vernetzung die augenblicklichen Eigenschaften des flüssigkristallinen Zustands einfrieren lassen. Damit können statische optische Bauelemente hergestellt werden oder es ist eine Informationsspeicherung möglich [1]. Der optische Speichereffekt lässt sich z. B. mit cholesterischen, reaktiven Flüssigkristallen realisieren, die aufgrund ihrer periodischen Struktur Bragg'sches Beugungsverhalten zeigen: Ein optischer Kontrast kann erzielt werden, indem man die Selektivreflexionswellenlänge bei einer gegebenen Temperatur in einem Punkt lokal durch Polymerisation fixiert und die Umgebung bei einer anderen Temperatur polymerisiert. Eine Erhöhung der Speicherkapazität ist möglich durch Schichtung mehrerer Lagen [2, 3], wie sie auch bei holographisch erzeugten optischen Speichern angewendet wird [4].

Das Hauptanwendungsgebiet von flüssigkristallinen Materialien sind heute elektrooptische Anzeigeelemente, z. B. Flachbildschirme für Computer oder Fernseher. Das für diese Zwecke zuerst eingesetzte elektro-optische Anzeigeelement, die twisted-nematic-Zelle (TN-Zelle), besitzt den Nachteil großer Schaltzeiten. Diesen Nachteil gibt es z.B. bei ferroelektrischen Displays nicht. Hier ist aber die mechanische Instabilität ein Problem. Dieses kann möglicherweise durch die Einbettung der Flüssigkristalle in ein Polymernetzwerk gelöst werden [5].

Für Displayanwendungen werden nicht reine Polymere eingesetzt, da diese nicht mehr schaltbar wären, sondern Kompositmaterialien, die nur einen geringen Anteil eines Polymers enthalten. Im Fall der ferroelektrischen Gele dient das Polymer zur Stabilisierung der gegenüber mechanischen Beanspruchungen empfindlichen flüssigkristallinen Phase. Der Polymeranteil beträgt hier maximal 5%, um das Schaltverhalten möglichst

unbeeinflusst zu lassen. Für ein anderes optisches Anzeigeelement kann der Polymergehalt über 50% betragen. Hier ist der niedermolekulare Flüssigkristall im Polymer in Form von Tröpfchen dispergiert (polymer dispersed liquid crystals - PDLCs), die einfallendes Licht stark streuen. In einem elektrischen Feld richten sich die flüssigkristallinen Moleküle aus und die Mischung erscheint transparent. Solche Systeme werden als potentielle Kandidaten für sehr effiziente, farbreine und kostengünstige Displays genannt [6]. Mit einem speziellen holographischen Aufbau können auch dreidimensionale Strukturen, wie z. B. photonische Kristallstrukturen in PDLCs hergestellt werden [7-9]. Die Möglichkeit der elektrischen Ansteuerung von PDLCs ist ein Vorteil gegenüber anderen Photopolymeren, die zur Hologrammaufnahme und Informationsspeicherung Verwendung finden [10, 11].

Abbildung 1.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Systeme in Abhängigkeit vom Monomergehalt. Die in Abbildung 1.1 verwendeten Symbole werden auch als Orientierungshilfe bei der Vorstellung der Systeme im Ergebnisteil verwendet.

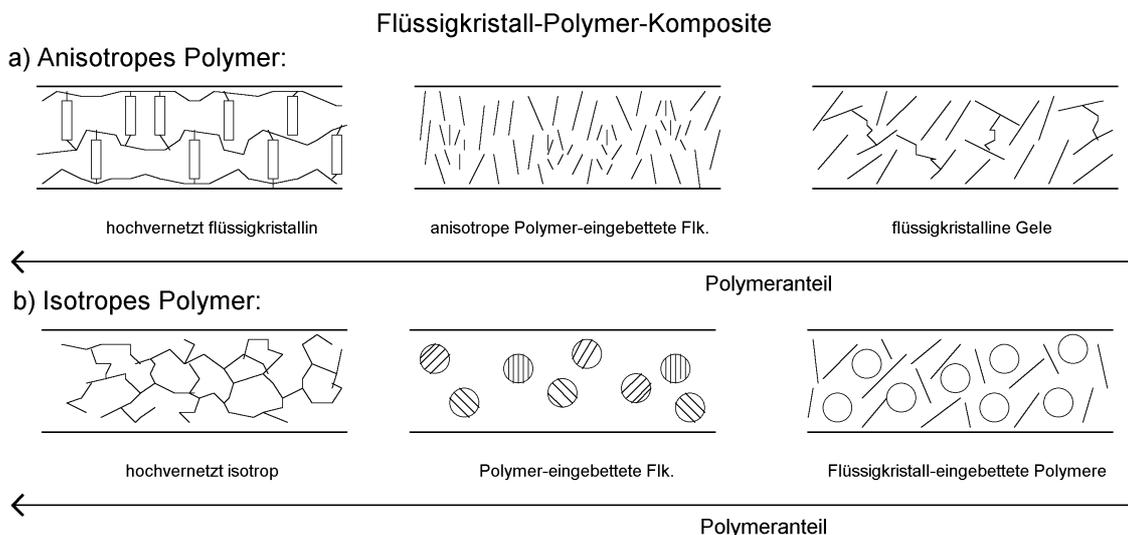


Abb. 1.1: Übersicht über Flüssigkristall-Polymer-Komposite in Abhängigkeit vom Polymergehalt.

- a) flüssigkristalline Polymere und daraus gebildete Komposite: optische Speicher und optische, statische Bauteile, Displayanwendungen
- b) isotrope Polymere und daraus gebildete Komposite: Beschichtungsstoffe, Displayanwendungen, schaltbare Fenster
- Von rechts nach links steigt jeweils die Konzentration der reaktiven Komponente (5-100%).

Für eine technische Anwendung oder zur gezielten Entwicklung und Optimierung neuer vernetzbarer Substanzen und Systeme mit speziellen Eigenschaften ist die Kenntnis des Reaktionsverhaltens von großer Bedeutung. Eine interessante Fragestellung in diesem Zusammenhang ist, ob die Flüssigkristallinität einen Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften hat.

In dieser Arbeit wurden verschiedene photopolymerisierbare Systeme aus den zuvor diskutierten Bereichen hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

1) Hochvernetzte anisotrope Polymere (Kap. 4.1-4.3): Neuartige chiral dotierte, nematische Monomere wurden hinsichtlich ihrer Eignung als optische Speicher getestet. Zusätzlich zur optischen Charakterisierung wurden zur Ermittlung der idealen Vernetzungsbedingungen die Polymerisationsgeschwindigkeiten gemessen. Wichtige Parameter wie z. B. die Lichtintensität, die Vernetzungstemperatur, die Photoinitiatorkonzentration oder der Aufbau der Monomere wurden variiert, um ihren Einfluss auf das Reaktionsverhalten zu ermitteln. Die Polymerisation isotroper und anisotroper Monomere wurde verglichen. Ein Teil der für diese Experimente verwendeten Substanzen wurde selbst synthetisiert.

2) Gelartige Monomer-Polymer-Kompositmaterialien (Kap. 4.4): Solche Mischungen enthalten nur einen Monomeranteil von <10% und sind für spezielle Displayanwendungen interessant. Hier wurde die generelle Auswirkung der geringen Monomerkonzentration auf das Reaktionsverhalten untersucht, bevor Kombinationen von isotropen oder flüssigkristallinen Monomeren bzw. unreaktiven Komponenten reaktionskinetisch charakterisiert wurden.

3) Polymer-eingebettete Flüssigkristalle (PDLCs) (Kap. 4.5): Mischungen mit höherer Konzentration eines isotropen Monomers führen zu phasenseparierten Strukturen. Auf holographischem Wege wurden die Proben strukturiert (HPDLC) und anschließend sowohl optisch als auch elektro-optisch charakterisiert. Parallel dazu wurden an den Mischungen reaktionskinetische Untersuchungen vorgenommen, um einen evtl. Zusammenhang zwischen dem Reaktionsgeschehen, der Probenmorphologie und dem resultierenden Beugungsverhalten der erzeugten Gitter zu finden. Die Probenmorphologie wurde elektronenmikroskopisch und mit der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy - AFM) untersucht.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit und der kalorimetrischen Daten wurden mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC) durchgeführt. Diese Gerätebauart besitzt eine kleine Zeitkonstante, um den Reaktionswärmestrom zeitaufgelöst messen zu können. Eine thermoanalytische Methode bietet den Vorteil, mit derselben Apparatur die Proben sowohl photochemisch zu charakterisieren als auch auftretende Phasenübergänge zu detektieren.

Für die kinetische Untersuchung der Photopolymerisationen war es notwendig, ein vorhandenes DSC-Gerät zu einem Photo-DSC-Gerät zu erweitern, indem eine Beleuchtungseinheit konstruiert wurde, die es ermöglicht, die Proben unter definierten Bedingungen zu bestrahlen. Zur einfachen Datenverarbeitung und -speicherung wurde ein Interface entwickelt, das eine Steuerung der Apparatur und eine automatische Messdatenerfassung mittels eines Computers gestattet.

2 Theoretischer Teil

Die folgenden Abschnitte erläutern die Zusammenhänge und Grundlagen, die für das Verständnis des experimentellen Teils wichtig sind. Es wird zuerst die Substanzklasse der flüssigkristallinen Verbindungen mit ihren besonderen Eigenschaften vorgestellt. Der nächste Abschnitt beschreibt den Prozess der radikalischen Photovernetzung als eine Möglichkeit, den mesogenen Zustand gegenüber äußeren Einflüssen zu stabilisieren. Ein weiterer Teil geht auf den zugrunde liegenden Mechanismus und die Kinetik dieses Reaktionstyps ein. Die Polymerisationsreaktionen wurden mit der Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC)-Technik, einer thermoanalytischen Methode untersucht. Eine detailliertere Vorstellung dieses Teilgebiets wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels vorgenommen.

2.1 Flüssigkristalle -allgemeine Merkmale- [12, 13]

Als Flüssigkristalle bezeichnet man Verbindungen, die nach dem Schmelzen des kristallinen Zustands nicht sofort in eine isotrope Flüssigkeit übergehen, sondern eine oder mehrere Phasen (gr. φασμα: Erscheinung) zwischen diesen beiden Zuständen ausbilden. Man spricht deshalb auch manchmal von einem vierten Aggregatzustand. Diese Phasen vereinen sowohl die Eigenschaften eines Kristalls (Ordnung, Anisotropie) als auch die einer Flüssigkeit (Fließverhalten) miteinander und werden deshalb als Mesophasen (gr. μεσος: in der Mitte, dazwischen) bezeichnet. Ein typisches Merkmal der Moleküle ist ihre Formanisotropie. Meistens besitzen sie starre (Phenylringe) und flexible (Alkylketten) Molekülteile. In einem Kristall sind unterhalb der Schmelztemperatur die Moleküle dreidimensional auf ihren Gitterplätzen angeordnet. Man beobachtet eine Positionsfernordnung und bei formanisotropen Molekülen zusätzlich eine Orientierungsfernordnung. Am Schmelzpunkt des Kristalls gehen diese Ordnungen bis auf eine gewisse Nahordnung verloren. Alle flüssigkristallinen Phasen hingegen weisen auch im geschmolzenen Zustand eine Orientierungsfernordnung der Teilchen auf und je nach Molekülstruktur und dem Grad der erhalten gebliebenen Positionsfernordnung kann man verschiedene Phasen unterscheiden. Die Gestalt und die räumliche Anordnung der Moleküle bestimmen die Phase. Flüssigkristalle mit einer geringen Ordnung (z. B. die nematische Phase) besitzen eine niedrige Viskosität. Bei hochgeordneten Systemen

(z.B. die SmG-Phase) überwiegen hingegen die kristallinen Eigenschaften. Ist die Phasenfolge temperaturabhängig, werden die Verbindungen als thermotrope Flüssigkristalle bezeichnet. Von Ausnahmen abgesehen, findet man bei polymorphen Verbindungen die hochgeordneteren Phasen bei niedriger Temperatur (vgl. Abb. 2.1). Eine andere Gruppe von mesogenen Substanzen sind die lyotropen Flüssigkristalle, die von Lösungen amphiphiler Substanzen gebildet werden und je nach Mischungsverhältnis von Lösungsmittel und Tensid unterschiedliche Phasen zeigen [14].

2.2 Einige spezielle Flüssigkristallphasen

Im folgenden Abschnitt werden ausgewählte Phasen thermotroper, stäbchenförmiger (kalamitischer) Flüssigkristalle näher vorgestellt. Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Molekülanordnung, der in den Unterkapiteln näher beschriebenen ausgewählten flüssigkristallinen Phasen. Die Phasenfolge entspricht ihrem Auftreten mit zunehmender Temperatur.

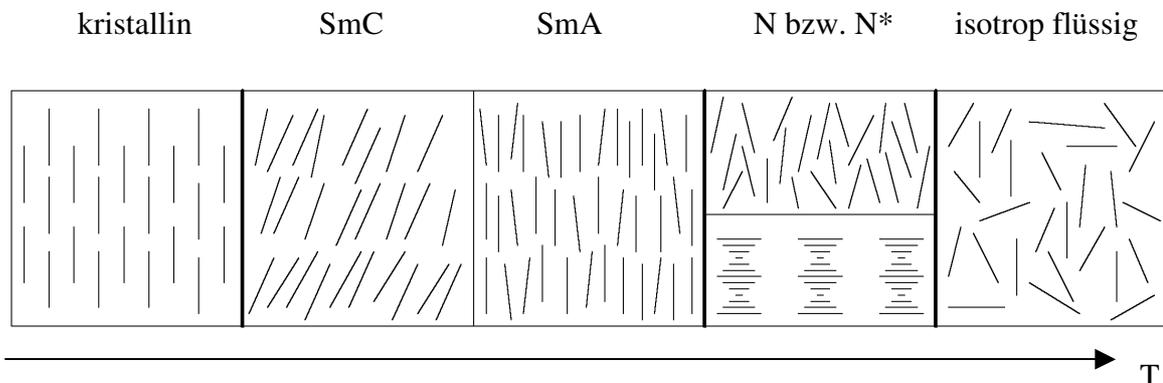


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Molekülanordnung in verschiedenen Phasen von stäbchenförmigen Molekülen

2.2.1 Nematische Phase (N)

Die nematische Phase (gr. νημα: Faden) ist die einfachste flüssigkristalline Phase mit den geringsten Ordnungsmerkmalen. Diese Phase wird hauptsächlich von stäbchenförmigen Molekülen gebildet und zwar in der Weise, dass sich die Moleküllängsachsen bevorzugt parallel zueinander anordnen (Orientierungsfernordnung), was die optischen Eigenschaften eines einachsigen, positiven Kristalls begründet. Eine Translation der Moleküle in den drei

Raumrichtungen ist weiterhin möglich. Die parallele Vorzugsrichtung wird durch einen Vektor, den Direktor \vec{n} beschrieben. Da es sich aber bei dem System um eine Flüssigkeit handelt, die sich durch eine relativ freie Beweglichkeit der einzelnen Moleküle auszeichnet, ist diese Orientierung entlang der Vorzugsrichtung nicht perfekt. Die Güte dieser Anordnung lässt sich mittels des Ordnungsgrades S angeben, der wie folgt definiert ist [15]:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cdot \cos^2 \vartheta - 1 \rangle. \quad (2.1)$$

In dieser Gleichung gibt der Winkel ϑ die Neigung der Moleküllängsachse gegenüber dem Direktor an. Der Ausdruck in den spitzen Klammern steht für den Mittelwert über das Molekülensemble. Für nematische Phasen liegt der Ordnungsgrad zwischen 0,4-0,8. Eine zunehmende Temperatur führt zu einer immer stärkeren Molekülbewegung, die sich ihrerseits negativ auf eine regelmäßige Molekülanordnung auswirkt. Darum sinkt der Ordnungsgrad mit steigender Temperatur. Wenn die thermische Bewegung genügend groß wird, gehen die flüssigkristallinen Eigenschaften verloren und die Substanz geht in die isotrop-flüssige Phase über ($S = 0$). Der höchste Wert des Ordnungsgrades wird erreicht, wenn alle Moleküle perfekt regelmäßig angeordnet sind, d. h. in einem idealen Kristall ($S = 1$). Eine Beschreibung, die auf molekülstatistischen Grundlagen beruht, liefert die Meier-Saupe-Theorie [16, 17].

In der kommerziellen Anwendung hat dieser Flüssigkristalltyp in Form von optischen Anzeigen, die z. B. auf dem Schadt-Helfrich-Effekt [18] oder den In-plane-Switches (IPS) [19] oder den Vertically Aligned Displays (VA) [20] beruhen, wohl bisher die größte Verbreitung gefunden.

2.2.2 Cholesterische Phase (Ch, N*) [21]

Die cholesterische Phase hat 1888 durch den Botaniker Friedrich Reinitzer zur Entdeckung der Flüssigkristalle geführt, denn sie besitzt eine ganz besondere optische Eigenschaft. Sie kann „eine eigenthümliche, sehr prächtige Farberscheinung“ [22, 23] zeigen, die heute als Selektivreflexion bezeichnet wird. Reinitzer hat sie zuerst an Derivaten des pflanzlichen Cholesterins (gr. $\chi\omicron\lambda\eta$: Galle) beobachtet. Die cholesterische Phase tritt anstelle der nematischen Phase auf, wenn die Moleküle selbst chiral sind, oder wenn ein chiraler

Dotierstoff zu einer nematischen Phase hinzugegeben wird. Die cholesterische Phase besteht aus Ebenen mit nematischer Ordnung, wobei die Direktoren benachbarter Ebenen gegeneinander verdreht sind. Die Direktoren der nematischen Ebenen beschreiben eine Helix. Eine charakteristische Größe zur Beschreibung der Helix ist ihre Ganghöhe p . Die Ganghöhe ist der Abstand der zwei nematischen Ebenen, in denen die Moleküle nach einer Drehung des Direktors um 360° wieder die gleiche Ausrichtung besitzen

$$p = \frac{2 \cdot \pi \cdot dz}{d\varphi}. \quad (2.2)$$

φ ist der Azimutwinkel des Direktors. Die Ganghöhe ist von der jeweiligen Substanz, der Konzentration der chiralen Komponente oder von der Temperatur abhängig.

Die Chiralität induziert eine helikale Überstruktur. Quantitativ lässt sich die Stärke dieses Verdrillungsvermögens durch die helical twisting power (HTP) beschrieben. Das Verdrillungsvermögen ist die Steigung der Auftragung der inversen Ganghöhe p^{-1} , über dem Molen- oder Gewichtsbruch der chiralen Komponente bei konstanter Temperatur

$$HTP = \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{dp^{-1}}{dx} \right)_T \text{ oder } \lim_{w \rightarrow 0} \left(\frac{dp^{-1}}{dw} \right)_T. \quad (2.3)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe lässt sich durch ein erweitertes Modell der elastischen Energie beschreiben, in dem die elastischen Konstanten als temperaturabhängig angenommen werden. Die besonderen optischen Eigenschaften sind durch die Molekülanordnung bedingt. Man beobachtet eine sehr große optische Aktivität und -wie schon erwähnt- die Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht, dessen Drehsinn der Helix entspricht. Normalerweise wird mit steigender Temperatur die Selektivreflexionswellenlänge zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Kann jedoch bei niedrigeren Temperaturen eine smektische Phase auftreten (auch wenn sie vor der Kristallisation nicht beobachtet wird), findet eine Entfaltung der Helixstruktur statt. Das bedingt einerseits eine sehr starke und andererseits eine umgekehrte Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexionswellenlänge. Zwischen der maximalen Wellenlänge der Selektivreflexion und der Ganghöhe der Helix besteht nach de Vries [24] folgender Zusammenhang.

$$\lambda = \bar{n} \cdot p \quad (2.4)$$

\bar{n} ist der mittlere Brechungsindex einer quasi-nematischen Ebene der cholesterischen Phase. Im Gegensatz zu calamitischen nematischen Flüssigkristallen weisen cholesterische Phasen mit einer extrem geringen Ganghöhe ($p \ll \lambda$) eine negative Doppelbrechung auf. Gleichung 2.4 gilt nur für den Fall einer zur Helixachse parallelen Einfallrichtung des Lichts. Im Falle schräger Inzidenz gilt in Analogie zum Bragg'schen Reflexionsgesetz

$$\lambda(\alpha) = \bar{n} \cdot p \cdot \cos \alpha . \quad (2.5)$$

α ist der Winkel zwischen der Helixachse und der Einfallrichtung des Lichts.

Zur Beobachtung der Selektivreflexion ist eine einheitliche Orientierung der Helixachse erforderlich. Am stärksten ist der Effekt in der Grandjean-Textur zu beobachten, in der der Direktor parallel auf der Substratoberfläche (planare Orientierung) liegt und die Helixachse darauf senkrecht steht. Diese Orientierung wird durch mechanisches Scheren der fokalkonischen-Textur erzeugt, die eine cholesterische Phase spontan beim Schmelzen oder Abkühlen aus der isotropen Phase ausbildet. Hier liegt eine unregelmäßige Orientierung der Helixachsen vor. Durch geeignete Substratoberflächenbehandlung kann man auch eine senkrechte Anordnung der Moleküle zur Glasoberfläche erzeugen, die an der sog. Fingerprint-Textur zu erkennen ist.

In einem meistens sehr engen Temperaturbereich zwischen der cholesterischen und der isotropen Phase können die strukturell sehr interessanten Blauen Phasen auftreten.

Photonische Kristalle, die in neuerer Zeit ein intensives Forschungsgebiet darstellen, zeigen ebenfalls eine Selektivreflexion im sichtbaren Bereich des Spektrums [25]. Diese periodischen Strukturen können nicht nur eine Periodizität in einer Dimension wie die cholesterische Phase mit einer Gitterkonstante von $p/2$ besitzen, sondern auch mehrdimensional sein. Aufgrund von „verbotenen“ Frequenzen im photonischen Kristall, werden genau diese Frequenzen reflektiert. Das Auftreten einer solchen Bandlücke wird bei der Realisierung von DFB-Lasern ausgenutzt [26]. Auch mit cholesterischen Polymeren und Elastomeren lassen sich Laser dieser Art konstruieren, wobei letztere eine Abstimbarkeit der Wellenlänge erlauben [27-29].

Die Struktur, die in der bereits erwähnten TN-Zelle ausgebildet wird, könnte man ebenfalls als Grenzfall einer cholesterischen Struktur ansehen, denn auch hier liegt eine helikale Überstruktur vor. Allerdings ist die Ganghöhe deutlich größer als die Wellenlänge des einfallenden Lichts ($\lambda \ll \Delta n \cdot p$, Mauguin-Grenzfall). Die Helix wird hier durch parallele

Randanbindung des Direktors an die beiden Glasplatten ausgebildet, die dann um 90° gegeneinander gedreht wurden. Senkrecht zu den Glasplatten einfallendes linear polarisiertes Licht folgt hier der Drehung des Direktors (wave-guiding). Die elektrische Schaltbarkeit dieses Effekts ermöglicht die Konstruktion von optischen Anzeigeelementen.

2.2.3 Smektische Phasen (Sm)

Die smektischen Phasen (gr. $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$: Seife) weisen eine deutlich höhere Ordnung im Vergleich zur nematischen Phase auf. Folglich treten sie normalerweise bei einer Temperatur unterhalb der nematischen Phase auf. Neben der Orientierungsfernordnung besitzen diese Phasen noch eine eindimensionale quasi-Positionsfernordnung. Die Moleküle sind ebenfalls entlang einer Vorzugsrichtung orientiert und zusätzlich in Schichten angeordnet, deren Schichtdicke d der Größenordnung der Moleküllänge entspricht. Diese Schichtstruktur kann als eindimensionale Dichtemodulation im Raum beschrieben werden, deren Richtung durch die Schichtnormale \vec{q} gekennzeichnet wird mit

$\left| \vec{q} \right| = \frac{2\pi}{d}$. Innerhalb der Schichten besitzen die Moleküle keine Positionsordnung. Für die

einfachste smektische Phase, die SmA-Phase, fällt der Direktor mit der Schichtnormalen zusammen. In der prinzipiell genauso aufgebauten SmC-Phase schließt der Direktor mit der Schichtnormalen hingegen einen Winkel ϑ , den sog. Tiltwinkel, ein, d.h. die Moleküle sind gegenüber der Schichtnormalen um einen Betrag geneigt. In der SmC-Phase verkürzt der Neigungswinkel den Schichtabstand um den Faktor $\cos \vartheta$.

Je nach Anordnung der Moleküle in den Schichten und der Orientierung des Direktors zu den Schichten kennt man eine große Anzahl smektischer Phasen. Bei den hochgeordneten Phasen (z.B. SmG) überwiegen die kristallinen Eigenschaften. In neuerer Zeit hat die TN-Zelle durch die Anwendung ferroelektrischer Eigenschaften Konkurrenz bekommen, die unter anderen in der chiralen SmC-Phase (SmC*) auftreten. Aufgrund der spontanen elektrischen Polarisierung lässt sich die Richtung des Neigungswinkels mit Hilfe eines von außen angelegten elektrischen Feldes zwischen zwei Ausrichtungen schalten. Diesen Effekt kann man zur Konstruktion von optischen Anzeigen ausnutzen. Die erzielten Schaltzeiten liegen deutlich unter denen einer klassischen TN-Zelle. Für die Herstellung solcher Anzeigeelemente ist der Produktionsaufwand jedoch deutlich höher, weil für einen

guten Kontrast eine perfekte Ausrichtung der Moleküle über die gesamte Displayfläche gewährleistet sein muss. Daher werden ferroelektrische Flüssigkristalle (FLC) hauptsächlich für elektrooptische Modulatoren und für Mikrodisplays verwendet [30].

2.2.4 Kolumnare Phasen [31]

Aufgrund ihrer interessanten elektrischen Eigenschaften sind kolumnare Phasen in neuerer Zeit in das Interesse der Forschung gerückt. Die Form der Moleküle ähnelt einer Scheibe, deshalb bezeichnet man die zugehörige Substanzklasse als diskotische Flüssigkristalle (gr. $\delta\text{ισκοϋ}$: Scheibe). Analog zu den stäbchenförmigen Molekülen können auch die scheibenförmigen Moleküle verschiedenen flüssigkristallinen Phasen ausbilden. Das Analogon zur calamitischen nematischen Phase ist die diskotisch-nematische Phase (N_D), in der die Scheibennormalen entlang einer Vorzugsrichtung orientiert sind, ohne dass dabei eine Positionsfernordnung auftritt. Chirale Moleküle bilden eine verdrehte Struktur aus. In vielen Fällen stapeln sich die Scheiben zu Säulen. Sind als einziges Ordnungsprinzip die Säulenlängsachsen annähernd parallel entlang einer Vorzugsrichtung angeordnet, entsteht die columnar-nematische Phase (N_C). Als weiteres Ordnungselement können die Säulen ihrerseits in einem zweidimensionalen Netzwerk angeordnet sein, so dass eine Positionsfernordnung entsteht. Diese Phasen entsprechen daher den smektischen Phasen und werden durch die unterschiedlichen Gittergeometrien und die Anordnung der Moleküle innerhalb der Säulen bestimmt. Die Säulen zeigen einen richtungsabhängigen Elektronentransport (senkrecht oder parallel zur Säulenachse). So eignen sie sich zum Bau von organischen Halbleiterelementen (OLEDs, OFETs), die sich aufgrund vorteilhafter Eigenschaften als Konkurrenzmaterialien zu den klassischen anorganischen Produkten entwickelt haben [32].

2.3 Flüssigkristalline Polymere [33]

Flüssigkristalline Phasen können nicht nur von niedermolekularen Verbindungen ausgebildet werden, sondern auch von Makromolekülen [34]. Die Monomerbausteine sollten ebenfalls formanisotrop sein und starre Molekülteile enthalten. Bilden die mesogenen Einheiten selbst die Polymerkette, spricht man von Hauptkettenpolymeren. Im Gegensatz dazu existieren die Seitenkettenpolymere, wo die flüssigkristallinen Baugruppen direkt oder über einen Spacer an eine nicht flüssigkristalline Hauptkette gebunden sind. Sind die einzelnen Polymerketten durch Einsatz multifunktionaler Monomere zusätzlich untereinander verbunden, entstehen Polymernetzwerke [35, 36]. Eine häufig verwendete reaktive Einheit ist die Acrylat-Gruppe.

2.3.1 Hauptkettenpolymere

Hauptkettenpolymere haben als Fasern und Werkstoffe Anwendungen gefunden. Die mesogenen Moleküle verleihen den polymeren Materialien neue Eigenschaften, die man von isotropen Makromolekülen in dieser Form nicht kennt: eine hohe Zug-/Reißfestigkeit und eine geringe thermische Ausdehnung. Andererseits neigen diese Polymere durch die Starrheit ihrer Kettenbausteine zur Kristallisation. Die geringe Flexibilität führt meistens zu virtuellen Phasenumwandlungstemperaturen, die oberhalb der Zersetzung liegen. Variationsmöglichkeiten in der Gestaltung der Eigenschaften bietet der Einbau von Spacern variabler Länge zwischen den jeweiligen flüssigkristallinen Bausteinen in der Hauptkette. Längere Spacer gestatten eine größere Flexibilität der Polymerketten, was dazu führen kann, dass die Polymere thermotropes Verhalten zeigen.

2.3.2 Seitenkettenpolymere

Bei den Seitenkettenpolymeren sind die flüssigkristallinen Moleküle über flexible Spacergruppen an die Hauptkette gebunden, was je nach Spacerlänge zu einer mechanischen Entkopplung der Bewegungen von Haupt- und Seitenkette führt. Die geeignete Wahl dieses Abstands ist entscheidend für die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase. Erst, wenn das Bestreben der angebondenen Mesogene, sich anisotrop zu orientieren, größer ist, als die Tendenz der Hauptkette zur Ausbildung eines statistischen Knäuels, ist Flüssigkristallinität zu beobachten [37].

2.3.3 Polymernetzwerke

Sind die einzelnen Polymerketten über Vernetzungspunkte zusätzlich miteinander verbunden, bildet sich ein Polymernetzwerk aus. Bei einem geringen Vernetzungsgrad ist das Produkt ein Elastomer. Sind die einzelnen Polymerketten an sehr vielen Punkten miteinander verbunden, erhält man ein Duromer. Zur Ausbildung eines Polymernetzwerkes müssen Moleküle vorhanden sein, die mindestens zwei reaktive Gruppen tragen. Ein hoher Anteil von multifunktionellen Monomeren führt schon in einem relativ frühen Stadium der Reaktion zu einer Verglasung der Reaktionsmischung und damit zu einer starken Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dennoch werden stabile Netzwerke erhalten. Die schnelle Reaktionsgeschwindigkeit von multifunktionellen Monomeren ist von Vorteil, wenn man die Eigenschaften flüssigkristalliner Phasen augenblicklich „einfrieren“ möchte [38]. Für dieses Experiment verwendet man flüssigkristalline Monomere mit mindestens zwei reaktiven Endgruppen. Auf diese Weise lassen sich z.B. die Selektivreflexionswellenlänge einer cholesterischen Phase [39] oder die Musterbildung in nematischen Flüssigkristallen im elektrischen Wechselfeld fixieren [40]. Sind die Monomermoleküle nur zu einem geringeren Anteil in einer Mischung vorhanden, bildet sich ebenfalls ein Netzwerk aus. Die nicht reaktiven Moleküle können sich aber noch relativ frei innerhalb dieses Netzwerkes bewegen. Hier hat das Polymer nur einen stabilisierenden Effekt, der z. B bei der Konstruktion von ferroelektrischen Displays Vorteile bietet (polymer-stabilized ferroelectric liquid crystals). Findet die Vernetzung direkt im System statt, spricht man von in-situ Polymerisation.

Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau der besprochenen flüssigkristallinen Polymertypen.

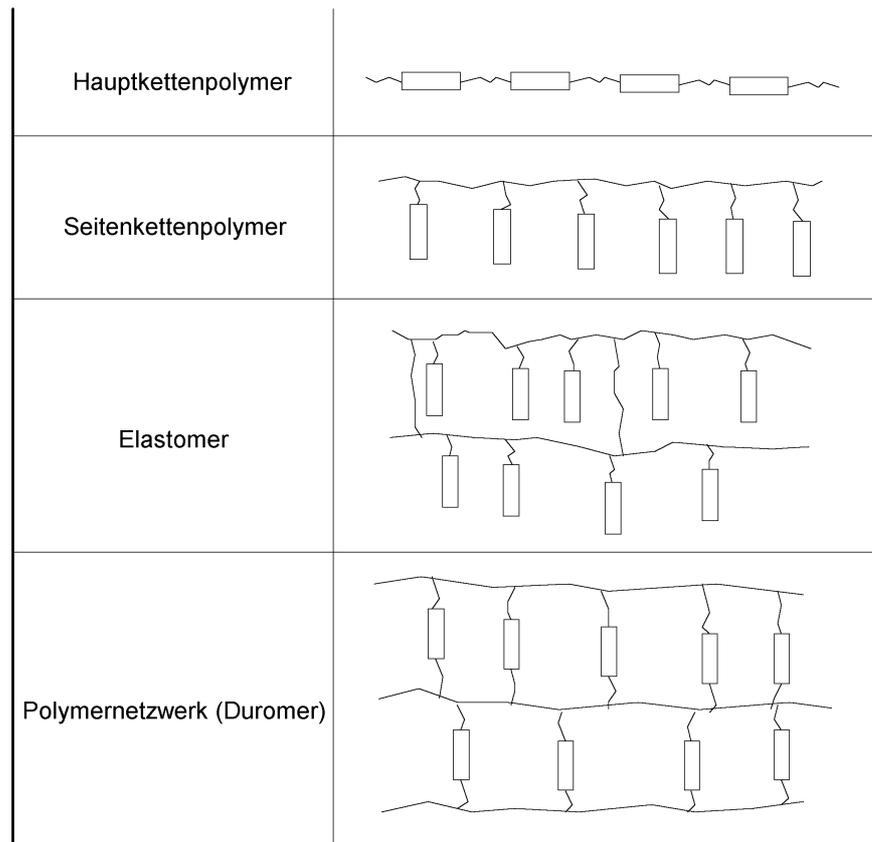


Abb. 2.2: schematische Darstellung von flüssigkristallinen Polymeren

2.4 PDLC-Systeme

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten vernetzbaren Verbindungen, die entweder als Reinkomponente oder nur zu einem sehr geringen Anteil im System eingesetzt werden, sind PDLCs (polymer dispersed liquid crystals) mehrphasige Systeme. Sie können z. B. aus der Mischung eines Monomeren und einer niedermolekularen unreaktiven flüssigkristallinen Komponente mit etwa gleichen Mengenanteilen hergestellt werden. Bei der Polymerisation solcher Mischungen tritt eine Phasenseparation (PIPS-polymerisation induced phase separation) zwischen dem niedermolekularen Flüssigkristall und dem gebildeten Polymer ein [41, 42]. Im Idealfall ist der Flüssigkristall in der umgebenden Polymermatrix in Form von Tröpfchen dispergiert. Der Direktor des Flüssigkristalls in den Tröpfchen hat abgesehen von Randanbindungen keine bevorzugte Orientierung. Deshalb wird durch den Unterschied zwischen dem mittleren Brechungsindex des Flüssigkristalls

und dem des umgebenden Polymers das einfallende Licht in jede Richtung gestreut. Legt man ein elektrisches Feld an einen solchen PDLC-Film senkrecht zur Filmebene an, richten sich die Flüssigkristalldirektoren in den einzelnen Tröpfchen parallel zum Feld aus. Entspricht der ordentliche Brechungsindex dem Brechungsindex des Polymeren (index matching), erfährt das Licht keine Streuung und der Film erscheint bei senkrechter Betrachtung transparent. Schaltet man das Feld wieder ab, zwingt das Polymer den Flüssigkristall wieder in seine ursprüngliche Orientierung, wodurch die Zelle wieder trüb (streuend) erscheint [43]. Die Abbildung 2.3 zeigt schematisch den Aufbau einer PDLC-Zelle im aus- bzw. eingeschalteten Zustand.

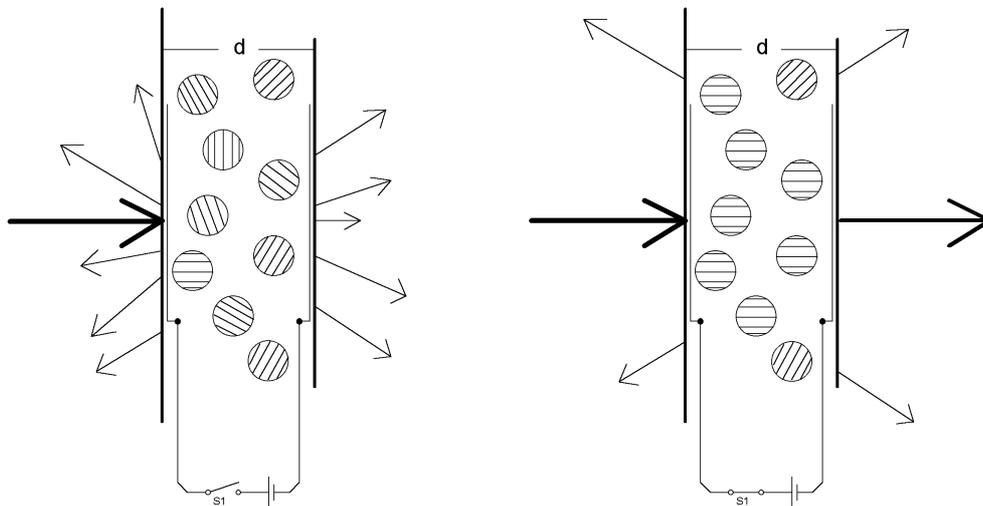


Abb. 2.3: PDLC-Zelle im feldfreien (lichtstreuenden) und angesteuerten (transparenten) Zustand

2.4.1 Holographisch erzeugte PDLCs (HPDLCs)

Eine Methode, strukturierte PDLCs herzustellen, ist die Holographie [44]. In einem strukturierten PDLC befinden sich das Polymer und damit auch der Flüssigkristall an definierten Orten in der Probe. Bei den hier durchgeführten Experimenten wird auf holographischem Wege eine Gitterstruktur in die Zelle eingeschrieben. Dazu wird die Probe mit zwei Laserstrahlen belichtet, die am Ort der Probe interferieren. Auf diese Weise entsteht eine periodische Modulation von Orten hoher Lichtintensität mit Orten sehr geringer Intensität. In den hellen Bereichen findet eine schnelle Vernetzung des

Monomeren statt. Das chemische Potential des Monomeren sinkt an diesem Ort und deshalb diffundiert aus den dunklen Bereichen noch freies Monomer nach. Im Gegenzug diffundieren die flüssigkristallinen Moleküle aus den Orten hoher Lichtintensität heraus in die dunklen Bereiche. Die unbeleuchteten Stellen verarmen an Monomer, die Konzentration des Flüssigkristalls steigt dort an. Es entsteht also eine alternierende Struktur aus Orten hoher Polymerkonzentration bzw. hoher Flüssigkristallkonzentration (vgl. Abb. 2.4), die zur Ausbildung eines periodischen Brechungsindexgitters führt [45]. Zur qualitativen Beschreibung des Prozesses der Phasenseparation und der Diffusion gibt es verschiedene Ansätze [46-48]. Durch Vielstrahl-Interferenz in Photopolymeren, lassen sich dreidimensionale Strukturen erzeugen, die z.B. als Template für photonische Kristalle oder als photonische Kristalle selbst dienen können [49-51].

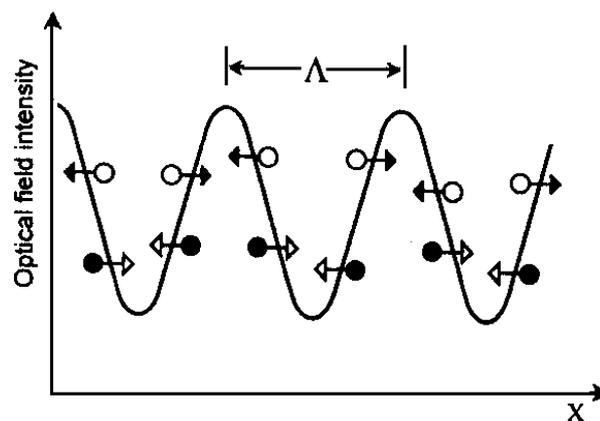


Abb. 2.4: Diffusionsrichtungen von ● Flüssigkristall, ○ Monomer im H-PDLC

Die Beugungseffizienz η eines dünnen Phasengitters ist der Quotient aus der Intensität einer Ordnung des gebeugten Lichts und der eingestrahnten Intensität $\eta = \frac{I}{I_0}$. Nach Kogelnik [52] wird ein Gitter als „dünn“ bzw. „dick“ bezeichnet, wenn der Parameter Q die Bedingungen

$$Q = 2\pi\lambda d / n\Lambda^2 < 1 \quad \text{bzw.} \quad Q = 2\pi\lambda d / n\Lambda^2 \gg 10 \quad (2.6)$$

erfüllt, d.h. wenn die Gitterkonstante Λ im Vergleich zur Schichtdicke d groß bzw. klein

ist. Die Intensität des gebeugten Lichts in einer Ordnung wird für den ersten Fall durch die zugehörige Besselfunktion 1. Art $J_n(x)$ beschrieben [53],

$$J_\nu(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \Gamma(\nu + k + 1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu+2k} \quad (2.7)$$

einer Lösung der Bessel-Differentialgleichung [54]

$$x^2 \cdot \frac{d^2 y}{dx^2} + x \cdot \frac{dy}{dx} + (x^2 - n^2) \cdot y = 0, \quad (2.8)$$

die zu den linearen Differentialgleichungen mit nicht konstanten Koeffizienten gehört. In der Abb. 2.5 ist der Verlauf der Besselfunktionen 0.-5. Ordnung graphisch dargestellt. Es sind periodische Funktionen mit abnehmender Amplitude, die ihr 1. Maximum mit steigender Ordnung erst für größere Argumente erreichen. Der Abszissenwert x , in den u.a. die Amplituden der Schreibstrahlen eingehen, kann experimentell durch geeignete Parameterwahl bei der Hologrammaufnahme eingestellt werden. Mit der Größe x wird die Anzahl und die Intensität der Beugungsordnungen eines Gitters festgelegt. Für eine große Beugungsintensität in der jeweiligen Ordnung ist x so zu wählen, dass man das Maximum der zugehörigen Besselfunktion erreicht. Das Maximum der Besselfunktion 1. Ordnung beträgt ca. 0,58. Das bedeutet eine maximale Beugungseffizienz von ca. 33,9 % an diesem Ort [53].

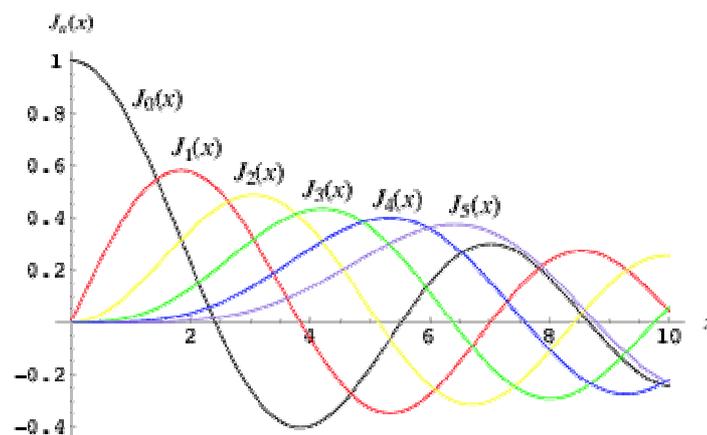


Abb. 2.5: Darstellung der Besselfunktionen 0.-5. Ordnung

Bei einem dicken Gitter beobachtet man nur Beugung, wenn die Bedingung für den Glanzwinkel erfüllt ist.

2.5 Radikalische Photovernetzung

Die folgenden Abschnitte behandeln das Teilgebiet der radikalischen Polymerisation, denn diese Methode wurde ausschließlich in der Arbeit angewendet. Nach Flory [55] wird dieser Polymerisationstyp in die Gruppe der Kettenpolymerisationen (chain polymerisation) eingeordnet, weil nur an aktive Kettenenden Monomere angelagert werden können. Das ist der Grund für den schnellen Anstieg des Molekulargewichts unmittelbar nach dem Start, den man als typisches Merkmal dieses Reaktionstyps feststellt. Für diese Art von Polymerisation sind die Vinyl-Monomere ein klassisches Beispiel. Im Gegensatz dazu stehen die stufenweisen Polymerisationen (step polymerisation), wozu z.B. die Polykondensationsreaktionen gehören. Weil keine reaktiven Zentren erforderlich sind, an denen die Monomere angelagert werden, können alle Monomere jederzeit miteinander reagieren, und die Molmasse steigt in diesem Fall erst bei hohen Umsätzen (gegen Ende der Reaktion) stark an, wenn die gebildeten Einzelketten miteinander verknüpft werden. Zuvor liegen viele Einheiten aus Oligomeren vor. Das Molekulargewicht-Umsatz-Verhalten ist ein wichtiges Unterscheidungskriterium zwischen diesen beiden Reaktionstypen.

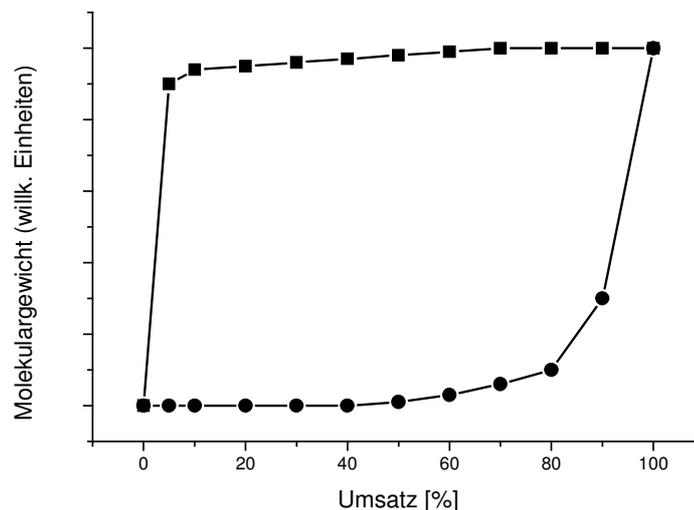


Abb. 2.6: Molekulargewichts-Umsatz-Verhalten für eine ■ Ketten- und ● stufenweise Polymerisation

Die radikalische Polymerisation erfordert die Zugabe eines Initiators, einer Verbindung die durch äußere Energiezufuhr Radikale bilden kann. Je nach Anwendungszweck ist z.B. ein thermischer oder lichtinduzierter Start möglich. Die vielleicht älteste Anwendung einer Photovernetzung ist von den Ägyptern bekannt. Sie nutzen sie zur Konservierung der Mumien. Die Leinentücher, in die ihre Toten eingewickelt wurden, tränkten sie mit syrischem Asphalt (einer Bitumenart) und Lavendelöl. Unter Einfluss von energiereichem Licht (Sonnenlicht) vernetzte diese Mischung [56].

Eine radikalische Kettenpolymerisation läuft in der Regel über mehrere Stufen ab. Finden keine Nebenreaktionen statt, kann man folgende Schritte formulieren [55, 57]:

- 1. Radikalbildung:** Eine Substanz (Initiator) zerfällt bei geeigneter Wellenlänge in ein oder mehrere Radikale (Primärradikale). Es reicht aus, wenn diese Verbindung nur zu einem geringen Anteil in der Reaktionsmischung vorhanden ist.
- 2. Kettenstart:** Ein gebildetes Radikal reagiert mit einem Monomeren zu einem aktiven Monomerradikal.
- 3. Kettenwachstum:** Ein gebildetes Monomerradikal ist nun in der Lage, mit einem weiteren im Überschuss vorhandenen Monomermolekül zu reagieren; die Kette wächst. Neben den noch vorhandenen Primärradikalen reagieren auch diese Kettenradikale zu immer längeren Molekülen weiter.
- 4. Kettenabbruch:** Reagieren zwei aktive Kettenradikale miteinander, entsteht eine inaktive Spezies. Kein direkter Kettenabbruch, aber ein weitgehender Reaktionsstopp kann durch eine mögliche Verglasung der Reaktionsmischung eintreten (Abschn. 2.5.1).

Weil sich immer mehr Monomere an eine aktive Kette anlagern, spricht man auch von einer Additionspolymerisation. Dieser Begriff stammt aus einer früheren Definition von Carothers, der anstelle von Ketten- und Stufenpolymerisation (vgl. Flory) von Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen spricht [58]. Über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens und die Geschwindigkeit der einzelnen Schritte wird in Abschnitt 2.6 berichtet. Nachstehend sind die einzelnen ablaufenden Schritte zusammengefasst.

- 1) Initiatorzerfall $I \rightarrow (2) R^\bullet$
- 2) Kettenstart $R^\bullet + M \rightarrow M_1^\bullet$
- 3) Kettenwachstum $M_x + M_1^\bullet \rightarrow M_{x+1}^\bullet$
- 4) Kettenabbruch $M_x^\bullet + M_y^\bullet \rightarrow M_{x+y}$

Diese Überlegungen sind für lineare, radikalische Polymerisationsreaktionen ohne Kettenübertragung allgemein gültig. Im Fall von multifunktionellen Monomeren, die Netzwerke ausbilden und für Polymerisationen in Substanz sind spezielle Besonderheiten zu beachten.

2.5.1 Radikalische Polymerisation in Substanz

Eine Polymerisation mehrfunktioneller Monomere in Substanz führt rasch nach Reaktionsbeginn zur Ausbildung von Netzwerken und damit verbunden zu einem Viskositätsanstieg. In dieser Umgebung wird die Beweglichkeit der Oligomer- bzw. Polymerketten zunehmend eingeschränkt, so dass die Reaktion immer stärker der Diffusionskontrolle unterliegt. Prinzipiell lässt sich die Reaktion vom Start bis zum Ende in vier Schritte unterteilen [59-62], für die jeweils mathematische Gesetzmäßigkeiten formuliert werden können. Ein anderes Modell fasst die Teilschritte in Reaktionswiderständen zusammen und gibt Gesamtgleichungen für die Wachstums- bzw. Abbruchgeschwindigkeitskonstante [63].

1. Der Start einer radikalischen Polymerisation erfolgt in vielen Fällen durch den Zerfall eines geeigneten Initiators in zwei Radikale. Der Anteil der Radikale, der nach dem Zerfall nicht sofort wieder rekombiniert („Käfigeffekt“ [57]), ist in der Lage, mit einem Monomermolekül zu reagieren und ein Kettenwachstum einzuleiten. Zu diesem frühen Zeitpunkt der Reaktion liegen keine Beschränkungen für Kettenabbruch und Kettenwachstum vor. Die Mechanismen unterliegen keiner Diffusionskontrolle. Dieser Bereich kann bei netzwerkbildenden Systemen sehr klein sein.

2. Zu Beginn der Reaktion ist die Abbruchgeschwindigkeit durch Rekombination von zwei Radikalen hoch. Aber mit zunehmendem Reaktionsfortschritt (bei multifunktionellen Monomeren ab ~5 % Umsatz) steigt die Kettenlänge an, und die Viskosität der Mischung nimmt zu. Damit einhergehend wird die Translationsbewegung der Radikalkettenenden eingeschränkt. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens nimmt ab. Im Verlauf der

Reaktion gewinnt diese Bewegungseinschränkung eine immer größere Bedeutung. Die Abbruchgeschwindigkeit durch Kombination sinkt. Die Radikalbildung läuft jedoch weiterhin ab. Dadurch steigt die Konzentration der aktiven Radikale, die mit freiem Monomer reagieren und weitere Ketten initiieren können. Man beobachtet einen schnellen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit (Trommsdorff-Effekt bzw. Gel-Effekt [64]), denn der Abbruchmechanismus unterliegt der Diffusionskontrolle (Translationsdiffusion). Diese Reaktionsstufe ist selbstbeschleunigend (Autoacceleration).

3. Im weiteren Reaktionsfortschritt dominiert ein anderer Abbruchmechanismus, der die thermische Diffusion schließlich überwiegt. Es ist der Abbruch durch Reaktionsdiffusion. Der Wechsel dieser Mechanismen tritt am Maximum der Polymerisationsrate auf [65]. Ist die Reaktion bis zu dieser Stufe fortgeschritten, ist die Bewegung der Radikale durch Segmentbewegung der Polymerkette sehr stark eingeschränkt. Dennoch findet aber weiterhin ein Kettenabbruch statt, denn die Radikalenenden bewegen sich jetzt durch den Wachstumsprozess selbst vorwärts. Diesem Vorgang kann man über statistische Betrachtungen einen Diffusionskoeffizienten zuschreiben [66]. Die Kettenabbruchgeschwindigkeit wird der Kettenwachstumsgeschwindigkeit proportional. Das Kettenwachstum ist beendet, wenn zwei Radikale (eingeschlossene oder aktive Kettenenden) zusammentreffen. Dann werden sie in einer bimolekularen Reaktion deaktiviert [67]. Bei multifunktionalen Monomeren kann dieser Abbruchmechanismus im Vergleich zur linearen Polymerisation schon in einem relativ frühen Stadium der Reaktion eintreten. Zusätzlich können aktive Radikale im Netzwerk physikalisch durch Immobilisierung deaktiviert werden.

4. Die letzte Phase der Reaktion kennzeichnet eine immer stärkere Viskositätszunahme der Mischung. Das gebildete Netzwerk lässt deshalb selbst für die kleinen Monomermoleküle praktisch keine Teilchenbewegung mehr zu, die Reaktionsmischung verglast. Der Reaktionsdiffusionsmechanismus für den Abbruch ist weiterhin gültig. Zusätzlich dazu unterliegt nun das Kettenwachstum ebenfalls der Diffusionskontrolle. Von den Reaktionsbedingungen und den Monomeren hängt es ab, wann dieser Zustand eintritt. Dieser Reaktionsabschnitt wird als Autodeceleration bezeichnet. Ein vollständiger Umsatz ist zu diesem Zeitpunkt in seltenen Fällen erreicht.

2.6 Kinetik radikalischer Polymerisationsreaktionen [55, 68]

Zur Formulierung von kinetischen Gesetzmäßigkeiten wird auf die im Schema in Abschnitt 2.5 dargestellten Reaktionsschritte Bezug genommen. Jede Reaktionsfolge beginnt mit dem Zerfall eines Initiators in (meistens) zwei Radikale. Deshalb tritt der Koeffizient 2 im Geschwindigkeitsgesetz auf. Die Geschwindigkeit des Initiatorzerfalls wird durch Gleichung 2.9 repräsentiert.

$$R_i = 2 \cdot k_d \cdot [I] \quad (2.9)$$

k_d ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Radikalzerfalls und $[I]$ die Initiatorkonzentration in der Mischung.

Berücksichtigt man, dass nicht alle Radikale zum Start einer Kettenreaktion führen, erhält man folgende Gleichung, die die Geschwindigkeit der Kettenradikalbildung beschreibt:

$$R_i = \frac{d[M \cdot]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (2.10)$$

Der Faktor f berücksichtigt den Anteil der Radikale, die nicht sofort wieder innerhalb ihres umgebenden Molekülkäfigs (z.B. umgebendes Lösungsmittel) rekombinieren, sondern die Polymerisation initiieren. Für eine photochemisch gestartete Reaktion ist die absorbierte Strahlung für die Radikalbildungsgeschwindigkeit bestimmend. ϕ ist die Quantenausbeute des Photoinitiators, so dass sich folgende Formulierung (Gl. 2.11) für diese Art der Initiierung ergibt.

$$R_i = \frac{d[M \cdot]}{dt} = 2 \cdot \phi \cdot I_{abs} \quad (2.11)$$

I_{abs} ist die vom Photoinitiator absorbierte Strahlung in der in der Photochemie üblichen Einheit [$\text{Einstein L}^{-1} \text{s}^{-1}$]. Ein idealer Radikalstarter nutzt jedes eingestrahlte Photon zur Radikalbildung und die Quantenausbeute ϕ wäre eins. In der Realität findet man deutliche Abweichungen von diesem Idealwert. Die Quantenausbeute ist also der Faktor, der den Bruchteil des eingestrahnten Lichtes angibt, der tatsächlich zur Radikalbildung beiträgt. Die Anwendung der Gleichung 2.11 verlangt eine Umrechnung der Lichtintensität I_0 von der sonst üblichen Angabe in Leistung pro Fläche ($\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$) in die Anzahl der Lichtquanten pro Liter und Sekunde [$\text{Einstein L}^{-1} \text{s}^{-1}$]. Dazu muss die Wellenlänge der Strahlung bekannt sein [57].

$$I'_0 = I_0 / (N \cdot h \cdot c \cdot d / \lambda) \quad (2.12)$$

Die absorbierte Lichtintensität I_{abs} kann mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes näherungsweise in einen Zusammenhang mit der einfallenden Intensität I'_0 und der Photoinitiatorkonzentration [PI] gebracht werden [69].

$$I_{\text{abs}} = I'_0 \cdot \left(1 - e^{-2,303 \cdot \epsilon \cdot [PI] \cdot d}\right) \quad (2.13)$$

Damit folgt für die photochemische Radikalbildungsgeschwindigkeit

$$R_i = 2 \cdot \phi \cdot \left[I'_0 \cdot \left(1 - e^{-2,303 \cdot \epsilon \cdot [PI] \cdot d}\right) \right] \quad (2.14)$$

Durch die Anlagerung von Monomerradikalen an Monomere wächst die Oligomer- bzw. Polymerkette. In die Geschwindigkeitsgleichung gehen sowohl die Monomer- als auch die Monomerradikalkonzentration ein, und man erhält zur Beschreibung der Kettenwachstumsgeschwindigkeit Gleichung 2.15.

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [M \cdot] \quad (2.15)$$

k_p ist die Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums.

Durch Rekombination von zwei Radikalen findet eine Deaktivierung von zwei aktiven Zentren statt. Dieses Ereignis bewirkt einen Kettenabbruch, der in Gleichung 2.16 formuliert ist.

$$R_t = -\frac{d[M \cdot]}{dt} = 2 \cdot k_t \cdot [M \cdot]^2 \quad (2.16)$$

k_t ist die Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs.

Die in Gleichung 2.16 unbekannte Monomerradikalkonzentration kann man unter Anwendung der Näherung des stationären Zustands ermitteln, indem man $R_i = R_t$ setzt. Im stationären Zustand ist die Änderung der Radikalkonzentration null. Damit folgt aus den Gleichungen 2.10 und 2.16

$$2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] = 2 \cdot k_t \cdot [M \cdot]^2 \quad (2.17)$$

bzw.

$$\frac{d[M \cdot]}{dt} = 0 = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - 2 \cdot k_t \cdot [M \cdot]^2 \quad (2.18)$$

Nach der Monomerradikalkonzentration umgestellt, erhält man Gleichung 2.19

$$[M \cdot] = \sqrt{\frac{f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t}} \quad (2.19)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung für die Kettenwachstumsgeschwindigkeit (Gl. 2.15) ein, folgt für die Reaktionsrate R_p

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \sqrt{\frac{f \cdot k_d \cdot [I] \cdot k_p^2}{k_t}} \cdot [M] \quad (2.20)$$

Falls die Annahme gerechtfertigt ist, dass der Ausdruck vor der Monomerkonzentration $[M]$ über den gesamten Reaktionsverlauf konstant ist, kann man ihn zu einer neuen Konstante zusammenfassen und erhält nach Integration den Ausdruck für das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 1. Ordnung [64]

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -k \cdot t \quad (2.21)$$

Ersetzt man die momentane Monomerkonzentration $[M]$ durch den leicht zu bestimmenden Umsatz $p = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}$, kann man Gleichung 2.21 umschreiben zu

$$\ln(1 - p) = -k \cdot t \quad (2.22)$$

Mit dieser Gleichung ist der Wert von k als Steigung bei einer geeigneten Auftragung zugänglich. Bei netzwerkbildenden Systemen werden die Werte der einzelnen Geschwindigkeits-, „Konstanten“ in Gleichung 2.20 aufgrund der starken Viskositätszunahme des Reaktionsmediums nicht über den gesamten Reaktionsverlauf unverändert bleiben. Zum Beginn der Reaktion kann jedoch für einen mehr oder weniger langen Zeitraum kein Diffusionseinfluss vorliegen. Für diesen Zeitabschnitt ist Gleichung 2.22. anwendbar, und man kann aus der Steigung der Geraden die Anfangsgeschwindigkeit bestimmen.

Wird kein linearer Kurvenverlauf bei einer Auftragung von Gleichung 2.22 gefunden, treffen die Voraussetzungen für die Gültigkeit einer Reaktion 1. Ordnung nicht zu. Dann ist eine Vereinfachung von Gleichung 2.20 nicht möglich, und man erhält daraus Gleichung 2.23

$$R_p = \sqrt{\frac{f \cdot k_d \cdot [I] \cdot k_p^2}{k_t}} \cdot (1-p) \cdot [M]_0 = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{\frac{R_i}{2}} \cdot (1-p) \cdot [M]_0 \quad (2.23)$$

indem man die momentane Monomerkonzentration durch den Umsatz und die Anfangskonzentration ersetzt. Bei photochemisch gestarteten Reaktionen ist es zweckmäßig, wie bereits erwähnt, anstelle der Initiatorkonzentration den Ausdruck für die Lichtabsorption zu wählen. Man erhält damit

$$R_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{\phi \cdot I_{abs}} \cdot (1-p) \cdot [M]_0 \quad (2.24)$$

Diese Gleichung gestattet die Berechnung des Verhältnisses der Wachstums- zur Abbruchgeschwindigkeitskonstanten. Die Geschwindigkeitskonstanten k_p und k_t sind jeweils aus den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte zusammengesetzt [70]. Sie sind über den gesamten Reaktionsverlauf nicht konstant, sondern sie sind an den Umsatz gekoppelt. Für jeden Reaktionsabschnitt definiert man jeweils eine Geschwindigkeitskonstante und kombiniert sie in entsprechender Weise. Die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p ist dabei aus k_{diff} , der Geschwindigkeitskonstante der Diffusion eines Monomeren und eines Radikals zueinander und der Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion k_{chem} zusammengesetzt (Gl. 2.25). Die Kombination dieser beiden Einzelgeschwindigkeitskonstanten kann analog zur Verknüpfung von elektrischen Widerständen geschehen. In diesem Fall genügt die Gleichung für eine Reihenschaltung den Reaktionsverhältnissen, denn dort stellt der größte Widerstand auch das größte Hindernis dar. Für eine erfolgreiche Reaktion sind sowohl das Zusammentreffen, also die Diffusion der Teilchen zueinander, als auch die chemische Reaktion entscheidend. Ist die Konstante k_{diff} klein gegenüber k_{chem} , wird sie der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Betrachtet man die Geschwindigkeitskonstanten als inverse Widerstände (vgl. Leitwert), liefert die Kombination für diese Serienschaltung

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p(chem)}} + \frac{1}{k_{p(diff)}} \quad (2.25)$$

Zur Bestimmung von k_{chem} wird der klassische Arrheniusansatz gewählt.

$$k_{p(chem)} = A \cdot e^{-\Delta E/R \cdot T} \quad (2.26)$$

Die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante kann durch den Smoluchowski-Ansatz beschrieben werden [71, 72],

$$k_{p(diff)} = 4 \cdot \pi \cdot N \cdot r_{AB} \cdot D_{AB} \quad (2.27)$$

der dann in den nachfolgenden Ausdruck übergeht,

$$k_{p(diff)} = k_{p(diff)(T_g)} \cdot e^{\left[\frac{c_1 \cdot (T - T_g)}{T - T_g + c_2} \right]} \quad (2.28)$$

wenn für die Summe der Diffusionskoeffizienten D_{AB} die WLF-Gleichung (Williams-Landel-Ferry, vgl. Abschn. 2.7) geschrieben wird. Setzt man diese Ausdrücke in Gleichung 2.25 ein, erhält man für k_p :

$$k_p = \frac{A \cdot e^{(-\Delta E/R \cdot T)}}{\left[1 + \frac{A \cdot e^{(-\Delta E/R \cdot T)}}{k_{p(diff)(T_g)} \cdot e^{\left[\frac{c_1 \cdot (T - T_g)}{T - T_g + c_2} \right]}} \right]} \quad (2.29)$$

Für die Kettenabbruchgeschwindigkeit existieren ebenfalls zwei verschiedene Mechanismen. Für kleine Umsätze ist die Translationsdiffusion dominierend. Im weiteren Reaktionsfortschritt tritt ab einer kritischen Viskosität der Abbruch durch Reaktionsdiffusion auf, der dann der maßgebende Abbruchmechanismus wird. Beide Reaktionsmechanismen sind voneinander unabhängig. Im Verlauf des Umsatzes ändert sich ihr Anteil am Reaktionsgeschehen. Im Bild des elektrischen Stromkreises entspricht das einer Parallelschaltung von Widerständen, so dass sich die Kettenabbruchgeschwindigkeit k_t additiv aus den beiden einzelnen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammensetzt.

$$k_t = k_{t(trans)} + k_{t(react)} \quad (2.30)$$

Unter Anwendung der WLF-Gleichung erhält man für die Abbruchgeschwindigkeitskonstante durch Translationsdiffusion [62]

$$k_{t(\text{trans})} = e^{(-20 \cdot p)} \cdot k'_{\text{diff}(T_g)} \cdot e^{\left[\frac{c_1(T-T_g)}{T-T_g+c_2} \right]} \quad (2.31)$$

Der empirische Faktor $e^{(-20 \cdot p)}$ vor dem WLF-Term modelliert den Abfall der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t , der durch sterische Hinderung der Radikaldiffusion bedingt ist [73]. In der Phase der Reaktionsdiffusion wird die Abbruchgeschwindigkeitskonstante $k_{t(\text{react})}$ proportional zur Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p , weil das Kettenwachstum die „Diffusion“ bedingt. k' ist eine Konstante.

$$k_{t(\text{react})} = k' \cdot k_p \cdot [M]_0 \cdot (1-p) \quad (2.32)$$

Die Abbildung 2.7 zeigt die nach obigem Modell berechnete Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_p und k_t vom Umsatz für die Polymerisationsreaktion von Methylmethacrylat.

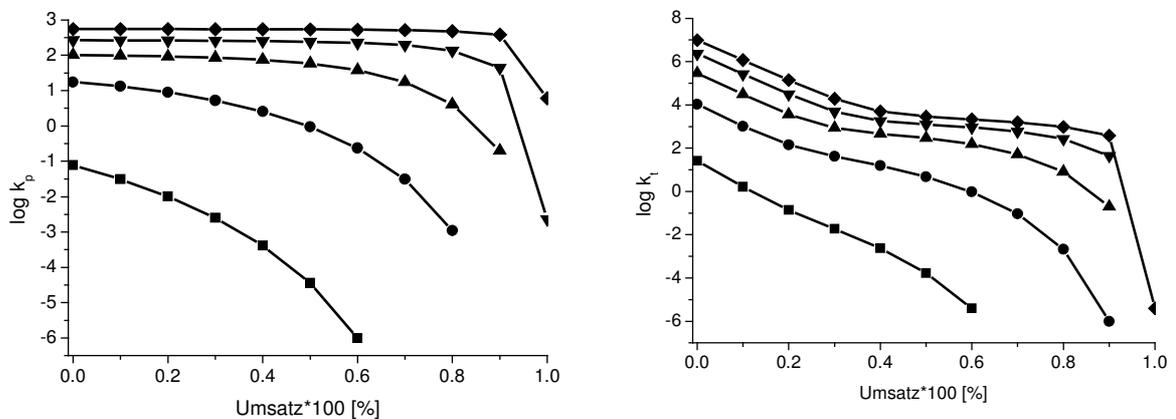


Abb. 2.7: Verhalten von k_p und k_t in Abhängigkeit von der Temperatur

■ 273 K, ● 313 K, ▲ 363 K, ▼ 393 K, ◆ 433 K

Die Kurven zeigen das typische Verhalten für eine Polymerisation in Substanz. Von Beginn der Polymerisation an beobachtet man eine annähernde Konstanz der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante. Erst gegen Ende der Reaktion nimmt k_p ab. Die Gründe für diesen Befund findet man auf molekularer Ebene des Reaktionsgeschehens. Im konstanten Kurvenabschnitt unterliegen die Monomere keiner Diffusionskontrolle, der

Reaktionsfortschritt ist chemisch kontrolliert. Bedingt durch den Viskositätsanstieg der Reaktionsmischung wird die Beweglichkeit der Monomere eingeschränkt, so dass bei hohen Umsätzen die Diffusionskontrolle dominiert. Dies äußert sich in einem Abfall von k_p .

Das Verhalten von k_t ist ein anderes. Unmittelbar nach dem Start der Reaktion stellt man einen Rückgang der Abbruchgeschwindigkeitskonstante fest, der durch eine eingeschränkte Diffusion der Makroradikalketten hervorgerufen wird. Zur gleichen Zeit ist das Kettenwachstum nicht behindert (konstanter Verlauf von k_p), deshalb tritt hier die Phase der Autoacceleration (Trommsdorff-Effekt) ein. Nach diesem Kurvenabschnitt tritt ein Wechsel im Abbruchmechanismus ein, der mit dem Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit (Geschwindigkeits-Zeit-Kurve) zusammenfällt. Der Kurvenverlauf von k_t ist annähernd konstant. Die Phase der Diffusion der Polymersegmente wird durch die Reaktionsdiffusion abgelöst, in der k_t proportional k_p ist. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn die Reaktionsmischung verglast. In diesem Fall zeigt k_t ebenso wie k_p einen deutlichen Abfall im Kurvenverlauf. Der Zeitpunkt des Auftretens der diskutierten Bereiche ist von der jeweiligen Substanz und von der Temperatur abhängig.

2.6.1 Bestimmung der Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten

Die zuvor durchgeführten Betrachtungen zur Reaktionskinetik gelten unter der Annahme des stationären Zustands $R_i = R_t$. Bei Gültigkeit dieser Näherung erhält man aus

experimentellen Daten das Verhältnis $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$. Die individuellen Werte der beiden

Geschwindigkeitskonstanten k_p und k_t lassen sich nur aus Messungen unter nicht stationären Bedingungen gewinnen, indem man die Änderung der Radikalkonzentration nach dem Ende der Beleuchtung verfolgt [57, 74, 120]. Ist die Lichtintensität null, werden keine neuen Radikale mehr gebildet und die Änderung der Radikalkonzentration wird durch Gleichung 2.16 beschrieben

$$\frac{d[M \cdot]}{dt} = -2 \cdot k_t \cdot [M \cdot]^2 \quad (2.16)$$

Unter der Randbedingung, dass die Radikalkonzentration zum Zeitpunkt des Lichtabschaltens (Index 0) durch Gleichung 2.33

$$[M \cdot]_0 = \frac{(-d[M]/dt)_0}{k_p \cdot [M]_0} \quad (2.33)$$

gegeben ist, liefert das Einsetzen von Gleichung 2.33 in die allgemeine Lösung von Gleichung 2.16 die spezielle Lösung

$$\frac{[M]}{(-d[M]/dt)} = \frac{k_t}{k_p} \cdot t + \frac{[M]_0}{(-d[M]/dt)_0} \quad (2.34)$$

Damit ist das Verhältnis $\frac{k_t}{k_p}$ bestimmbar, das in den Ausdruck für das Geschwindigkeitskonstantenverhältnis $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ unter stationären Bedingungen eingesetzt werden kann. Damit sind zum Zeitpunkt des Ausschaltens der Lichtquelle die individuellen Werte für k_p und k_t zugänglich.

2.6.2 Aktivierungsenergie nach Arrhenius

Für jede der beiden Geschwindigkeitskonstanten, k_t und k_p , lassen sich Gleichungen des Arrheniustyps schreiben [55, 75].

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (2.35)$$

Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten liefert wichtige Informationen, unter welchen Bedingungen die Polymerisation auszuführen ist. Normalerweise steigt mit Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit und das Molekulargewicht des am Ende erhaltenen Polymers sinkt. Die Kombination der beiden Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung 2.23 ergibt

$$\frac{k_p}{\sqrt{k_t}} = \left(\frac{A_p}{\sqrt{A_t}} \right) \cdot e^{-\frac{\left(E_p - \frac{E_t}{2} \right)}{R \cdot T}} \quad (2.36)$$

Die Auftragung des Logarithmus der zusammengesetzten Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ gegen $1/T$ liefert als Steigung die effektive Aktivierungsenergie der Polymerisation

$$E_a = E_p - \frac{E_t}{2}. \quad (2.37)$$

2.7 Freies Volumen und Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF-Gleichung)

In den vorherigen Kapiteln wurde von diffusionskontrollierten Reaktionen gesprochen. Diffusion tritt in einem System auf, wenn die Moleküle einen gewissen Bewegungsspielraum besitzen, also freies Volumen im System vorhanden ist. Zur Beschreibung des freien Volumens in einer Flüssigkeit kann man von der Vorstellung ausgehen, dass die einzelnen Moleküle in mehr oder weniger definierten Zellen zu ihren Nachbarmolekülen angeordnet sind. Besitzt ein Molekül eine ausreichende thermische Energie und bewegt es sich in eine Richtung, in der eine benachbarte Zelle zufällig unbesetzt ist, kann es diese Lücke besetzen, die dann eine neue Gleichgewichtsposition darstellt. Diese Platzwechsel führen zur Diffusion, wenn im nächsten Schritt wieder ein anderes Molekül den zurückgelassenen Platz besetzt. Die Diffusionskonstante kann somit über die Sprungfrequenz ν_s und die Sprungweite δ beschrieben werden.

$$D = \frac{1}{6} \cdot \nu_s \cdot \delta^2 \quad (2.38)$$

Es ist unwahrscheinlich anzunehmen, dass die Sprunglänge von Material zu Material stark variiert. Also wird die Sprunghäufigkeit eine charakteristische Größe für die unterschiedlichen Diffusionskonstanten sein. Die Entstehung eines „Lochs“ in der Flüssigkeit benötigt eine Energie, die der Verdampfungsenergie pro Molekül entspricht. Im Verhältnis dazu ist die Diffusionsenergie eher gering. Also ist letztlich nur die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines benachbarten, ausreichend großen Lochs entscheidend für die Wahrscheinlichkeit eines Diffusionssprungs. In diesem Modell ist der Diffusionssprung an die Molekülschwingungen geknüpft. Ein Molekül schwingt ca. 10^{12} mal pro Sekunde um seine Gleichgewichtslage. Wenn ein Loch entstanden ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Molekül, in der Zeit, in der das Loch existent ist, auch eine ausreichende Zahl von Schwingungen in die richtige Richtung ausführt. Definiert man eine Flüssigkeit mit dem Gesamtvolumen V , die aus n kleinen Molekülen besteht, besitzt jedes Molekül darin ein mittleres Volumen $\bar{V} = \frac{V}{n}$. Aber auf Grund von geometrischen Gegebenheiten und zufälligen thermischen Bewegungen wird nicht das Gesamtvolumen V physikalisch besetzt. Somit existiert freies Volumen im System. Die Löcher sind auch nicht notwendigerweise gleich groß. Unter der Bedingung, dass die Löcher unabhängig

sind und eine Energie E_h mit einem Loch der Größe V_h verknüpft ist, kann man für die Wahrscheinlichkeit, ein Loch der Größe V_h zu finden, eine Boltzmann-Verteilung annehmen und erhält den Erwartungswert $\langle V_h \rangle$ [76]

$$\langle V_h \rangle = \frac{\int_0^{\infty} V_h \cdot e^{\left(\frac{-E_h}{R \cdot T}\right)} \cdot dV_h}{\int_0^{\infty} e^{\left(\frac{-E_h}{R \cdot T}\right)} \cdot dV_h} \quad (2.39)$$

Der Anteil p der Löcher, die ein Volumen V^* oder größer besitzen, ist durch den Ausdruck

$$p(V > V^*) = \frac{\int_{V^*}^{\infty} e^{\left(\frac{-E_h}{k \cdot T}\right)} \cdot dV_h}{\int_0^{\infty} e^{\left(\frac{-E_h}{k \cdot T}\right)} \cdot dV_h} \quad (2.40)$$

gegeben.

Das Produkt aus dieser Wahrscheinlichkeit und der Gesamtzahl der Löcher ist proportional zu den Diffusionssprüngen, weil die Wahrscheinlichkeit, dass ein Diffusionssprung auftritt, proportional zur Wahrscheinlichkeit ist, ein zum diffundierenden Molekül benachbartes Loch ausreichender Größe zu finden.

Man kann Diffusion auch als Umverteilung des freien Volumens und nicht der Teilchen verstehen [77]. Die Wahrscheinlichkeit, ein Loch des Volumens V^* oder größer zu finden, ist das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(V')$ in den Grenzen von V^* bis unendlich.

$$P(V^*) = \int_{V^*}^{\infty} p(V') dV \quad (2.41)$$

Zur Ermittlung der Wahrscheinlichkeitsdichte $p(V')$ bestimmt man die maximale Anzahl der möglichen Anordnungen des freien Volumens im System unter den Nebenbedingungen einer konstanten Molekülanzahl N und eines gesamten freien Volumens V_h . Die Anordnungen des freien Volumens sind identisch mit den Anordnungsmöglichkeiten von N Molekülen auf i Plätze

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (2.42)$$

Wird dieser Ausdruck mit den Nebenbedingungen maximiert, erhält man

$$p(V') = \left(\frac{\gamma}{V_h} \right) \cdot e^{-\left(\frac{\gamma V}{V_h} \right)} \quad (2.43)$$

γ ist ein Korrekturfaktor, der Überlappungen des freien Volumens berücksichtigt.

Der Diffusionskoeffizient ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit, ein Loch des Volumens V^* oder größer zu finden

$$D = A \cdot e^{-\left(\frac{\gamma V^*}{V_h} \right)}. \quad (2.44)$$

Das freie Volumen ist temperaturabhängig. Mit abnehmender Temperatur sinkt der Anteil des freien Volumens, bis es unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur zu klein ist, um Diffusion zu ermöglichen, weil die Aktivierungsbarriere zu groß ist. Diese Temperatur entspricht der Glas temperatur. Das freie Volumen beträgt hier noch ca. 2,5% des Gesamtvolumens.

Das zuvor beschriebene Modell geht davon aus, dass die Löcher alle unabhängig voneinander sind. In der Realität bestehen jedoch in der Flüssigkeit Dichtefluktuationen, d.h. falls ein Loch für ein Molekül zu klein ist, kann durch Bewegung der Nachbarmoleküle ein größeres Loch entstehen. Man spricht von einer Kooperation des freien Volumens (in Polymeren möglich durch die Segmentbewegung der Ketten) [78].

Der WLF-Gleichung liegt die Theorie des freien Volumens zu Grunde. Sie stellt eine empirische Repräsentation der Segmentbeweglichkeit der Polymerketten dar. Die Glas temperatur ist dabei die einzige physikalische Eigenschaft des Polymers, die den Viskositäts-Temperatur Zusammenhang beschreibt. Die WLF-Gleichung setzt die Eigenschaft des Polymers bei zwei verschiedenen Temperaturen in Beziehung. Der

Parameter ist der Verschiebungsfaktor $\alpha_T = \frac{\eta_T}{\eta_g}$. Die WLF-Gleichung lautet:

$$\log \alpha_T = \frac{-17,44 \cdot (T - T_g)}{51,6 + (T - T_g)} \quad (2.45)$$

Der anwendbare Temperaturbereich für die Gleichung liegt zwischen der Glastemperatur T_g und T_g+100 . Die WLF-Gleichung lässt sich aus der ebenfalls empirischen Doolittle-Beziehung [79]

$$\eta = A' \exp[B(V - V_h)/V_h] \quad (2.46)$$

ableiten, in der direkt das freie Volumen auftritt. Die Temperaturabhängigkeit des Anteils des freien Volumens $f = \frac{V_h}{V}$ wird dabei als linear angenommen $f = f_g + \frac{df}{dT}(T - T_g)$.

Die konstanten Zahlenwerte in der WLF-Gleichung lassen sich entweder experimentell ermitteln oder aus der Theorie des freien Volumens abschätzen. Für die weitere Details zur Herleitung der WLF-Gleichung wird auf Referenz [80] verwiesen.

2.8 Thermische Analysemethoden [81, 82]

In der Analytik von Substanzen und Substanzmischungen spielt die thermische Analyse eine große Rolle. Es gibt eine Vielzahl von thermischen Analyseverfahren, die über physikalische oder chemische Probeneigenschaften eine Aussage liefern (vgl. Abb. 2.10). Zur Absicherung von Ergebnissen lassen sich bestimmte Verfahren gut kombinieren. Allen Methoden ist gemeinsam, dass die Probenkammern einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen werden, dem die Probe folgt. Im Folgenden werden die klassischen thermoanalytischen Verfahren kurz vorgestellt, wobei dann auf die nach dem Zwillingskalorimeterprinzip (Probe im Vergleich zu inerter Referenz) arbeitenden Verfahren, die Differenz-Thermo-Analysen (DTA) und die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK) detaillierter eingegangen wird.

- Bei der Thermo-Gravimetrie (TG) wird die Massenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur/Zeit in einer definierten Umgebungsatmosphäre bestimmt. Diese Methode kann nur für solche Systeme angewandt werden, bei denen Materie mit der Umgebung ausgetauscht wird.

$$\Delta m = m(T, t) - m_0 \quad (2.47)$$

- Die Dilatometrie macht eine Aussage über die lineare thermische Längenausdehnung einer Probe. Dabei ist die Probe während der Messung keiner äußeren Kraft ausgesetzt.
- Bei der Thermo-mechanischen Analysen (TMA) ermittelt man die mechanischen Eigenschaften eines Festkörpers in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit, wobei die Probe einer konstanten oder zeitlich variierenden Kraft ausgesetzt ist. Häufig wird während der Messungen kein Temperaturprogramm gefahren, sondern isotherm bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet.

$$\alpha_l(T) = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (2.48)$$

Hierbei sind α_l der Längenausdehnungskoeffizient und l_0 die Probenlänge bei einer festen Bezugstemperatur.

- Die Thermo-optische Analyse (TOA) stellt eine wichtige Ergänzung besonders zu den Differenz-thermo bzw. kalorimetrischen Analysen dar. Hier wird die Probe während des Temperaturprogramms optisch (z. B. im Polarisationsmikroskop) beobachtet. Diese Kombination liefert wertvolle Interpretationshilfen, wenn die Ergebnisse einer Methode allein nicht eindeutig sind [83].
- Neben den optischen Methoden ist eine Detektion von akustischen Signalen möglich, die in einem Festkörper entstehen können. Solche Effekte treten z. B. bei Phasenumwandlungen, Freisetzung von Gaseinschlüssen oder bei Verformungen auf, wenn die Verbindung einem Temperaturprogramm unterworfen wird. Dieses Verfahren ist unter dem Namen Thermo-Sonimetrie (TS) bekannt.
- In der Differenz-Thermo-Analyse (DTA) wird die durch Reaktion oder Umwandlung bedingte Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer inerten Vergleichssubstanz mittels zwei in Reihe geschalteter Thermofühler bestimmt, $\Delta T = T_p - T_R$. Die Umgebung der Proben (Ofen) wird dabei einem Temperaturprogramm unterworfen. Im Gegensatz zur Differenzkalorimetrie lässt sich hier erst einmal keine Aussage über die Reaktionswärme treffen, da unvorhersagbare Probeneinflüsse, wie die Änderung der Wärmeleitfähigkeit, sowohl mit der Temperatur als auch durch eine Reaktion auftreten können. In einigen Fällen lässt sich jedoch eine Reaktionswärme bestimmen. Dazu müssen die Temperaturfühler ausserhalb der Probe angebracht sein, damit Probeneinflüsse minimiert werden und die wiederholbaren Geräteparameter dominieren. Mit Hilfe eines Kalibrierfaktors kann ein Zusammenhang zwischen Peakfläche und Reaktionswärme hergestellt werden.

$$q_R = -K \int \Delta T(t) \cdot dt \quad (2.49)$$

- Messtechniken, die keine Temperaturdifferenz als Signal liefern (vgl. DTA), sondern eine Differenz der Energie(Leistungs-)zufuhr zu einer Substanz und einer Referenz als Funktion eines Temperaturprogramms messen, werden unter dem Begriff der Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) zusammengefasst. Man unterscheidet dabei zwischen zwei Gerätebauarten, den Wärmestrom-Differenz-Scanning-Kalorimetern („Wärmestrom-

DSC“) und den Leistungskompensations-Differenz-Scanning-Kalorimetern („Leistungs-DSC“). Das Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter ist eine Weiterentwicklung eines DTA-Gerätes, so dass eine quantitative Aussage über den Wärmestrom möglich wird. Die Probe und eine Referenz befinden sich auf einem gemeinsamen wärmeleitenden Untergrund in einem Ofen, der ein geregeltes Temperaturprogramm durchlaufen kann. Unmittelbar unter den Substanzbehältern sind die Thermofühler angebracht. Bei geeigneter Konstruktion des Messsystems ist ein Kalibrierfaktor zu finden, der eine Proportionalität zwischen dem Reaktionswärmestrom zwischen Probe und Referenz mit der gemessenen Temperaturdifferenz herstellt. Im Idealfall sollte bei dieser Anordnung ohne eine Probenreaktion keine Temperaturdifferenz auftreten, weil kein Wärmestrom zwischen Probe und Referenz auftritt. Die Bestimmung der Reaktionswärme erfolgt analog nach Gleichung 2.49. Für diesen Gerätetyp gibt es zwei grundlegende Bauweisen, das Scheibmesssystem und das Zylindermesssystem, wobei man weitere Modifikationen dieser Aufbauten findet.

- Mit einem ähnlichen apparativen Aufbau wie die Wärmestrom-Kalorimeter, der aber einen deutlich höheren regeltechnischen Aufwand erfordert, arbeiten auch die Leistungskompensations-Kalorimeter. Sie ermöglichen so die direkte Bestimmung der Reaktionswärme, weil jeder der beiden –in diesem Fall thermisch nicht miteinander verbundenen- Öfen eine Heizung und einen Temperaturfühler enthält, die unabhängig voneinander durch Regelkreise gesteuert werden. Bei der DTA war das Differenzsignal der Thermofühler das Ausgangsmesssignal. Hier wird mit diesem Signal ein Regelkreis für die Heizungen gesteuert, so dass beide Öfen im Rahmen der regeltechnischen Möglichkeiten die gleiche mittlere Temperatur haben und dem vorgegebenen Temperaturprogramm folgen (Mittelwertregelkreis). Ein zweiter Regelkreis (Differenzregelkreis) gleicht die durch Probeneigenschaften (Umwandlungen, Reaktionen) auftretenden Unsymmetrien bezogen auf die inerte Referenz aus, so dass immer eine gleiche Temperatur der Öfen gewährleistet ist. Diese beiden Heizkreise arbeiten alternierend mit einer hohen Umschaltfrequenz. Bedingt durch die Trägheit des Systems erscheint die Heizleistung deshalb kontinuierlich. Die Heizleistung des Mittelwertregelkreises ist mit ca. 10 W deutlich größer als die des Differenzregelkreises mit ca. 400 mW, weil die notwendige Heizleistung mit zunehmender Ofentemperatur durch Wärmeabstrahlung an die kältere

Umgebung stark ansteigt. Die Heizleistung des Differenzregelkreises wird in eine proportionale Spannung umgewandelt und als Messsignal ausgegeben (vgl. Abb. 2.8) [84].

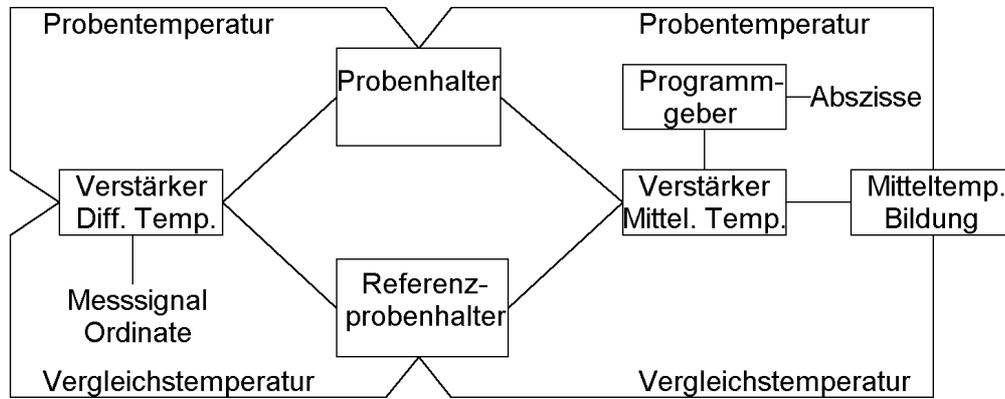


Abb. 2.8: Blockschaltbild eines Leistungskompensationskalorimeters (scanning Betrieb)

Aus folgenden Überlegungen lässt sich eine (vereinfachte) Leistungsbilanz für ein leistungskompensierendes Kalorimeter im Scanning-Betrieb aufstellen. Betrachtet man zuerst das leere Probenmesssystem, so wird die zugeführte Heizleistung P_{PMS} mit der Gleichung 2.50 beschrieben.

$$P_{PMS} = c_{PMS} \cdot \left(\frac{dT_{PMS}}{dt} \right) + R_{PMS}^{-1} \cdot (T_{PMS} - T_U) \quad (2.50)$$

Der erste Term der Summe ist die Wärmekapazität des Probenmesssystems, die sich mit dem Temperaturprogramm ändert. Der zweite Term beschreibt die Wärmeabgabe des Probenofens an die Umgebung. Sie wird durch einen temperaturabhängigen Wärmeübergangswiderstand R_{PMS} beschrieben, für den es je nach Art der Wärmeabgabe (z. B. Strahlung, Konvektion) verschiedene Ansätze gibt. Für die Referenzseite ist die obige Gleichung identisch. Befinden sich nun eine Probe und eine Referenz in den jeweiligen Öfen, muss die Gleichung durch einen Leistungsterm P_P bzw. P_R erweitert werden, der den Wärmestrom in die beiden Substanzen berücksichtigt. Damit ergibt sich für die Heizleistungsdifferenz ΔP unter der Bedingung $T_{PMS} = T_{RMS} = T$ und

$$\beta = \left(\frac{dT}{dt} \right) (\text{Temperaturprogramm})$$

$$\Delta P = P_{PMS} - P_{RMS} = (c_{PMS} - c_{RMS}) \cdot \beta + (R_{PMS}^{-1} - R_{RMS}^{-1}) \cdot (T - T_U) + (P_P - P_R) \quad (2.51)$$

Gelingt es, die Temperaturabhängigkeit der beiden ersten Terme in der obigen Gleichung reproduzierbar zu bestimmen, ist eine elektronische Kompensation möglich, so dass das Messsignal nur noch vom Wärmestrom in die Probe und in die Referenz bestimmt wird $\Delta P = P_P - P_R$. Der Versatz der Basislinie in Abbildung 2.9a fällt dann mit der Nulllinie zusammen. Die für die Probenseite benötigte Heizleistung P_P setzt sich aus dem Produkt der Wärmekapazität der Probe mit einer zeitlich abhängigen Änderung der Probentemperatur zusammen. Im Falle einer Reaktion ist der dazugehörige Wärmestrom Φ_R ebenfalls zu berücksichtigen.

$$P_P = c_P \cdot \left(\frac{dT_P}{dt} \right) + \Phi_R \quad (2.52)$$

Für eine endotherme Reaktion hat dieser definitionsgemäß ein positives Vorzeichen (Wärmestrom in die Probe hinein) und für eine exotherme Reaktion ein negatives [85]. Auf der Referenzseite sind die Verhältnisse einfacher; hier entfällt bei einer inerten Probe der Reaktionsterm und die Referenzheizleistung besteht nur aus der heizratenabhängigen Wärmekapazität.

$$P_R = c_R \cdot \left(\frac{dT_R}{dt} \right) = c_R \cdot \beta \quad (2.53)$$

Für die Heizleistungsdifferenz -das Messsignal- ergibt sich also

$$\Delta P = P_P - P_R = c_P \cdot \left(\frac{dT_P}{dt} \right) + \Phi_R - c_R \cdot \beta \quad (2.54)$$

Aufgrund einer Reaktion in der Probe entspricht die zeitliche Änderung der Probentemperatur $\left(\frac{dT_P}{dt} \right)$ nicht mehr der äußeren Heizrate β . Aus der Überlegung, dass die Differenzheizleistung, die für die Probenkammer nötig ist, der Temperaturdifferenz zwischen Temperatursensor und Probe proportional ist, lässt sich die unbekannte Größe geeignet substituieren. Diese beiden Temperaturen sind über einen Wärmewiderstand miteinander gekoppelt.

$$\Delta P = (T_{PMS} - T_P) / R_{PMS} \quad (2.55)$$

Bestimmt man die Zeitabhängigkeit durch Differentiation nach t , kann man die unbekannte Größe $\left(\frac{dT_P}{dt}\right)$ substituieren und erhält so aus Gleichung 2.54

$$\Delta P = (c_P - c_R) \cdot \beta + \Phi_R - c_P \cdot R_{PMS} \cdot \left(\frac{d\Delta P}{dt}\right) \quad (2.56)$$

Der erste Ausdruck in Gleichung 2.56 hat einen Einfluss auf das Messsignal, wenn Probe und Referenz eine unterschiedliche Wärmekapazität besitzen (vgl. Abb. 2.9 b). In diesem Fall erfährt die Basislinie einen Versatz gegenüber der Nulllinie. Der zweite Beitrag ist der Reaktionswärmestrom auf der Probenseite. In den letzten Term geht als Geräteparameter der Wärmewiderstand R_{PMS} zwischen Temperaturfühler und Probe ein. Das Produkt aus c_P und R_{PMS} wird auch als Zeitkonstante τ des Kalorimeters bezeichnet. Für Leistungskompensationskalorimeter kann der letzte Ausdruck normalerweise entfallen, weil die Zeitkonstanten (wegen der geringen Wärmewiderstände) sehr klein sind. Darum sind Geräte nach diesem Konstruktionstyp gut für kinetische Untersuchungen geeignet. Aufwendige Rechnungen zur Rekonstruktion des wahren Messsignals können somit in den meisten Fällen entfallen.

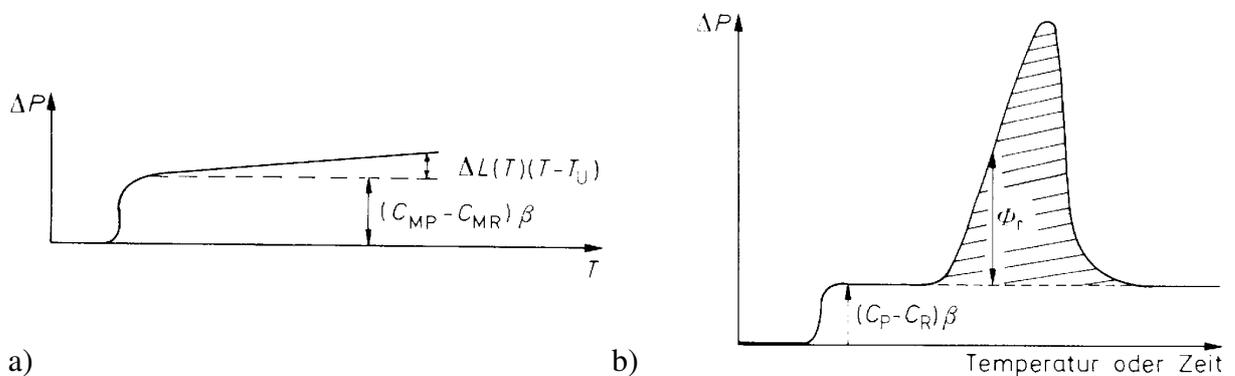


Abb. 2.9: DSC-Messsignale und der Grund für ihr Auftreten

Die Gleichung 2.56 gilt für die Fälle, in denen die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. Die in dieser Arbeit vorgenommenen Photo-DSC-Messungen wurden alle unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Für diese Betriebsart vereinfacht sich die Kalorimetergleichung 2.56 zu

$$\Delta P = \Phi_R, \quad (2.57)$$

weil alle heizratenabhängigen Terme gleich null sind. Das Messsignal ist dann nur dem exothermen Wärmestrom der Polymerisationsreaktion proportional.

thermischer Effekt	DSC ↑ exotherm	TG ↑ Gewichts- zunahme	TMA ↑ Ausdeh- nung	TOA ↑ Lichtintensi- tätszunahme
Schmelzen				
Rekristallisieren				
Verdampfen Sublimieren				
fest-fest Umwandlung				
Glasumwandlung				
Curie-Umwandlung				
Desorption				

Abb. 2.10: Übersicht über die auftretenden Messeffekte bei verschiedenen thermischen Analyseverfahren [86]

2.9 Ordnung von Phasenübergängen [87]

In vielen Fällen wird die thermische Analyse zur Detektion von Phasenumwandlungen herangezogen. Neben den klassischen Übergängen, wie dem Schmelzen oder Sieden, gibt es auch noch andere Arten von Phasenänderungen, z.B. flüssigkristalline oder Glasübergänge. Zur richtigen Interpretation dieser Phänomene sind die Kenntnis der Art der Umwandlung und die daraus resultierenden Thermogramme wichtig. Wird ein Temperaturprogramm aufheizend durchlaufen, so ändert sich die Temperatur der Öfen mit der vorgegebenen Heizrate, und die Proben temperatur folgt passiv. Am Schmelz- oder Siedepunkt einer Substanz ändern sich die Verhältnisse. Hier bleibt die Proben temperatur konstant, obwohl der Ofen weiterhin dem Temperaturprogramm folgt. Am Umwandlungspunkt muss die Wärmekapazität $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, die erste Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur, also unendlich groß sein. Für die Enthalpie bedeutet das eine

Änderung um einen endlichen Betrag, bei einer infinitesimalen Änderung der Temperatur. Die Steigung der Enthalpie an diesem Punkt ist unendlich groß und man beobachtet einen Sprung im Enthalpie-Zeit-Verlauf. Auch das Volumen oder die Entropie, die die ersten Ableitungen des chemischen Potentials sind, zeigen ein solches Verhalten.

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial p}\right)_T = \Delta V_m \neq 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_m = -\frac{\Delta H}{T} \neq 0 \quad (2.58)$$

Das chemische Potential selbst weist deshalb am Umwandlungspunkt eine Unstetigkeit auf. Umwandlungen, die eine sprunghafte Änderung der ersten Ableitung des chemischen Potentials zeigen, bezeichnet man als Phasenübergänge 1. Ordnung. Das Thermogramm zeigt einen mehr oder weniger scharfen Peak, dessen Gestalt sowohl von Substanzeigenschaften als auch von Geräteparametern abhängt. Neben der Temperatur repräsentiert der Peak durch seine Fläche die Enthalpie (latente Wärme) der Umwandlung (Kap. 3.2).

Folgt man der zuvor gegebenen Definition, sind Phasenumwandlungen 2. Ordnung durch eine sprunghafte Änderung der zweiten Ableitung des chemischen Potentials gekennzeichnet. Die erste Ableitung ist stetig. Für die Wärmekapazität bedeutet das eine sprunghafte Änderung, während die Enthalpie am Phasenübergang keine Unstetigkeit zeigt. Zu diesen Umwandlungen zählen z.B. Glasübergänge oder bestimmte Mesophasenumwandlungen. Im DSC-Experiment registriert man einen Versatz der Basislinie, woraus sich die Umwandlungstemperatur bestimmen lässt. Eine weitere bekannte Umwandlung, die weder erster noch zweiter Ordnung ist, ist die sog. λ -Umwandlung (temperaturabhängiger Verlauf der Wärmekapazität ähnlich der Gestalt des Buchstabens λ). Hier tritt zwar eine unendliche Wärmekapazität auf, doch der Phasenübergang kündigt sich schon bei Temperaturen deutlich vor der Umwandlung durch einen kontinuierlichen Anstieg der Wärmekapazität an. Der Phasenübergang zum superfluiden Helium ist ein Beispiel für dieses Verhalten.

3 Experimenteller Teil

3.1 Konstruktion des kalorimetrischen Messaufbaus

Zur Untersuchung des Photopolymerisationsverhaltens wurde ein thermoanalytisches Messverfahren benutzt. Es bietet neben dem Vorteil einer einfachen Probenpräparation auch die Möglichkeit, unkompliziert bei verschiedenen Temperaturen die Polymerisation durchzuführen und den Wärmestrom zu registrieren. Voraussetzung für die Anwendung ist eine Proportionalität zwischen dem gemessenen Reaktionswärmestrom und dem Reaktionsumsatz. Für eine kinetische Aussage ist es nötig, dass dieser Reaktionswärmestrom annähernd zeitaufgelöst bestimmt werden kann. Dazu ist unter den Thermoanalysegeräten ein Leistungskompensations-Differential-Kalorimeter wegen der kleinen Zeitkonstante gut geeignet (vgl. Kap. 2.8). Die folgenden Unterkapitel stellen das verwendete Gerät näher vor und beschreiben die für diese Anwendung nötigen Umbauten und Erweiterungen.

3.1.1 Das Differential-Scanning-Calorimeter (DSC-2) – eine kurze Gerätebeschreibung

„Das DSC-2, ein registrierendes Differential-Kalorimeter, ist ein hochwertiges und raffiniertes Gerät für die Messung und Charakterisierung von thermischen Materialeigenschaften.“ Mit diesem Satz beginnt im deutschen Handbuch der Firma Perkin-Elmer (1973) die Beschreibung des Gerätes [84]. Dass es sich um ein Gerät mit diesen Eigenschaften handelt, beweist die Tatsache, dass nach über 30 Jahren immer noch Geräte dieser Baureihe im Einsatz sind. Das Bauprinzip der Öfen zur Probenaufnahme wurde auch in neueren Ausführungen (z. B. DSC-7) beibehalten. Dieses Gerät (DSC-2) arbeitet nach dem Leistungskompensationsprinzip.

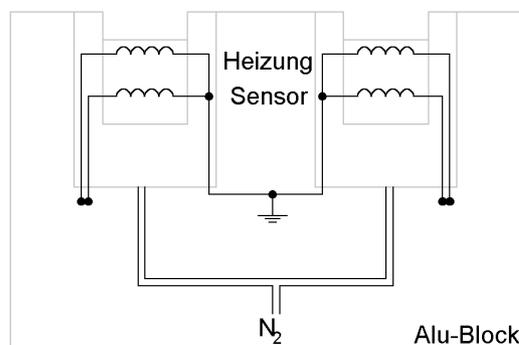


Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines Ofenblocks des DSC-2 (Zwillingskalorimeter)

In der ursprünglichen Konzeption ist das DSC-2-Gerät ausschließlich für manuelle Bedienung und Einstellung der Messparameter ausgelegt worden. Die Messdaten, ein der Differenzheizleistung proportionales Spannungssignal, wurden über einen analogen Ausgang auf einen Tintenschreiber ausgegeben. Ohne externe Kühlung erlaubt das Gerät Messungen im Temperaturbereich ab ca. 308 K bis 999,9 K. Die Heiz- und Kühlraten sind in Stufen -jeweils um den Faktor zwei- beginnend bei $0,31 \text{ K min}^{-1}$ bis 320 K min^{-1} wählbar, wobei je nach Größe der Temperaturdifferenz der Öfen zur Umgebungstemperatur nicht jede Abkühlrate eingehalten werden kann. Für weitere Gerätedetails wird auf die zugehörigen Handbücher verwiesen [84].

Als optionales Zubehör wurde das Gerät mit einem Interkühler (Perkin-Elmer) ausgestattet, der Messungen bis maximal -45 °C erlaubt. Zur Vermeidung von Eisbildung auf dem Ofenblock bei Temperaturen unterhalb von 0 °C war es notwendig, den Probenkopf in einer Handschuhbox, die mit trockener Luft gespült wurde, zu betreiben. Die beiden Pfännchenöfen durchströmte trockenes Stickstoffgas.

3.1.2 Erweiterung zu einem Photo-DSC

Mit einem DSC-Gerät lassen sich neben dem klassischen Einsatz, der Detektion von Phasenübergängen und Umwandlungsenthalpien, ebenso Reaktionsenthalpien bestimmen. Zur zeitaufgelösten Untersuchung von lichtinduzierten Reaktionen sind ein Bauteil für die Probenbestrahlung sowie ein gleichzeitiger Start der Beleuchtung von Probe/Referenz und der Registrierung der Messdaten erforderlich. Daher wurde das Gerät im Rahmen dieser Arbeit mit einer selbst konstruierten Beleuchtungseinheit ausgestattet. Sie hat ihren Platz über dem DSC-Ofenblock und besteht aus zwei Kunststoffrohren (Durchmesser 100mm, Höhe 250mm), die als Lampenhaus dienen (vgl. Abb. A4.2 im Anhang). Zum Wechseln der Probenziegel kann das Lampenhaus einfach vom Ofenblock abgehoben und zur Seite abgestellt werden. Damit die Pfännchen in den beiden Öfen beleuchtet werden können, wurden die Platindeckel, die normalerweise die Öfen abdecken, sowie die Ofenverriegelung entfernt. Zur Minimierung störender äußerer Einflüsse auf die Messwerte (Luftzug, starke Wärmeabgabe an die Umgebung), werden die Öfen mit $10 \times 10 \text{ mm}$ Standarddeckgläschen abgedeckt, die eine genügend hohe Transparenz für UV-Licht besitzen. Die Lichtquelle befindet sich im Lampenhaus mit einem Abstand von ca. 8 cm mittig über den Öfen. Bei dieser Entfernung beträgt die integrale Lichtleistung am Ort

der Pfännchen maximal ca. 1 mW cm^{-2} . Weil die beiden Röhren des Lampenhauses ineinanderschickbar konstruiert wurden, kann die Intensität des Lichts mit dem Abstand der Lampe über den Öfen geregelt werden. Zusätzlich wurde auch die Option vorgesehen, die Intensität auf elektronischem Wege in 4 festgelegten Stufen mittels Software oder stufenlos manuell einstellen zu können. Auch ist es möglich, Neutraldichtgläser (Schott) zwischen die Lampe und die beiden Öfen einzubringen. Dabei ist der im UV-Bereich abweichende Transmissionsgrad gegenüber der Angabe auf den Filtern zu beachten, der für den sichtbaren Spektralbereich gültig ist. Das UV-Transmissionsspektrum der Filter ist im Anhang gezeigt (Abb. A3). Als Lichtquelle für die Photo-DSC-Messungen wird dabei eine im Showtechnikbereich verwendete Schwarzlicht-Energiesparlampe (20W, Omnilux) eingesetzt, die ihr Emissionsmaximum bei 365 nm besitzt (Abb. 3.2). Die Vorteile einer Energiesparlampe sind ihre lange Lebensdauer, der im Vergleich zu einer Schwarzlichtglühlampe niedrigere Energieverbrauch zur Erzeugung der gleichen Lichtleistung und die damit verbundene deutlich geringere Wärmeentwicklung, die durch den Einsatz einer Wasserkühlung noch weiter minimiert wird. Die unproblematische Handhabung im Vergleich zu UV-Quarzstrahlern, und die geringe Eigenerwärmung der Lampe hat zur Wahl dieser Beleuchtungsart geführt, weil sonst ein nicht unerheblicher Basislinienversatz, bedingt durch die äußere Erwärmung der Öfen beobachtet wird. Dies haben Experimente mit anderen Lichtquellen (z. B. Halogenlampen) gezeigt. So konnte auf den Einsatz von teuren Quarzlichtleitern verzichtet werden. Ein Nachteil einer Energiesparlampe ist jedoch, dass die volle Lichtleistung nicht sofort nach dem Einschalten der Lampe zur Verfügung steht und eine stabile Lichtausbeute erst nach einer längeren Betriebsdauer ($> 20 \text{ min.}$) erreicht wird. Deshalb wurden in das Lampenhaus kurz oberhalb der Öfen Blenden eingebaut, die im geöffneten Zustand den Weg des Lichts auf die beiden Pfännchen freigeben. Damit die Bestrahlung der Proben genau zwischen $t=0$ (Beginn der Messung) und $t=\text{Messzeit}$ (Ende der Messung) stattfindet, wurde eine elektromechanische Steuerung der Kunststoffblenden (Abb. 3.3 + A4.4 im Anhang) entwickelt, die von der Software angesteuert wird. Jede Blende wird durch das Magnetfeld eines außen am Kunststoffrohr angebrachten Elektromagneten bewegt, das jeweils auf einen Permanentmagneten einwirkt, der auf dem beweglichen Blendenteil montiert ist. Die Richtung des Stromflusses im Elektromagneten bewirkt entweder eine abstoßende oder anziehende Wirkung auf den Permanentmagneten, wodurch sowohl der Vorgang des

Blendenöffnens als auch -schließens aktiv durch einen kurzen Spannungspuls erfolgt. Die Bewegungsrichtung der Blenden wird durch zwei seitlich angebrachte dünne Messingstangen geführt.

Neben der Verwendung der Schwarzlichtlampe können auch Leuchtdioden (LEDs) zur Beleuchtung im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt werden. Diese werden dann mittig direkt über die Deckgläschen in einen vorgefertigten Halter unterhalb der Blenden im Lampenhaus aufgesteckt. Der Einsatz von ultrahellen LEDs (bis zu 9 Cd), die mittlerweile für viele Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereichs erhältlich sind, erlaubt ebenfalls Lichtintensitäten bis zu 2 mW cm^{-2} .

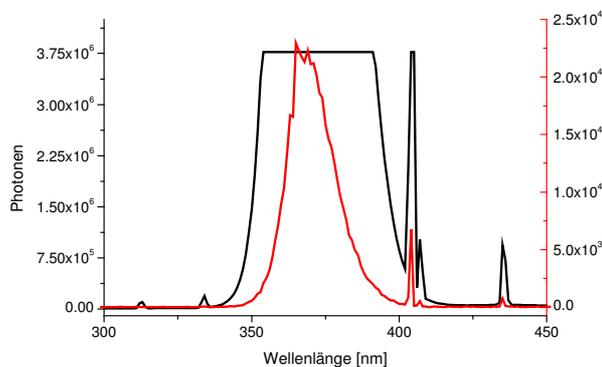


Abb. 3.2: Emissionsspektrum der verwendeten Energiespar-UV-Lampe

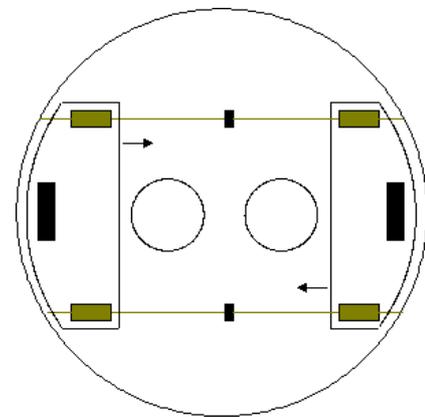


Abb. 3.3: Blendenmechanismus im Lampenhaus

3.1.3 Konstruktion eines Computerinterface für das DSC-2

Das DSC-2 gestattet werksseitig -wie bereits erwähnt- nur eine manuelle Bedienung und Messdatenerfassung. Ist es für die Auswertung von Umwandlungstemperaturen noch verhältnismäßig einfach, aus einem Schreiberausdruck die gewünschten Werte zu ermitteln, so ist die für eine Bestimmung der Umwandlungsenthalpie notwendige Integration auf graphischem Wege mit deutlich größeren Schwierigkeiten und Fehlern verbunden. Weil aber für die Auswertung der Photo-DSC-Messungen diese Daten interessant sind -wie weiter unten gezeigt wird-, war es wünschenswert, eine elektronische Datenerfassung, -verarbeitung und -speicherung zu ermöglichen. Bei diesem Vorhaben wurde gleichzeitig eine optionale Bedienung und Steuerung des Gerätes mittels Software

installiert. Die Anbindung des Gerätes an einen Computer erlaubt somit eine Einstellung der Messparameter, eine Kontrolle des Messablaufs und eine kontinuierliche Sammlung der anfallenden Messdaten. Folgende Einstellungen werden vom Rechner überwacht:

- die Heiz- und Kühlraten (DSC-Modus),
- die Start- und Endtemperatur (DSC-, Photo-DSC-Modus),
- der Messbereich (DSC-, Photo-DSC-Modus),
- die Lampenintensität (Photo-DSC-Modus),
- die Messzeit (Photo-DSC-Modus),
- die Belichtungsdauer (Photo-DSC-Modus).

Der registrierte Datensatz einer DSC-Messung besteht aus den aus dem Gerät ausgelesenen Temperaturwerten und den digitalisierten, der Wärmemenge proportionalen Spannungswerten. Vor dem Beginn und nach dem Ende des eingestellten Temperaturprogramms werden 60 Messwerte im Abstand von jeweils 0,5 Sekunden aufgezeichnet, um für eine einfachere Auswertung eine Bezugsbasislinie zu erhalten. Als zusätzliche Information enthält der Datensatz alle eingestellten Messparameter.

Im Photo-DSC-Modus werden nach dem Start der Messung, aber noch vor dem Belichtungsbeginn, 20 Messwerte in 47 Sekunden und nach dem Ende der Belichtungszeit 60 Messwerte in ca. 2,5 Minuten gesammelt, um eine exakte Basislinie für die Integration zu erhalten. In diesem Modus bestehen die registrierten Daten aus den aufgenommenen digitalisierten Messsignalen und den vom Rechner generierten zugehörigen Zeitpunkten. Während der Belichtungsphase wird ca. jede 1/10 Sekunde ein Datensatz nach o. g. Muster gespeichert. Auch hier sind die gewählten Einstellungen in der Datei erfasst.

3.1.3.1 Elektronische und programmiertechnische Details

Ein in der Hochsprache Turbo-C entworfenes Programm steuert über eine Interface-Karte den kompletten Messablauf und die Parametereinstellung des DSC-Gerätes. Aufgrund der Vielzahl der Einstellungsmöglichkeiten (je 11 Heiz- bzw. Kühlraten, 3 Bedienungstasten, Blendensteuerung, Lampenintensitätsregelung), der aber nur begrenzten Anzahl von Ein- und Ausgabekanälen (je 16 I/O-Ports) der Interface-Karte, wurden sog. 4 zu 16 Decoderbausteine zwischengeschaltet, die aus einem angelegten 4-bit-Binärcode 16 Steuerleitungen zur Verfügung stellen, also die Zahl der Ausgangskanäle vervierfachen. Um die Eingriffe in die Elektronik des DSC-Gerätes möglichst gering zu halten, (einfache

Rückbaumöglichkeit) erfolgt die Steuerung des Gerätes über integrierte Schaltkreise mit der Funktion von analogen Schaltern, die im Rechnerbetrieb die Funktion der mechanischen Komponenten übernehmen. Sobald der Rechner einen Steuerungscode an das Interface sendet, werden die mechanischen Schalter für die Dauer der Ansteuerung deaktiviert; erkennbar an den ausgeschalteten Heiz- und Kühlratenanzeigen am DSC-Gerät. Die Option der manuellen Bedienung bleibt bei inaktiver Rechneransteuerung erhalten. Einen genauen Überblick liefern die Schaltbilder in den Abbildungen A1.1 bis A1.3 im Anhang. Damit an den Ein- und Ausgängen der Logikbausteine keine undefinierten Pegelzustände auftreten, kann das DSC-Gerät nur eingeschaltet werden, wenn zuvor der Rechner in Betrieb genommen wurde.

Die bei einer Messung anfallenden Datensätze werden im x-, y-Format als ASCII-Datei gespeichert. Die y-Werte -das Messsignal- werden über einen Analog-Digital-Wandler (AD-Wandler) eingelesen. Zuvor durchgeführte Versuche mit AD-Wandlern ohne Datenzwischenspeicherung haben gezeigt, dass für die Digitalisierung der analogen Messdaten ein integrierendes Messverfahren anzuwenden ist, da sonst ein sehr starkes Rauschen auf der eigentlich konstanten Basislinie zu beobachten ist. Ferner müssen die Digitalisierung und die Bereitstellung des Datensatzes ausreichend schnell erfolgen ($< 0,1$ s). Die Multimeter der Baureihe DMM199 (Keithley) haben sich für diese Anwendung als geeignet erwiesen, weil sie neben den geforderten Eigenschaften zusätzlich über eine IEEE-488-Schnittstelle zum einfachen Einlesen der Daten in den Rechner verfügen. Diese Geräte bieten eine Auflösung von $1 \mu\text{V}$. Im DSC-Modus entsprechen die zugehörigen Abszissenwerte der Ofentemperatur, die mit einer Genauigkeit von $0,1$ K erfasst und pro Ziffer im 4-bit-Binärcode von der Software eingelesen wird. Im Photo-DSC-Modus (isothermer Betrieb) wird an Stelle der Ofentemperatur eine aus dem Systemtakt des Rechners generierte Zeitskala verwendet, die der Messdauer entspricht. In der Abbildung 3.4 sind die Eingriffsmöglichkeiten des Rechners in den Messablauf zusammengefasst.

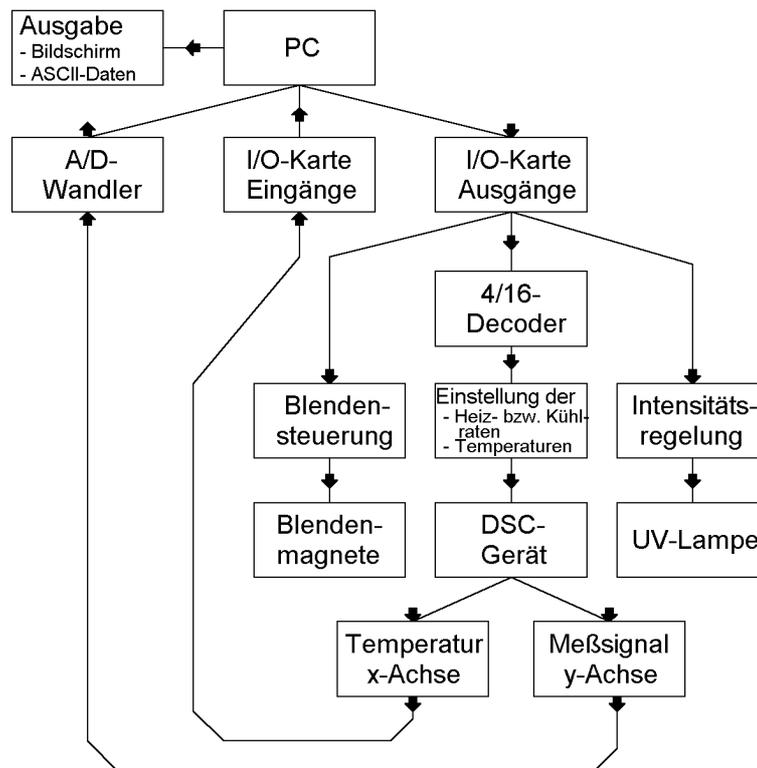


Abb. 3.4: Aufgaben des Computers im Steuerungsablauf

3.1.3.2 Kurze Darstellung der Software- und Gerätebedienung

Nach dem Start des Messprogramms und einer Wartezeit, bis das DSC-Gerät stabile Messwerte liefert, wird anhand der in den Rechner eingegebenen Start- und Endtemperatur die Wahl des Messmodus vom Programm selbsttätig vorgenommen. Bei identische Werten (isothermer Betrieb) wird in den Photo-DSC-Modus verzweigt. Andernfalls wird der DSC-Modus (kontrolliertes Temperaturprogramm) aktiviert. Alle für den jeweiligen Modus wichtigen Parameter werden vom Programm abgefragt und später als Information im erhaltenen Datensatz zusätzlich zu den Messwerten abgespeichert. Das Anfahren aller Temperaturen und die notwendigen Geräteeinstellungen erfolgen rechnerkontrolliert. Die Messung startet nicht, bevor die Basislinie konstant ist, d.h. solange im Ruhezustand Basislinienschwankungen auftreten, die in der Größenordnung von auswertbaren Signalen ($>0,5$ mV) liegen. Um diese stabilen thermischen Verhältnisse zu gewährleisten, werden nach dem Einlegen einer Probe maximal für 10 Minuten Daten nach dem im Folgenden

beschriebenen Muster gesammelt, ausgewertet und wieder verworfen. Als ausreichendes Konstanzkriterium hat sich ein Wert kleiner oder gleich 0,03 mV herausgestellt, der aus der Summe aus 20 Differenzen von zwei aufeinanderfolgenden Stichproben der Messsignale gebildet wird. Die Registrierung erfolgt dabei im Sekundentakt. Wurde dieses Kriterium in der maximalen Zeitspanne nicht erreicht, d. h. ist die Basislinie nicht konstant zu halten, erfolgt der Abbruch des Programms. Andernfalls startet jetzt die Datenerfassung, die in beiden Modi von einer sog. Vor- bzw. Nachmessung umrahmt wird (Datensammlung ohne das Temperaturprogramm bzw. ohne die Belichtung zu starten). Diese beiden Zyklen dienen dazu, eine Bezugsbasislinie zu erzeugen, die die spätere Auswertung deutlich erleichtert. Nach der Vergabe eines Dateinamens und anschließendem Speichern kann in beiden Betriebsarten direkt eine neue Messung gestartet werden; im DSC-Modus ist zusätzlich die Möglichkeit gegeben, zuvor automatisch die Starttemperatur mit wählbarer Rate wieder anzufahren. Auch während der Rechnersteuerung bleiben die manuellen Bedienfunktionen des DSC-Geräts -wie vom Hersteller konzipiert- erhalten, so dass dort jederzeit ein Eingriff erfolgen kann. Der detaillierte Ablauf des Steuerprogramms ist in einem Flussdiagramm (Abb. 3.5) zusammengefasst.

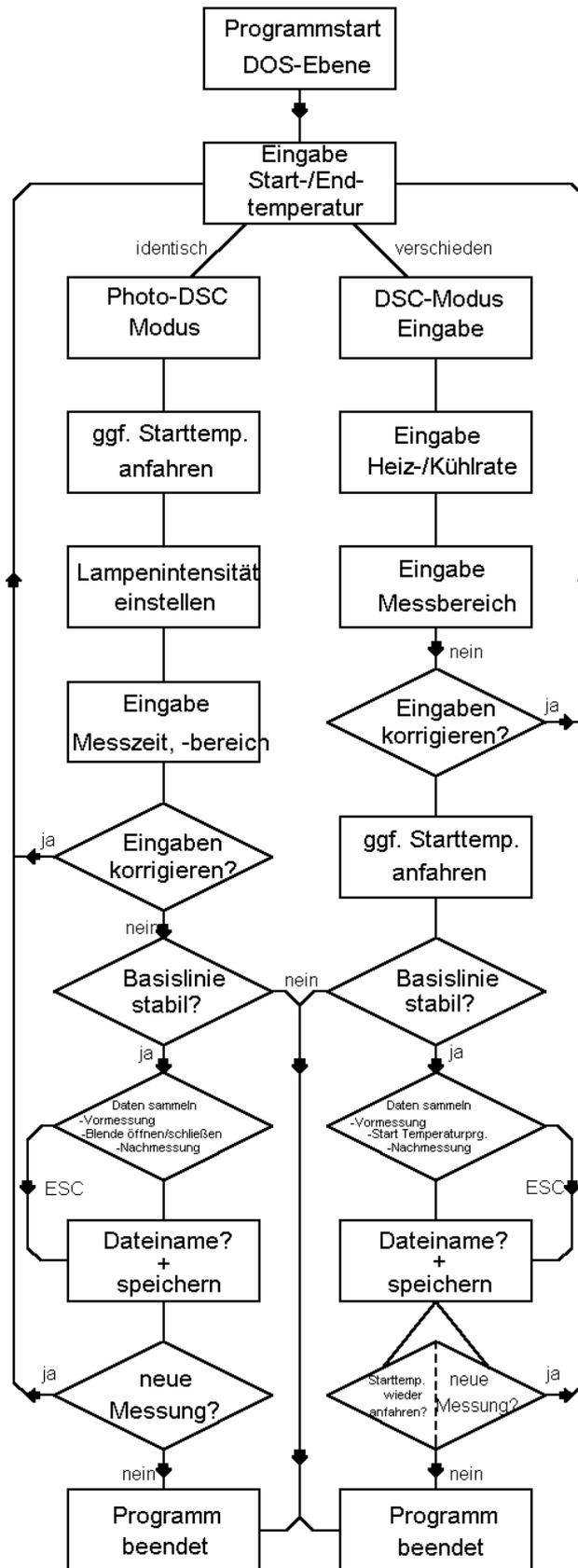


Abb. 3.5: Flussdiagramm zur Beschreibung der DSC-Steuerung

3.1.4 Kalibrierung des DSC

Zur Gewinnung von quantitativen Ergebnissen aus Thermogrammen muss die Abszisse (Temperaturachse) kalibriert sein. Dazu wurden Substanzen verwendet, die im DSC-Experiment einen definierten, scharfen Schmelzpeak zeigen und deren Phasenumwandlung sich möglichst gering unterkühlen lässt. Metalle mit hoher Reinheit sind hierfür besonders geeignet. Die Kalibrierung erfolgt mit zwei Substanzen, eine für den unteren und eine andere für den oberen Temperaturbereich. Für Messungen oberhalb der Raumtemperatur (ab 303 K) bis zur Maximaltemperatur des Gerätes (999,9 K) werden als Standardsubstanzen für die Kalibrierung Indium ($T_s = 429,78 \text{ K}$) und Zink ($T_s = 629,7 \text{ K}$) verwendet. Wird das DSC mit einem Tieftemperaturzusatz (bis 228 K) betrieben, werden n-Dodekan ($T_s = 263,6 \text{ K}$) und Indium als Temperaturstandards eingesetzt. Einige wenige Milligramm der Substanz, die in Aluminium-Pfännchen eingeschlossen wird, reichen für die Kalibrierung aus, wobei auf einen guten thermischen Kontakt zwischen Probe und Pfännchenboden zu achten ist. Bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes von Aluminium ($> 500 \text{ K}$) werden Goldpfännchen verwendet. Die Referenzprobe ist ein leeres Aluminium- bzw. Goldpfännchen. Die Kalibrierung geschieht durch wiederholtes Durchfahren des Transitionsbereiches und jeweiliges Verändern der Parameter der Gerätekalibrierung, bis die Abweichung vom bekannten Schmelzpunkt weniger als 0,2 K beträgt. Für die Details der dazu notwendigen Geräteeinstellungen sei auf das Handbuch zur DSC-2 verwiesen [84]. Als Umwandlungstemperatur wurde die Onset-Temperatur (vgl. Abschn. 3.2.1.1) angenommen. Die Kalibrierungen wurden aufheizend mit einer Rate von 10 K min^{-1} und in einem Stickstoffspülgasstrom von 10 ml min^{-1} durchgeführt. Dabei wurde der modifizierte Messaufbau verwendet, d. h. die Öfen waren mit Deckgläschen abgedeckt und das Lampenhaus befand sich über dem Ofenblock. Mit dieser Anordnung wurden alle Messungen vorgenommen.

Zur Ermittlung von Umwandlungs- bzw. Reaktionsenthalpien ist zusätzlich zur Temperaturkalibrierung eine Flächenkalibrierung des Messpeaks erforderlich. Dazu wurde ebenfalls eine Indiumprobe mit genau bekannter Masse (Wägegenauigkeit $< 0,1\%$) verwendet. Die Fläche des Umwandlungspeaks (Spannungssignal in Abhängigkeit der

Zeit) wurde durch Integration $q_{tr} = K \int_{t_1}^{t_2} U(t) \cdot dt$ bestimmt und mit der bekannten

Umwandlungswärme q_{tr} von Indium ($28,2 \text{ J/g}$) in Beziehung gesetzt. Das Ergebnis ist

ein Faktor K der die Flächeneinheiten pro Joule umgesetzter Wärmemenge angibt (hier $401,9 \text{ FE J}^{-1}$). Dieser Umrechnungsfaktor ist von der Messtemperatur und der Programmrate unabhängig.

Das Ordinatenmesssignal ist eine Spannung. Sie ist der Heizleistung [J s^{-1}] proportional, die notwendig ist, um eine auftretende Temperaturdifferenz zwischen den beiden Öfen auszugleichen. Dieses Signal wurde nicht kalibriert und deshalb wurde die Ordinate immer in der Einheit Millivolt [mV] angegeben. Das Vorzeichen der Temperaturdifferenz bestimmt die Richtung der Abweichung von der Nulllinie. Entgegen einer weit verbreiteten Konvention in der thermischen Analyse [88] werden exotherme Vorgänge mit einer positiven Steigung (in Richtung größerer Ordinatenwerte) und endotherme mit einer negativen Steigung (in Richtung kleinerer Ordinatenwerte) aufgenommen. Die Auftragung entspricht den Empfehlungen der „International Confederation for Thermal Analysis“ (ICTA) [85].

3.2 Auswertung der kalorimetrischen Daten

Dieser Abschnitt beschreibt die Vorgehensweise für die Auswertung der erhaltenen Datensätze der kalorimetrischen Messungen. Die Anwendung dieser Schritte auf die erhaltenen Messwerte wird ab Kapitel 4 vorgenommen.

3.2.1 DSC-Messungen

Mit DSC-Messungen wird das thermische Verhalten einer Probe untersucht, wenn sie einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. Die Gestalt der Messkurve ist sowohl von der Art des thermischen Ereignisses als auch von der Probenbeschaffenheit abhängig.

3.2.1.1 Messdatenerfassung und Auswertung

Die Abbildung 3.6 zeigt als Beispiel für eine Auswertung das Thermogramm der polymorphen Verbindung Terephthaldehyd-bis-(4-n-butylphenylimin) (TBBA). Die zu Beginn der Messwertaufzeichnung lineare Basislinie erfährt mit dem Beginn des Temperaturprogramms einen Versatz. Dieser rührt von den unterschiedlichen Wärmekapazitäten der Probe und der Referenz her und nimmt mit steigender

Programmrate zu (Gl. 2.52). Eine Umwandlung erster Ordnung, die mit einer Enthalpieänderung verbunden ist, wird als Peak aufgezeichnet. Als Umwandlungstemperatur wird die extrapolierte Anfangstemperatur des Peaks angenommen. Die „wahre“ Umwandlungstemperatur wäre die erste Abweichung der Messkurve von der Basislinie. Weil dieser Punkt aber nicht immer exakt zu bestimmen ist, wird die Umwandlungstemperatur nach folgendem Verfahren bestimmt: Mit Hilfe von Tangenten, die an die vorausgehende Basislinie und an den ersten Wendepunkt des Peaks angelegt werden (Abb. 3.6), lässt sich die Umwandlungstemperatur als Schnittpunkt der beiden extrapolierten Geraden reproduzierbar bestimmen. Die ermittelten Umwandlungstemperaturen sind von der gewählten Heizrate abhängig. Besonders bei schnellen Temperaturprogrammen werden Umwandlungstemperaturen registriert, die zu höheren Werten hin verschoben sind. Kleine Heizraten erlauben u. U. eine bessere Auflösung eng benachbarter Peaks. Deshalb ist eine Angabe der Programmrate sinnvoll. Auch die Größe des Wärmewiderstandes zwischen Temperaturfühler und Probe hat eine Auswirkung auf die zeitkorrekte (und damit temperaturrichtige) Darstellung eines Peaks. Große Wärmewiderstände führen zu einer starken zeitlichen Verschmierung des Messsignals. Im Allgemeinen sind die Wärmewiderstände von Leistungskompensationskalorimetern jedoch klein, so dass auf aufwändige Korrekturrechnungen verzichtet werden kann [81].

Die Fläche unterhalb eines Peaks repräsentiert -wie bereits diskutiert- die Umwandlungsenthalpie $\Delta H_{ir} = \int \frac{dH}{dt} \cdot dt$. Die zur Bestimmung notwendige Basislinie wird aus dem Verlauf der Basislinie vor und nach dem Peak konstruiert. Im Idealfall ist der Verlauf der Basislinie vor und hinter dem Peak identisch. Abweichungen treten auf, wenn sich z. B. die Wärmekapazität der Probe in Folge des thermischen Ereignisses geändert hat. Die Festlegung der Peakanfangs- und endtemperatur ist in diesem Fall entscheidend für die Qualität der Peakflächenangabe. Details zur Basislinienkonstruktion unter nicht idealen Bedingungen finden sich in Ref. [81].

Eine Umwandlung zweiter Ordnung macht sich in einem Basislinienversatz bemerkbar, da keine Enthalpieänderung, sondern nur ein Sprung der Wärmekapazität auftritt. Hier wird als Umwandlungstemperatur der Schnittpunkt der Wendetangente mit der extrapolierten Basislinie vor der Umwandlung angenommen (vgl. Abb. 3.6, Übergang SmC-SmA). Die Auswertungen werden halbautomatisch nach den oben beschriebenen Verfahren

mittels eines C-Programms am Computer vorgenommen. Zur Bestätigung von DSC-ermittelten Phasenübergangstemperaturen stellt die Polarisationsmikroskopie eine gute Ergänzung dar. Auch dieses Verfahren lässt sich automatisiert betreiben [83].

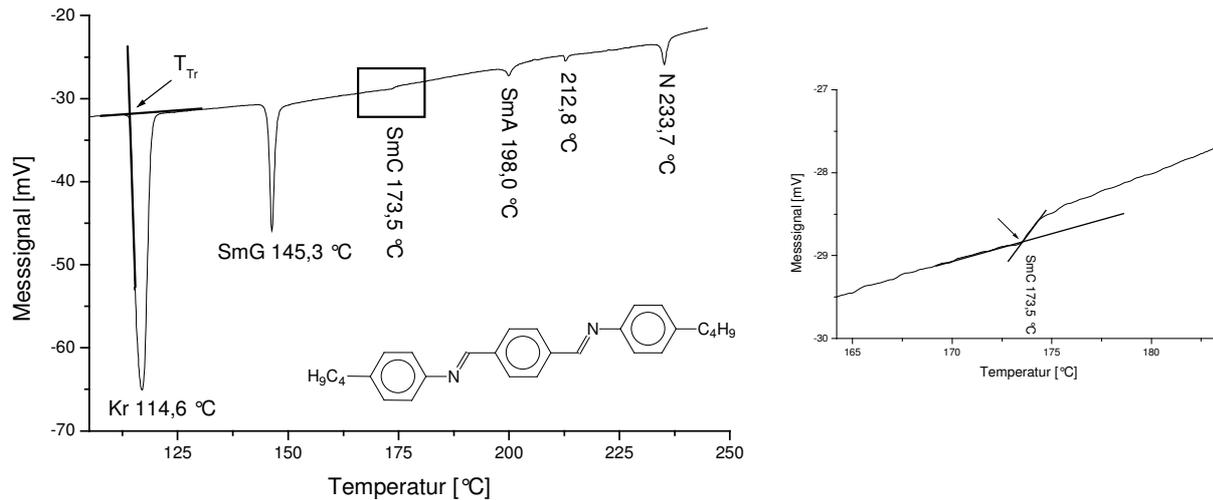


Abb. 3.6: Thermogramm von TBBA (1. Heizen 10K/min), rechts ist die Ausschnittsvergrößerung der Phasenumwandlung 2. Ordnung zur SmC-Phase gezeigt.

3.2.2 Photo-DSC-Messungen

Im Unterschied zu den DSC-Messungen wird hier nicht das Verhalten einer Probe untersucht, wenn sie einem Temperaturprogramm unterworfen wird, sondern ihre photochemische Reaktion bei Bestrahlung mit Licht. Diese Messungen werden in der Mehrzahl der Fälle isotherm (Temperaturrate=0) durchgeführt. Mit der DSC-Technik können nur solche Vorgänge untersucht werden, bei denen eine Reaktionsenthalpie oder allgemein eine Änderung im thermischen Verhalten auftritt. Bei den hier untersuchten Proben führt eine Bestrahlung zu einer Polymerisationsreaktion. In den folgenden Abschnitten werden die Registrierung solcher Datensätze und die darin enthaltenen Informationen erläutert.

3.2.3.1 Messdatenerfassung und Korrektur

Die Photo-DSC-Messungen in dieser Arbeit bestehen immer aus zwei aufeinanderfolgenden Einzelmessungen. Das ist notwendig, weil ein Teil der absorbierten Strahlung zur Erwärmung der Probe führt und somit zur Reaktionsenthalpie scheinbar beiträgt. Zur Minimierung dieses Einflusses wird direkt im Anschluss an die erste Messung eine weitere mit identischen Parametern (Lichtintensität, Temperatur, Messzeit) gestartet, die von der ersten Messung subtrahiert wird. Dieses Verfahren ist nur anwendbar, wenn nach Beendigung der ersten Messzeit eine für die gegebene Temperatur vollständige Reaktion stattgefunden hat. Der einfachste Fall für die Auswertung liegt vor, wenn die Wärmekapazität von Edukt und Produkt nahezu identisch ist und eine vollständige Reaktion stattgefunden hat. Dann ist es möglich, den Anfang und das Ende der registrierten Basislinie durch eine Horizontale am Fuß des Peaks zu verbinden. In Abb. 3.7 ist die Vorgehensweise graphisch veranschaulicht.

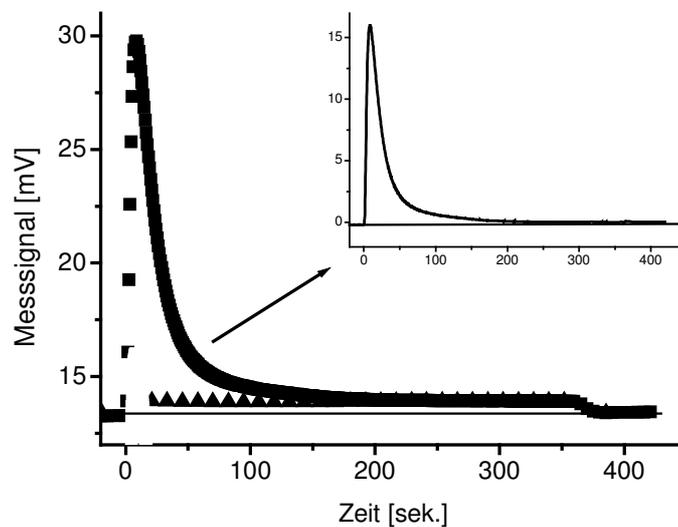


Abb. 3.7: ■ 1. Messzyklus, ▲ 2. Messzyklus,
 -- korrigierte Messwerte entsprechen der Differenz zwischen ■ und ▲

Die Abb. 3.8 zeigt an der Spitze einen typischen korrigierten Basisdatensatz einer Photo-DSC-Messung. Es ist eine dem Wärmefluss [J s^{-1}] proportionale Spannung als Funktion

der Zeit aufgezeichnet. Für eine Vergleichbarkeit verschiedener Messungen ist die Bestimmung einer normierten Polymerisationsrate [s^{-1}] sinnvoll. Dazu werden der Einfluss der Probenmasse m und die Anzahl der Acrylatgruppen z pro Molekül eliminiert. Das Ergebnis ist eine Größe, die die umgesetzte Wärmemenge pro Zeiteinheit angibt.

$$R = \frac{\Delta Q_{\text{reakt}} \cdot M}{z \cdot \Delta H_{\text{Acr}} \cdot m} [s^{-1}] \quad (3.1)$$

Für die Reaktionsenthalpie einer Acrylatgruppe (ΔH_{Acr}) wurde ein Wert von $78.000 \text{ J mol}^{-1}$ verwendet [89]. In Abbildung 3.8a ist eine Auftragung nach obiger Gleichung dargestellt. Aus diesen Daten lassen sich weitere Auftragungen extrahieren. Zur Darstellung des Reaktionsumsatzes als Funktion der Zeit ist eine schrittweise Integration der Fläche unter der Kurve nötig. Das geschieht auf graphischem Wege mittels eines Computerprogramms. Die Genauigkeit ist dabei durch die Auflösung des Bildschirms bestimmt, weil die Integrationsmarken mindestens mit dem minimalen Abstand der Pixel verschoben werden müssen. Die Integralfläche F berechnet sich in folgender Weise:

$$FE_t = (R_2 - R_1) \cdot \Delta t + FE_{t-1}. \quad (3.2)$$

Die Variablen „FE“ stehen für die ermittelten Flächeneinheiten und „R“ sind die zu den jeweiligen Zeitpunkten „t“ auftretenden Reaktionsraten.

Zur Bestimmung der Reaktionswärme wird dieses Ergebnis mit einer Fläche bekannter Wärmemenge korreliert. Der Umsatz ist das Verhältnis der ermittelten Wärmemenge $\Delta H [\text{J g}^{-1}]$ zu der maximal möglichen Reaktionswärme $z \cdot \Delta H_{\text{Acr}} [\text{J mol}^{-1}]$, wenn alle funktionellen Gruppen reagiert hätten.

$$P = \frac{\Delta H \cdot M}{z \cdot \Delta H_{\text{Acr}}} \cdot 0,01 [\%] \quad (3.3)$$

Das Ergebnis dieses Verfahrens zeigt Abbildung 3.8b.

Zur Erzeugung der dritten Darstellung (Abb. 3.8c) wurde die Zeitachse aus den beiden vorherigen Graphen eliminiert und die Ordinaten wurden gegeneinander aufgetragen. So wird die Abhängigkeit der Polymerisationsrate vom fortschreitenden Umsatz deutlich. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum in der Rate zu höheren Umsätzen, da der Eintritt in den Glaszustand erst später erfolgt.

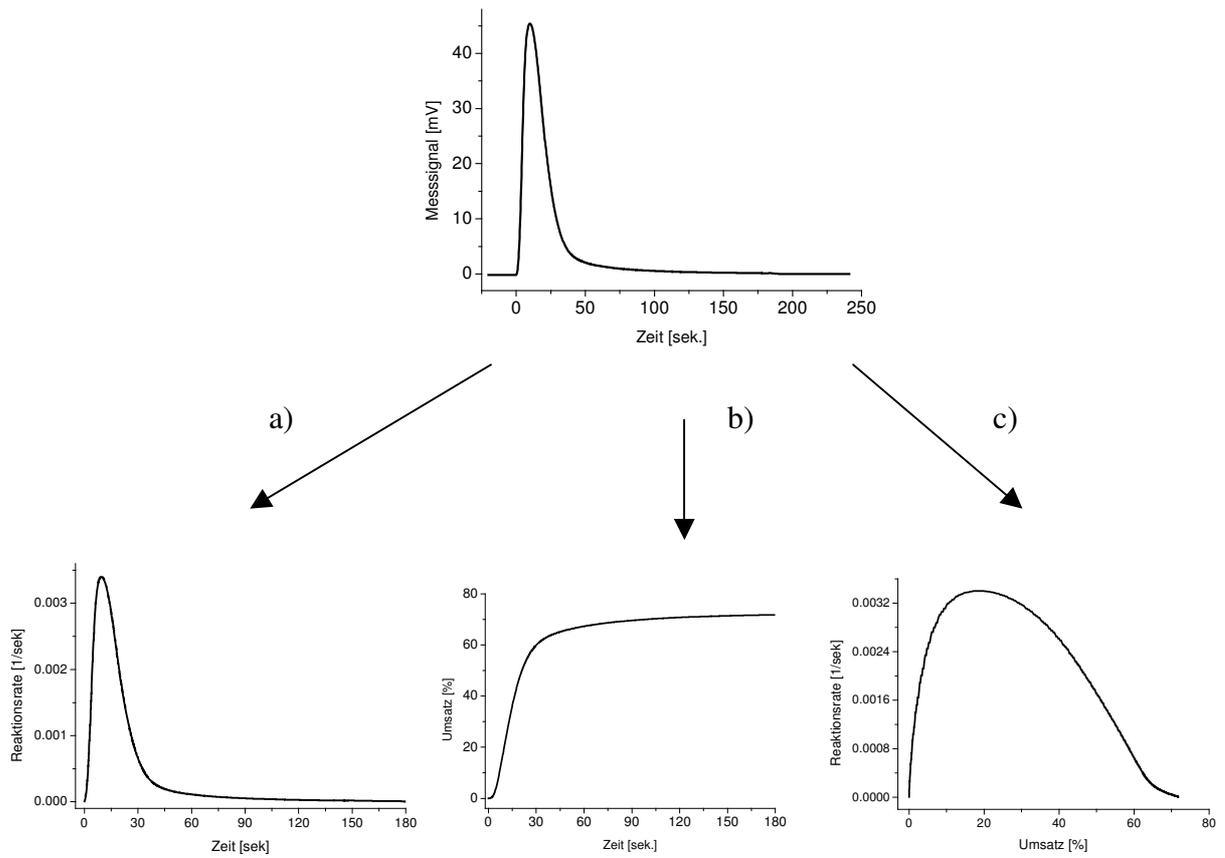


Abb 3.8: Auftragsvarianten aus einem Photo-DSC-Rohdatensatz (an der Spitze)

- a) normiertes Messsignal, Reaktionsrate/Zeit
- b) Umsatzverhalten, Doppelbindungsumsatz/Zeit
- c) Reaktionsrate/Doppelbindungsumsatz

Die Daten zu allen Auftragsvarianten wurden mit Hilfe eines C-Programms direkt aus den erzeugten ASCII-Rohdatensätzen der Vor- und Nachmessung nach Subtraktion voneinander (Diagramm an der Spitze von Abb. 3.8) ermittelt.

3.3 Aufbau zur Messung von Reflexionsspektren

Die Charakterisierung der cholesterischen Proben hinsichtlich ihrer Selektivreflexionswellenlänge erfolgte in einem Polarisationsmikroskop (Leitz Ortholux II Pol-BK), das mit einer Spektrometerkamera (PR650, Photo Research) auf dem Phototubus ausgerüstet ist. Während einer Messung befindet sich die Probe auf einem nicht reflektierenden Untergrund (schwarze Pappe) in einem Mikroskopheiztisch (Mettler, FP82) und wird dort mit einem Auflichtkondensator bei 10-facher Vergrößerung zwischen gekreuzten Polarisatoren untersucht.

Das in die Spektrometerkamera einfallende Licht wird dort nach Dispersion auf einem Diodenarray detektiert. Der Wellenlängenbereich umfasst 400 nm in einem Bereich von 380 nm bis 780 nm bei einer minimalen Auflösung von 4 nm. Das gesamte Spektrum (Intensitäten in Abhängigkeit der Wellenlänge) kann auf einen PC übertragen und dort als Text-Datei zur weiteren Verarbeitung abgelegt werden.

Das registrierte Spektrum ist von der verwendeten Beleuchtung der Probe abhängig. Zur Minimierung dieses Einflusses wurde das gemessene Spektrum durch das Lampenspektrum der Mikroskopbeleuchtung (12V, 100W Halogenlampe) dividiert. Dieses Verfahren ist nur anwendbar, wenn für beide Spektren dieselbe Beleuchtung bei gleicher Intensität verwendet wird. Zur Aufnahme des Lampenspektrums befindet sich am Ort der Probe ein Aluminiumspiegel, der eine annähernd gleiche Reflektivität über den beobachteten Wellenlängenbereich zeigt. Die Polarisatoren standen dabei parallel zueinander im Strahlengang. Der übrige Messaufbau blieb dabei unverändert.

3.4 Methode zur Charakterisierung der Doppelbrechung

Die Messung der winkelabhängigen Doppelbrechung eines makroskopisch orientierten nematischen Flüssigkristalls wird in einem Polarisationsmikroskop durchgeführt, indem die Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren um definierte Winkel manuell gedreht wird. Die Probe befindet sich dabei in speziell vorbehandelten DSC-Pfännchen (vgl. 3.8.1.2) und auf Grund der Lichtundurchlässigkeit findet die Messung in Reflexion statt. Für jeden Winkel wird die dazugehörige Lichtintensität mit einem Photomultiplier (R212, Hamamatsu), der sich auf dem Phototubus des Mikroskops befindet, registriert. Eine Auftragung der Lichtintensitäten über den Winkeln ergibt einen sinusförmigen modulierten

Kurvenverlauf mit einer Periodizität von 90° . Das Reflexionsverhältnis ist der Quotient aus maximaler und minimaler Lichtintensität. Wenn im Idealfall, bei perfekter Orientierung der doppelbrechenden Substanz, die optische Achse mit der Orientierung eines Polarisators zusammenfällt, ist die minimale Lichtintensität gleich Null.

3.5 Aufbau zur Bestimmung von Schaltzeiten flüssigkristalliner Mischungen

Die Apparatur zur Bestimmung elektrooptischer Schaltzeiten besteht aus einem Makroskop (Wild M420), auf dessen Phototubus ein Photomultiplier (PR 1402 RF, Photo Research) aufgesetzt ist. Die zu untersuchende Probe befindet sich im Durchlicht zwischen zwei drehbaren Polarisatoren in einer planar orientierenden und leitend beschichteten Glastestzelle ($15 \mu\text{m}$, EHC). An die Zelle wird mit einem Funktionsgenerator (Analogic 2030) eine Rechteckwechselfspannung angelegt, und das Antwortsignal als Lichtintensitätsänderung mit dem Photomultiplier detektiert. Bei nicht ausreichender Ansteuerspannung ($> 10\text{V}$) für eine Zelle kann ein Hochspannungsverstärker (7500 amplifier, Krohn-Hite) verwendet werden, der eine Spannung bis ca. 200 V liefern kann. Beide Spannungssignale werden auf einem Zweikanal-Speicheroszilloskop (4072, Gould) dargestellt, von wo sie zur weiteren Verarbeitung in einen Computer eingelesen werden können.

3.6 Holographischer Aufbau

Zum Einschreiben einer Gitterstruktur in PDLC-Proben wurde ein holographischer Aufbau benutzt. Ein Ar-Ionen Laser (Innova, Coherent), der eine Emissionswellenlänge von 514 nm (grün) besitzt, dient dazu, die Polymerisation zu initiieren. Die Gitterstruktur wird durch eine Intensitätsmodulation des Laserlichts durch Interferenz erzeugt. Dazu durchläuft der Laserstrahl einen Strahlteiler ST, und die beiden Teilstrahlen werden am Ort der Probe überlagert (vgl. Abb. 3.9). Die Gitterkonstante g wird nach Gleichung 3.4 berechnet.

$$g = \frac{\bar{n} \cdot \lambda}{\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2} = \frac{\lambda_0}{\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2} \quad \text{mit } \lambda = \frac{\lambda_0}{\bar{n}} \quad (3.4)$$

$\alpha_{1,2}$ sind die Winkel zwischen der Probennormalen und den einfallenden Strahlen, so dass

zur Berechnung von α die Gleichung 3.5 geschrieben werden kann.

$$\alpha_{1,2} = \arcsin\left(\frac{b_{1,2}}{l_{1,2}}\right) \quad (3.5)$$

Mit dem verwendeten Aufbau lässt sich eine Gitterkonstante von $5,9 \mu\text{m}$ erzeugen. Der Durchmesser des Laserstrahls beträgt 3 mm . Die Lichtintensität am Ort der Probe wurde zur Vergleichbarkeit mit den Photo-DSC-Experimenten, bei denen als Beleuchtungsquelle grüne LEDs verwendet wurden (vgl. Kap 3.1.2), angepasst. Dazu wurden Neutraldichtfilter (Schott Glaswerke) in den Strahlengang vor den Strahlteiler gestellt, die die Lichtintensität auf ca. 2 mW cm^{-2} abschwächen. Für Messungen bei variablen Lichtintensitäten wurden entsprechend weitere Graufilter hinzugefügt. Die Substanzmischungen wurden in Glastestzellen ($25 \mu\text{m}$, EHC Japan) gefüllt, die senkrecht zum Strahlengang aufgestellt wurden. Zur Initiierung der Polymerisation enthalten die Proben den „grünlicht-sensitiven“ Photoinitiator Irgacure 784.

Während der Polymerisation ist es möglich, die Kinetik der Gitterbildung zu verfolgen, indem die Probe gleichzeitig mit einem He-Ne Laser (633 nm) bestrahlt wird und am Ort des 0. und 1. Beugungsmaximums mit Photodioden (ThorLabs) der zeitliche Intensitätsverlauf detektiert wird. Ein Rotfilter vor den Detektoren verhindert den Einfall der Strahlung des grünen Lasers und anderem Fremdlicht. Das rote Licht des HeNe-Lasers initiiert keine Polymerisation. Die Intensitätsdaten werden zeitabhängig (25 Punkte s^{-1}) auf einem Oszilloskop registriert und können von dort in einer Textdatei ausgelesen werden. Mit demselben Aufbau ist es möglich, die Beugungseffizienz bei verschiedenen Ansteuerspannungen der Flüssigkristallzelle zu bestimmen. Dazu wird die Probe nur mit dem roten Laserlicht bestrahlt und die Intensität der Beugungsordnungen wird spannungsabhängig registriert. Für Spannungen oberhalb des Limits des Funktionsgenerators wurde ein modifizierter Audio-Verstärker genutzt, der frequenzabhängig Wechselfspannungen bis zu $1000 \text{ V}_{\text{pp}}$ liefern kann. Die Messung erfolgt computergestützt, indem mittels eines C-Programms der Funktionsgenerator angesteuert wird und die zugehörigen Spannungen der Photodioden über ein Voltmeter (DMM2000,

Keithley) eingelesen werden. Die Wartezeit zwischen jeder Spannungsänderung beträgt ca. vier Sekunden. Der gesamte Datensatz wird zur weiteren Verwendung als ASCII-Datei abgespeichert.

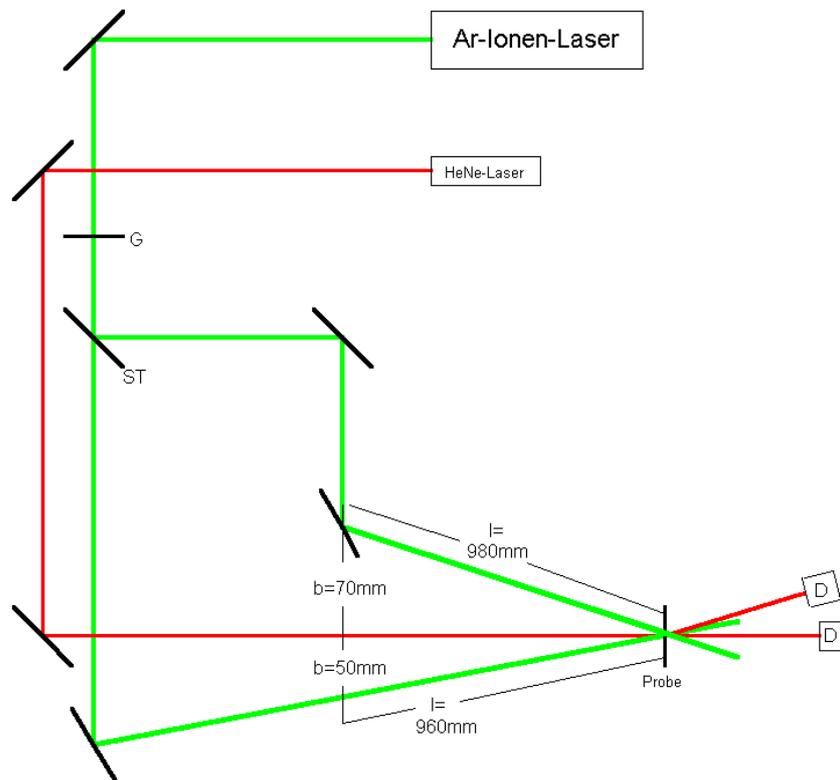


Abb. 3.9: Strahlengang des Aufbaus zu Erzeugung von HPDLCs.
G: Graufilter, ST: Strahlteiler, D: Photodioden

3.7 Verwendete Substanzen

In den folgenden Abschnitten werden alle verwendeten Verbindungen vorgestellt. Die angegebenen Umwandlungstemperaturen wurden aus den Ergebnissen von Standard-DSC-Messungen in der modifizierten Messapparatur bestimmt. Es wird dabei die Umwandlungstemperatur des Aufheizvorgangs angegeben, weil einige der Substanzen beim Abkühlen nicht sofort kristallisieren, sondern glasartig erstarren. Die Kristallisation setzt erst stark verzögert ein. Bei allen untersuchten vernetzbaren Verbindungen handelt es sich bis auf eine Ausnahme um Acrylatmonomere, mit einer unterschiedlichen Anzahl reaktiver Gruppen. Zur Herstellung von PDLCs wurde zusätzlich ein Thiol-en-System als reaktive Komponente untersucht.

3.7.1 Mesogene Acrylatmonomere

- Die Grundstruktur einer homologen Reihe von nematischen Monomeren ist in Abbildung 3.10 dargestellt und die Tabelle 3.1 zeigt die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Verbindungen.

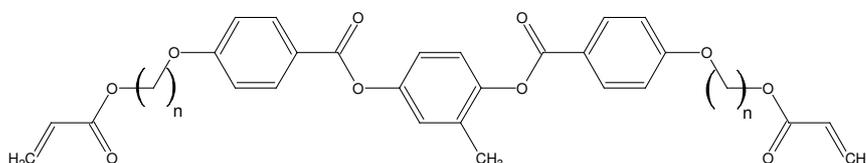


Abb. 3.10: allgemeine Strukturformel der nematischen Diacrylatmonomere der C_nM-Reihe

Tabelle 3.1: Daten der Diacrylatreihe der allg. Form C_nM/H

n(CH ₂)	Bezeichnung	Molmasse [g/mol]	T _{Tr} [°C], aufheizend	Hersteller
3	C3M (RM257)	588	K 70 N 126 I	Merck
6	C6M	672	K 86 N 110 I	Eigensynthese
10	C10M	784	K 45 N 83 I	Eigensynthese
10	C10H	770	K 75 S _A 101 N 115 I	Eigensynthese

Die Verbindung C10H hat dieselbe Grundstruktur wie die Substanz C10M; es fehlt jedoch die Methylgruppe am zentralen Phenylring. Deshalb tritt zusätzlich die smektische Phase (S_A) auf. Die Details zu den selbstsynthetisierten Verbindungen finden sich im Anhang A2.

- Eine weitere Gruppe nematischer Monomerverbindungen wird durch die folgenden Substanzen repräsentiert.

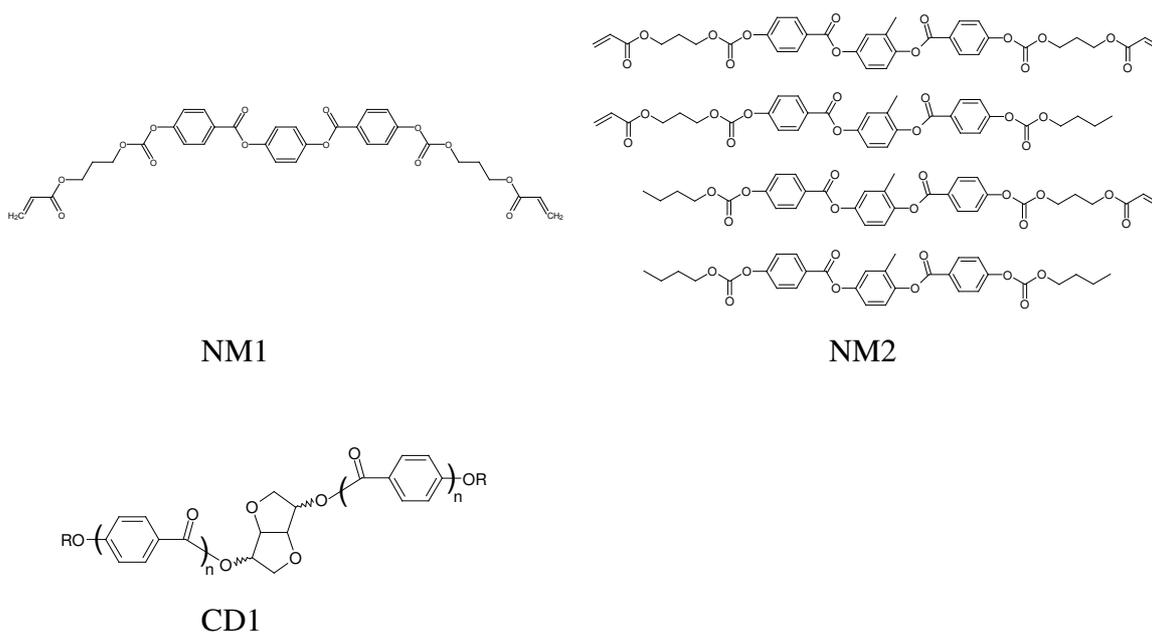


Abb. 3.11: Strukturen der reaktiven Monomere NM1, NM2, CD1

Tabelle 3.2: Daten der Verbindungen, die für den optischen Speichereffekt verwendet wurden

Bezeichnung	Molmasse [g/mol]	T_{Tr} [°C]	Hersteller
NM1	676	N 126 I	BASF
NM2	620, als Mittelwert	N 142 I	BASF
CD1 (chiral)			BASF

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um neuartige, zum Teil glasbildende, nematische Monomere (NM) der Firma BASF. NM2 ist eine statistische Mischung von Substanzen gleichen Grundgerüsts wie das Diacrylat NM1, jedoch mit einer unterschiedlichen Anzahl reaktiver Gruppen (s. Abb.3.11). Als Zusammensetzung wurde ein Verhältnis von 1:1:1:1

angenommen (statistische Mischung). Auf die vernetzbaren Komponenten bezogen, beträgt die mittlere Funktionalität 1,3.

Zur Induzierung cholesterischer Phasen kann der chirale Dotierstoff CD1 verwendet werden. Es handelt sich dabei um ein Zuckergrundgerüst (Sorbitolderivat), das aufgrund seines hohen Verdrillungsvermögens einer nematischen Phase nur zu einem geringen Anteil (6-9 Gew.-%) zugegeben werden muss, damit eine Selektivreflexion im sichtbaren Bereich auftritt.

3.7.2 Isotrope Acrylatmonomere

Neben den mesogenen Acrylatmonomeren wurden zu Vergleichszwecken Systeme ohne innere Ordnung (isotrope Monomere) untersucht.

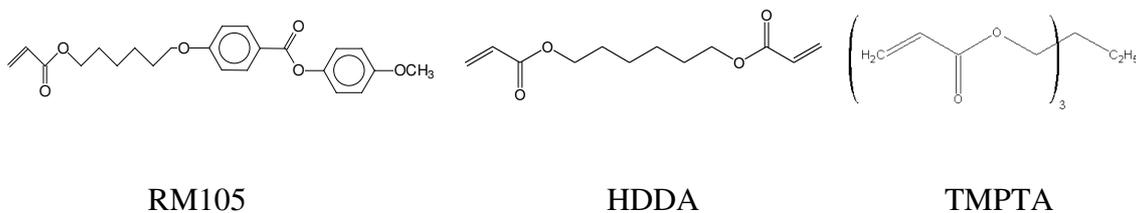


Abb. 3.12: Strukturformeln isotroper Acrylatmonomere

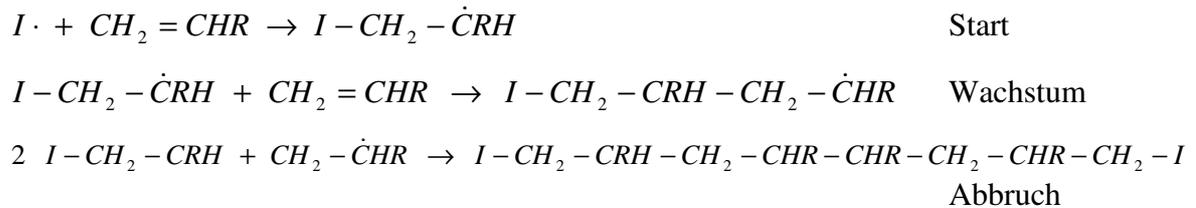
Tabelle 3.3: Daten der isotropen Acrylatmonomere

Bezeichnung	Molmasse [g/mol]	Funktionalität	T _{kr} [°C]	Hersteller
RM105	398	1	63	Merck
HDDA	226	2	-3	UCB
TMPTA	300	3	-22	UCB
Ebecryl 1290	1000	6		UCB
Ebecryl 264	2000	12		UCB

Als monofunktionale Komponente wurde die Verbindung RM105 eingesetzt, die ein ähnliches Grundgerüst wie RM257 besitzt, jedoch kein flüssigkristallines Verhalten zeigt. HDDA (Hexandioldiacrylat) ist ein klassisches difunktionales Monomer, das als reaktiver Verdüner hochviskosen vernetzbaren Beschichtungsstoffen wie z. B. TMPTA

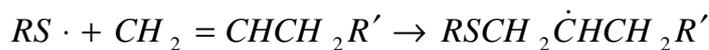
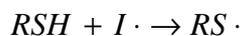
(Trimethylolpropantriacrylat) oder dem besonders zähflüssigen Ebecryl 1290 zugesetzt werden kann. Die beiden letztgenannten Verbindungen wurden als reaktive Komponente in polymer-dispersed-liquid-crystal-Systemen (PDLCs) eingesetzt. Ebecryl 1290 und Ebecryl 264 sind keine Monomere, sondern Urethan-Acrylat-Oligomere.

Alle Acrylate reagieren nach folgendem Reaktionsschema:



3.7.3 Thiol-en-System

Zusätzlich zu den Acrylatmonomeren wurde auch ein Thiol-en-System zur Realisierung von PDLCs eingesetzt. Es handelt sich dabei um das Handelsprodukt NOA65 (Norland Optical Adhesive, Norland Optics), einen UV-härtenden Kleber. Er besteht aus einer Mischung von Trimethylpropan-diallylether, Trimethylpropan-tristhiol, Isophorondiisocyanat und Benzophenon als Photoinitiator für den UV-Bereich. Die Polymerisation verläuft über eine Kombination zwischen einer radikalischen Vernetzung und einer stufenweisen Polymerisation. Aus diesem Umstand erklärt sich der langsame Anstieg der Viskosität und der hohe Gesamtumsatz von nahezu 100%, so dass keine weitere Schrumpfung des Polymers beobachtet wird. Die folgende Abbildung zeigt schematisch die Schritte der radikalischen Polymerisationsreaktion.



Durch den Einsatz multifunktionaler Monomere lassen sich analog zu den Acrylaten Polymernetzwerke herstellen.

3.7.4 Nicht vernetzbare Verbindungen

Die folgenden drei Verbindungen besitzen keine reaktiven Gruppen und sollten sich daher in Mischungen mit Monomeren bei der Belichtung inert verhalten.

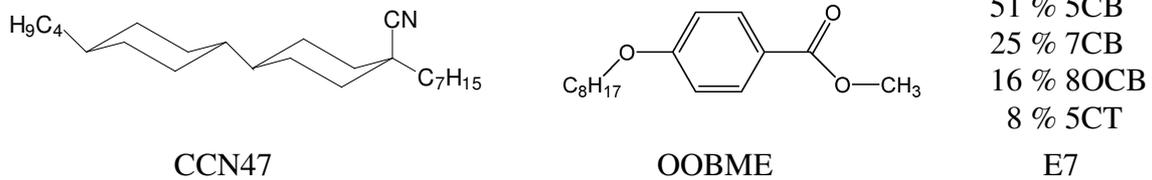


Abb. 3.13: Strukturformeln der nichtreaktiven Komponenten

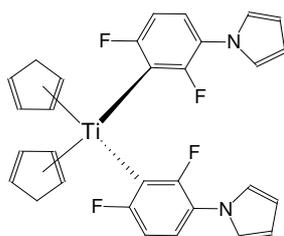
Tabelle 3.4: Daten der unreaktiven Komponenten

Bezeichnung	Molmasse [g/mol]	T _{Tr} [°C]	Hersteller
CCN47	345	K 28 S _A 33 N 61 I	Merck
OOBME	216	K 33 I	Lancaster
E7	271, als Mittelwert	K -10 N 61 I	Merck

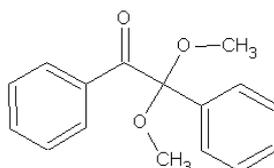
Für Untersuchungen der Monomere in verdünnten Systemen wurden nicht polymerisierbare Verbindungen zugegeben. Die Substanz CCN47, ein flüssigkristalliner Vertreter, wurde ausgewählt, da sie selbst nur eine geringe UV-Absorption zeigt. Dies wirkt sich günstig auf einen geringen Basislinienversatz aus. Der nicht mesogene Octyloxybenzoesäuremethylester (OOBME) zeigt aufgrund seiner „flüssigkristall-ähnlichen“ Struktur eine gute Löslichkeit in den Mischungen mit mesogener Komponente. Die flüssigkristalline Mischung E7 wurde zur Untersuchung von polymer-dispersed-liquid-crystal-(PDLC)-Systemen verwendet, die z.B. als holographische Speicher Verwendung finden.

3.7.5 Photoinitiatoren

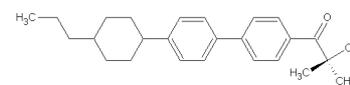
Es wurden drei verschiedene Typen von Photoinitiatoren verwendet, die sich in ihrer max. Absorptionswellenlänge unterscheiden sowie in ihrer Fähigkeit, sich in flüssigkristalliner Umgebung einheitlich ausrichten zu lassen.



Irgacure 784



Irgacure 651



BDH 1468

Abb. 3.14: Strukturformeln der Photoinitiatoren

Tabelle 3.5: Daten der verwendeten Photoinitiatoren

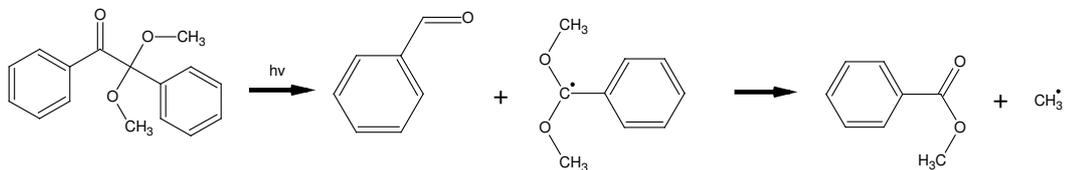
Bezeichnung	Molmasse [g/mol]	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm]	HWB [nm]	T_s [°C]	Hersteller
Irgacure 651	256	252 / 337	36	65	Ciba
Irgacure 784	512	378 / 470	50/35	166	Ciba
BDH 1468	364	297	52	152	Merck

Für die überwiegende Zahl der Experimente wurde die Verbindung 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (Irgacure 651) eingesetzt. Bei Bestrahlung mit UV-Licht zerfällt sie in einer photochemischen Reaktion in ein Benzoylradikal und ein 1,1-Dimethoxybenzylradikal, das seinerseits zum Benzo Säuremethylester und einem hochreaktiven Methylradikal dissoziiert. Beide gebildeten Radikale tragen zum Start der Polymerisation bei (Abb. 3.15a).

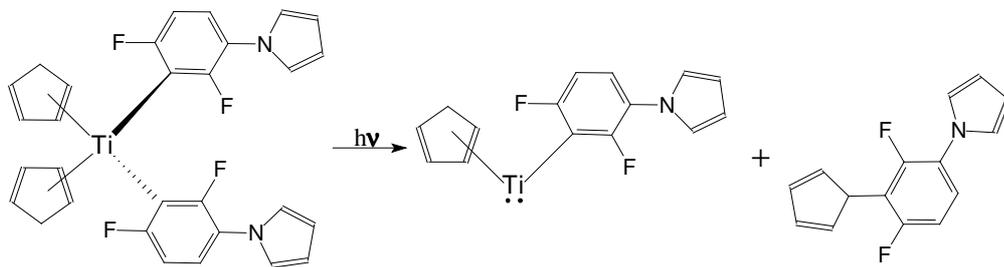
Die Verbindung bis(η-5-2,4-cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl)titan wurde ausgewählt, um Polymerisationsreaktionen auch mit weniger energetischem Licht, also im sichtbaren Spektralbereich, initiieren zu können, weil diese Substanz ihr Absorptionsmaximum im blau grünen Bereich des Spektrums besitzt. Das Dissoziationsprodukt ist ein Titandiradikal.

Um den Einfluss der Orientierung der Moleküle auf das Polymerisationsverhalten zu untersuchen, wurde ein stäbchenförmiger, dichroitischer Photoinitiator verwendet. In einer nematischen Umgebung orientiert er sich ebenfalls parallel zum Direktor des Flüssigkristalls. So ausgerichtet reagiert er bevorzugt photochemisch, wenn sein Übergangsmoment parallel zum elektrischen Feld des einfallenden Lichts liegt. Um eine unterschiedliche Absorption zu beobachten, muss das einfallende Licht ebenfalls in einer Richtung polarisiert sein. In Abbildung 3.15 sind die jeweiligen Photoinitiatoren mit ihren photochemischen Zerfallsprodukten dargestellt.

a)



b)



c)

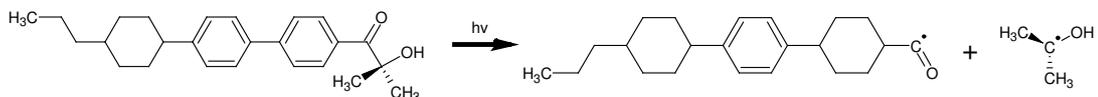


Abb. 3.15: Zerfall der Photoinitiatoren a) Irgacure651, b) Irgacure 784, c) BDH1468

3.8 Probenpräparation

Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen Präparationstechniken beschrieben, wobei hier nur auf die grundsätzliche Herstellungsweise der Proben eingegangen wird. Ihre genaue Zusammensetzung ist bei dem jeweiligen Experiment angegeben. Alle Mischungen, die photochemisch aktive Komponenten enthalten, wurden unter Gelblicht präpariert.

3.8.1 Thermoanalyse

Alle im DSC-Gerät vermessen Proben, wurden je nach Einwaagemenge in 30 μ l bzw. 50 μ l Standard-Aluminiumpfännchen (Perkin-Elmer) eingebracht. Dabei ist auf guten thermischen Kontakt zwischen Substanz und Pfännchenboden zu achten.

3.8.1.1 Standard-DSC-Messungen

Pulverförmige Substanzen wurden direkt, feinverteilt über den Pfännchenboden, eingewogen. Auf ein Aufschmelzen der Substanz vor der Messung wurde in fast allen Fällen verzichtet. So war sichergestellt, dass der Schmelzpeak auch bei Proben, die nach dem ersten Aufheizen beim Abkühlen glasartig erstarren oder metastabil in einem unterkühlten Zustand verbleiben, registriert werden konnte. Zur Bestätigung der gefundenen Messsignale wurden immer mehrere Aufheiz- und Abkühlzyklen durchlaufen. Falls die Proben im Anschluss an die thermische Analyse nicht hinsichtlich ihrer photoreaktiven Eigenschaften untersucht werden sollten, wurden die Pfännchen mit einem Aluminiumdeckel verschlossen. Proben, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, wurden ebenfalls direkt eingewogen, wobei hier insbesondere darauf zu achten ist, dass die Flüssigkeit den Pfännchenboden gut benetzt.

3.8.1.2 Photo-DSC-Messungen

Für Photo-DSC-Untersuchungen wurden die Probenpräparationstechniken den Anforderungen des jeweiligen Experiments angepasst. Auch hier ist immer auf guten thermischen Kontakt zum DSC-Ofen, sowie für die Bestrahlung zusätzlich auf eine große, gleichmäßige Oberfläche zu achten. Diese Anforderungen erfüllt am besten ein über den gesamten Pfännchenboden verteilter dünner Film der Substanz. Bei einem dicken Film ist es möglich, dass durch Lichtabsorption oberflächennaher Schichten ein unerwünschter

Intensitätsgradient entlang der Probentiefe auftritt. Weiterhin ist der blanke Aluminiumpfännchenboden für eine gleichmäßige Beleuchtung von Vorteil, da das nicht absorbierte Licht an der Unterseite wieder in die Probe reflektiert wird. Von allen verwendeten Aluminiumpfännchen wurde mit der Standard-DSC-Kapselpresse (Perkin-Elmer) der obere Verschlussrand entfernt, weil sie sonst auf dem Rand des Ofens aufliegen und nicht den Boden berühren. Zum Ausschluss von Sauerstoff, der die radikalische Polymerisation inhibiert, wurden die Proben ca. 3 Minuten vor dem Beginn der Messung im stickstoffgespülten DSC-Ofen aufbewahrt. Eine längere Wartezeit zeigte keinen signifikanten Effekt auf den Umsatz oder die Reaktionsgeschwindigkeit.

Einwaagen von Reinsubstanzen und Mischungen:

- Aus einer Lösung

Diese Methode wurde für die Mehrzahl der vermessenen Proben angewandt. Sie bietet den Vorteil einer guten Durchmischung der Komponenten ohne thermische Belastung (Aufschmelzen), und aus einer Lösung lassen sich auf einfache Weise mehrere Proben gleicher Zusammensetzung erhalten. Zur Herstellung wurden die einzelnen Bestandteile im entsprechenden Mengenverhältnis eingewogen und in Dichlormethan (CH_2Cl_2) gelöst. Anhand von Probewägungen wurde die notwendige Anzahl Tropfen aus einer Spritze für die gewünschte Einwaagemenge (im lösungsmittelfreien Zustand) ermittelt. Mit dieser Methode lassen sich relativ konstante Einwaagen für jede Probe realisieren. Für die reinen Monomerproben wurde eine Einwaage von 1-2 mg verwendet. In die Pfännchen, die durch eine unreaktive Komponente verdünnte Proben enthielten, wurde abhängig von der Zusammensetzung der Mischung eine Menge von ca. 5-10 mg eingewogen. Die auf diese Weise gefüllten Aluminiumpfännchen wurden direkt nach dem Befüllen bei ca. 40 °C auf einer Heizbank gelagert, wo dann der größte Teil des Lösungsmittels verdunsten konnte. Zur vollständigen Trocknung wurden die Proben vor der Messung ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bilden die meisten Substanzen jetzt einen dünnen Film auf dem Pfännchenboden aus. Einige Substanzen kristallisieren jedoch bevorzugt am oberen Rand eines Pfännchens aus. Um dennoch einen Film auf dem Boden zu erhalten, wurde nach dem Befüllen dieser Pfännchen eine runde Scheibe einer Polypropylenfolie (Kopierfolie) mit dem Durchmesser des Pfännchenbodens auf die Substanzoberfläche gelegt, wodurch allerdings das

Verdunsten des Lösungsmittels eine längere Zeit dauerte. Die UV-Transparenz ist aber weiterhin gewährleistet. Der genaue Substanzinhalt wurde durch Differenzwägung zwischen den zuvor leeren und gefüllten Aluminiumpfännchen bestimmt.

- Direkteinwaagen

Im Fall dieser Präparationstechnik wurden die einzelnen Substanzen direkt in der erforderlichen Menge in ein randloses Aluminiumpfännchen eingewogen. Die zuletzt zugegebene Komponente war der Photoinitiator. Die Schwierigkeit dieser Methode besteht darin, die Mengen richtig zu dosieren, weil es sich insbesondere bei dem Photoinitiator um Einwaagemengen in der Größenordnung von $< 0,03$ mg (ca. 1 Gew.-%) handelt. Betrachtet man ferner die Konstanz sowohl der Einwaagemenge als auch der genauen Zusammensetzung pro Pfännchen, ist die Schwankungsbreite der Einzeleinwaagen größer im Vergleich zur Einwaagemethode aus der Lösung. Zur Homogenisierung ist in diesem Fall eine thermische Belastung unvermeidbar, weil das Pfännchen zur guten Durchmischung des Inhalts auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes, bzw. bei flüssigkristallinen Mischungen oberhalb des Klärpunktes aufgeheizt werden muss. Bei dieser Temperatur werden die Substanzen mit einem Glasstäbchen gut verrührt und auf dem Pfännchenboden gleichmäßig verteilt.

- Orientierende Aluminiumpfännchen

Mit der unten beschriebenen Technik lassen sich Aluminiumpfännchen herstellen, die zu einer planaren Orientierung von calamitischen Flüssigkristallen führen. Hierzu wurde das sog. photo aligning angewendet, d. h. man benutzt eine Substanz (z. B. einen Zimtsäureester), die sich durch Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht einheitlich ausrichtet und als orientierendes Substrat für eine darüberliegende Flüssigkristallschicht dient. Zur Herstellung der orientierenden Aluminiumpfännchen beschichtet man ebene runde Aluminiumscheiben (mit einem Hammer geplättete DSC-Pfännchendeckel) mit einer solchen Substanz durch Aufschleudern (spincoating, 2000 Umdrehungen/min, 60 s). In diesem Fall wurde das kommerzielle Produkt LPP (linear photo polymerisation, Ciba) verwendet. Die so behandelten Scheiben werden bei ca. 125 °C für 10 Minuten im Trockenschrank aufbewahrt, damit das Lösungsmittel aus der LPP-Schicht verdunsten kann. Anschließend erfolgt 6 Minuten lang eine Bestrahlung mit linear polarisiertem UV-

Licht (10 mW cm^{-2} , Quecksilberniederdruckdampfampe, Müller Optik). Als UV-transparenter Polarisator wurde ein $10 \times 10 \text{ mm}$ dichroitischer Glaspolarisator (Codixx AG, Barleben) verwendet, der direkt vor der Aluminiumscheibe angebracht war. Bis zu diesem Verarbeitungsschritt ist es notwendig, die Arbeiten unter Gelblicht durchzuführen. Zur Herstellung von Pfännchen wurden die Aluminiumscheiben mit einem passenden Stempel manuell ca. $1,5 \text{ mm}$ tief in die Probenaufgabe der Standard-DSC-Verschlusspresse (Perkin-Elmer) gedrückt. So erhält man Pfännchen mit einem Volumen von ca. $30 \mu\text{L}$.

- Mikro-Glaszellen

Neben den Standard-Aluminium-Pfännchen können auch Messungen in Mikro-Glaszellen durchgeführt werden. So lassen sich Polymerisationsbedingungen in geschlossenen Zellen realisieren und es ist möglich, während der Messung ein elektrisches Feld an die Probe anzulegen. Die Zellen bestehen aus zwei, etwas versetzt übereinander geklebten, ITO-beschichteten Glasplatten mit der Kantenlänge $5 \times 5 \text{ mm}$. Die aufeinanderliegenden Seiten der Längskanten sind mit Sekundenkleber fixiert. Als Spacer wurden Glasfaserabschnitte verwendet, die aus einer Isopropanollösung auf die Glasplatten aufgesprüht wurden ($6 \mu\text{m} / 11 \mu\text{m}$). An die beiden überstehenden ITO-Flächen können ggf. die Zuleitungen für einen elektrischen Anschluss angelötet werden. Die Zellen werden durch Aufbringen eines Substanztropfens auf eine offene Seitenfläche befüllt, so dass die Substanz auf Grund von Kapillarkräften in die Zelle zieht. Ist die Verbindung bei Raumtemperatur fest oder hochviskos, kann eine Befüllung auch bei höherer Temperatur durchgeführt werden. Für einen guten thermischen Kontakt zum DSC-Ofen sorgt eine kleine Menge Wärmeleitpaste (Elektronikzubehörhandel), die die Zelle auch im Ofen fixiert und eine elektrisch leitende Verbindung der Zellenanschlüsse zum Ofen verhindert.

3.8.2 Reflexionsspektren

Die cholesterischen Mischungen, an denen Reflexionsspektren gemessen wurden (Kap. 4.1), bestanden aus drei Komponenten: einer flüssigkristallinen Substanz mit nematischer Phase, einem chiralen Dotierstoff (Verdriller) und einem Photoinitiator. Zuerst wurde die flüssigkristalline Komponente eingewogen, dann der Verdriller und zuletzt der Photoinitiator in einer Konzentration von ca. $1,0 \text{ Gew.-%}$, bezogen auf die gesamte Einwaage. Eine Homogenisierung der Komponenten erfolgte durch Verrühren bei einer

Temperatur oberhalb des Klärpunkts. Ein Teil der Probe (ca. 2 mg) wurde auf einen Objektträger gebracht und mit einem Deckgläschen bedeckt. Die nötige planare Orientierung (Grandjean-Textur) der Moleküle wurde durch gegenseitiges Scheren von Objektträger und Deckgläschen kurz unterhalb der Klärtemperatur erzeugt. Auf eine Beschichtung der Glasplatten mit orientierenden Substanzen (z.B. Polyvinylalkohol) wurde verzichtet, da sie keine besseren Ergebnisse lieferten.

3.8.3 PDLC-Systeme

Polymer-eingebettete Flüssigkristalle (polymer dispersed liquid crystals, PDLC) wurden durch polymerisations-induzierte Phasenseparation erzeugt. Die Ausgangsmischungen hierfür enthalten einen niedermolekularen Flüssigkristall, der in einem vernetzbaren Monomer dispergiert ist. Die flüssigkristalline Komponente wurde jeweils zuerst eingewogen. Im Anschluss daran wurde das Monomer zugesetzt. Als dritte Substanz enthielt die Mischung einen Photoinitiator, der in einem Anteil von ca. 1,0 Gew.-% zugegeben wurde. Zur Homogenisierung wurde die gesamte Einwaage in Dichlormethan (CH_2Cl_2) gelöst. Für Photo-DSC-Messungen wurde die Lösung direkt in Aluminiumpfännchen gefüllt, wo dann das Lösungsmittel verdunstete. Zur Verwendung in Standardtestzellen (EHC, $25\mu\text{m}$) wurde die Einwaage nach Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Befüllung gibt man einen kleinen Tropfen der Substanzen auf die offene Seite einer Testzelle. Durch Kapillarkräfte beginnt sich die Zelle zu füllen. Zur Erniedrigung der Viskosität der Mischung wird bei ca. $40\text{ }^\circ\text{C}$ gearbeitet.

3.8.4 Elektronenmikroskopie/AFM

Zur Untersuchung der Polymermorphologie von holographisch strukturierten PDLCs wurden elektronenmikroskopische und AFM-Aufnahmen gemacht. Dazu ist es notwendig, alle niedermolekularen Bestandteile aus der Probe zu entfernen. Diese Extraktion wurde mit einer Lösungsmittelmischung aus n-Heptan und Dichlormethan (7:3) durchgeführt, indem die Zellen in die leicht gerührte Mischung für drei Tage eingelegt wurden. Nach anschließender Trocknung bei Raumtemperatur für ca. 24 Stunden, wurden die Proben durch Gefrierbruch (Eintauchen in flüssigen Stickstoff) geöffnet. Für die Elektronenmikroskopie wurde der zu untersuchende Bereich auf eine für den Probenhalter des Elektronenmikroskops geeignete Größe von ca. $10 \times 10\text{ mm}$ zugeschnitten. Weil die

elektrische Leitfähigkeit des Polymers zu gering ist, lädt sich die Probe stark auf. Um mit dem verwendeten Standarddetektor des Elektronenmikroskops (JSM-5610, Jeol) ein kontrastreiches Bild zu erhalten, wurden die Proben mit Gold besputtert. Dabei ist darauf zu achten, dass die Menge des abgeschiedenen Goldes einen kritischen Wert nicht überschreitet (≤ 30 nm); andernfalls geht strukturelle Information der Probe verloren. Über die exakte Schichtdicke des Goldes ist keine Aussage möglich, weil der Strom der Sputterquelle nicht konstant zu halten ist und die Qualität des Vakuums in der Probenkammer nicht bekannt ist. Dadurch sich die Sputterraten bei jedem Beschichtungsprozess nicht konstant. Als notwendiges Kriterium für eine brauchbare Schichtdicke hat sich herausgestellt, wenn die Probe nach dem Prozess noch transparent erscheint.

AFM-Aufnahmen können ohne weitere Behandlung der aufgebrochenen Zellen gemacht werden. Sie wurden im Pulsed-Force-Modus mit einem Gerät der Firma Witec (Modell AlphaSNOM) durchgeführt. Der betrachtete Ausschnitt beträgt $95 \mu\text{m} \times 95 \mu\text{m}$.

4 Ergebnisse und Diskussion

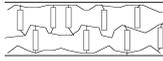
4.1 Optischer Speichereffekt in cholesterischen Flüssigkristallen

Die Selektivreflexion von cholesterischen Flüssigkristallen ist eine besonders bemerkenswerte optische Erscheinung. Gelingt es, sie gegenüber äußeren Einflüssen zu stabilisieren (z. B. durch Polymerisation), kann man diese Flüssigkristalle zur Speicherung von Informationen oder zur Konstruktion von statischen optischen Bauelementen (z.B. Farbfiltern) nutzen [1, 90]. Diese Möglichkeit wurde an neuartigen, vernetzbaren Materialien (vgl. Kap. 3.7.1) der Firma BASF getestet. Die folgenden Abschnitte beschreiben die Beugungseigenschaften und das Polymerisationsverhalten unter verschiedenen Bedingungen.

4.1.1 Reflexionsspektren von cholesterischen Flüssigkristallmischungen

Für einen optischen Speichereffekt ist eine Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexionswellenlänge des Monomers nötig, jedoch sollte das Farbspektrum nicht in einem zu kleinen Temperaturintervall durchlaufen werden, weil sonst die Einstellung einer bestimmten Wellenlänge eine sehr genaue Temperaturkontrolle erfordert.

Die verwendeten Mischungen bestehen aus den nematischen Komponenten NM1 bzw. NM2 und dem chiralen Dotierstoff CD1 (Verdriller), der durch sein hohes Verdrillungsvermögen schon in geringer Konzentration eine cholesterische Phase mit einer Selektivreflexion im sichtbaren Wellenlängenbereich induziert. Der Stoffmengenanteil der chiralen Komponente bestimmt die Ganghöhe der Helix und damit die Wellenlänge der Selektivreflexion, die sich in einem weiten Spektralbereich einstellen lässt. Alle reaktiven Verbindungen tragen ein oder zwei Acrylatendgruppen, die eine photochemische Vernetzung gestatten. Zum Start dieser Reaktion enthalten alle Mischungen den Photoinitiator Irgacure 651 in einer Menge von jeweils ca. 1,0 Gew.-%. Der Anteil des chiralen Dotierstoffs wurde dabei so gewählt, dass die Selektivreflexion bei Raumtemperatur (20 °C) den drei Grundfarben Rot, Grün und Blau entspricht. Durch additive Farbmischung können weitere Farben einschließlich Weiß erzeugt werden [3]. Die Tabelle 4.1 enthält die Daten der verwendeten Mischungen. Die Reflexionswellenlänge ist in Klammern angegeben, wobei der erste Wert für die Wellenlänge der unvernetzten Proben steht und die zweite Zahl die Wellenlänge der polymerisierten Mischung angibt.



Tab. 4.1: Zusammensetzung, Klärpunkt und Farbe der verwendeten Mischungen mit NM1

	NM1 [gew.-%]	CD1 [gew.-%]	T _i [°C]	Farbe [nm]
NM1rt	93	7,0	123	rot (678/655)
NM1gn	91,7	8,3	123	grün (541/521)
NM1bl	91,0	9,0	122	blau (492/460)

Die Selektivreflexionsspektren der nach Abschnitt 3.8.2 präparierten Monomer- und Polymerproben wurden in einem Temperaturintervall von 20-110 °C aufgenommen. Die Polymerisation wurde bei Raumtemperatur mit einer Metallhalogeniddampflampe (Dr. Hönle) bei einer integralen Lichtintensität im UV-A-Bereich von ca. 8 mW cm⁻² (Belichtungsdauer ca. 5 Minuten) durchgeführt. Die reflektierte Wellenlänge der Proben wurde abkühlend in einem Mikroskop mit Auflichtkondensator zwischen gekreuzten Polarisatoren mit einer Spektrometerkamera bestimmt. Ein Mikroskopheiztisch diente zur Temperierung der Proben während der Messungen (vgl. Kap. 3.3). Nach jedem Temperierschritt wurde ca. 5 Minuten gewartet, um eine konstante Selektivreflexionswellenlänge zu gewährleisten.

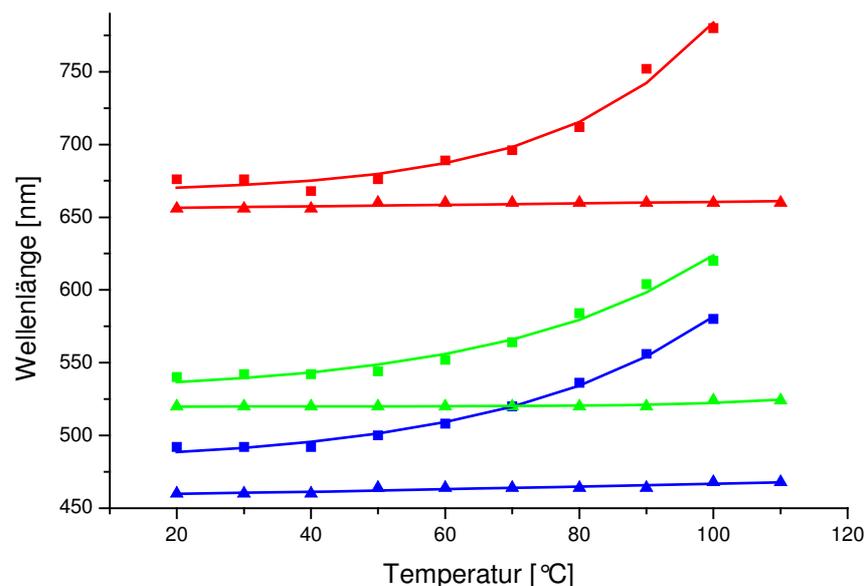


Abb. 4.1: Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexionswellenlänge von
 ■ Monormischungen, ▲ Polymermischungen der Substanz NM1

Die unpolymersierten Proben zeigen eine Zunahme der Reflexionswellenlänge mit steigender Temperatur. Nach der Polymerisation geht diese ausgeprägte Temperaturabhängigkeit verloren. Bei der Vernetzungstemperatur (20 °C) erkennt man für die polymerisierten Verbindungen eine geringere Selektivreflexionswellenlänge als für die entsprechenden Monomermischungen.

Die Tabelle 4.2 gibt die Mischungsverhältnisse für die Proben mit der nematischen Monomermischung NM2 an.

Tab. 4.2: Zusammensetzung, Klärpunkt und Farbe der verwendeten Mischungen mit NM2

	NM1 [gew.-%]	CD1 [gew.-%]	T _i [°C]	Farbe [nm]
NM2rt	93,9	6,1	141	rot (668/648)
NM2gn	93,0	7,0	140	grün (587/544)
NM2bl	92,2	7,8	140	blau (501/497)

In Abbildung 4.2 sind die Ergebnisse des oben beschriebenen Experiments für die Mischungen mit NM2 dargestellt. NM2 besitzt dieselben Molekülgrundgerüste wie NM1, jedoch mit einer variierenden Anzahl der Acrylatgruppen pro Molekül.

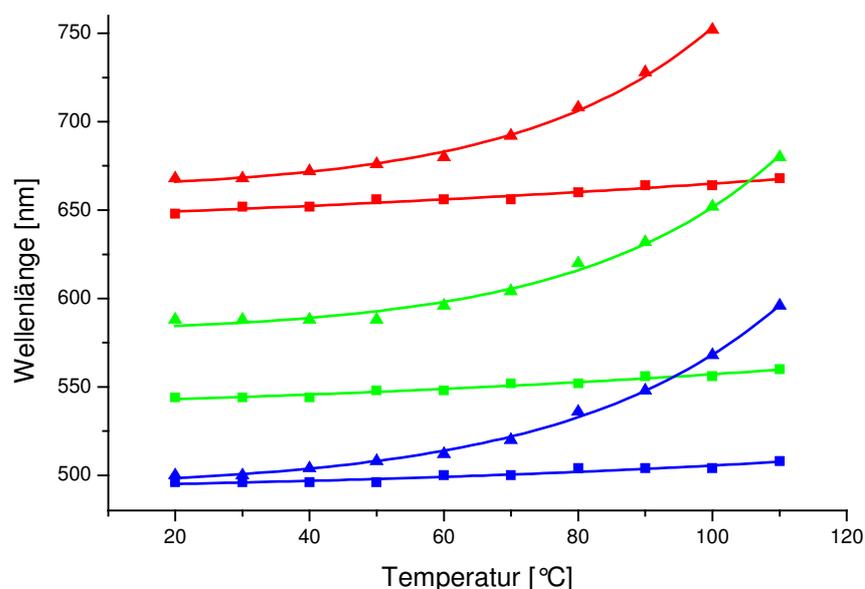
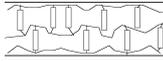


Abb. 4.2: Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexionswellenlänge von
 ■ Monomermischungen, ▲ Polymermischungen der Substanz NM2



Die Selektivreflexionswellenlänge dieser Mischung zeigt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie der Reinstoff NM1. Für die vernetzten Proben wird jedoch eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit der Reflexionswellenlänge gefunden.

Die Polymerisation führt dazu, dass die Moleküle in einem Netzwerk fest miteinander verankert werden, wodurch die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit verloren geht. Die äußerst geringe Wellenlängenzunahme in diesem Zustand beruht auf einer thermischen Ausdehnung des Netzwerkes. Die Netzwerkbildung verursacht eine Schrumpfung, die gegenüber der Monomermischung zu der beobachteten Abnahme der Reflexionswellenlänge bei der Vernetzungstemperatur (20 °C) führt [91, 95]. Die etwas stärkere Temperaturabhängigkeit der polymerisierten Verbindungen von NM2 ist vermutlich auf nichtvernetzbar Moleküle in dieser Mischung zurückzuführen, die nicht chemisch in das Netzwerk eingebunden werden und so, zusätzlich zur thermischen Ausdehnung des Netzwerkes, einen Beitrag zur temperaturabhängigen Wellenlängenverschiebung leisten.

Für den Einsatz als Speichermedium ist eine Langzeitstabilität der Proben notwendig. Dazu wurden die vernetzten Produkte von NM1 und NM2 bei Raumtemperatur und Tageslicht über einen Zeitraum von mehreren Jahren gelagert. Nach dieser Zeit trat keine Veränderung der Textur oder der Reflexionswellenlänge ein. Somit wird diese Anforderung zumindest bei einer geringen thermischen Belastung erfüllt.

Im folgenden Abschnitt wird anhand eines Beispiels gezeigt, wie sich durch Veränderung der Molekülstruktur die Eigenschaften der Selektivreflexion einstellen lassen.

Ferner wurden an den Substanzen NM1 und NM2 Photo-DSC-Messungen vorgenommen, die kinetische und thermodynamische Aussagen über das photochemische Reaktionsgeschehen erlauben (vgl. Kap. 4.1.3). So lässt sich ein Einblick in das Polymerisationsverhalten bekommen, um die Vernetzungsbedingungen den Erfordernissen gezielt anpassen zu können.

4.1.2 Einstellung der Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexion

Durch eine gezielte Auswahl bzw. Synthese von Verbindungen kann das Temperaturverhalten der Selektivreflexion den Erfordernissen angepasst werden. Eine Möglichkeit soll im folgenden Beispiel gezeigt werden. Es wurden zwei nematische Substanzen, C6M (C₆-Alkylkette) und C10M (C₁₀-Alkylkette), die sich in der Kettenlänge

unterscheiden, zur Induktion einer cholesterischen Phase mit der chiralen Komponente CD1 dotiert. Die Ganghöhe wurde bei Raumtemperatur so eingestellt, dass bei Temperaturänderung ein möglichst großer Teil des sichtbaren Spektralbereichs durchlaufen wird. C10M enthielt 6,6 Gew.-% der Komponente CD1 und C6M 9,2 Gew.-% CD1, um bei Raumtemperatur eine rote bzw. grün/blau Selektivreflexion einzustellen. Die Reflexionsspektren wurden in der Apparatur, die in Kap. 3.3 beschrieben wurde, abkühlend aufgenommen.

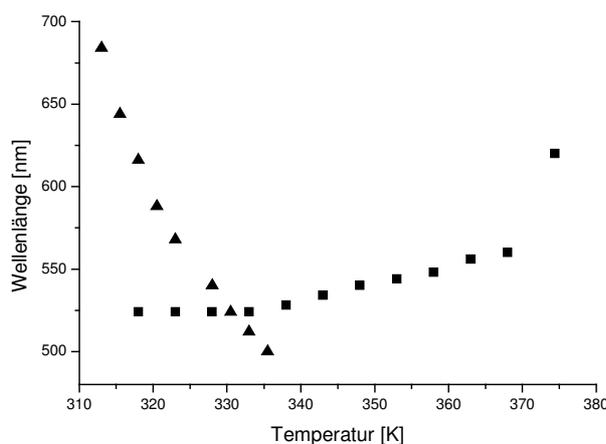
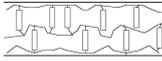


Abb. 4.3: Temperaturabhängige Selektivreflexionsspektren der Verbindung **▲** C10M und als Vergleichsspektrum der Substanz **■** C6M

Für die Mischung mit der Verbindung C6M erkennt man eine Zunahme der Reflexionswellenlänge mit steigender Temperatur. Die Mischung mit der Komponente C10M zeigt ein gegenteiliges Verhalten: Die Selektivreflexionswellenlänge nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die unterschiedliche Kettenlänge hat einen Einfluss auf das Phasenverhalten der Substanzen. Langkettige Verbindungen bilden im Gegensatz zu ihren kurzkettigen Analoga bevorzugt smektische Phasen aus. Das Auftreten einer smektischen Phase bei tiefen Temperaturen führt dazu, dass in der cholesterischen Phase bei Annäherung des Phasenübergangs zur smektischen Phase eine Helixaufweitung und damit eine starke, inverse Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexion beobachtet wird. Zwar zeigt C10M selbst keine smektische Phase, aber die chemisch sehr ähnliche Verbindung C10H, in dessen Molekül lediglich die laterale Methylgruppe fehlt, bildet eine smektische Phase aus. Dieser Befund belegt, dass eine smektogene Tendenz gegeben ist. (vgl. Kap. 3.7.1).



4.1.3 Polymerisationsverhalten von NM1 und NM2

In den weiteren Abschnitten dieses Kapitels wird die Polymerisationsreaktion von NM1 und NM2 bei Variation der äußeren Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse werden hier nur im Hinblick auf die Wahl der Parameter für eine ausreichende und schnelle Vernetzung, wie es für einen optischen Speichereffekt wünschenswert ist, diskutiert. Eine detailliertere Betrachtung der Reaktionszusammenhänge findet in späteren Kapiteln statt.

4.1.3.1 Endumsatz als Funktion der Temperatur

In Abbildung 4.4 ist der Endumsatz als Funktion der Temperatur für die beiden o. g. Verbindungen dargestellt. Damit für alle Proben die gleichen Startbedingungen vorliegen, wurden die Mischungen bei einer Temperatur von ca. 10 K oberhalb der Klärtemperatur in den stickstoffgespülten DSC-Ofen eingelegt und anschließend mit einer Rate von 10 K min^{-1} auf die jeweilige Messtemperatur abgekühlt. Zum Ausschluss des reaktionsinhibierenden Einflusses des Sauerstoffs wurde die Messung erst nach ca. drei Minuten gestartet [92]. Diese Wartezeit hat sich als ausreichend erwiesen, so dass die DSC-Öfen als sauerstofffrei angenommen werden können. Die Reaktionswärme ist dem Integral des Photo-DSC-Messsignals proportional. Die Messungen wurden bei maximaler integraler Lichtintensität der Schwarzlichtenergiesparlampe (1 mW cm^{-2}) durchgeführt.

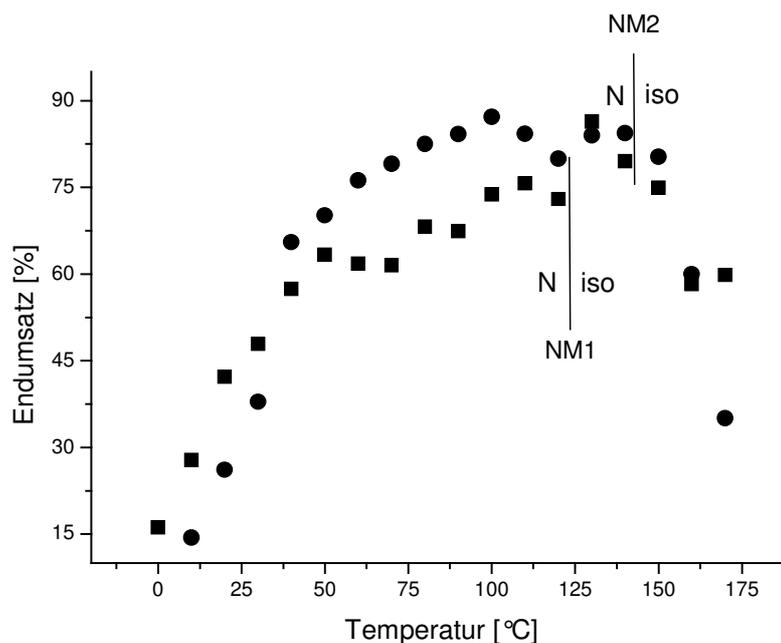
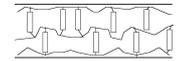
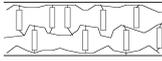


Abb. 4.4: Endumsatz als Funktion der Temperatur für ■ NM1 und ● NM2



Man beobachtet eine Zunahme der nach drei Minuten erreichten Gesamtreaktionswärme (und damit des Umsatzes) mit steigender Temperatur. Oberhalb einer bestimmten Temperatur ist die Veränderung der maximalen Reaktionswärme nur noch sehr gering ausgeprägt (Plateaubereich). Für noch höhere Temperaturen nimmt der Endumsatz wieder stark ab. Über einen weiten Temperaturbereich liegt der Umsatz für die Mischung NM2 höher als für die reine Verbindung NM1. Ein signifikanter Unterschied des Polymerisationsverhaltens in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Orientierungsordnung der Moleküle in der nematischen Phase und der isotropen Phase ist in diesem System nicht festzustellen [93-95]. Bei der Photopolymerisation von cholesterischen Mischungen mit unterschiedlichem Anteil der chiralen Komponente wird ebenfalls kein Unterschied im Umsatzverhalten registriert [96].

Für den temperaturunabhängigen Bereich ist die Aktivierungsenergie nahezu null. Damit ergibt sich der Zusammenhang $E_t \approx 2 \cdot E_p$ zwischen den Aktivierungsenergien des Kettenwachstums E_p bzw. -abbruchs E_t (vgl. Kap. 2.6.2). Die größere Aktivierungsenergie des Kettenabbruchs könnte eine Kompensation der Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums durch die temperaturbedingte Zunahme der Kettenabbruchgeschwindigkeitskonstante bedeuten und damit das Auftreten des Plateaubereichs erklären. Die Abnahme des Umsatzes oberhalb dieses Temperaturbereichs lässt sich mit der Depolymerisation von Acrylatverbindungen erklären, die auch von Broer et. al [95, 97, 98] festgestellt wurde. Der größere Umsatz der Mischung NM2 ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die nichtvernetzbar Komponente den Eintritt in den Glaszustand hinauszögert.



4.1.3.2 Polymerisation mit verschiedenen Lichtintensitäten

Nach den im theoretischen Teil beschriebenen Zusammenhängen (vgl. Kap. 2.6), hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit auch von der eingestrahlten Lichtintensität ab. Die Größe dieses Einflusses variiert von System zu System. Eine detailliertere Betrachtung wird in einem späteren Kapitel vorgenommen. Für die Experimente wurden Proben aus derselben Ursprungslösung in die Aluminiumpfännchen eingewogen, die ca. 1,0 Gew.-% des Photoinitiators Irgacure 651 enthielt.

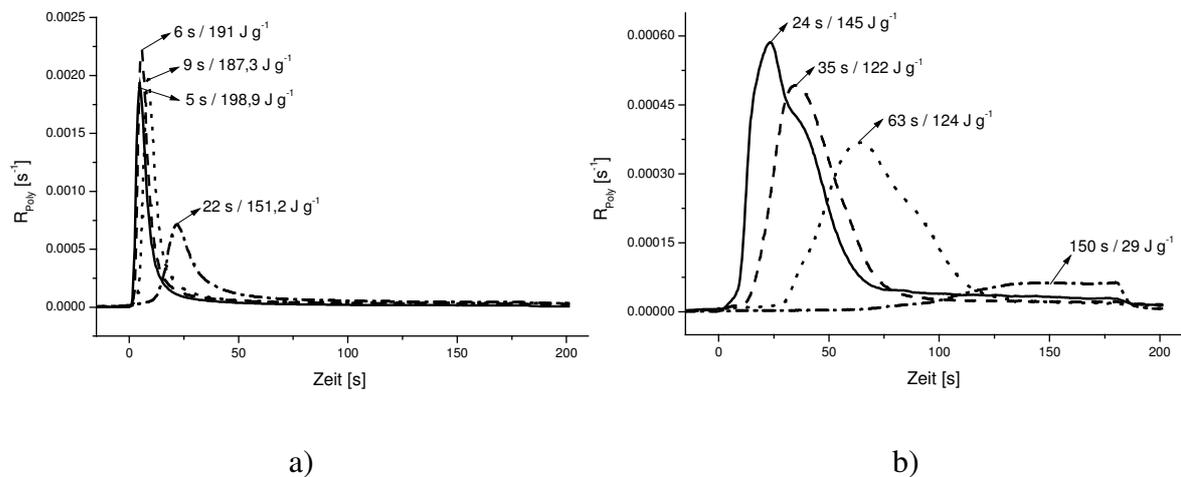


Abb. 4.5: Reaktionsrate als Funktion der Zeit für verschiedene Lichtintensitäten
 -.- 11%, ... 32%, --- 59%, — 100%; T_{poly} : 363 K, a) NM1, b) NM2
 Die eingetragenen Zahlenwerte geben die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Rate bzw. die Reaktionswärme an.

Mit steigender Lichtintensität beobachtet man eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes. Generell ist festzustellen, dass die verwendete Lichtintensität sowohl auf die Geschwindigkeit als auch auf den Endumsatz für NM1 einen wesentlich kleineren Einfluss hat als es für die langsamer polymerisierende Mischung NM2 der Fall ist.

4.1.3.3 Polymerisation mit verschiedenen Photoinitiatorkonzentrationen

Analog zur Lichtintensität erwartet man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit auch der Photoinitiatorkonzentration proportional ist. Der Einfluss der Photoinitiatorkonzentration auf das Reaktionsverhalten wurde bei der maximalen Schwarzlichtintensität (1 mW cm^{-2}) bestimmt.

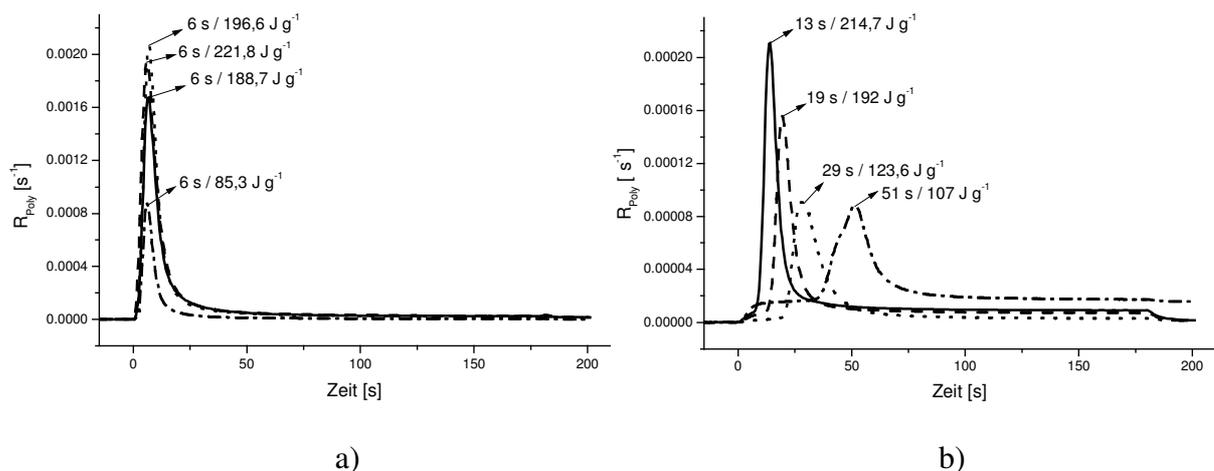
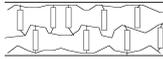


Abb. 4.6: Reaktionsrate bei verschiedenen Photoinitiatorkonzentrationen.
 -.- 0,5 gew.-%, ... 1,0 gew.-%, --- 2,0 gew.-%, — 3,0 gew.-%,
 Photoinitiator Irgacure 651; T_{poly} : 363 K, a) NM1, b) NM2

Eine Zunahme der Initiatorkonzentration bewirkt ebenfalls eine Beschleunigung der Reaktion und eine Umsatzsteigerung. Der Endumsatz variiert in einem etwas stärkeren Maße mit der Initiatorkonzentration als man es bei den verschiedenen Lichtintensitäten registriert. Auch der Einfluss der Photoinitiatorkonzentration ist für das System mit der Komponente NM2 deutlich stärker ausgeprägt als für das System mit NM1.

Die Ergebnisse aus Kap. 4.1.3 ergeben zusammengefasst, dass eine Temperatur von ca. $30 \text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb des Klärpunktes zu einer fast vollständigen Polymerisation führt. Selbst eine Vernetzung bei einer deutlich niedrigeren Temperatur bewirkt eine ausreichende Netzwerkbildung, die eine Temperaturunabhängigkeit der Selektivreflexionswellenlänge bewirkt (vgl. Kap. 4.1.1). Der höhere Gesamtumsatz für NM2 bedeutet nicht, dass die Temperaturabhängigkeit der Selektivreflexion weniger stark ausgeprägt ist als die für NM1. Sie ist im Gegenteil sogar etwas größer, was den Schluss zulässt, dass das Netzwerk



aufgrund der nicht reaktiven Komponente weniger starr ist. Eine steigende Photoinitiatorkonzentration bewirkt insbesondere bei der Mischung NM2 einerseits eine steigende Reaktionsgeschwindigkeit und einen größeren Umsatz, andererseits führt sie zu einer kleineren mittleren Molmasse.

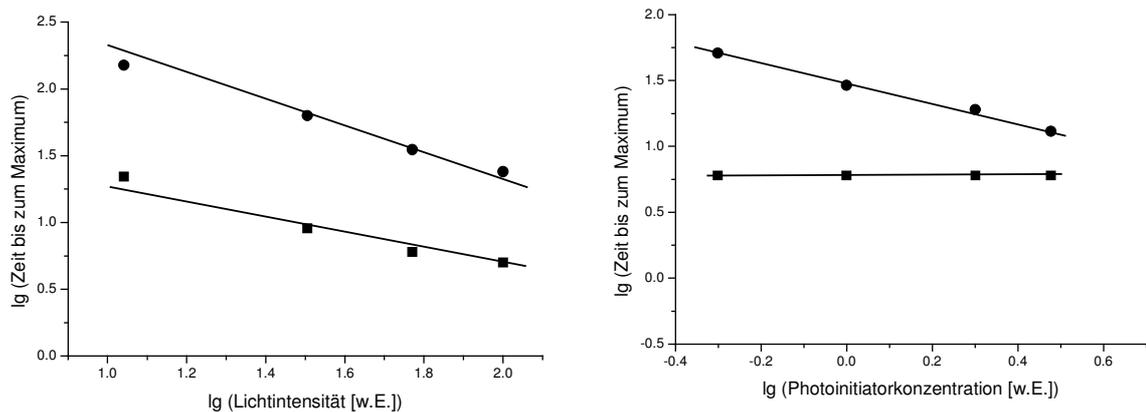


Abb. 4.7: Zusammenfassung der Zeiten, die bis zum Erreichen der maximalen Polymerisationsrate benötigt werden. ■ NM1, ● NM2 (aus Abb. 4.5/4.6)

4.1.4 Restreaktionswärmen

Im Zusammenhang mit der Stabilität des optischen Speichereffekts ist es interessant, das Reaktionsverhalten nach dem Ende der ersten Beleuchtungsphase zu untersuchen, wenn die Reaktion bei der gegebenen Vernetzungstemperatur unvollständig abgelaufen ist. (vgl. Abb. 4.4).

Für diese Experimente wurden als Beispielsubstanzen ein hexafunktionales (Ebecryl 1290), ein difunktionales (HDDA) isotropes Monomer und das flüssigkristalline Monomer C10M, das zwei reaktive Gruppen trägt, verwendet. Alle Komponenten enthielten ca. 1,0 Gew.-% des Photoinitiators Irgacure 651. Zur Mischung wurden die Substanzen in Dichlormethan gelöst und aus dieser Lösung in die DSC-Aluminiumpfännchen eingefüllt. Die Probenmasse variierte dabei zwischen 8-10 mg. Die Proben wurden bei der Messtemperatur in den DSC-Ofen eingelegt und dort ca. drei Minuten im Stickstoffstrom gelagert, bevor anschließend für sechs Minuten ein Standard-Photo-DSC-Messzyklus (isotherme Haupt- und Nachmessung) durchgeführt wurde. Die Ofentemperaturen bei der

Bestrahlung wurden so gewählt, dass der Monomerumsatz deutlich unter 100% blieb. Im Anschluss an die Photo-DSC-Untersuchung wurde die Ofentemperatur um 10 K gesenkt und von dieser Temperatur ausgehend, wurde ohne Beleuchtung eine DSC-Messung (Temperaturprogramm) mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} gestartet. Abbildungen 4.8a, und 4.8b zeigen die Ergebnisse der Photo-DSC- und Standard-DSC-Messungen für Ebecryl1290 jeweils bei drei verschiedenen Vernetzungstemperaturen. Die Ergebnisse für die anderen Substanzen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

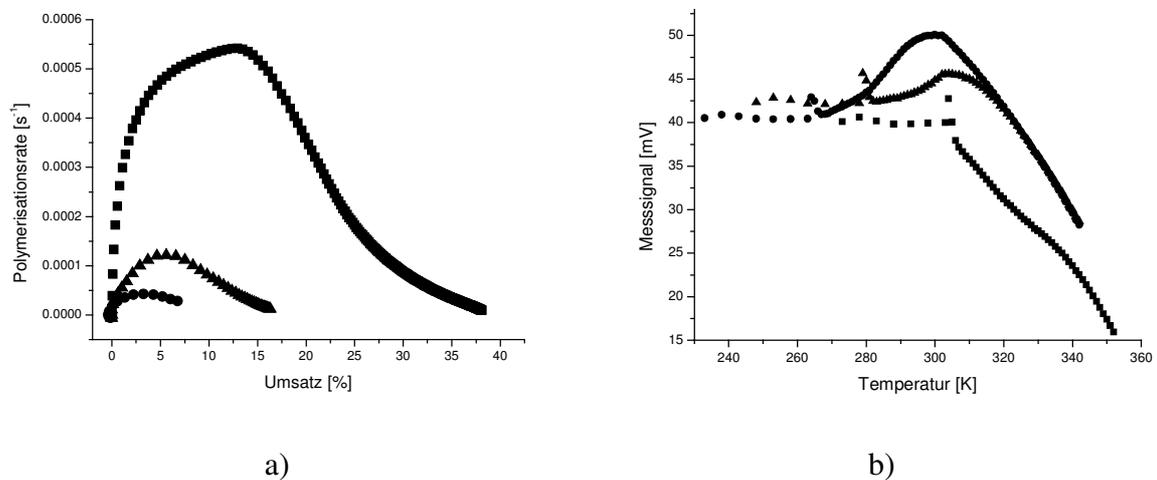
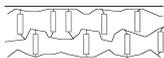


Abb. 4.8: Bestimmung der Restreaktionswärme für bei verschiedenen Temperaturen vernetztes Ebecryl 1290. ■ 313 K, ▲ 288 K, ● 273 K
a) Photo-DSC-Experiment, b) DSC-Experiment



Tab. 4.3: Ergebnisse der Bestimmung der Restreaktionswärme

Substanz	T _{poly} [°C]	max. Reaktionswärme [J]*	gemessene Reaktionswärme [J]	Umsatz [%]	Restreaktionswärme [J]
C10M	40	0,35	0,25	72	nicht messbar
C10M	50	0,36	0,26	72	nicht messbar
C10M	60	0,35	0,3	82	nicht messbar
HDDA	0	6,5	0,4	6,1	3,2**
HDDA	10	1,3	0,71	57	0,22
HDDA	40	1,6	1,4	87	nicht messbar
Ebecryl 1290	0	4,7	0,25	8	< 0,06
Ebecryl 1290	15	4,9	0,76	16	< 0,06
Ebecryl 1290	40	5,5	2,1	38	< 0,1

* bei 100% Umsatz

** nach erneuter Blendenöffnung

Die isotherme Nachmessung des Photo-DSC-Messzyklus liefert für alle Systeme keinen Beitrag zur Reaktionswärme. Man kann also davon ausgehen, dass für alle Verbindungen am Ende der ersten Photo-DSC-Messzeit ein zur jeweiligen Messtemperatur korrespondierender Endumsatz erreicht wurde.

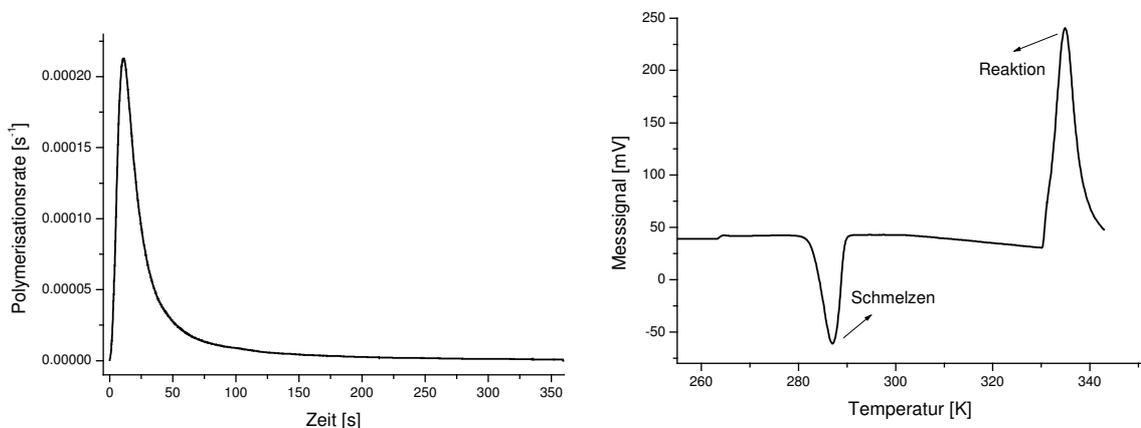
Die Photo-DSC-Ergebnisse lassen einen deutlichen Temperatureinfluss auf das Umsatzverhalten und die Reaktionsgeschwindigkeit für die isotropen Acrylate erkennen. Im Fall der flüssigkristallinen Verbindung ist dieser Effekt nicht so deutlich ausgeprägt. Die DSC-Messungen zeigen keinen oder einen sehr kleinen exothermen Peak, nachdem die Temperatur die vorherige Polymerisationstemperatur überschritten hat.

Ein unvollständiger Umsatz wird insbesondere bei multifunktionalen, netzwerkbildenden Monomeren gefunden. Der Grund dafür ist vermutlich ein schneller Anstieg der Glasstemperatur mit wachsendem Monomerumsatz. Hat die Glasstemperatur die Reaktionstemperatur erreicht, ist die Beweglichkeit der Ketten und der aktiven Radikale sehr stark eingeschränkt, so dass der Reaktionsfortschritt stoppt. Die Netzwerkdichte ist dabei ein wichtiger Parameter. Zu diesem Zeitpunkt aktive Radikale werden nicht durch Reaktion deaktiviert, sondern im Netzwerk physikalisch eingeschlossen. Im

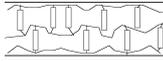
anschließenden DSC-Experiment wird die Temperatur über die Glasübergangstemperatur erhöht, was eine stärkere Mobilität der Moleküle bewirkt und eine weitere Polymerisation ermöglichen könnte. Ein Fortschreiten der Polymerisation wird dennoch nicht beobachtet. Das lässt den Schluss zu, dass keine aktiven Spezies in der Reaktionsmischung vorhanden sind und der verwendete Photoinitiator auch nicht auf thermischem Wege zerfällt.

In der Literatur wird in der Dunkelheit ein Fortschreiten der Polymerisation beschrieben, sobald die vorherige Vernetzungstemperatur (Glasübergangstemperatur des Polymeren) überschritten wird [99]. Das bedeutet, dass in der Mischung Radikale vorhanden waren, die wieder aktiviert werden konnten und bei weiterer Temperaturerhöhung die Reaktion zu einem fast vollständigen Umsatz führen können. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten kann die verwendete Lichtintensität sein. Im eigenen Experiment wurde mit einer wesentlich geringeren Leistung von ca. $0,5 \text{ mW cm}^{-2}$ gearbeitet. Infolgedessen werden nur wenige Radikale gebildet, die später bei der Glasübergangstemperatur „eingefroren“ werden können. Diese wenigen Radikale (oder auch nur ein Teil davon) sind im DSC-Experiment die aktiven Teilchen, die die weitere Reaktion der noch vorhandenen Monomere wieder initiieren können. Wenn die Anzahl der reagierenden Ketten sehr gering ist, wird nur eine sehr geringe Reaktionswärme in einem großen Zeitintervall freigesetzt, die nicht zu detektieren ist.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde das oben beschriebene Experiment mit HDDA bei 273 K durchgeführt. Eine Variation bestand darin, ab einem bestimmten Zeitpunkt während der DSC-Messung die Probe wieder zu beleuchten. In Abbildung 4.9 sind die Ergebnisse gezeigt.

Abb. 4.9: a) Photo-DSC-Messung, T_{poly} : 273 K,

b) DSC-Messung für HDDA



Die Photo-DSC-Messung liefert einen Umsatz von ca. 6,1%. Es ist also somit noch genügend reaktives Material für eine Reinitiiierung der Reaktion bei Temperaturerhöhung vorhanden. Die Abbildung 4.9b zeigt die anschließende DSC-Messung, die 10 °C unterhalb der Belichtungsstemperatur begonnen wurde. Der endotherme Peak ist der Schmelzpeak von unvernetztem HDDA, dessen Enthalpie in etwa der Restmenge des monomeren HDDA entspricht. Ein Fortschreiten der Vernetzungsreaktion ist im weiteren Kurvenverlauf nicht festzustellen. Erst nach erneutem Bestrahlungsbeginn der Probe ab 330 K erscheint ein exothermes Signal, das einen Umsatz von ca. 47% liefert. Das zeigt, dass vor der erneuten Bestrahlung keine (oder nur sehr wenige) aktiven reaktiven Spezies vorhanden sind, denn die Substanz ist bei dieser Temperatur zu einer weiteren Reaktion in der Lage. Die beiden detektierten exothermen Peaks ergeben einen Gesamtumsatz von ca. 53%, der aber geringer ausfällt als man es aus anderen Messungen bei dieser Temperatur ermittelt (ca. 65-70%). Dafür können zwei Gründe verantwortlich sein: Erstens, es findet in der Dunkelphase der DSC-Messung eine sehr langsame Vernetzungsreaktion statt, die vom DSC-Gerät nicht messbar ist.

Zweitens, der Umsatz ist aufgrund der sich verflüchtigen Probe geringer, da mit steigender Temperatur die Verdunstung von monomerem HDDA stark zunimmt.

Das Ausbleiben der thermischen Polymerisation kann für einen optischen Speichereffekt vorteilhaft sein. So ist es möglich, die Probe bei verschiedenen Temperaturen zu belichten, ohne eine vorzeitige Vernetzung in der Dunkelheit hervorzurufen. Abbildung 4.10 zeigt als Beispiel eine cholesterische Flüssigkristallprobe, die bei zwei verschiedenen Temperaturen nacheinander belichtet wurde. Der zweite Polymerisationsprozess wurde in der isotropen Phase durchgeführt. Das Testmuster ist in transparenter Umgebung deutlich zu erkennen.

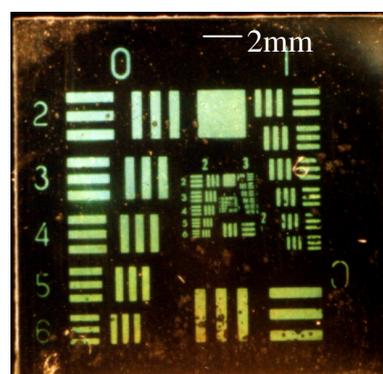
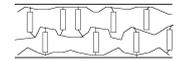


Abb. 4.10: Optischer Speichereffekt in einem cholesterischen Flüssigkristall. Bei zwei verschiedenen Temperaturen polymerisierte Probe.



4.2 Polymerisation eines orientierten nematischen Flüssigkristalls

In einer Arbeit von Broer et. al. [100] konnte gezeigt werden, dass sich mit cholesterischen Flüssigkristallen neben der Selektivreflexion auch eine breitbandige Reflexion (cholesterischer Spiegel) erzielen lässt und zwar durch die Verwendung eines polarisationssensitiven Photoinitiators in Kombination mit Monomeren unterschiedlicher Reaktivität, wovon eines chiral ist. Der Photoinitiator, der sich entsprechend der Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle anordnet, initiiert die Polymerisation bevorzugt an den Stellen, wo das Übergangsmoment parallel zur Schwingungsrichtung des eingestrahlten linear polarisierten Lichts liegt. In diese Bereiche diffundiert die reaktivere Komponente und reichert sich dort an, was zu einer lokalen Konzentrationsänderung der chiralen Komponente führt. Dies hat wiederum eine Helixdeformation zur Folge. Damit ist es möglich, eine kontinuierliche Veränderung der Ganghöhe (pitch-Gradienten) in einem cholesterischen Flüssigkristall zu erzielen. Das Polymerisationsverhalten des hierfür verwendeten polarisationssensitiven Photoinitiators (BDH 1468, Merck) wurde im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht.

Orientierend beschichtete Aluminiumpfännchen (vgl. Kap. 3.8.1.2) gestatten es, die Moleküle eines nematischen Flüssigkristalls entlang einer Vorzugsrichtung parallel auszurichten. Für dieses Experiment wurde der nematische Flüssigkristall NM1 ausgewählt. Diese Verbindung wurde als Feststoff direkt mit dem Photoinitiator in die Aluminiumpfännchen eingewogen und dort aufgeschmolzen. Eine Befüllung aus einer Lösung greift die Orientierungsschicht an. Zur Bestimmung der Qualität der Orientierung wurde der im Kap. 3.4 beschriebene Aufbau verwendet, der die Messung des Verhältnisses von eingestrahlttem und reflektiertem Licht gestattet.

Das dichroitische Verhältnis $\frac{I_{d,max}}{I_{d,min}}$ des Photoinitiators wurde mit einem

Absorptionsspektrometer (Lambda 19DM, Perkin Elmer) bestimmt. Die Probe bestand aus ca. 4,0 gew.-% des Photoinitiators in dem nematischen planar orientierten Flüssigkristall NM1 (10 μ m-Zelle). Die Zelle wurde mit unpolarisiertem Licht bestrahlt und die Intensität des transmittierten polarisierten Lichts wurde in Abhängigkeit der Stellung des Analysators vor dem Detektor registriert. Die Intensität $I_{d,max}$ entspricht einer Analysatorstellung senkrecht und $I_{d,min}$ parallel zur Orientierung der Probe.

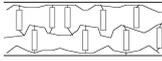


Abbildung 4.11 zeigt das Ergebnis des Experiments zur Bestimmung der Qualität der Orientierung der Aluminiumpfännchen.

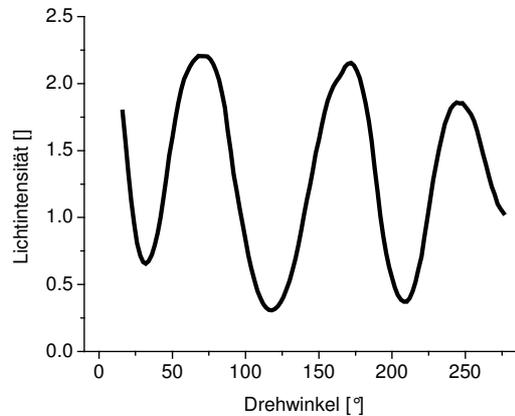


Abb. 4.11: Reflexionsspektrum einer mit LPP orientierten nematischen Probe NM1 im Aluminiumpfännchen zwischen gekreuzten Polarisatoren. Die Probe wurde zwischen gekreuzten Polarisatoren gedreht.

Man erkennt eine Modulation des reflektierten Lichts als Funktion des Drehwinkels der Probe. Der Startpunkt wurde beliebig gewählt. Der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Extremwerten beträgt 90° . Das Kontrastverhältnis von maximaler zu

minimaler registrierter Intensität $\frac{I_{\max}}{I_{\min}}$ beträgt ca. 6,4.

Die folgende Abbildung zeigt die Polymerisationsrate als Funktion des Umsatzes für verschiedene Einstrahlrichtungen zum Direktor des Flüssigkristalls.

Das dargestellte Ergebnis ist der Mittelwert aus jeweils drei Einzelmessungen.

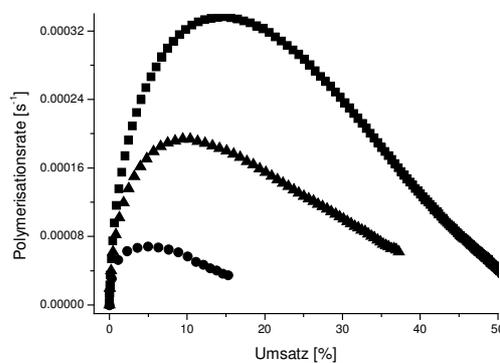
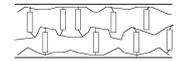


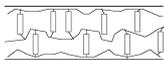
Abb. 4.12: Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umsatz für eine
 ▲ nicht orientierte Probe und orientierte Proben mit einer Polarisation des Lichts ■ parallel, ● senkrecht zum Direktor



Die Polymerisation verläuft am schnellsten, wenn die Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichts parallel zum Direktor des Flüssigkristalls ist. Dann wird die höchste Radikalkonzentration gebildet. Hingegen wurde für die Anordnung der senkrechten Einstrahlrichtung die niedrigste Radikalkonzentration und damit die niedrigste Reaktionsgeschwindigkeit gefunden. Hieraus lässt sich schließen, dass die Längsachse des Photoinitiators, in der auch das Übergangsdipolmoment liegt, sich in der nematischen Probe parallel zum Direktor des Flüssigkristalls orientiert. Für eine unorientierte Probe findet man eine Reaktionsgeschwindigkeit, die zwischen den beiden Extremwerten liegt. In einer solchen Probe sind die Übergangsmomente des Photoinitiators statistisch verteilt. Man findet also in der Summe eine identische Anzahl von senkrecht und parallel angeordneten Übergangsdipolmomenten. Das Verhältnis von maximaler zu minimaler Reaktionsrate $\frac{R_{\max}}{R_{\min}}$ beträgt ca. 5. Das dichroitische Verhältnis $\frac{I_{d,\max}}{I_{d,\min}}$ in Gleichung 4.1 ist ca. 6,2. Für Systeme, die keine Netzwerke bilden und in denen der Kettenabbruch bimolekular verläuft, erwartet man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Wurzel der absorbierten Lichtintensität zusammenhängt. Multiacrylatsysteme zeigen hiervon eine deutliche Abweichung (vgl. Kap. 2.6). Im Fall des hier verwendeten Diacrylats NM1 findet man einen Exponenten von 0,88.

$$\frac{R_{\max}}{R_{\min}} = \left(\frac{I_{d,\max}}{I_{d,\min}} \right)^{0,88} \quad (4.1)$$

Dieser Wert korrespondiert mit den Ergebnissen, die für andere Diacrylate gefunden wurden (vgl. Abschn. 4.3.3/4).



4.3 Abhängigkeit des Polymerisationsverhaltens von Moleküleigenschaften

In den folgenden Abschnitten wird die untersuchte Auswirkung von Moleküleigenschaften auf das Reaktionsverhalten an flüssigkristallinen und isotropen Verbindungen und deren Mischungen beschrieben. Es wurde der Einfluss der Molekülkettenlänge, der flüssigkristallinen Phase und der Anzahl der reaktiven Gruppen pro Molekül auf das Vernetzungsverhalten bestimmt. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Lichtintensität und der Photoinitiatorkonzentration ermöglicht eine Aussage über die Stärke der Netzbildung, z. B. in Systemen mit Molekülen unterschiedlicher Funktionalität und Konzentration der reaktiven Komponente.

Falls bei den folgenden Experimenten keine anderen Angaben gemacht werden, wurden alle Proben zwecks Mischung in CH_2Cl_2 gelöst und aus dieser Lösung in die Pfännchen gefüllt (vgl. Kap. 3.8.1.2). Als Photoinitiator wurde Irgacure 651 eingesetzt und die integrale Lichtintensität betrug ca. 1 mW cm^{-2} . Alle Ergebnisse sind Mittelwerte aus mindestens vier Einzelmessungen.

4.3.1 Einfluss der Flüssigkristallinität

Bei der Polymerisation flüssigkristalliner Komponenten stellt sich die Frage, ob die definierte Molekülanordnung und die damit einhergehende bevorzugte Ausrichtung der reaktiven Gruppen einen Einfluss auf das Reaktionsverhalten hat. Dazu wurde einerseits die Kettenlänge und damit die Flexibilität der reaktiven Moleküle variiert und andererseits wurden Reinstoffe und Mischungen in verschiedenen flüssigkristallinen Phasen polymerisiert.

4.3.1.1 Nematische Verbindungen mit unterschiedlicher Kettenlänge

Es wurde der Einfluss der Kettenlänge von flüssigkristallinen Verbindungen gleichen Grundgerüsts, jedoch mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge untersucht. Die Verbindungen, die hier miteinander verglichen wurden, besaßen eine Propyl-(RM257), eine Hexyl-(C6M) und eine Decyl-(C10M) Alkylkette. Nach dem Schmelzen bilden sie eine nematische Phase aus. Die Verbindung C10M besitzt zusätzlich smektogenen Charakter (vgl. Kap. 4.1.2). Die Substanzen wurden jeweils bei einer Temperatur von $10 \text{ }^\circ\text{C}$ oberhalb der Klärtemperatur in den DSC-Ofen eingelegt und von dort aus mit 10 K min^{-1} auf die Messtemperatur abgekühlt. Die Abbildungen 4.13 zeigen die Reaktionsraten und den Umsatz als Funktion der Temperatur für die drei Systeme.

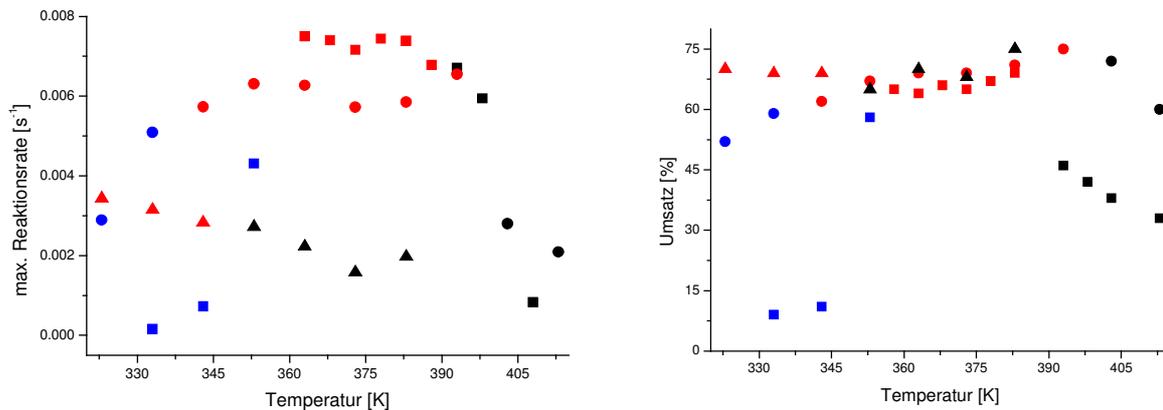
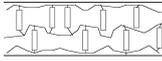


Abb. 4.13: Polymerisation von Substanzen mit unterschiedlicher Kettenlänge. Maximale Polymerisationsraten und Umsätze von ● C3M, ■ C6M und ▲ C10M, blau: kristallin, rot: nematisch, schwarz: isotrop (Die Umwandlungstemperaturen wurden aufheizend bestimmt)

Die ersten beiden Verbindungen (C3M, C6M) verhalten sich so, wie es auch bei den Verbindungen NM1 und NM2 beobachtet wurde (vgl. Kap. 4.1.1). Mit zunehmender Temperatur steigen die Reaktionsgeschwindigkeit und der -umsatz bis auf einen annähernd konstanten Wert und fallen bei noch höheren Temperaturen wieder ab. C10M liefert ein gegensätzliches Ergebnis. Hier beobachtet man bei sinkender Temperatur eine Reaktionsgeschwindigkeitszunahme, und die Reaktionsraten sind im Vergleich zu den anderen beiden Verbindungen deutlich kleiner. Ein ähnliches Verhalten der Polymerisationsreaktion wie es beim odd-even-Effekt beobachtet wird, der zu alternierenden Klärpunkten von homologen Flüssigkristallen führt, konnte nicht festgestellt werden.

4.3.1.2 Flüssigkristallines smektisches Monomer

Die smektischen Phasen könnten eine Polymerisation auf Grund ihrer deutlich höheren inneren Ordnung (Schichtstruktur) gegenüber der nematischen Phase begünstigen, da sich die reaktiven Gruppen bereits in einer günstigen Position zueinander befinden. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde die Substanz C10H verwendet, die eine smektische Phase (SmA) ausbildet. Wegen der thermischen Empfindlichkeit der Substanz wurden die



Proben direkt bei der Messtemperatur in den Ofen eingelegt und nach einer Wartezeit von drei Minuten (Stickstoffspülung der Öfen) wurde mit der Messung begonnen. Das temperaturabhängige Reaktionsverhalten ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

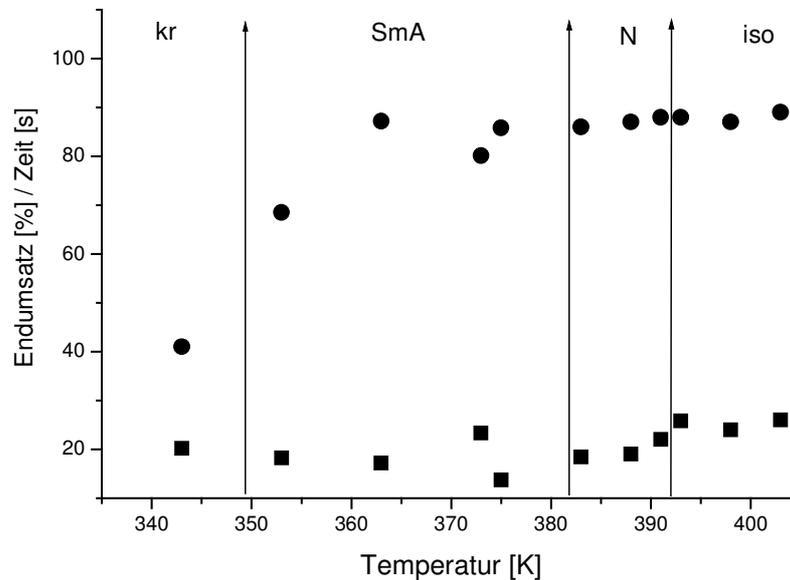


Abb. 4.14: Polymerisationsverhalten der Substanz C10H

● Endumsatz [%], ■ Zeit [s] bis zum Maximum der Polymerisationsrate

Mit steigender Temperatur wächst der Endumsatz stetig bis auf einen annähernd konstanten Wert an. Ein signifikanter Einfluss der höheren Molekülordnung in der smektischen Phase, der die Polymerisationsgeschwindigkeit gegenüber der nematischen Phase fördert, ist nicht festzustellen.

4.3.1.3 Mischung aus einem flüssigkristallinen, reaktiven Monomer und nicht reaktivem Flüssigkristall

In einem weiteren Experiment wurde die reaktive Substanz mit dem unreaktiven Flüssigkristall 8OCB verdünnt. Das Auftreten der flüssigkristallinen Phasen wird dadurch nicht unterdrückt. Die Mischung besteht aus 10 gew.-% C10H und 90 gew.-% 8OCB.

Die Reaktion wurde in der smektischen, nematischen und der isotropen Phase durchgeführt.

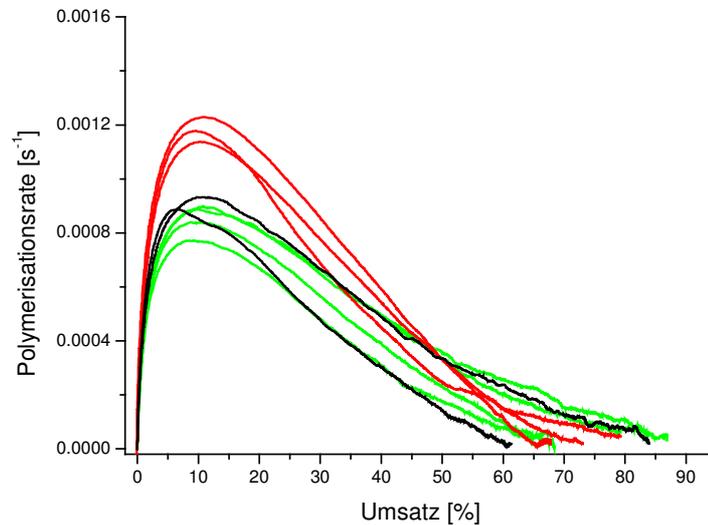


Abb. 4.15: Polymerisation in unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen in einer Mischung aus 10 gew.-% C10H + 90% gew.-% 8OCB.

--- SmA (313-328 K), - - - nem. (333-343 K), - - - iso (348-363 K)

Die größte Reaktionsrate konnte in der nematischen Phase beobachtet werden. Innerhalb der jeweiligen Phase ist die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd konstant.

4.3.1.4 Mischung eines nicht reaktiven Flüssigkristalls mit einem reaktiven, nicht mesogenen Monomer

Zur Verringerung des Einflusses der höheren Viskosität der smektischen Phase auf die reaktive Komponente wurde eine weitere Mischung untersucht, die aus einer nicht reaktiven flüssigkristallinen Komponente und einem isotropen Monomer besteht. Die Mischung setzt sich aus 10 gew.-% HDDA und 90 gew.-% 8CB zusammen. Die smektische Phase bleibt auch in der Mischung erhalten. Abbildung 4.16 zeigt das Reaktionsverhalten in den drei Phasen smektisch A, nematisch und isotrop.

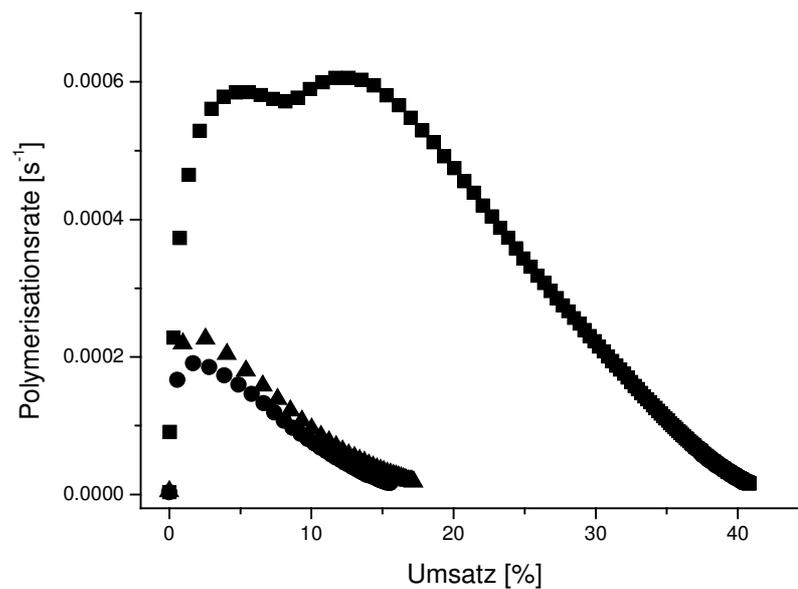


Abb. 4.16: Reaktionsverhalten einer Mischung aus 10% HDDA und 90% 8CB bei
 ● 323 K (iso), ▲ 313 K (nem.), ■ 298 K (SmA)

In dieser Mischung beobachtet man eine etwa 3-fache Zunahme des Umsatzes und der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Polymerisation in der smektischen Phase durchgeführt wird.

4.3.1.5 Diskussion der Ergebnisse

Erwartungsgemäß nehmen die Reaktionsrate und der Umsatz mit steigender Temperatur zu, bis ein Plateaubereich erreicht wird. Selbst in der kristallinen Phase ist eine geringe Polymerisation zu beobachten. Ein Arrhenius-Verhalten der Verbindungen wird nur bis zum Erreichen des konstanten Umsatzwertes beobachtet (vgl. Abb. 4.17). Bei hohen Temperaturen ($> \sim 400\text{K}$) nehmen die Reaktionsrate und der Umsatz ab. Bei anderen flüssigkristallinen Verbindungen wird auch ein kontinuierliches Verhalten der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur oder ein Sprung am Phasenumwandlungspunkt beobachtet [101]. C10M bildet insofern eine Ausnahme, als die Reaktionsrate mit steigender Temperatur kontinuierlich abfällt. Ein Vergleich von Verbindungen mit unterschiedlicher Klärtemperatur (vgl. Abb. 4.13) zeigt, dass die Abnahme nicht mit der Klärtemperatur zusammenfällt. Deshalb werden Depolymerisationserscheinungen als Ursache angenommen.

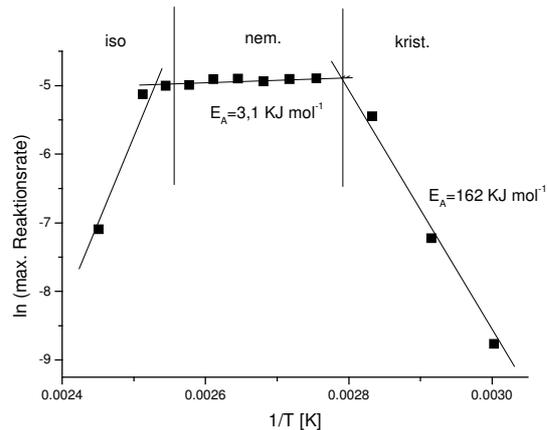
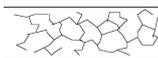


Abb. 4.17: Arrhenius-Auftragung am Beispiel der Verbindung C6M. Die Daten stammen aus Abb. 4.13

Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit oder des Umsatzes bedingt durch eine flüssigkristalline Phase ist nicht explizit belegbar [95]. Eine eindeutige Steigerung der Reaktionsrate gegenüber der anderen fluiden Phasen ist nur im System aus 10 gew.-% HDDA und 90 gew.-% 8CB festzustellen [102-106]. Das lässt vermuten, dass die Viskosität der reagierenden Komponente eine Rolle im Polymerisationsvorgang spielt. Smektische Phasen haben eine höhere Viskosität und treten normalerweise bei tieferen Temperaturen auf als die nematische Phase. Dadurch wird die Polymerisation nicht begünstigt. Findet aber die Polymerisation eines Monomers in einer unreaktiven smektischen Umgebung, wie im letzten Beispiel statt, führt das dazu, dass die polymerisierbaren Moleküle eine für die Polymerisation günstigere relative Anordnung zueinander erhalten. Die Beweglichkeit der Monomere ist hier größer, als wenn die smektische Phase selbst aus vernetzbaren Molekülen gebildet wird. Verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten werden auch in lyotropen Phasen mit unterschiedlichem Ordnungsgrad beobachtet [107].

Diese Vermutungen werden durch Untersuchungen an smektischen Seitenkettenpolymeren untermauert, die zeigen, dass die Polymerisation zu unterschiedlichen Ergebnissen führt, wenn eine Vernetzung innerhalb der Schichten oder zwischen den einzelnen Schichten stattfindet [108, 109]. Zwischen den Schichten vernetzte Verbindungen bilden Polymere, die eine hohe Steifigkeit und innere Spannung besitzen. Diese Polymerisationsart ist vergleichbar mit der Reaktion der reinen Verbindung C10H (vgl. 4.3.1.2). Für den anderen Fall, der als Analogon zu dem im Kapitel 4.3.1.4 beschriebene Experiment angesehen werden kann, erhält man elastische, höherbewegliche Strukturen.



4.3.2 Variation der Anzahl reaktiver Gruppen pro Molekül

Ein weiterer Molekülparameter, der sich auf das Reaktionsverhalten auswirkt, ist die Anzahl der reaktiven Gruppen pro Monomereinheit (Funktionalität). Es wurden mono-(RM105), di-(HDDA) und tri-(TMPTA) funktionalisierte Monomere, sowie ein hexa-(Ebecryl 1290) und ein dodeca-(Ebecryl 264) funktionalisiertes Urethan-Oligomer untersucht. Alle Verbindungen sind nicht mesogen.

Die Anzahl der reaktiven Gruppen bestimmt, welche Art von Polymer erhalten wird. Monofunktionale Monomere führen zu einer Bildung von Ketten, die nicht untereinander vernetzt sind (lineare Polymere). Monomere mit mindestens zwei Reaktionsstellen können Polymernetzwerke ausbilden, weil hier die Möglichkeit zu einer Vernetzung von einzelnen Ketten untereinander gegeben ist. Die Entstehung eines Netzwerkes behindert jedoch die Mobilität der Polymerketten und der Monomeren, so dass die Reaktion schon frühzeitig in diffusionskontrollierte Bereiche eintritt und vor dem Erreichen eines vollständigen Umsatzes stoppen kann. In der Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen zusammengefasst.

Tab. 4.4: Maximale Umsätze und Reaktionsgeschwindigkeiten der Reinsubstanzen bei $T_{\text{poly}} = 343 \text{ K}$

Verbindung	reakt. Gruppe/Monomereinheit	Endumsatz [%]	max. Geschw. [s^{-1}]
RM 105	1	ca. 100	0,0071
HDDA	2	ca. 72	0,0023
TMPTA	3	ca. 66	0,0025
Ebecryl 1290	6	ca. 46	0,0028
Ebecryl 264	12	ca. 38	0,01

Man erkennt eine deutliche Abhängigkeit der Endumsätze und z. T. der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten von der Funktionalität der polymerisierbaren Einheiten [110]. Das gefundene Reaktionsverhalten der Substanzen kann nicht ausschließlich mit der variierenden Anzahl der reaktiven Gruppen erklärt werden, da es sich jeweils um unterschiedliche Molekülgerüste handelt. Deshalb sollten auch die Molekülstruktur und die unterschiedliche Viskosität im Hinblick auf das Reaktionsverhalten berücksichtigt werden.

Arbeitet man jedoch bei genügend hohen Temperaturen oder in verdünnter Lösung, kann man den Einfluss der Viskosität minimieren und nur die unterschiedliche Anzahl reaktiver Gruppen diskutieren. Die Variation der Funktionalitäten bewirkt zwei gegenläufige Effekte. Eine größere Anzahl reaktiver Gruppen führt zu einer schnelleren Vernetzungsreaktion (mit Ausnahme der monofunktionalisierten Komponente), aber andererseits sinkt der Gesamtumsatz der Polymerisation, weil die reaktiven Zentren schon in einem frühen Stadium durch den Eintritt in den Glaszustand eingefroren werden. Wie sich die Substanzen in verdünnter Lösung verhalten, zeigen die folgenden Ergebnisse. In Abbildung 4.18 ist als Beispiel das Reaktionsverhalten der tri- und hexafunktionalen Reinstoffe den Mischungen dieser Komponenten mit jeweils 50 gew.-% E7 gegenübergestellt.

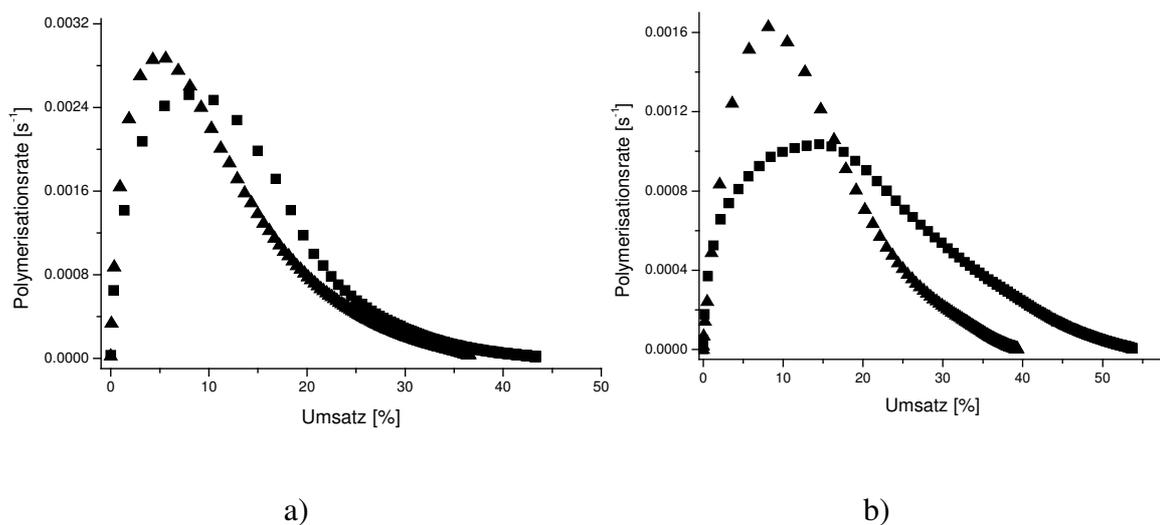
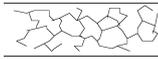


Abb. 4.18: Polymerisation von Substanzmischungen unterschiedlicher Funktionalität.

Tri- und hexafunktionales Monomer, ■ TMPTA, ▲ Ebecryl 1290,
a) Reinstoffen, b) Mischung mit jeweils 50% E7.

Die Verdünnung der reaktiven Komponente bewirkt, dass die Auswirkungen der unterschiedlichen Funktionalität stärker hervortreten. Für beide Komponenten sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa die Hälfte. Der Umsatz wächst aufgrund der geringeren Netzwerkdicke an. Für TMPTA findet man in der Mischung einen Anstieg des Gesamtumsatzes um ca. 10 % im Vergleich zum Reinstoff. Für die hexafunktionale Komponente ist dieser Effekt mit ca. 20 % stärker ausgeprägt.



Findet die Vernetzung bei einer deutlich niedrigeren Temperatur als 343 K statt, überwiegt der Einfluss der Viskosität der Monomere gegenüber der Funktionalität. Das Umsatzverhalten ist dem zuvor diskutierten ähnlich und sogar aufgrund des baldigen Erreichens der Glasstemperatur von Ebecryl 1290 noch stärker unterschiedlich ausgeprägt. Aus demselben Grund ist bei tiefer Temperatur die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit für TMPTA größer als für die hexafunktionale Komponente, da die Polymerisation bereits in einem frühen Stadium reaktionsdiffusionskontrolliert verläuft. In Abb. 4.19 ist das Reaktionsverhalten bei 313 K gezeigt.

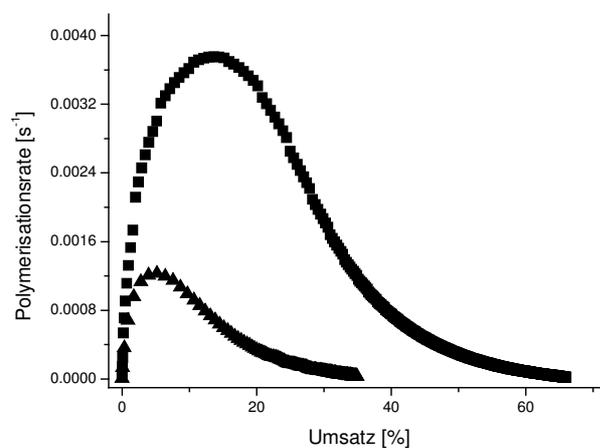
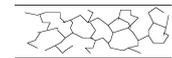


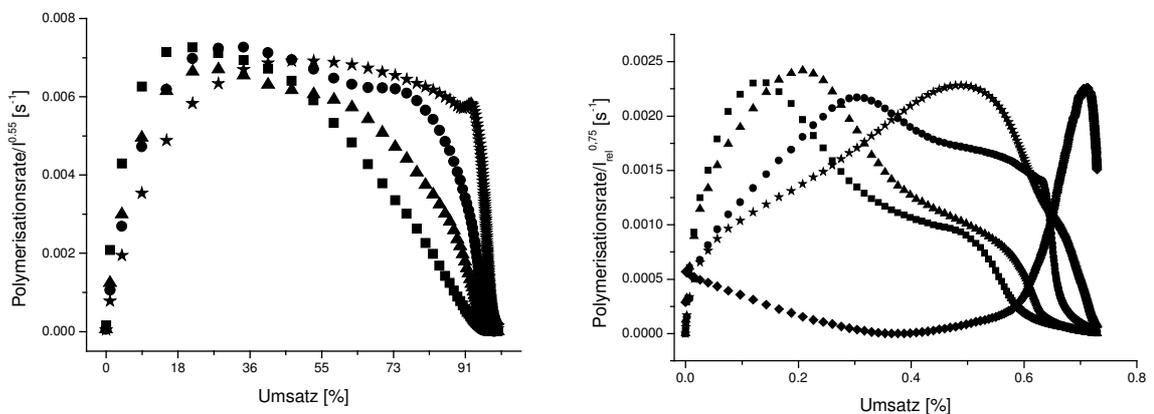
Abb. 4.19: Reaktionsverhalten von ■ TMPTA, und ▲ Ebecryl 1290 bei $T_{\text{poly}} 313 \text{ K}$

4.3.3 Variation der Lichtintensität

Im vorherigen Kapitel wurden die Abhängigkeiten der Funktionalität vom Gesamtumsatz und von der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. Die Ergebnisse wurden mit einem unterschiedlichen Zeitpunkt des Eintritts in den Glaszustand erklärt. Der Reaktionsmechanismus ist also von der Funktionalität abhängig. Bei Einsatz eines monofunktionalen Monomers findet eine lineare Kettenpolymerisation statt und die Reaktion wird in einem bimolekularen Schritt beendet. Die Reaktionsgeschwindigkeit R_p ist der Wurzel der Lichtintensität I proportional $R_p \propto I^x$ $x = 0,5$ (vgl. Gl. 2.24). Werden aktive Radikale in einem gebildeten Netzwerk immobilisiert, und es findet kein



bimolekularer Abbruch statt, besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und der Lichtintensität $R_p \propto I^x$ $x=1$. In der Praxis wird man für Netzwerk bildende Systeme (multifunktionale Komponenten) eine Mischform zwischen beiden Extrema finden $R \propto I^{1 > x > 0,5}$. Man kann den obigen Zusammenhang zur Bestimmung nutzen, ob ein klassischer bimolekularer Abbruch stattfindet, indem man $R/I^{0,5}$ gegenüber dem Umsatz für verschiedene bekannte Lichtintensitäten aufträgt. Im Fall einer Übereinstimmung werden die Kurven zur Deckung gebracht. Andererseits kann der Exponent bestimmt werden, indem dessen Wert variiert wird, bis die Kurven die beste Übereinstimmung zeigen. In der Abbildung 4.20 ist dieses Verfahren für ein mono-(RM 105) und difunktionales (HDDA) Monomer gezeigt. Bei diesem Experiment wurde der Photoinitiator Irgacure 784 verwendet, und die Polymerisation wurde mit grünem Licht initiiert.



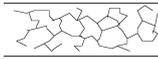
a)

b)

Abb. 4.20: Variation der Lichtintensität bei (a) einer mono- (RM105) und (b) einer difunktionalen (HDDA) Komponente.

Lichtintensität: ■ 2 mW cm⁻², ▲ 1,14 mW cm⁻², ● 0,6 mW cm⁻²,
* 0,2 mW cm⁻², ◆ 0,06 mW cm⁻²

Für das monofunktionale System wurde ein Lichtintensitätsexponent von ca. 0,55 gefunden, der sehr nahe am theoretischen Wert von 0,5 für einen bimolekularen Reaktionsabbruch liegt. Die difunktionale Substanz HDDA zeigt mit einem Exponenten



von 0,75 ein deutlich anderes Verhalten, das mit einer starken Netzwerkbildung zu erklären ist. In diesem Fall terminieren die Radikale nicht bimolekular, sondern werden im Netzwerk physikalisch immobilisiert, ohne dass sie eine Desaktivierung erfahren (vgl. Kap. 4.1.4).

Zum Vergleich mit dem Verhalten der Reinstoffe wurden zwei Mischsysteme hinsichtlich ihres Reaktionsabbruchsverhaltens untersucht. Eine Mischung bestand aus zwei unterschiedlich funktionalisierten Monomeren, die andere enthielt 50 gew.-% dieser Mischung und 50 gew.-% der unreaktiven Komponente E7. Die Abbildungen 4.21 zeigen das Reaktionsverhalten dieser zwei Mischsysteme im Hinblick auf die Bestimmung des Lichtintensitätsexponenten. In Abbildung 4.21.1 ist das Ergebnis der Untersuchung der Mischung aus den zwei reaktiven Komponenten abgebildet. Abbildung 4.21.2 zeigt die Reaktionsraten für dieselben Komponenten, die durch die niedermolekulare Substanz verdünnt wurden. Im linken Teil sind die Messergebnisse gezeigt und rechts ist die Bestimmung des Exponenten dargestellt.

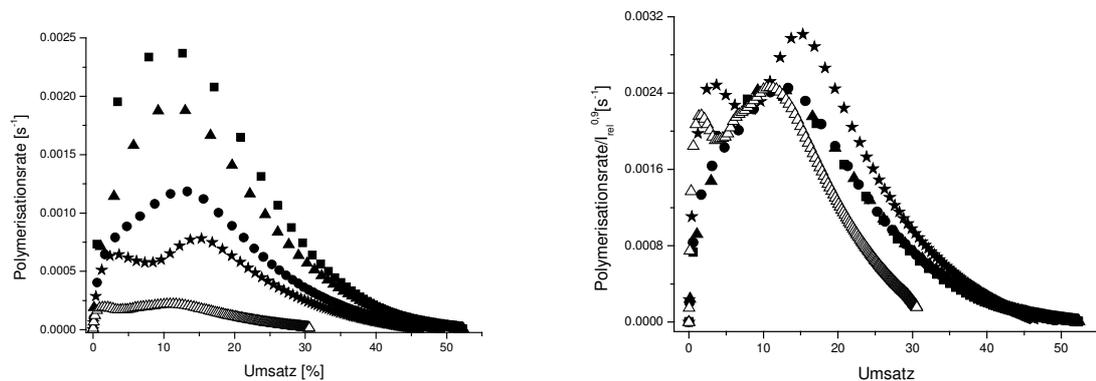


Abb. 4.21.1: Variation der Lichtintensität bei einer Mischung aus 83 gew.-% Ebecryl 1290 und 17 gew.-% TMPTA.
Lichtintensität: ■ 2 mW cm^{-2} , ▲ $1,4 \text{ mW cm}^{-2}$, ● 1 mW cm^{-2} ,
* $0,5 \text{ mW cm}^{-2}$, △ $0,2 \text{ mW cm}^{-2}$, $T_{\text{poly}}: 313\text{K}$

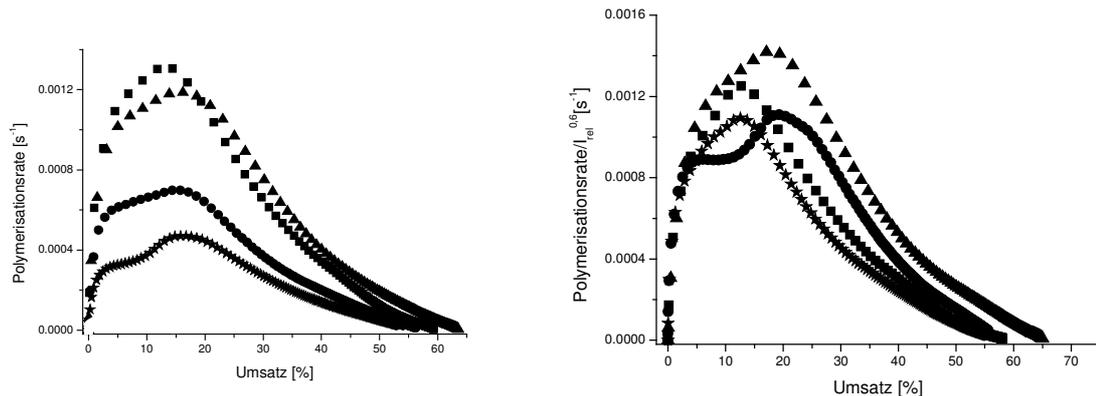
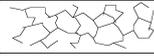


Abb. 4.21.2: Variation der Lichtintensität bei einer Mischung aus 41,5 gew.-% Ebecryl + 8,5 gew.-% TMPTA + 50 gew.-% E7.
Lichtintensität: ■ 2 mW cm⁻², ▲ 1,4 mW cm⁻², ● 1 mW cm⁻², * 0,5 mW cm⁻², T_{poly}: 313K

Auch für diese Beispiele findet man für die Reaktionsraten unterschiedliche Abhängigkeiten von der Lichtintensität. Sobald das System durch die Verdünnung an der Ausbildung eines starren Netzwerkes gehindert wird und die Mobilität der reaktiven Gruppen bis zu einem höheren Umsatz erhalten bleibt, findet man eine Abnahme des Exponenten in Richtung auf den Wert 0,5. Der Exponent erreicht jedoch nicht den Wert des Monoacrylats. Dies deutet darauf hin, dass weiterhin eine Netzwerkbildung stattfindet, wie man es für eine multifunktionale Komponente erwartet. Jedoch ist das Netzwerk weniger dicht, so dass beide Abbruchmechanismen in Konkurrenz treten. Der höhere Gesamtumsatz im Vergleich zur unverdünnten Mischung weist auf eine längere Mobilität der Monomeren hin.

4.3.4 Variation der Photoinitiatorkonzentration

Nach den theoretischen Modellen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Photoinitiatorkonzentration und der Lichtintensität gleichermaßen ab. Für monofunktionalisierte oder stark verdünnte Monomere ist $R_p \propto [PI]^{0.5}$. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Polymerisationsverhaltens von einem reinen Monomer und von verdünnten Mischungen desselben Monomeren bei verschiedenen Photoinitiatorkonzentrationen diskutiert. In den folgenden drei Abbildungen sind auf der linken Seite die Ergebnisse der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen für vier



verschiedene Photoinitiatorkonzentrationen von Irgacure 651 abgebildet. Auf der rechten Seite ist die Bestimmung des Exponenten dargestellt. Es wurden das reine, nematische Monomer RM257 (Abb. 4.22.1) und Mischungen dieses Monomers mit einer nicht mesogenen (Abb. 4.22.2) und einer flüssigkristallinen Komponente (Abb. 4.22.3) untersucht. Die Mischung mit der isotropen Komponente OOBME zeigt keine flüssigkristalline Phase. Für eine Vergleichbarkeit der Messungen wurden die Polymerisationen der flüssigkristallinen Mischungen bei derselben reduzierten Temperatur

von $T_{red} = \frac{T_{mess}}{T_{N \rightarrow I}} = 0,71$ durchgeführt.

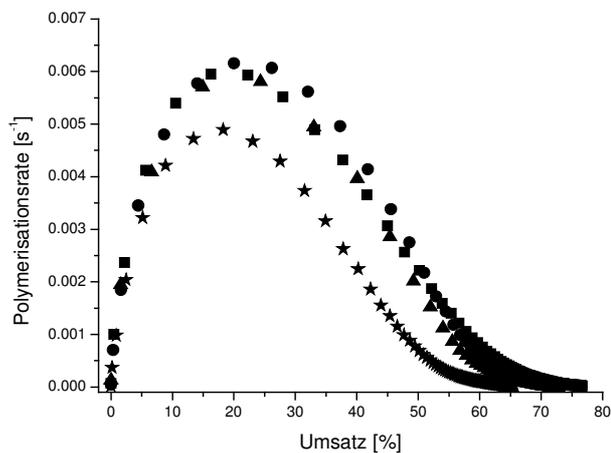


Abb. 4.22.1: Variation der Photoinitiatorkonzentration in RM257.

■ 3 gew.-%, ▲ 2 gew.-%, ● 1 gew.-%, * 0,5 gew.-% Irgacure 651,
 $T_{poly}=362$ K

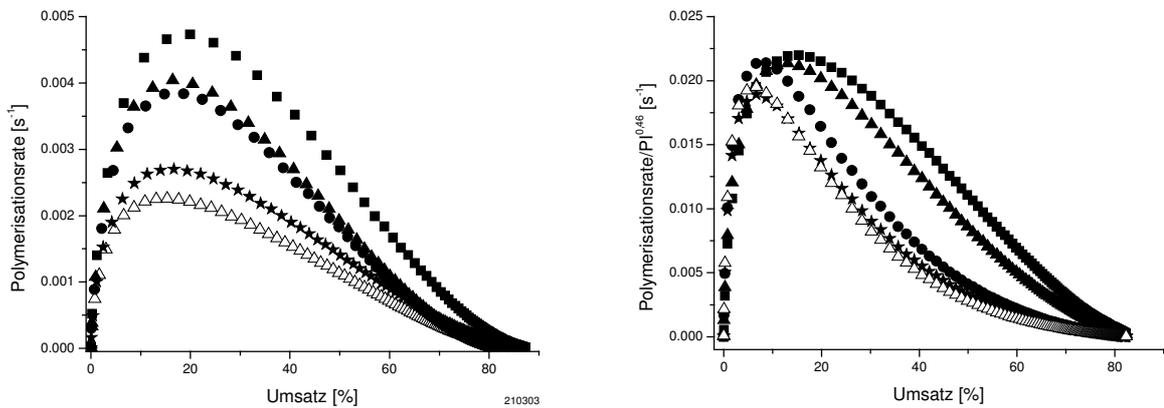


Abb. 4.22.2: Variation der Photoinitiatorkonzentration in einer Mischung aus 10 gew.-%, RM257 + 90 gew.-% OOBME.

■ 4%, ▲ 3%, ● 2%, * 1%, △ 0,6% Irgacure 651, $T_{\text{poly}}=323$ K

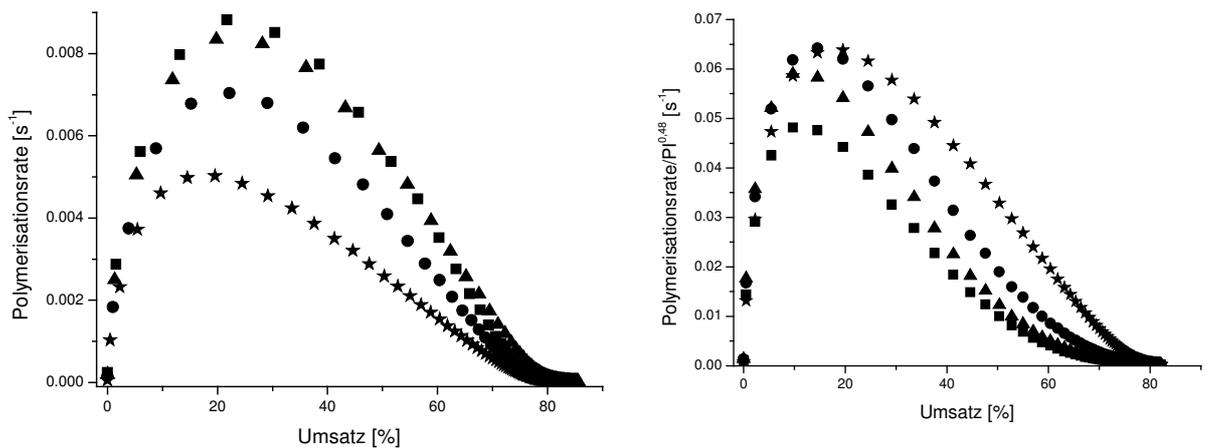


Abb. 4.22.3: Variation der Photoinitiatorkonzentration in einer Mischung aus 10 gew.-%, RM257 + 90 gew.-% CCN47.

■ 3%, ▲ 2%, ● 1%, * 0,5% Irgacure 651, $T_{\text{poly}}=313$ K

Im Reinstoff RM257 findet man für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Photoinitiatorkonzentration einen Exponenten von ca. 1. In den Gelmischungen sinkt die Abhängigkeit auf nahezu 0,5, wie man es auch für verdünnte Systeme oder monofunktionalisierte Monomere bei der Lichtintensitätsvariation beobachtet. Ein Einfluss der Flüssigkristallinität auf den Exponenten der Photoinitiatorkonzentration ist nicht zu



erkennen. Die Ordnung im System hätte zu einer ausgeprägteren Netzwerkbildung und damit zu einer Steigerung des Exponenten führen können. Andererseits wirkt die starke Verdünnung und die relativ schwache nematische Orientierung einem solchen Effekt entgegen.

Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen, die für die Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität gefunden wurden [111] (Kap. 4.3.3). Je ausgeprägter eine Netzwerkstruktur gebildet werden kann, desto stärker weicht der gefundene Exponent von der Wurzel-Proportionalität der ungehinderten Polymerisation ab.

4.4 Polymerisationskinetik in gelbildenden Systemen

Mischungen, die nur einen geringen Anteil einer reaktiven Komponente (max. 10 gew.-%) beinhalten, bilden nach der Polymerisation Gele. Der unreaktive Bestandteil sollte sich während der Polymerisation inert verhalten. Bei den hier verwendeten Monomerkonzentrationen tritt keine Phasenseparation auf. Solche Mischungen sind technisch interessant, weil das gebildete Polymernetzwerk in der Lage ist, flüssigkristalline Phasen zu stabilisieren. Dieser Effekt wird bei der Realisierung von elektrooptischen Anzeigen genutzt. Damit die Schalteigenschaften der Flüssigkristalle aber möglichst unbeeinflusst bleiben, darf der Polymeranteil nicht zu hoch gewählt werden.

In einer vorausgehenden Untersuchung wird die Auswirkung der sehr geringen Stoffmenge der reaktiven Substanz in den Mischungen bestimmt. Inwieweit die damit verbundenen kleinen Wärmemengen, die bei der Polymerisation freigesetzt werden, vom DSC-Gerät zuverlässig registriert werden können, wurde mit einer Messreihe überprüft, bei der unter Beibehaltung aller Parameter nur die Einwaagemenge (von ca. 0,25 bis 3,25 mg) variiert wurde. Es wurde dazu die Reinsubstanz RM257 hinsichtlich ihres Umsatzverhaltens (direkt proportional zur freigesetzten Wärmemenge) untersucht. Das Experiment wurde bei 348 K durchgeführt.

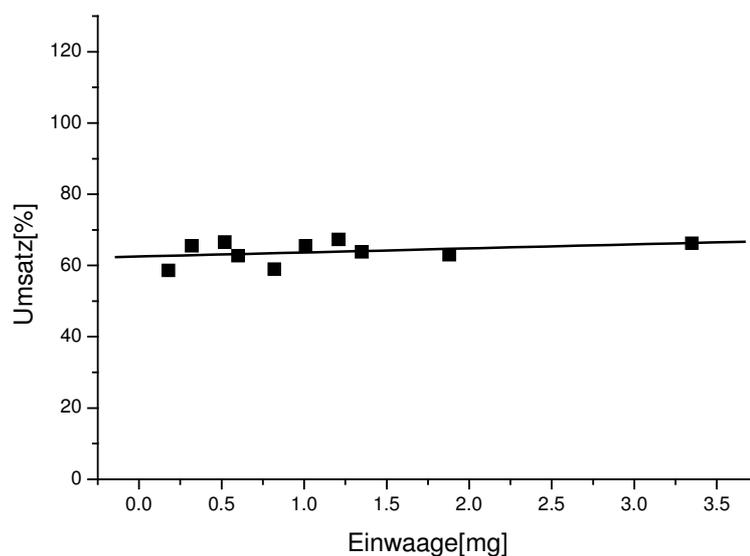


Abb. 4.23: Umsatz in Abhängigkeit der Masse der Einwaage

Der Umsatz bewegt sich für alle Einwaagemassen ca. zwischen 60% und 70%. Eine tendenzielle Zu- oder Abnahme ist nicht zu erkennen. Damit wird deutlich, dass die Einwaage bis herab zur niedrigsten Masse praktisch keine Auswirkungen auf die Messergebnisse hat und alle Wärmemengen zuverlässig registriert werden.

In den folgenden Abschnitten wird zuerst die Auswirkung der niedrigen Monomerkonzentration auf die Polymerisation diskutiert, bevor die Ergebnisse des Reaktionsverhaltens der möglichen Mischungskombinationen zwischen reaktiven, inerten, flüssigkristallinen und isotropen Komponenten dargestellt werden.

4.4.1 Polymerisationsverhalten eines Monomers bei niedriger Konzentration

In diesem Kapitel wird der Einfluss der niedrigen Monomerkonzentration in unreaktiver Umgebung diskutiert. Als Mischung wurde das Monomer RM257 in OOBME verwendet. Die Einwaagemenge für diese Experimente beträgt in der Regel zwischen 5-6 mg pro Pfännchen. Es liegt also in den Mischungen nur eine effektive polymerisierbare Masse von etwa 0,5 mg vor. Bei einer größeren Einwaagemenge ist bedingt durch die Lichtabsorption der Substanzen keine homogene Beleuchtung innerhalb der gesamten Probe gewährleistet. In Abbildung 4.24 werden der Umsatz und die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Polymerisationsrate als Funktion der Monomerkonzentration einer reaktiven Komponente bei verschiedenen Konzentrationen dargestellt.

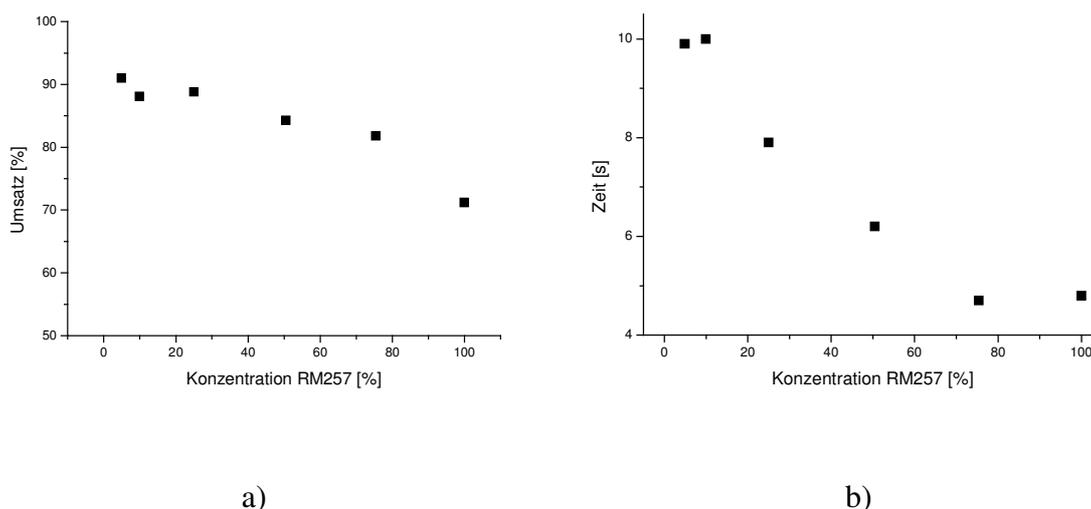


Abb. 4.24: a) Konzentrationsabhängigkeit des Umsatzes von RM257 mit verschiedenen Gewichtsanteilen von OOBME, T_{poly} : 363K.
b) Die Zeiten bis zur maximalen Polymerisationsrate als Funktion der Konzentration

Es zeigt sich, dass der Verdünnungseffekt einen deutlichen Einfluss auf den Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Während die Reaktion der reinen Diacrylate bei einem Gesamtumsatz von ca. 70% abgeschlossen ist (vgl. Kap. 4.1.3.1), findet man für das verdünnte System einen nahezu 100%igen Umsatz. Dieser Befund lässt sich mit einem frühzeitigen Übergang in den Glaszustand für ein netzwerkbildendes Monomer im Reinzustand erklären. Noch bevor alle vernetzbaren Gruppen reagiert haben, ist die Viskosität der Mischung so stark angestiegen, dass keine zur Reaktion ausreichende Bewegung der Moleküle oder Molekülteile mehr stattfinden kann, bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt unterhalb die Detektionsgrenze des DSC-Gerätes [112]. Dieser reaktionsinhibierende Effekt tritt in einer verdünnten Monomermischung in den Hintergrund, da in diesem Fall keine Verglasung mehr stattfindet und eine vollständige Reaktion aller funktionellen Gruppen erfolgt. Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit ist gegensätzlich. Sie sinkt mit zunehmender Verdünnung des Monomers. In dem untersuchten Bereich ändert sich die maximale Polymerisationsrate etwa um den Faktor 3 von 0,0025 auf 0,0073 s⁻¹.

Diese Feststellungen stehen im Einklang mit den vorherigen Befunden, dass man auch für Reinstoffe unterschiedlicher Funktionalität einen Trend im Umsatzverhalten gefunden hat. Je höher die einzelnen Moleküle funktionalisiert sind, desto niedriger liegt bei gleicher Temperatur und ähnlicher Viskosität der Gesamtumsatz. Aber die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Die Experimente dazu wurden im Kapitel 4.3.2 beschrieben.

4.4.1.1 Polymerisation in Mikroglaszellen

Bei Untersuchungen von Substanzen in Mikroglaszellen spielt die zuverlässige Registrierung kleiner Wärmemengen ebenfalls eine wichtige Rolle. Hier wird mit Substanzmengen von ca. 0,5 mg gearbeitet. Die Mikroglaszellen bieten den Vorteil, Bedingungen in geschlossenen Zellen realisieren zu können und während der Polymerisation ein elektrisches Feld an die Probe anlegen zu können. In der Abbildung 4.25 wird als Beispiel für eine Untersuchung in einer Glaszelle das Messergebnis der Probe NM2 dargestellt. Die Polymerisationstemperatur beträgt 353 K und es wurde mit einer Photoinitiatorkonzentration von ca. 1,0 gew.-% gearbeitet.

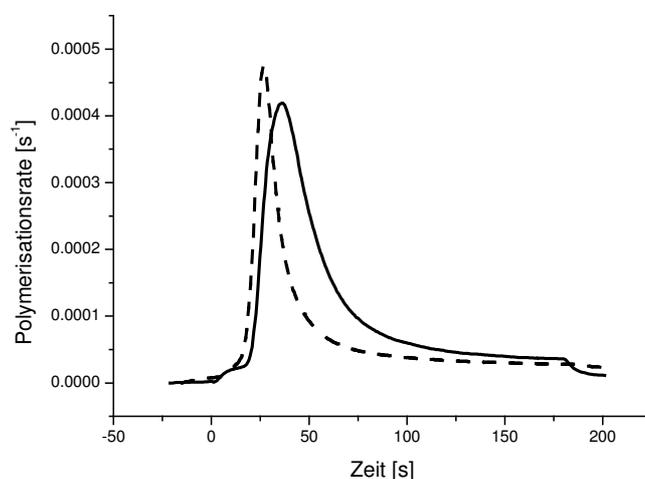


Abb. 4.25: Polymerisation von NM2 in einer Mikroglaszelle (schwarz)
Zum Vergleich: Polymerisation derselben Substanz im Aluminiumpfännchen (---)

Das Ergebnis ist fast identisch mit dem, das man für diese Substanz im Aluminiumpfännchen findet. Die maximale Polymerisationsrate tritt für die Substanz im Aluminiumpfännchen nach ca. 25 Sekunden auf. In der Glaszelle wird sie zeitlich verzögert nach 35 Sekunden registriert. Für kinetische Aussagen ist dies zu beachten, da die Glaszellen im Vergleich zu den Aluminiumpfännchen eine geringere Wärmeleitfähigkeit besitzen. Diese Differenz kann durch einen Vergleich der Messungen derselben Substanz sowohl im Aluminiumpfännchen als auch in der Glaszelle berücksichtigt werden.

4.4.2 Ergebnisse des Reaktionsverhaltens der Gelmischungen

Nach den vorbereitenden Experimenten zeigen die Abbildungen 4.26 und 4.27 die Ergebnisse des Reaktionsverhalten für die verschiedenen Kombinationen der Mischungen von flüssigkristalliner, isotroper, unreaktiver und reaktiver Komponente (Mengenangaben in gew.-%). Die Anwesenheit einer isotropen Komponente unterdrückt in einigen Fällen das Auftreten einer flüssigkristallinen Phase. Deshalb wurde sowohl vor als auch nach der Polymerisation das Phasenverhalten mittels Standard-DSC-Messungen untersucht. Die Ergebnisse für den Abkühlungsvorgang sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tab. 4.5: Phasenumwandlungstemperaturen [K] der untersuchten Mischungen

Reinsubstanz/Mischung	vor Polymerisation	nach Polymerisation
RM257	I 399 N 343 K	
HDDA	I 276 K	
CCN47	I 334 N 306 SmA 301 K	
OOBME	I 306 K	
RM257 + CCN47	I 330 N 274 SmA 254 K	I 330 N 284 SmA 257 K
RM257 + OOBME	I 285 K	I 288 K
HDDA + CCN47	I 304 N 246 K	I 329 N 257 K
HDDA + OOBME	I 287 K	I 289 K

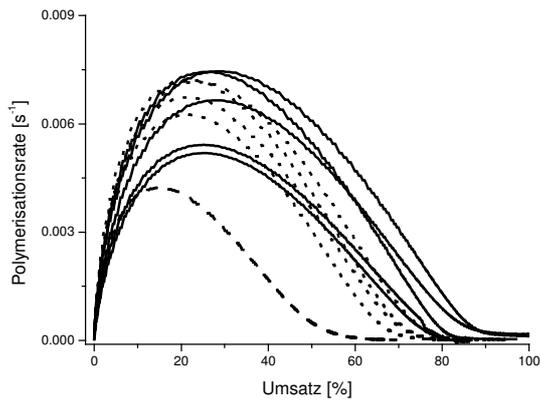


Abb. 4.26.1: 10% RM257 + 90% CCN47
schw.: 373-333 K, 323-293 K,
--- 283 K

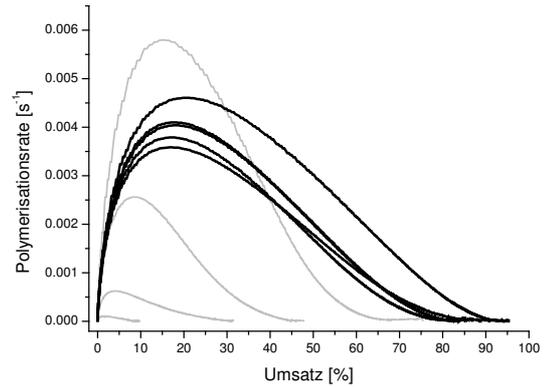


Abb. 4.26.2: 10% RM257 + 90% OOBME
schw.: 303-343 K, grau: 263-
293 K

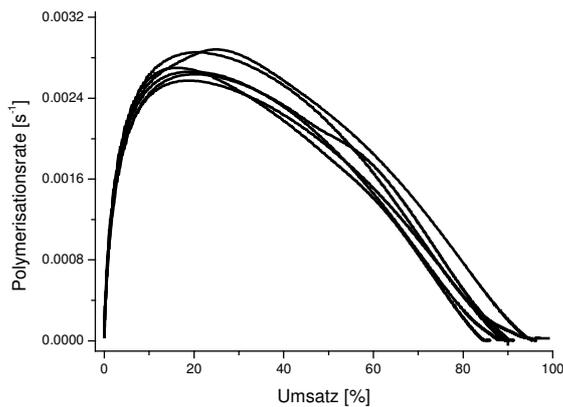


Abb. 4.27.1: 10% HDDA + 90% CCN47
293-343 K

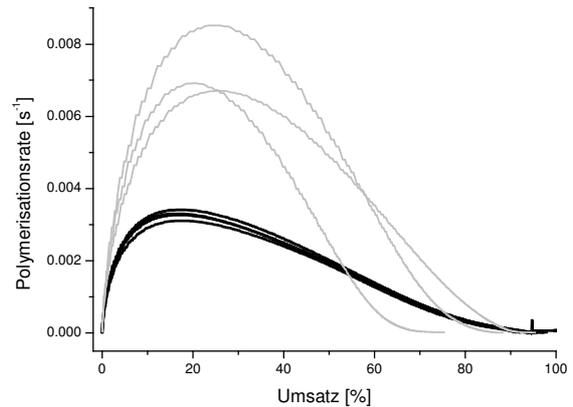


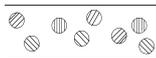
Abb. 4.27.2: 10% HDDA + 90% OOBME
schw.: 303-333 K, grau: 273-
293 K

Für alle untersuchten Mischungen liegt der Umsatz auf Grund der geringen Monomerkonzentration am Ende der Messzeit von 6 Minuten nahezu bei 100%. Die Kurven, bei denen zuvor die unreaktive Komponente beim Anfahren der Messtemperatur (Abkühlen) auskristallisierte und somit die Komponenten entmischten, sind grau dargestellt. Die Reaktionsrate für die zweiphasigen Systeme ist deutlich höher.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Beobachtungen aus vorherigen Experimenten, nach denen die Verdünnung des Monomeren zu einem höheren Umsatz, aber einer abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit führt (vgl. Kap. 4.4.1).

Eine Steigerung der Reaktionsrate in Abhängigkeit von der flüssigkristallinen Phase, in der die Polymerisation durchgeführt wurde, ist nur für die Mischung aus RM257 und CCN47, in der beide Komponenten flüssigkristallin sind, zu erkennen (Abb. 4.26.1). Im Vergleich der Reaktionsrate von reinem RM257 (vgl. Kap. 4.3.4) mit der, die für die Mischung gefunden wird, findet man eine etwas erhöhte Geschwindigkeit, obwohl man sonst in verdünnten Systemen eine niedrigere Rate registriert. In der isotropen Phase sinkt der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit etwa auf den Wert, der für die isotrope Mischung aus RM257 und OOBME gefunden wird. Ist das Monomer nicht flüssigkristallin, wie im Fall der Mischungen, die HDDA enthalten, ist kein Zuwachs der Rate im Vergleich der entsprechenden Mischsysteme zu beobachten. Ein direkter Vergleich des Reaktionsverhaltens zwischen den flüssigkristallinen und isotropen Monomeren ist schwierig, da es sich in beiden Fällen zwar um difunktionale Monomere, aber mit deutlich unterschiedlichem Molekulaufbau handelt.

In Gelsystemen aus ferro- und antiferroelektrischen Flüssigkristallen konnten interessante Schalteigenschaften erzielt werden. Mit solchen Mischungen ist z. B. eine Graustufendarstellung möglich. Es lassen sich auch optische Speichereffekte realisieren; hierzu wird zuerst ein Teil der Probe mit angelegtem elektrischen Feld polymerisiert und in einem zweiten Schritt wird die gesamte Probe bei invertiertem Feld bestrahlt [113, 114].



4.5 Polymer-eingebettete Flüssigkristalle - polymer dispersed liquid crystals (PDLC)

Auf Grund ihrer interessanten Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten wurde das Polymerisationsverhalten von PDLC-Systemen untersucht [115, 116]. Es wurden sowohl Acrylatmonomermischungen als auch eine Thiol-en-basierte Mischung präpariert. In neuerer Zeit findet das letztgenannte System ein größeres Interesse, weil Sauerstoff keinen reaktionsinhibierenden Einfluss auf diese Systeme zeigt [117]. Zweitens zeigen Acrylate einen Schrumpfungsprozess, bedingt durch einen -wenn auch sehr langsamen- Reaktionsfortschritt in der Dunkelheit. Dieser bleibt bei Thiol-en-Systemen aus [118, 123]. In PDLCs liegt der Monomeranteil deutlich höher als in den gelbildenden Systemen. Es wurden Proben mit einem Monomeranteil von 50 gew.-% hergestellt, in die auf holographischem Wege ein Beugungsgitter eingeschrieben wurde. Dabei wurden verschiedene Lichtintensitäten gewählt, um den Zusammenhang zwischen der Beugungseffizienz und der Probenmorphologie in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen [119]. Alle Proben enthielten ca. 1,0 Gew.-% des Photoinitiators Irgacure 784, bezogen auf die gesamte Einwaage. Neben der Lichtintensität wurde auch die mittlere Zahl der Acrylatgruppen pro Mol variiert. Um die Funktionalität der Monomere kontinuierlich zu ändern, wurden Mischungen mit verschiedenen Konzentrationen von hexa- und trifunktionalen Acrylaten präpariert. Der Anteil der nicht-reaktiven Komponente in der Mischung betrug stets 50 gew.-%.

Tabelle 4.6 zeigt die Zusammensetzung der untersuchten Mischungen. Die mittlere Funktionalität der Mischungen ist mit \bar{F} bezeichnet.

Tab. 4.6: Zusammensetzung der untersuchten Mischungen

Nr.	TMPTA [gew.-%]	Ebecryl 1290 [gew.-%]	NOA65 [gew.-%]	E7 [gew.-%]	\bar{F}
1	50,0			50,0	3
2	41,5	8,5		50,0	3,5
3	33,5	16,5		50,0	4
4	25,0	25,0		50,0	4,5
5	16,5	33,5		50,0	5
6	8,5	41,5		50,0	5,5
7		50,0		50,0	6
8			50,0	50,0	3

Das Reaktionsverhalten der verschiedenen Mischungen wurde durch Photo-DSC-Messungen charakterisiert [121]. Die Probenmasse betrug jeweils ca. 4 mg. Zur Belichtung wurden bei diesen Experimenten grüne LEDs (ca. $2,0 \text{ mW cm}^{-2}$, 550nm) als Lichtquelle eingesetzt, damit die Wellenlänge dem holographischen Aufbau angepasst ist, bei dem ein Ar-Ionen-Laser (514 nm) verwendet wurde. Die Polymerisationen wurden aus praktischen Gründen bei einer Temperatur möglichst nahe der Raumtemperatur durchgeführt. 313 K ist die niedrigste Temperatur, die ohne zusätzliche Kühlung über einen längeren Zeitraum vom DSC-Gerät stabil eingehalten werden kann. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten dargestellt und diskutiert.

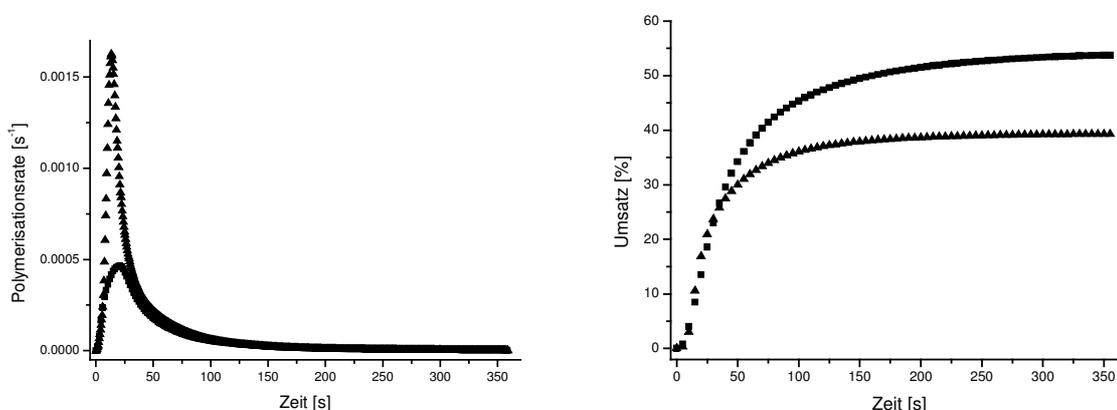


Abb. 4.28: Polymerisation von ■ TMPTA, ▲ Ebecryl 1290 jeweils in 50%iger Mischung mit E7, a) Rate/Zeit-, b) Umsatz/Zeit-Darstellung

Zuerst wurde das Reaktionsverhalten des Flüssigkristalls E7 mit jeweils nur einem der reaktiven Monomere TMPTA und Ebecryl 1290 untersucht (Abbildungen 4.28). Die beiden Mischungen polymerisieren mit einer deutlich verschiedenen Geschwindigkeit und zu einem unterschiedlichen Endumsatz. Die hexafunktionale Komponente Ebecryl 1290 zeigt eine größere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur trifunktionalen Substanz TMPTA. Der Umsatz verhält sich jedoch gegenteilig. Für die Substanz mit der größeren Reaktionsgeschwindigkeit endet die Reaktion bei einem kleineren Gesamtumsatz. Diese Beobachtungen decken sich mit den Feststellungen in Abschn. 4.3.2. Für das untersuchte Thiol-en-System NOA65 kann keine normierte Polymerisationsrate und kein Umsatz angegeben werden, weil die exakte Zusammensetzung der Mischung vom Hersteller nicht

offengelegt wird und deshalb die Molmasse nicht bestimmt werden kann. Das Ergebnis der Polymerisation wird dennoch dargestellt, da auch die Kurvenform Rückschlüsse auf das Polymerisationsverhalten zulässt. Zur Demonstration der Unempfindlichkeit gegenüber einer Inhibierung der Reaktion durch Sauerstoff wurde vor dem Bestrahlungsbeginn auf eine Spülung der DSC-Öfen mit Stickstoff verzichtet. Dennoch setzt die Reaktion unmittelbar nach dem Beginn der Bestrahlung ein. Für die Acrylate ist bei dieser Lichtintensität keine Reaktion zu beobachten. Qualitativ ist kein wesentlicher Unterschied der Kurvengestalt im Vergleich zur Acrylatpolymerisation zu erkennen.

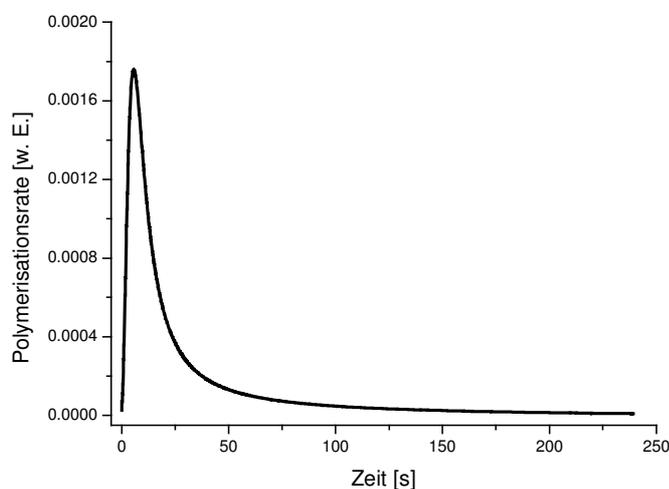


Abb. 4.29: Polymerisation von NOA65 mit 1% Irgacure 784, T_{poly} : 313 K und maximaler Lichtintensität

Mit Mischungen, die beide Acrylate enthalten, lassen sich Polymerisationsraten und Umsätze erzeugen, die zwischen den beiden gemessenen Werten der zuvor beschriebenen Mischungen liegen. Abbildung 4.30 zeigt die Ergebnisse.

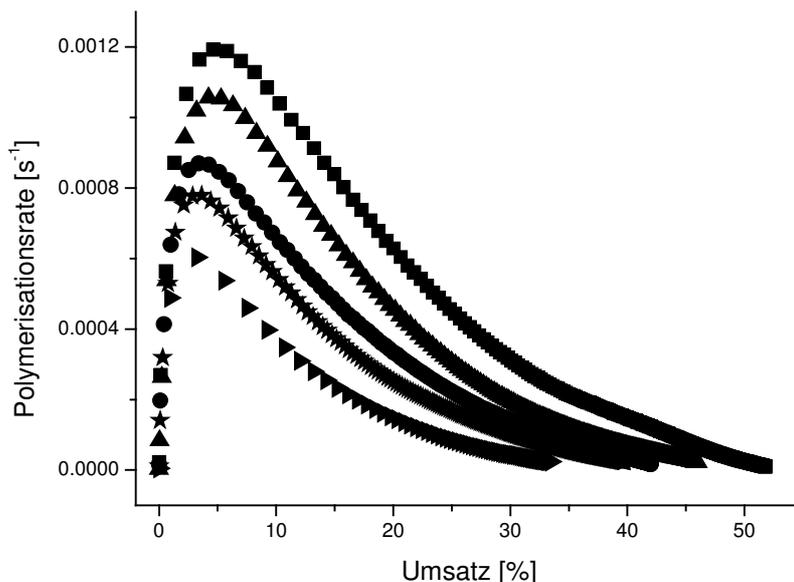


Abb. 4.30: Polymerisation von Mischungen mit der Zusammensetzung 50% E7 und

- 41,5 % Ebecryl 1290, 8,5% TMPTA; $\bar{F}=5,5$; $R_{\max}=1,19 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- ▲ 33,5% Ebecryl 1290, 16,5% TMPTA; $\bar{F}=5,0$; $R_{\max}=1,06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- 25,0% Ebecryl 1290, 25,0% TMPTA; $\bar{F}=4,5$; $R_{\max}=8,71 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- * 16,5% Ebecryl 1290, 33,5% TMPTA; $\bar{F}=4,0$; $R_{\max}=7,81 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- ▶ 8,5% Ebecryl 1290, 41,5% TMPTA; $\bar{F}=3,5$; $R_{\max}=6,07 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Der Verdünnungseffekt der hexafunktionalen Komponente durch TMPTA führt zu einer Verlangsamung der Reaktion. Der Einfluss der mittleren Funktionalität ist für die Mischungen deutlich zu erkennen.

Zur Untersuchung der Probenmorphologie und des elektro-optischen Schaltverhaltens wurden die Mischungen in EHC-Zellen ($d=25 \mu\text{m}$) gefüllt und mit einer vergleichbaren Lichtintensität wurden holographisch Beugungsgitter eingeschrieben. Nach der Bedingung von Kogelnik [52] erhält man einen Wert für den Parameter Q von ~ 4 . Man befindet sich also in einem Grenzbereich zwischen einem dicken und einem dünnen Phasengitter (vgl. Kap. 2.4.1). Die Auswirkung der Anzahl der Acrylatgruppen auf die Probenmorphologie wurde elektronenmikroskopisch untersucht, nachdem die niedermolekulare Komponente aus den Zellen ausgewaschen wurde (vgl. Kap. 3.8.4). Die Abbildungen 4.31 zeigen die Ergebnisse für die Proben mit 45,5% Ebecryl 1290 und mit 4,5% TMPTA, sowie mit 35,7% Ebecryl 1290 und mit 14,3% TMPTA.

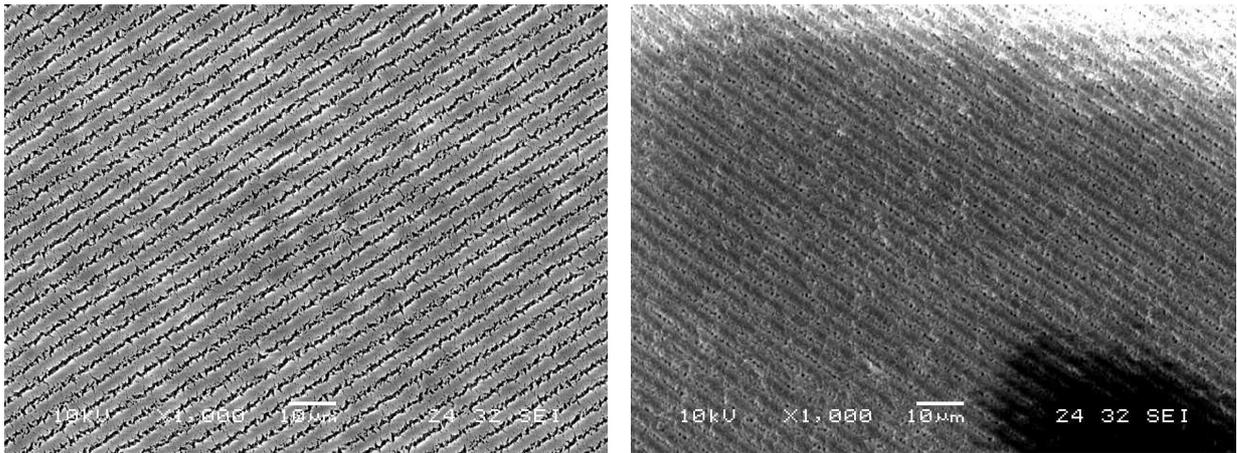
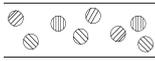


Abb. 4.31: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der goldbesputterten Probenoberflächen von den Mischungen
 45,5% Ebecryl 1290; 4,5% TMPTA 35,7% Ebecryl 1290; 14,3% TMPTA

Man erkennt eine modulierte, phasenseparierte Struktur aus Polymerstreifen mit einer Gitterkonstante von ca. 4-5 μm ohne eine scharfe Randbegrenzung. Die rechte Abbildung lässt eine tropfenförmige Struktur vermuten, die aber für andere TMPTA-Anteile nicht gefunden wurde. Ein signifikanter Unterschied der Morphologie in Abhängigkeit von der Acrylatkonzentration ist daher nicht zu erkennen. Für die nicht dargestellten Mischungen (83% Ebecryl 1290 und 17% TMPTA sowie 77% Ebecryl 1290 und 23% TMPTA), und für die Mischungen nur einer der beiden Monomere, TMPTA oder Ebecryl 1290, mit jeweils 50% E7 ist die Probengestalt ähnlich. Es wurde erwartet, dass die Phasenseparation umso vollständiger abläuft, je langsamer die Polymerisation voranschreitet, denn so bleibt genügend Zeit für den Diffusionsprozess, der zur Entmischung führt. Diese Vermutung lässt sich anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht eindeutig belegen.

4.5.1 Kinetik der Beugungsgitterbildung

Die Kinetik der Gitterbildung gibt Aufschluss darüber, wie schnell die Phasenseparation eintritt und bis zu welchem Ausmaß sie fortschreitet. Ansätze zur theoretischen Beschreibung werden in Ref. [124-126] gegeben. Die Verfolgung der Kinetik findet parallel zur Belichtung der Probe statt. Dabei wurde der Verlauf der Lichtintensität am Ort des 0. und des 1. Beugungsmaximums als Funktion der Zeit registriert. Inwieweit ein Zusammenhang zwischen diesen gewonnenen Daten und dem Verlauf der Polymerisationsreaktion besteht, wird durch einen Vergleich mit den Photo-DSC Daten dieser Mischungen untersucht. Die Kinetik der Gitterbildung wurde genauer untersucht für die Thiol-en-Mischung NOA65 und eine ausgewählte Acrylatmischung bestehend aus 41,7% Ebecryl 1290 und 8,3% TMPTA. Beide Systeme enthielten zu 50% die flüssigkristalline Komponente E7. Der Parameter, der variiert wurde, war die Lichtintensität des Ar-Ionen-Lasers, ausgehend von ca. $2,0 \text{ mW cm}^{-2}$.

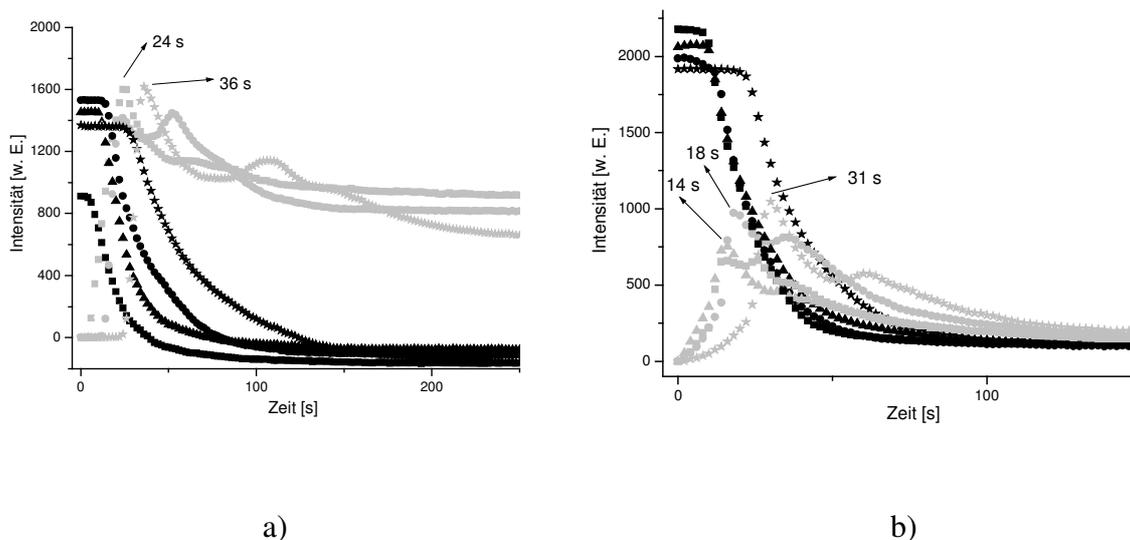
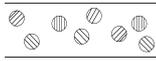


Abb. 4.32: Kinetik der Gitterbildung bei verschiedenen Lichtintensitäten:
 ■ 2 mW cm^{-2} , ▲ $1,4 \text{ mW cm}^{-2}$, ● 1 mW cm^{-2} , * $0,5 \text{ mW cm}^{-2}$,
 (schwarz: 0. Ordnung, grau: 1. Ordnung)
 a) 41,7% Ebecryl1290 + 8,3% TMPTA + 50% E7
 b) 50% NOA67 + 50% E7

Der Intensitätsverlauf am Ort der Beugungsmaxima 0. und 1. Ordnung ist gegensätzlich. Während der Gitterentstehung nimmt die Intensität des transmittierten Lichts kontinuierlich ab, da mit zunehmender Belichtungsdauer das eingestrahelte Licht in höhere



Ordnungen gebeugt wird. Folglich beobachtet man eine Intensitätszunahme des Beugungsmaximums erster Ordnung, die nach dem Durchlaufen eines Maximums aufgrund zunehmender Trübung der Probe wieder abnimmt. Die Lichtintensität zeigt auf die Kinetik der Gitterentstehung für beide Systeme nur einen geringen Einfluss. Die größere Steigung der Intensitätskurven der 1. Ordnung bedeutet eine etwas schnellere Anfangsreaktion für das Acrylatsystem bei gleicher Lichtintensität im Vergleich zur Thiolen-Mischung. Eine deutliche Variation im Kurvenverlauf innerhalb der Lichtintensitätsreihe wird erst bei der niedrigsten Intensitätsstufe von 25% erkennbar.

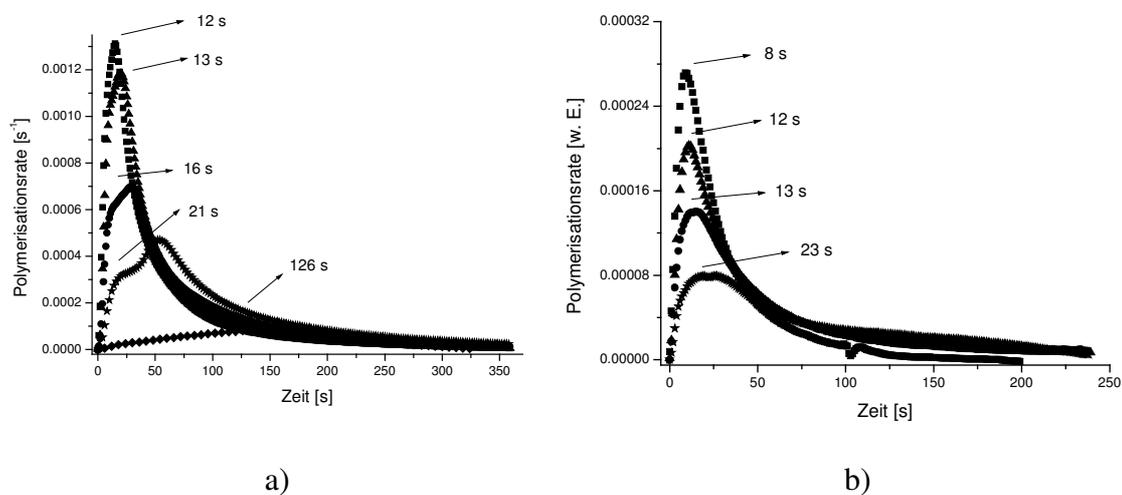


Abb. 4.33: Photo-DSC-Experiment: Lichtintensitätsabhängigkeit der Polymerisationsrate für Mischungen aus

a) 41,7% Ebecryl 1290 + 8,3% TMPTA + 50% E7

b) 50%NOA65 + 50% E7

■ 2 mW cm⁻², ▲ 1,4 mW cm⁻², ● 1 mW cm⁻², * 0,5 mW cm⁻², ◆ 0,2 mW cm⁻²

Dieses Ergebnis wurde auch im Photo-DSC-Experiment gefunden (Abb. 4.33). Die ersten drei Intensitäten (von hoher Intensität beginnend) zeigen nur eine geringe Variation der Zeit bis zum Maximum der Polymerisationsrate (Änderung des Reaktionsmechanismus). Erst beim Übergang zu sehr kleinen Intensitäten verschiebt sich das Maximum der Polymerisationsrate zu deutlich längeren Zeiten. Die Reaktionsrate sinkt mit geringerer werdender Lichtintensität. Im Photo-DSC-Experiment ist die kleinere Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit des NOA65 nicht festzustellen. Der mit dem Photo-DSC ermittelte Vernetzungsbeginn ist deutlich früher (fast unmittelbar nach Bestrahlungsbeginn) als das Einsetzen der Gitterbildung. Dies deutet darauf hin, dass die Beugungseffizienz erst dann deutlich ansteigt, wenn die Phasenseparation begonnen hat [42].

4.5.2 Lichtintensität der Beugungsordnungen in Abhängigkeit vom elektrischen Feld

Zur Charakterisierung der Beugungsgitter wurden die Lichtintensitäten der 0. und 1. Ordnung in Abhängigkeit der angelegten Spannung (Feldstärke) für die bei verschiedenen Lichtintensitäten hergestellten Acrylat- und Thiol-en-Proben bestimmt. Bei einem ideal phasenseparierten Gitter tritt ohne angelegtes elektrisches Feld eine maximale Beugung des Lichts ein, da die Modulation des Brechungsindex in diesem Zustand am stärksten ausgeprägt ist. Für die Intensität der Beugungsmaxima erwartet man eine Abnahme mit steigender Spannung auf Grund des abnehmenden Brechungsindexunterschiedes. Oberhalb einer vom System abhängigen Spannung tritt der Primärstrahl ungebeugt durch die Probe [122]. Die Ergebnisse dieser Messungen für das Thiol-en-Systems NOA65 und zum Vergleich des Acrylatsystems, bestehend aus 83% Ebecryl 1290 und 17% TMPTA, mit jeweils 50% E7 sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

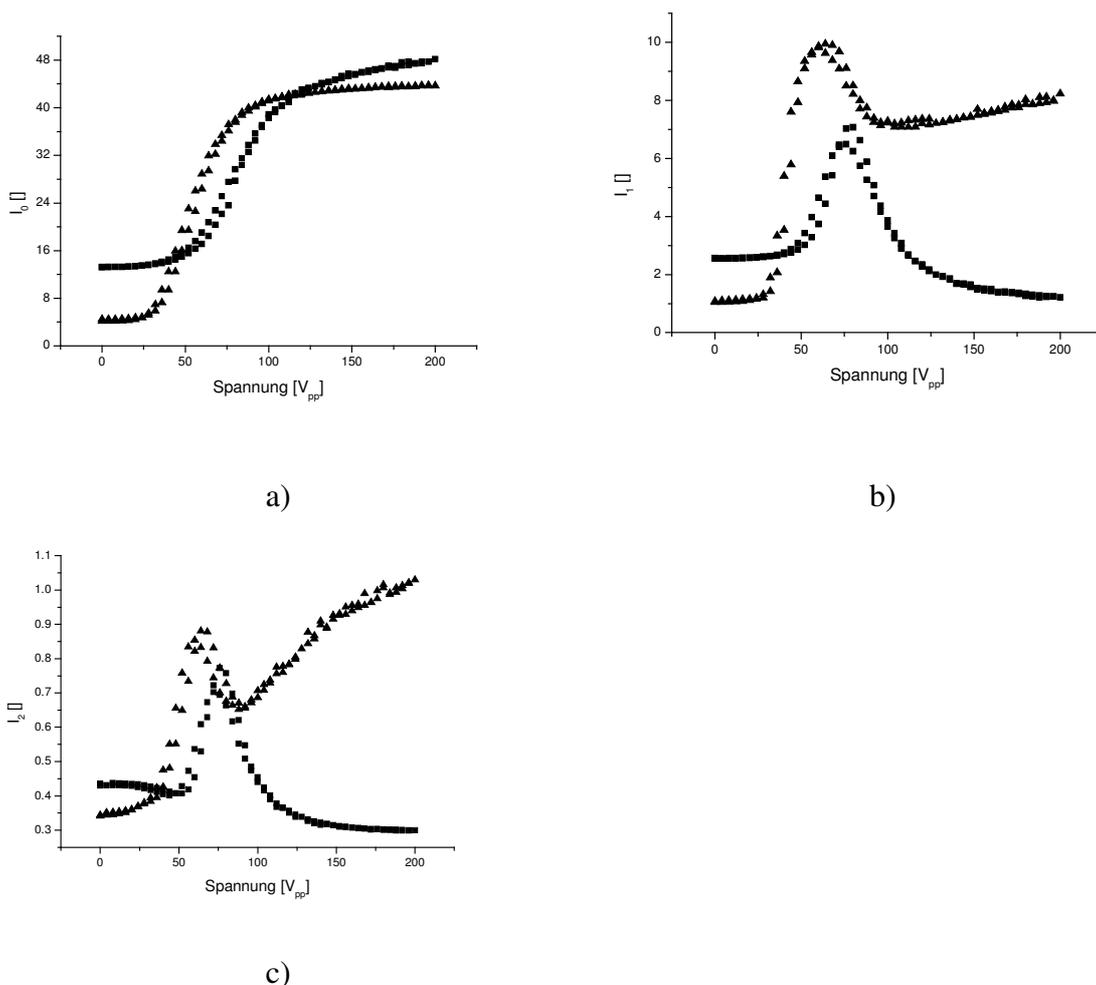
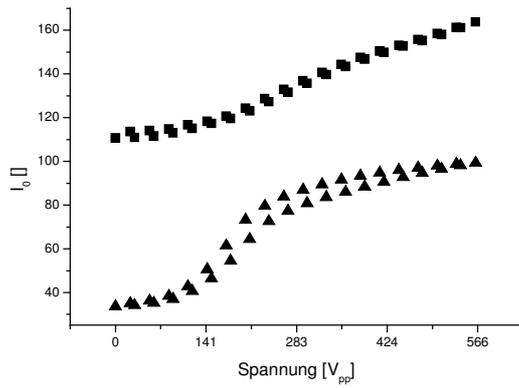
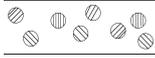
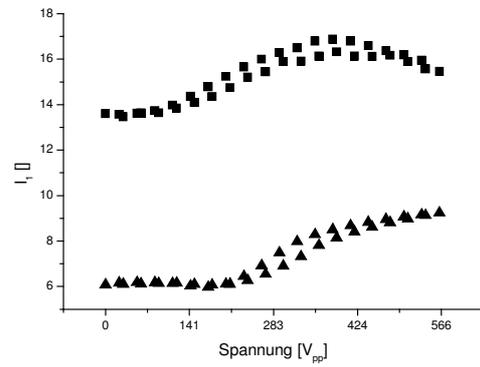


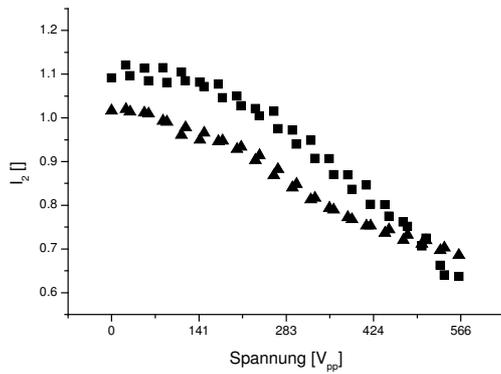
Abb. 4.34: Abhängigkeit der Lichtintensität vom angelegten el. Feld für die Thiol-en-Mischung NOA65 / E7, die bei verschiedenen Lichtintensitäten polymerisiert wurde. ■ 21 mW cm^{-2} , ▲ $0,9 \text{ mW cm}^{-2}$, a) 0., b) 1., c) 2. Ordnung



a)



b)

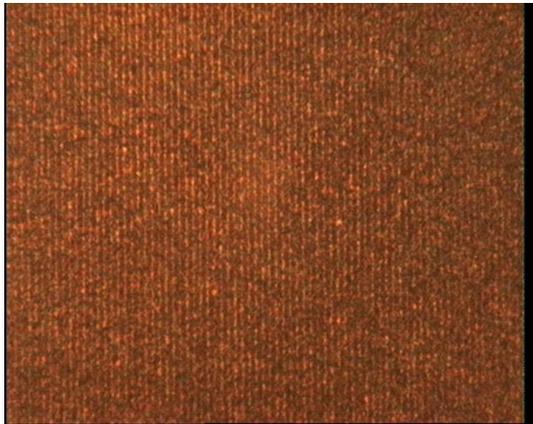


c)

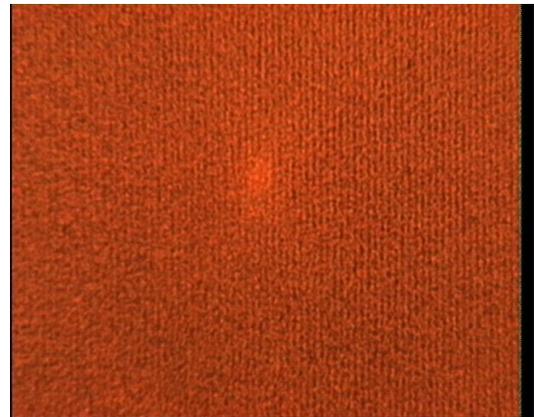
Abb. 4.35: Abhängigkeit der Lichtintensität vom angelegten el. Feld für die Acrylat-Mischung Ebecryl 1290 / TMPTA / E7, die bei verschiedenen Lichtintensitäten polymerisiert wurde.

■ 21 mW cm⁻², ▲ 0,9 mW cm⁻²; a) 0., b) 1., c) 2. Beugungsordnung

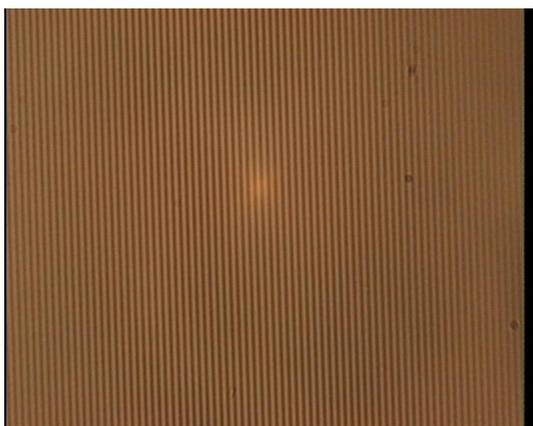
Die Abbildungen 4.36 zeigen die Probenoberfläche des Thiol-en-Systems sowohl bei angelegtem elektrischen Feld als auch im feldfreien Zustand.



a)



b)



c)



d)

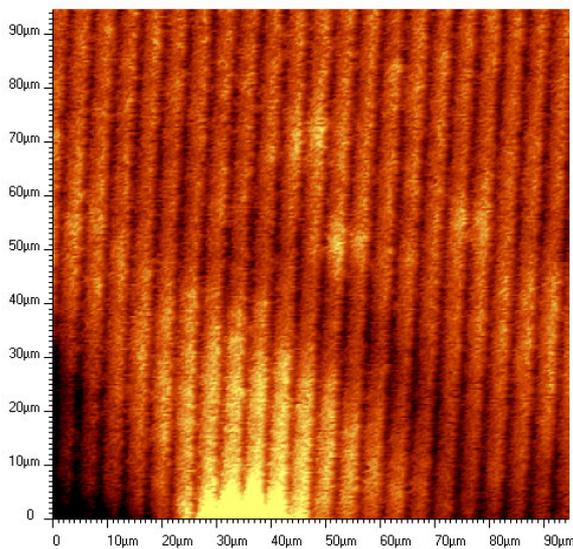
Abb.4.36: Thiol-en-Mischung mit a) $0,9 \text{ mW cm}^{-2}$ belichtet, und c) mit 21 mW cm^{-2} belichtet. b) und d) zeigen jeweils dieselben Zellen mit einer angelegten Spannung von $110V_{pp}$

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Zellen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Für Zellen, die mit hoher Lichtintensität (21 mW cm^{-2}) bestrahlt wurden, ist das Beugungsgitter ohne angelegtes elektrisches Feld gut zu erkennen und die Beugungseffizienz ist höher im Vergleich zu den Zellen, die mit kleinerer Lichtintensität bestrahlt wurden. Ein Schalteffekt wird oberhalb einer Schwellfeldstärke von $1,6 \text{ V}/\mu\text{m}$ registriert. Mit steigender Spannung nimmt die Beugungseffizienz ab. Die Schaltzeiten liegen im Bereich von $120 \mu\text{s}$.

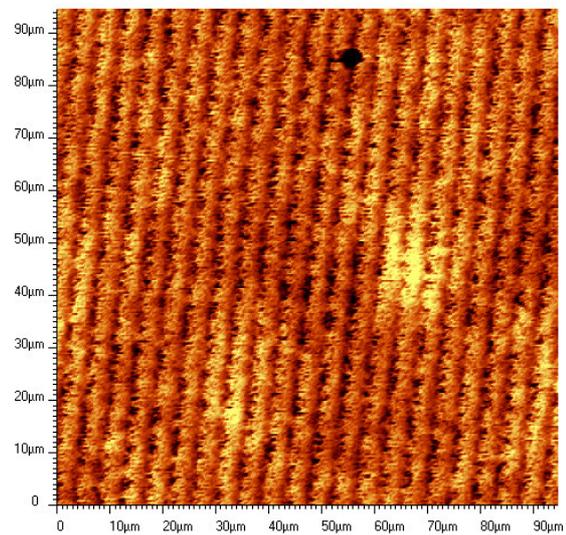


Die Proben, die mit geringer Lichtintensität ($0,9 \text{ mW cm}^{-2}$) polymerisiert wurden, zeigen z. T. ein anderes Verhalten. Im feldfreien Zustand ist das Beugungsgitter annähernd genauso deutlich zu erkennen wie für den Fall der hohen Lichtintensität. Diese Zellen schalten schon bei einem deutlich geringeren Feld von $0,8 \text{ V}/\mu\text{m}$, aber das Beugungsgitter bleibt auch bei hohen Feldstärken erkennbar. Die Schaltzeiten bewegen sich im Bereich von $1500 \mu\text{s}$. Um die Unterschiede im Schaltverhalten zu erklären, wurde untersucht, ob das Polymer Flüssigkristall enthält. Hierzu wurden die Zellen über einen Zeitraum von mehreren Tagen in ein Lösungsmittelgemisch aus 30% Dichlormethan und 70 % n-Heptan eingelegt, um niedermolekulare Komponenten auszuwaschen. Im Polarisationsmikroskop erscheint das isotrope Polymer der mit $0,9 \text{ mW cm}^{-2}$ belichteten Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren hell, was auf einen Einschluss von Flüssigkristall im Polymernetzwerk hindeutet. Das bedeutet, dass die Phasenseparation im Fall der geringen Lichtintensität nur unvollständig abläuft.

Nach Öffnen der Zellen mittels Gefrierbruch, wurden sowohl die Bestrahlungsseite als auch die Rückseite der Proben mit AFM abgebildet.



a)



b)

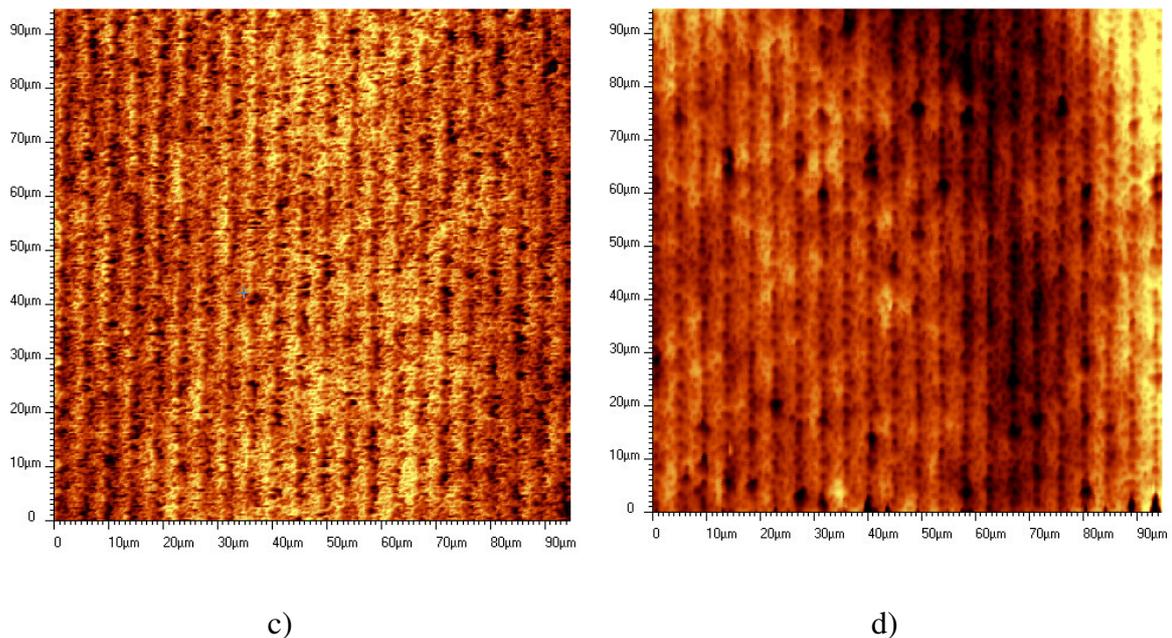
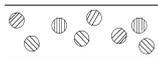


Abb.4.37: AFM-Bilder der NOA 65 Proben mit hoher Lichtintensität (21 mW cm^{-2}) a) Oberseite, c) Unterseite und mit niedriger Lichtintensität ($0,9 \text{ mW cm}^{-2}$) b) Oberseite, d) Unterseite belichtet.

Die Strukturen der Netzwerke, die unter verschiedenen Bedingungen polymerisiert wurden, unterscheiden sich deutlich voneinander. Ebenso sind strukturelle Unterschiede innerhalb der Zellen zu erkennen. Am besten ist das Beugungsgitter an der Oberseite der Zelle, die mit hoher Lichtintensität bestrahlt wurde, ausgebildet (Abb. 4.37a). Das Polymer auf der Unterseite dieser Zelle (Abb. 4.37c) besitzt eine ähnliche Struktur wie das an der Oberseite der Zelle, die mit nur $0,9 \text{ mW cm}^{-2}$ beleuchtet wurde (Abb. 4.37b). Die Gitterstruktur an der Unterseite der Zelle, die mit geringer Intensität bestrahlt wurde (Abb. 4.37d), ist am wenigsten deutlich ausgeprägt. Das lässt den Schluss zu, dass einerseits die Lichtintensität und damit die Reaktionsgeschwindigkeit einen Einfluss auf die Phasenseparation hat und andererseits ein Lichtintensitätsgradient innerhalb der Zellen auftritt, der die Qualität des Beugungsgitters negativ beeinflusst.



5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Aufbau eines Photo-Differential-Scanning-Kalorimeters (Photo-DSC) basierend auf einem DSC-2 (Perkin-Elmer) realisiert. Die zusätzlich entworfene elektronische Datenerfassung und die Gerätesteuerung mit einem Tischrechner ermöglichen einen automatisierten Messablauf und eine einfache Messdatenauswertung und Archivierung. Für diese Erweiterung mussten sowohl ein Hardwareinterface als auch die dazugehörige Software entwickelt werden.

Da die Reaktionswärme einer Photopolymerisation dem Umsatz proportional ist, ermöglicht die Apparatur eine detaillierte Untersuchung der Reaktionskinetik in Systemen, die für optische Speicher, elektro-optische Anzeigen bzw. schaltbare diffraktive optische Elemente von sehr hohem Interesse sind. Die erzielten Messergebnisse zeigen eine Reihe von interessanten Effekten, die auf Grund der Verschiedenartigkeit der untersuchten Systeme einer differenzierten Betrachtung bedürfen:

1) Hochvernetzbare cholesterische Flüssigkristalle für optische Speichereffekte: Es wurde gefunden, dass sich die Selektivreflexionswellenlänge gegenüber Temperaturänderungen von einer Verschiebung um ca. 1,1 nm/K durch die Polymerisation auf ca. 0,04 nm/K für NM1 bzw. ca. 0,09 nm/K für NM2 stabilisieren lässt. Untersuchungen des Reaktionsgeschehens konnten zeigen, dass man keinen vollständigen Umsatz für diesen Effekt benötigt. Schon ein Vernetzungsgrad von ca. 35 %, wie er bei Raumtemperatur erreicht wird, führt zu einer ausreichenden Fixierung der Selektivreflexionswellenlänge. Der erreichbare Endumsatz bewegt sich bei einer Polymerisationstemperatur von ca. 90 °C für beide Komponenten zwischen 75-80%.

Als weitere Parameter wurden der Einfluss der Lichtintensität und der Photoinitiatorkonzentration untersucht. Eine Steigerung beider Parameter führt zu einer Zunahme der Reaktionsrate und des Umsatzes, die für die Mischung NM2 wesentlich stärker ausgeprägt ist. Daran wird deutlich, dass eine Verdünnung der reaktiven Komponente einem frühen Eintritt in den Glaszustand und somit einem Reaktionsstopp entgegenwirkt. Gleichzeitig nimmt die maximale Reaktionsrate ab.

Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von unvollständig vernetzten Proben nach dem Ende der Beleuchtung haben ergeben, dass in der Dunkelheit keine messbare Vernetzung mehr stattfindet und dass eine Temperaturerhöhung keine thermische Polymerisation induziert.

Ferner wurde das Reaktionsverhalten eines polarisationssensitiven Photoinitiators näher untersucht, der zur Erzielung einer breitbandigen Selektivreflexion in cholesterischen Flüssigkristallen Verwendung findet [100]. Es wurden durch speziell behandelte Aluminiumpfännchen orientierte Flüssigkristallproben hergestellt, die entsprechend der Polarisationsrichtung des Licht eine abgestufte Polymerisationsrate zeigen. Die Polymerisation verläuft am schnellsten, wenn die Schwingungsrichtung linear polarisierten Lichts parallel zum Übergangsmoment des Photoinitiators liegt, das parallel zum Direktor in nematischer Umgebung ausgerichtet ist.

Die Polymerisation in unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen zeigt, dass nach dem Schmelzen eine deutliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt und diese bis auf einen Plateaubereich ansteigt. Durch Depolymerisationserscheinungen oberhalb von $\sim 390\text{K}$ sinken der Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab. Ein typisches Arrheniusverhalten wird nicht beobachtet. Für die untersuchten Reinstoffe findet man keine Steigerung der Reaktionsrate in den höhergeordneten Phasen. Nur bei einer Polymerisation eines isotropen Monomers in smektischer Umgebung wird eine etwa dreifache Steigerung der Rate gegenüber der nematischen und isotropen Phase beobachtet, da die reaktiven Moleküle beweglicher bleiben. Selbst im kristallinen Zustand registriert man eine geringe Reaktionsrate.

Weiterhin wurde die Funktionalität der Moleküle variiert. Eine Zunahme der Funktionalität bewirkt eine schnellere Reaktionsrate, aber einen frühzeitigen Eintritt in den Glaszustand und damit verbunden einen unvollständigeren Umsatz. Durch eine Änderung der Lichtintensität und der Photoinitiatorkonzentration wurde die Größe des Exponenten bestimmt, der den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der variierten Größe beschreibt. Damit lässt sich eine Aussage über die Tendenz zur Netzworkebildung treffen. Für netzworkebildende Systeme findet man Exponenten von 0,77 bis ~ 1 und damit eine deutliche Abweichung von der Proportionalität $R_p \sim I^{1/2}$ bzw. $R_p \sim PI^{1/2}$, die für lineare Polymerisationen mit bimolekularem Reaktionsabbruchmechanismus gültig ist. Dies deutet auf eine unimolekulare Terminierung hin, die z. B. durch physikalischen Einschluss von Radikalen im Polymernetzwerk auftritt. Die Verdünnung eines hochvernetzenden Systems begünstigt die Mobilität der Moleküle und bewirkt einen Rückgang des Exponenten.

2) Flüssigkristalline Gele, die für spezielle Displayanwendungen von hoher Wichtigkeit sind: Hier liegt die Monomerkonzentration in einem Bereich von $\leq 10\%$. Sogar die damit verbundenen geringen Reaktionswärmen können zuverlässig detektiert werden. Der Umsatz erreicht erwartungsgemäß aufgrund der starken Verdünnung nahezu 100%. Die Untersuchung von möglichen Kombinationen aus flüssigkristallinen und isotropen Monomeren bzw. unreaktiven Komponenten hat gezeigt, dass in allen Fällen die Reaktionsrate gegenüber den reinen Monomeren geringer ist. Nur im Fall einer Mischung von flüssigkristallinem Monomer und flüssigkristallinem Verdüner wurde eine Steigerung der Reaktionsrate gefunden.

3) Polymer-eingebettete Flüssigkristalle (PDLCs): Diese Systeme finden als Anzeigen und andere schaltbare optische Elemente Verwendung. Die hier präparierten Zellen bestehen aus etwa gleichen Anteilen von Polymer und Flüssigkristall. Es wurden sowohl Acrylat-Mischungen unterschiedlicher Funktionalität als auch ein Thiol-en-System hergestellt und charakterisiert. Thiol-ene finden gerade in neuerer Zeit ein zunehmendes Interesse, da sie gegenüber den Acrylaten einige Vorteile in der Langzeitstabilität besitzen. Auf holographischem Wege konnten bei verschiedenen Lichtintensitäten Beugungsgitter in den Zellen erzeugt werden. Dabei wurde die Kinetik der Gitterbildung verfolgt. Ein Vergleich mit Photo-DSC-Messergebnissen ergibt, dass ein gewisser Mindestumsatz erforderlich ist, bevor ein optisches Signal beobachtet wird. Rastermikroskopische Aufnahmen (REM) der Gitterstruktur zeigen einen nur geringen Einfluss der Funktionalität auf die Probenmorphologie.

In weiteren Experimenten wurden Beugungsgitter bei verschiedenen Lichtintensitäten erzeugt und das Schaltverhalten wurde charakterisiert. Dabei hat sich gezeigt, dass die bei der Photopolymerisation verwendete Strahlungsintensität einen entscheidenden Einfluss auf das spätere Schaltverhalten hat. Rastermikroskopische Bilder (AFM) zeigen eine unterschiedliche Probenmorphologie sowohl in Abhängigkeit von der verwendeten Lichtintensität als auch vom Ort innerhalb des Probenmaterials. Letzterer Befund deutete auf einen Lichtintensitätsgradient in den Zellen hin.

Elektro-optische Untersuchungen haben gezeigt, dass man eine feldinduzierte vollständige Transparenz nur im Fall der mit hoher Lichtintensität (21 mW cm^{-2}) polymerisierten Proben findet. Dieses Verhalten kann mit dem Einschluss von Flüssigkristall im Polymer erklärt werden, der das Schaltverhalten negativ beeinflusst.

Die hier untersuchten Systeme sind im Hinblick auf vielfältige Anwendungen interessant, insbesondere zur Fixierung dissipativer Strukturen [40] oder als Speichermedien [1]. Mit Kompositmaterialien aus Polymer und Flüssigkristallen können schaltbare Speicher hergestellt werden [113, 130]. Periodische Strukturen in solchen Systemen können u. a. dazu benutzt werden, Materialien mit photonischer Bandlücke zu erzeugen [130].

Parallel zur thermoanalytischen Detektion von Phasenumwandlungen wurde eine optische Methode entwickelt, die eine automatisierte Phasendetektion ermöglicht [83].

Für künftige Untersuchungen ist besonders hervorzuheben, dass es u. a. auch gelungen ist, die Polymerisation in selbstgebauten Mikroglasszellen zuverlässig zu verfolgen. Auf diese Weise könnte das Polymerisationsverhalten in Gegenwart eines orientierenden elektrischen Feldes untersucht werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Hoischen, K. Kürschner, P. Strohmriegl, H.-S. Kitzlerow, *J. Appl. Phys.*, **87** (5), 2105 (1999)
- [2] W. Schlichting, S. Faris, L. Li, B. Fan, J. Kralik, J. Haag, Z. Lu, *Mol. Cryst.. Liq. Cryst.*, **301**, 231 (1997)
- [3] A. Hoischen, Diplomarbeit, Universität Paderborn (1999)
- [4] H.-J. Eichler, P. Kuemmel, S. Orlic, A. Wappelt, *J. select. Top. Quant. Elec.*, **4** (5), 840 (1998)
- [5] S. Suresh, L.-C. Chien, *Ferroelectrics*, **287**, 1 (2003)
- [6] J. Qi, L. Li, M. De Sacar, G. P. Crawford, *J. Appl. Phys.*, **96** (5), 2443 (2004)
- [7] V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, R. L. Sutherland, A. Tomlin, T. J. Bunning, *Adv. Mater.*, **14**, 187 (2002)
- [8] M. J. Escuti, J. Qi, G. P. Crawford, *Opt. Lett.*, **28**, 522 (2003)
- [9] M. J. Escuti, J. Qi, G. P. Crawford, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1331 (2003)
- [10] S.-D. Wu, E.N. Glytsis, *Opt. Phys.*, **21** (10), 1722 (2004)
- [11] V. Moreau, Y. Renotte, Y. Lion, *Appl. Opt.*, **41**, 3427 (2002)
- [12] "Handbook of Liquid Crystals", Ed. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Vol. 1,2, Wiley-VCH (1998)
- [13] G. Vertogen, W. H. de Jeu, „*Thermotropic Liquid Crystals Fundamentals*“, Springer-Verlag, Berlin (1988)
- [14] „*Lytrope Flüssigkristalle*“, Ed. H. Stegemeyer, Steinkopff, Darmstadt, (1999)
- [15] W. Zwettkoff, *Acta Physicochim. URSS*, **16**, 132 (1942)
- [16] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **14a**, 882 (1959)
- [17] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **15a**, 287 (1960)
- [18] M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 127 (1971)
- [19] M. Oh-e, K. Kondo, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (26), 3895 (1995)
- [20] M. F. Schiekkel, K. Fahrenschon, *Appl. Phys. Lett.*, **19** (10), 391 (1971)
- [21] W. Elser, R.D. Ennulat, "Advanced in Liquid Crystals", Vol. 2, S. 73ff, Ed.: G. H. Brown, Academic Press, New York (1976)
- [22] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888)
- [23] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, **4**, 462 (1889)
- [24] H. de Vries, *Acta Cryst.*, **4**, 219 (1951)
- [25] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn „*Photonic crystals*“, Princeton University Press, Princeton NJ, (1995)

- [26] M. N. Shkunov, Z. V. Vardeny, M. C. De Long, R. C. Polson, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Adv. Funct. Mater.*, **12** (1), 21 (2002)
- [27] J. Schmidtke, W. Stille, H. Finkelmann, S. T. Kim, *Adv. Mater.*, **14** (10), 746 (2002)
- [28] J. Schmidtke, W. Stille, H. Finkelmann, *Phys. Rev. Lett.*, **90** (8), (2003)
- [29] H. Finkelmann, S. T. Kim, A. Munoz, P. Palffy-Muhoray, B. Taheri, *Adv. Mater.*, **13** (14), 1069 (2001)
- [30] Bedienungsanleitung „Digitalkamera Minolta Dimage 5“ (2001)
- [31] S. Chandrasekhar, *Pramana*, **9** (5), 471 (1977)
- [32] J. Brown, 224th ACS National Meeting, Boston, 18.Aug. (2002)
- [33] “*Handbook of Liquid Crystals*“, Ed. D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Vol. 3, Wiley-VHC (1998)
- [34] H. Finkelmann, G. Rehage, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 99 (1984)
- [35] H. Finkelmann, “*Liquid Crystal Polymers*” in “*Thermotropic Liquid Crystals*” Ed.: G. W. Gray, J. Wiley & Sons, New York (1987)
- [36] D. J. Broer, “*Photoinitiated Polymerization and Crosslinking of Liquid Crystalline Systems*”, in “*Radiation Curing Polymer Science Technology*”, Vol. 3, Ed.: J.-P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier, London (1993)
- [37] H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugall, H. Ringsdorf, *Macromol. Chem.*, **179**, 2541 (1978)
- [38] L. Häussling, B. Buck, R. Königer, E. Beck, *Acta Polymer*, **49**, 1 (1998)
- [39] J. Lub, D. J. Broer, R. A. M. Hikmet, K. G. J. Nierop, *Liq. Cryst.*, **18**, 319 (1995)
- [40] N. Mießen, J. Strauß, A. Hoischen, K. Kürschner, H.-S. Kitzerow, *ChemPhysChem.*, **11**, 691 (2001)
- [41] H. M. J. Boots, J. G. Kloosterboer, C. Serbutoviez, F. J. Touwslager, *Macromolecules*, **29**, 7683 (1996)
- [42] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Macromolecules*, **29**, 7690 (1986)
- [43] P. S. Drzaic, „*Liquid Crystal Dispersions*“, Vol. 1, World Scientific, Singapore (1995)
- [44] D. J. Loughnot in “*Radiation curing in Polymer science and technology-Vol. III*”, Ed. J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Chap. 3, Elsevier applied science, London (1993)
- [45] A. Y.-G. Fu, T.-C. Ko, M.-S. Tsai, C.-Y. Huang, L.-C. Chien, *J. Appl. Phys.*, **83** (20), 678 (1998)
- [46] M. Motoyama, H. Nakazawa, T. Ohta, T. Fujisawa, H. Nakada, M. Hayashi, M. Aizawa, *Comp. Theor. Polym. Sci.*, **10**, 287 (2000)
- [47] C. C. Bowley, G. P. Crawford, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (16), 2235 (2000)
- [48] V. L. Colvin, R. G. Larson, A. L. Harris, M. L. Schilling, *J. Appl. Phys.*, **81** (9), 5913 (1997)

- [49] K. Saravanamuttu, C. F. Blanford, D. N. Sharp, E. R. Dedman, A. J. Turberfield, R. G. Denning, *Chem. Mater.*, **15** (12), 2301 (2003)
- [50] Y. V. Miklyaev, D. C. Meisel, A. Blanco, G. von Freymann, K. Busch, W. Koch, C. Enkrich, M. Deubel, M. Wegener, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (8), 1284 (2003)
- [51] D. C. Meisel, M. Wegener, K. Busch, *Phys. Rev. B*, **70** (16), 165104/1 (2004)
- [52] H. Kogelnik, *Bell Syst. Tech. J.*, **48**, 2909 (1969)
- [53] E. Menzel, W. Mirandé, I. Weingärtner, “*Fourier-Optik und Holographie*”, Springer-Verlag, Wien (1973)
- [54] H.G. Zachmann „*Mathematik für Chemiker*“, Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- [55] P. J. Flory, “*Principles of polymer chemistry*”, Cornell University press, London (1971)
- [56] H. Barzynski, K. Penzien, O. Volkert, *Chem.-Ztg.*, **10**, 545 (1972)
- [57] G. Odian, “*Principles of Polymerization*”, 2nd ed., John Wiley & Sons New York (1981)
- [58] W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548 (1929)
- [59] S. K. Soh, D. C. Sunderberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **20**, 1299 (1982)
- [60] S. K. Soh, D. C. Sunderberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **20**, 1315 (1982)
- [61] S. K. Soh, D. C. Sunderberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **20**, 1331 (1982)
- [62] W. D. Cook, *Polymer*, **33** (10), 2152 (1992)
- [63] M. D. Goodner, H. R. Lee, C. N. Bowman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1247, (1997)
- [64] E. Trommsdorff, *Makromolekulare Chem.*, **1** (1947)
- [65] M. Stickler, *Macromol. Chem.*, **184**, 2563 (1983)
- [66] G. V. Schulz, *Z. Physikal. Chem. Neue Folge*, **8**, 290 (1956)
- [67] K. S. Anseth, C. M. Wang, C.N. Bowman, *Polymer*, **35** (15), 3243 (1994)
- [68] E. Selli, I. R. Bellobono in “*Radiation curing in Polymer science and technology- Vol. III*”, Ed. J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Chap. 12, Elsevier applied science, London (1993)
- [69] T. Scherzer, U. Decker, *Rad. Phys. Chem.*, **55**, 615 (1999)
- [70] W. D. Wayne Cook, *J. Polym. Sci. A., Polym. Chem.*, **31**, 1053 (1993)
- [71] M. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129 (1918)
- [72] P. E. M. Allen, C. R. Patrick, „*Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions*“, J. Wiley & Sons, New York (1974)
- [73] M. Buback, *Makromol. Chem.*, **191**, 1575 (1990)
- [74] G. R. Tryson, A.R. Shultz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 2059 (1979)
- [75] A. T. Doornkamp, Y. Y. Tan, *Polym. Comm.*, **31**, 362 (1990)

- [76] C. A. Kumins, T. K. Kwei in „*Diffusion in Polymers, Chap. 4*“. ed. J. Crank, G. S. Park, Academic Press, London (1968)
- [77] M. H. Cohen, D. Turnbull, *J. chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959)
- [78] F. Bueche, „*Physical Properties of Polymers*“, Chap. 3, 4, Inerscience Publishers, New York (1962)
- [79] A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **22** (12), 1471 (1951)
- [80] M. J. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
- [81] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, „*Methoden der thermischen Analyse*“, Springer-Verlag, Berlin (1989)
- [82] W. F. Hemminger, G. Höhne, „*Grundlagen der Kalorimetrie*“, Verlag Chemie, Weinheim (1979)
- [83] J. Strauss, A. Hoischen, H.-S. Kitzerow, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck (2005)
- [84] Handbuch zur DSC-2, Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co GmbH, 2. Auflage (1975)
- [85] G. Lombardi, „*For better Thermal Analysis*“, 2nd ed, ICTA (1980)
- [86] G. Widmann, R. Riesen, „*Thermoanalyse*“, Hüthig Verlag (1990)
- [87] P. Ehrenfest, *Proc. Amsterdam Acad.*, **36**, 153 (1933)
- [88] DIN 51005, „*Thermische Analyse (TA), Begriffe*“, Beuth Verlag, Berlin (1983)
- [89] Polymer Handbook, Ed.: J. Bandrup, E. H. Immergut, J. Wiley & Sons, New York, S. II/299 (1989)
- [90] C. Bowry, *Optics of Thermotropic Liq. Cryst.*, 221 (1998)
- [91] J. E. Dietz, N. A. Peppas, *Polymer*, **38** (15), 3767 (1997)
- [92] W. D. Cook, *J Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2209 (1991)
- [93] E. M. Barrall II, J. F. Johnson, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C17** (1), 137 (1997)
- [94] C. E. Hoyle, T. Watanabe, *Macromolecules*, **27**, 3790 (1994)
- [95] D. J. Broer in „*Radiation curing in Polymer science and technology-Vol. III*“, Ed. J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Chap. 12, Elsevier applied science, London (1993)
- [96] V. Laux, F. Roussel, J.-M. Buisine, *Ferroelectrics*, **277**, 75 (2002)
- [97] D. J. Broer, J. Boven, G. N. Mol, *Makromol. Chem.*, **190**, 2255 (1989)
- [98] A. T. Doornkamp, G. O. R. Elberda v. Ekenstein, Y. Y. Tan, *Polymer*, **33** (13), 2863 (1992)
- [99] T F. Scott, W. D. Cook, J. S. Forsythe, *Polymer*, **43**, 5839 (2002)
- [100] D. J. Broer, G. N. Mol, J.A.M.M. van Haaren, J. Lub, *Adv. Mater.*, **11** (7), 573 (1999)
- [101] M. Paleos, „*Polymerization in organized systems*“,
- [102] D. T. McCormick, Z. W. Fordham, J. Smith, P. J. McMullan, S. F. Thames, C. A. Guymon, *Polymer*, **44**, 2751 (2003)

- [103] D. T. McCormick, Z. W. Fordham, C. A. Guymon, *Liq. Cryst.*, **30** (1), 49, (2003)
- [104] C. L. Lester, C. A. Guymon, *Polym. Prepr.*, **42** (2), 725 (2001)
- [105] C. N. Bowman, C. A. Guymon, *MRS Bulletin*, **15** (1997)
- [106] C. A. Guymon, E. N. Hoggan, C. N. Bowman, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **74**, 192 (1996)
- [107] C. L. Lester, S. M. Smith, W. L. Jarrett, C. A. Guymon, *Langmuir*, **19**, 9466 (2003)
- [108] H. M. Brodowsky, U. Boehnke, F. Kremer, E. Gebhardt, R. Zentel, *Langmuir*, **15**, 274 (1999)
- [109] H. M. Brodowsky, U. Boehnke, F. Kremer, E. Gebhardt, R. Zentel, *Langmuir*, **13**, 5378 (1997)
- [110] I. V. Khudyakov et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**, 3353 (1999)
- [111] L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy, *Polymer*, **38** (25), 6089, (1997)
- [112] T. F. Scott, W. D. Cook, J. S. Forsythe, *Polymer*, **44**, 671 (2003)
- [113] J. Glossmann, A. Hoischen, T. Röder, H.-S. Kitzerow, *Ferroelectrics*, **243**, 95, (2000)
- [114] J. Strauss, H.-S. Kitzerow, *Appl. Phys. Lett.* **69** (6), 725 (1996)
- [115] F. Roussel, J.-M. Buisine, M. Maschke, X. Coqueret, *Liq. Cryst.*, **24** (4), 555 (1998)
- [114] L. Natarajan, C. K. Shepherd, D. M. Brandelik, R. L. Sutherland, C. Suresh, V. P. Tondiglia, D. Tomlin, T. J. Bunning, *Chem. Mater.*, **15** (12), 2477 (2003)
- [117] A. F. Jacobine in "Radiation curing in Polymer science and technology-Vol. III", Ed. J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Chap. 7, Elsevier applied science, London (1993)
- [118] R. L. Sutherland, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, T. J. Bunning, *SPIE*, **5003**, 35 (2003)
- [119] T. J. White, C. A. Guymon, *ACS PMSE Proc.*, **89**, 452, (2003)
- [120] A. Bratus, A. Turovki, Y. Medvedevskikh, E. Zagladko, G. Zaikov, *J. appl. Polym. Sci.*, **83**, 1892 (2002)
- [121] R. A. M. Hikmet, *Liq. Cryst.*, **9** (3), 405 (1991)
- [122] T. J. Bunning, W. W. Adans, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (9), 1074 (1994)
- [123] J. H. Chen, D. C. Su, J. C. Su, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1387 (2002)
- [124] R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, T. J. Bunning, *J. Appl. Phys.*, **96** (2), 951 (2004)
- [125] A. Veltri, R. Caputo, C. Umeton, A. V. Sukhov, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (18), 3492 (2004)
- [126] G. Zhao, P. Mouroulis, *J. Mod. Opt.*, **41** (10), 1929 (1994)
- [127] Jpn. Patent: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 11140004 (1999)
- [128] S.-K. Kang, W.-S. Kim, B.-H. Moon, *Synthesis*, **12**, 1161 (1985)
- [129] J. M. Chong, M. A. Heuft, P. Rabbat, *J. Org. Chem.*, **65**, 5837 (2000)
- [130] H.-S. Kitzerow, A. Hoischen, G. Mertens, L. Paelke, T. Röder, N. Stich, J. Strauß, *Polym. Prepr.*, **43** (2), 534 (2002)

A Anhang

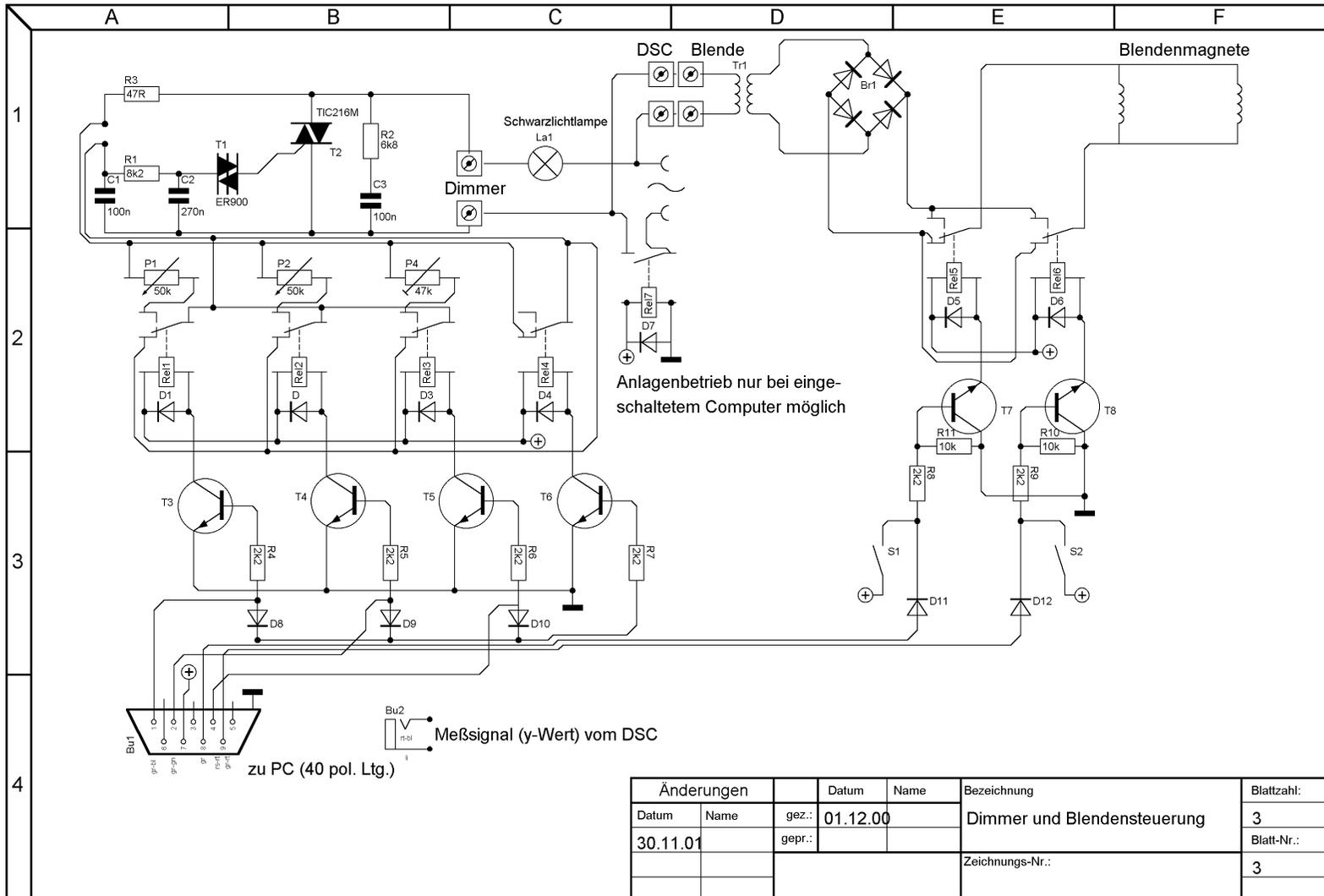


Abb.: A1.1: elektronische Lampenintensitätsregelung und Steuerung der Blendenmagnete

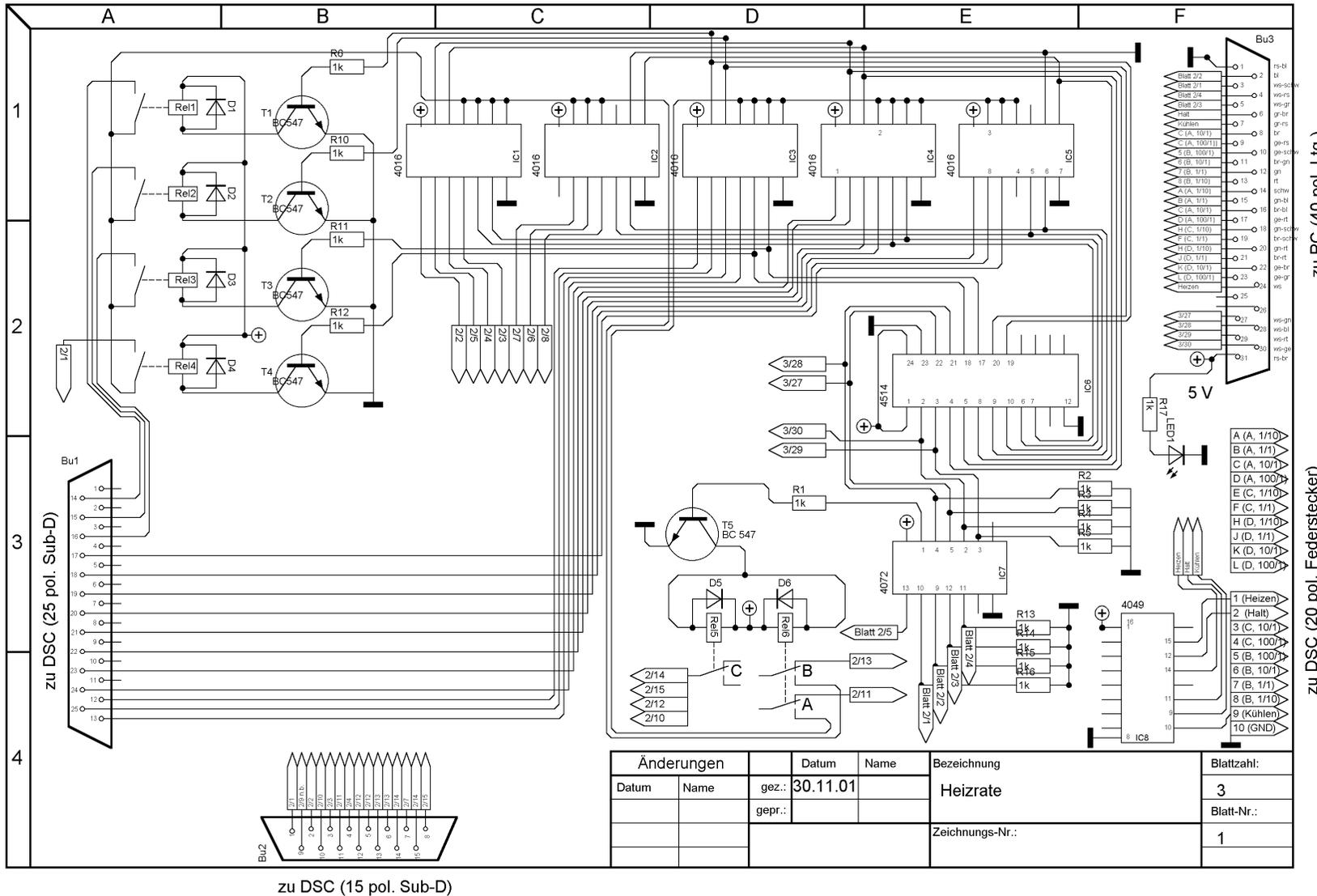


Abb. A1.2: Steckerbelegung, Umschaltung manuell/Computergerätesteuerung, computergesteuerte Heizraten

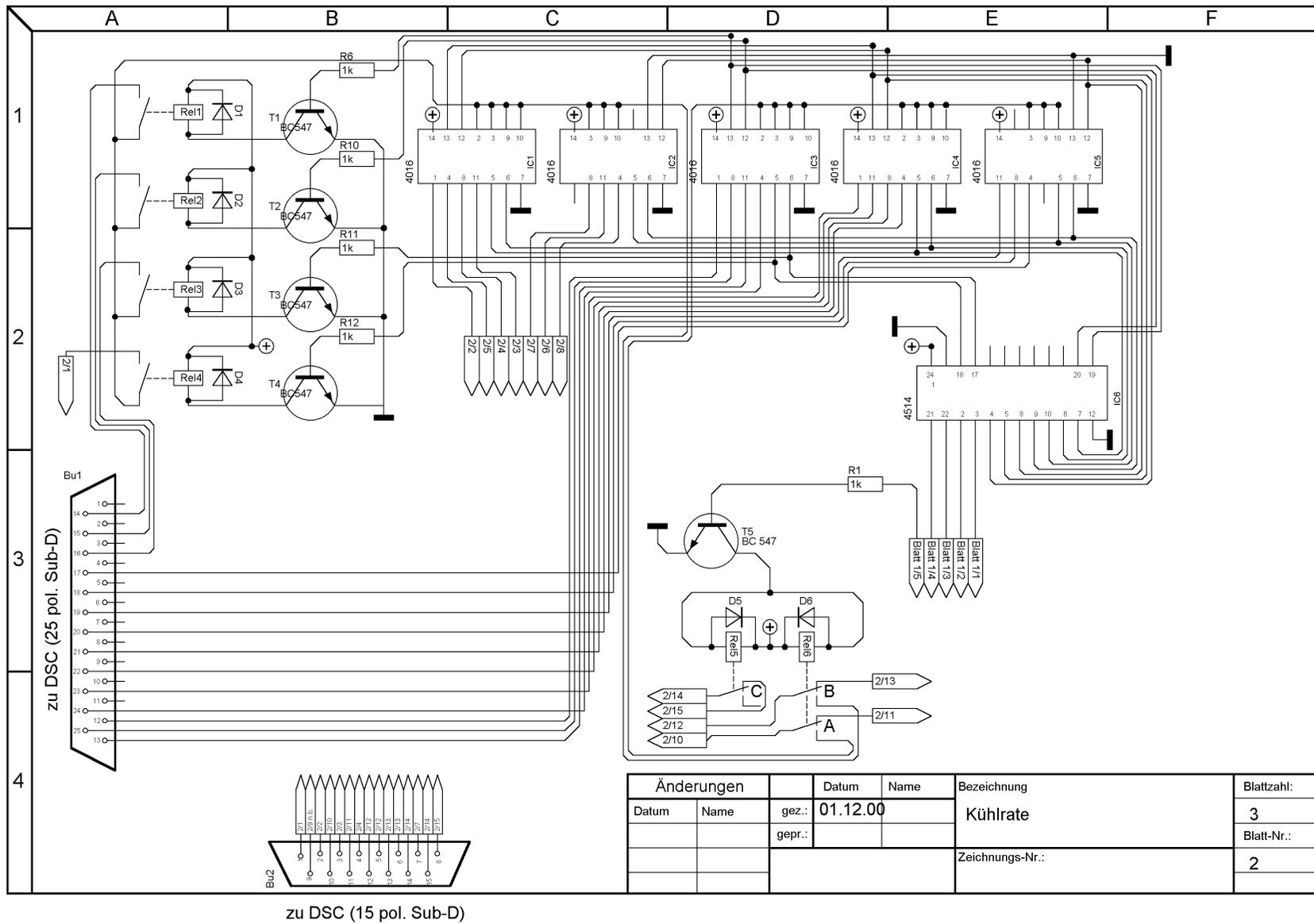


Abb. A1.3: Computergesteuerte Kühlraten

A.2 Synthese von Diacrylaten mit C₁₀-Spaceralkylketten

Hier werden Details zur Synthese von den Diacrylaten mit dem allgemeinen Bauprinzip, wie es in Abbildung 3.10 gezeigt ist, angegeben. Als Grundlage diente die Vorschrift [97], in der die Herstellung von Diacrylaten mit C₆-Spaceralkylkette ausgehend von 6-Chlor-Hexan-1-ol beschrieben ist. Die erste von insgesamt fünf Stufen, die Darstellung des C₁₀-Chloralkohols, wurde zuvor nach [127] durchgeführt. Der mehrfache Versuch, das Brom-Analogon nach Standardvorschrift [128] mittels kontinuierlicher Extraktion der Reaktionslösung mit Heptan (Dean-Stark-Methode) und Ausfrieren des Produkts nach Zusatz von Pentan zur Entfernung des doppelt bromierten Produkts zu synthetisieren, gelang nicht. Nach einer neueren Veröffentlichung [129] liefert die Dean-Stark-Methode für ω -Brom- α -Alkanole geringere Ausbeuten als die einfachere Ein-Topf-Reaktionsführung nach [128].

Für die weiteren Schritte scheint entgegen anfänglicher Annahmen auch das Chlor-Alkanol das günstigere Edukt zu sein. Durch Variation des Verbindungsgliedes in Stufe 5 wurden die Derivate C10H, C10M, C10Cl synthetisiert.

1. Stufe: Synthese von 10-Chlor-dekan-1-ol

Ansatz:

100,0 g (0,575 mol)	Dekan-1,10-diol
50 μ l (~ 1 mmol)	H ₂ SO ₄ (konz.)
627 ml (5,5 mol)	HCl (32%)

Durchführung:

Dekandiol und H₂SO₄ wurden in 500 ml Toluol suspendiert und auf 80-85 °C erwärmt. In die temperierte Lösung wurde unter starkem Rühren langsam (über 3,5h) HCl eingetropft. Danach wurde die Reaktionslösung weitere 16h gerührt.

Aufarbeitung:

Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrfach mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (bis zur Neutralität) und Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Nach anschließender Vakuumdestillation (107 – 113 °C; 0,55 – 0,6 mbar) erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 90,0 g (81,5 %)

2. Stufe: para-(10-hydroxy-decyloxy)-benzoesäuremethylester*Ansatz:*

42,35 g (0,22 mol)	10-Chlor-Dekan-1-ol (aus Stufe 1)
30,4 g (0,2 mol)	p-Hydroxy-benzoesäuremethylester
16,7 g (0,12 mol)	Kaliumcarbonat
16,6 g (0,1 mol)	Kaliumiodid

Durchführung:

Die Komponenten wurden in 200 ml abs. Dimethylformamid 18h bei 160°C Badtemperatur gerührt.

Aufarbeitung:

Die Reaktionslösung wurde in 600 ml kaltes Wasser gegossen und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden 2 x mit Wasser, 1 x mit 0.5 N NaOH und mehrfach (bis zur Neutralität) mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein gelbliches Öl, aus dem sich langsam ein weisser Feststoff abschied. Das DC zeigt ein Gemisch aus 4 Komponenten, im NMR-Spektrum ist aber nur eine Substanz zu erkennen.

Ausbeute: 37,0g (60,0 %)

Stufe 3: para-(10-Hydroxy-decyloxy)-benzoesäure*Ansatz:*

37,0 g (0,12 mol)	para-(10-Hydroxy-decyloxy)- benzoesäuremethylester (aus Stufe 2)
100 ml KOH (1N)	KOH(aq.)
50 ml THF	

Durchführung:

Alle Komponenten wurden 15 Stunden unter Rückfluß in der Siedehitze gerührt. Vor der Aufarbeitung wurde das entstandene Methanol zur Verhinderung der Rückreaktion im Vakuum entfernt.

Aufarbeitung:

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde mit Ether gewaschen und die wässrige Phase mit konz. Salzsäure angesäuert. Das Produkt fällt hierbei als weißer Niederschlag an, der abgenutscht und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 17,7 g (50,3 %)

4. Stufe: para-(10-Acryloyl-decyloxy)-benzoesäure*Ansatz:*

44,1 g (0,15 mol)	para-(10-Hydroxy-decyloxy)-benzoesäure (aus Stufe 3)
20,4 g (0,17 mol)	N,N-Dimethylanilin
15,4 g (0,17 mol)	Acryloylchlorid
2,2 g (5 Gew.-%)	2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol

Durchführung:

Das Produkt aus der dritten Stufe wurde in 340 ml abs. 1,4 Dioxan und N,N-Dimethylanilin suspendiert. Bei 60 °C wurde langsam das Acryloylchlorid zugetropft. In der Reaktionslösung bleibt ein Feststoff erhalten. Bei der angegebenen Temperatur wurde für 15 Stunden gerührt und nach dem Abkühlen mit 800 ml Wasser versetzt. Diese und die folgende Reaktionsstufe sind zur Vermeidung von vorzeitiger Polymerisation ausschließlich unter Gelblicht durchzuführen.

Aufarbeitung:

Das abgeschiedene Produkt wurde abgenutscht und mit kaltem Isopropanol (2 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Lagerung erfolgte im Dunkeln im Tiefkühlschrank.

Ausbeute: 49,7 g (95,3 %)

Stufe 5: para-(10`-Acryloyloxy-1`decyloxybenzoyloxy)-benzol (C10H)*Ansatz:*

I	10,0 g (0,03mol)	para-(10-Acryloyl-decyloxy)-benzoesäure (aus Stufe 4)
II	6,1 g (0,06 mol)	Triethylamin
III	3,44 g (0,03 mol)	Methansulfonylchlorid
IV	1,65 g (0,015 mol)	Hydrochinon
V	0,38 g (0,003 mol)	Dimethylaminopyridin
VI	0,75 g (7,5 gew%)	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol

Alternativ kann an Stelle von Hydrochinon (\rightarrow C10H) Methyl- (\rightarrow C10M) bzw. Chlorhydrochinon (\rightarrow C10Cl) verwendet werden.

Durchführung:

Substanz I wurde mit 85 ml abs. Dimethoxyethan und VI versetzt und auf ca. $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt (Aceton, fl. N_2) und nacheinander langsam mittels einer Spritze mit II und III (vorgekühlt auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) versetzt. Nach einstündigem Rühren bei dieser Temperatur wurde gleichzeitig IV und V zugegeben. Danach wird mit einer Temperatur von $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Eisbad) noch 3 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit 100 ml Dimethoxyethan versetzt und bei Raumtemperatur 20 min. gerührt.

Aufarbeitung:

Der Kolbeninhalt wurde abgenutscht und der Filtrerrückstand mit ca. 50 ml Dimethoxyethan gewaschen und verworfen. Das Filtrat wurde bei max. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum eingengt. Die Reinigung der Rohsubstanz erfolgte säulenchromatographisch. Die erste Säulenfraktion ist das Produkt.

Ausbeute: 14,9 g (60,3 %) C10H

Das Endprodukt ist bei einer Lagerung unter Lichtausschluss im Tiefkühlschrank stabil.

A.3 Transmissionsspektrum ausgewählter Neutralsdichtgläser

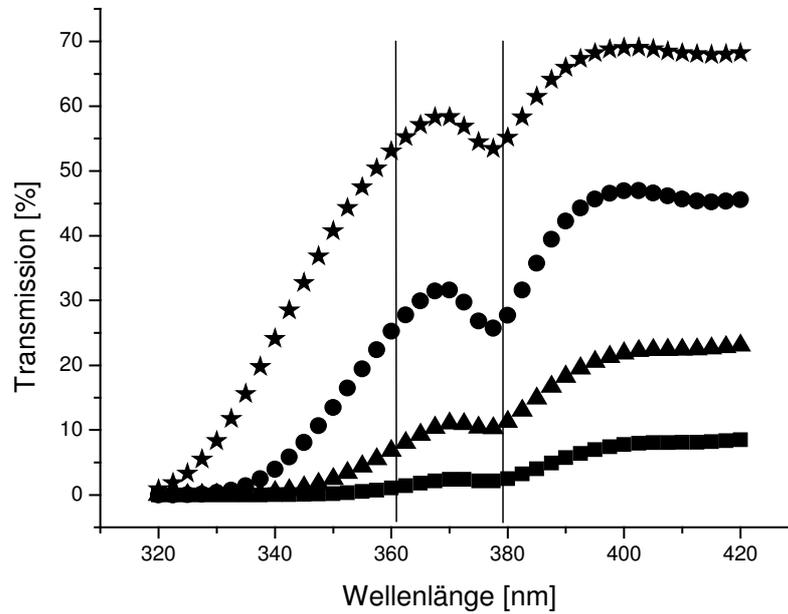


Abb. A3: Spektrum der Neutralsdichtgläser mit ■ 10%, ▲ 25%, ● 50%, * 71% angegebener Transmission für den sichtbaren Spektralbereich. Im Bereich zwischen den senkrechten Linien emittiert die Schwarzlichtlampe.

A.4 Bilder von der erweiterten DSC-2



Abb. A4.1: Ansicht des Photo-DSC-Gerätes

Abb. A4.2: Lampenhaus über dem Pfännchenofen

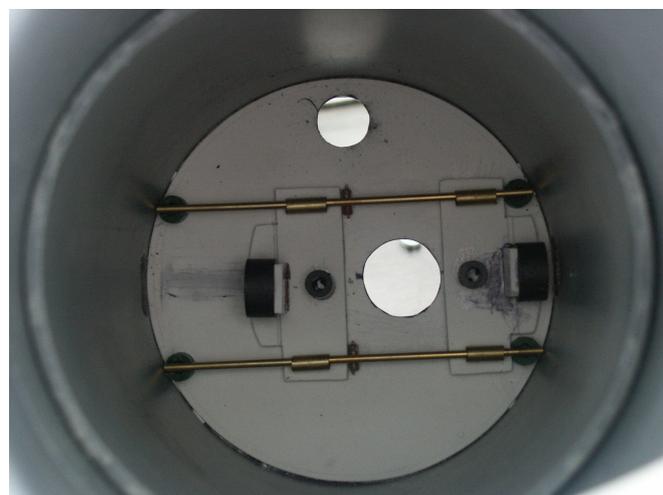


Abb. A4.3: Ansicht der Blendenmechanik von der Innenseite des Lampenhauses

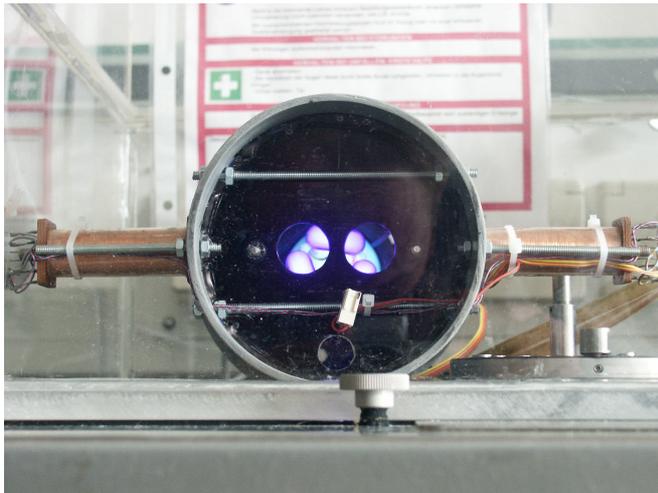


Abb. A4.4: Unterseite des Lampenhauses. Auf die Schrauben rechts und links kann die LED-Beleuchtung montiert werden.

Abb. A4.5: Lampenhaus mit ausgebauter wassergekühlter Schwarzlichtlampe

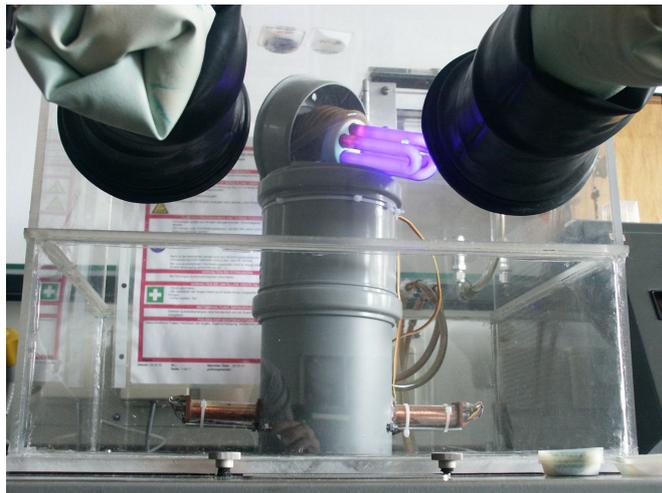


Abb. A4.6: DSC-Ofen (links Probe – rechts Referenz) mit verschiedenen Pfännchenarten:
 -Alupfännchen, offen
 -Alupfännchen, geschlossen
 -Goldpfännchen
 -Mikroglaszelle
 links ausgebaute LED-Beleuchtungsvorrichtung

A.5 Verzeichnis der Abkürzungen

AD	Analog/Digital
AFM	atomic force microscopy-Rasterkraftmikroskopie
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
DC	Dünnschichtchromatogramm
DDK	Dynamische Differenz Kalorimetrie
DSC	Differential scanning calorimetry/er
DTA	Differential Thermoanalyse
FE	Flächeneinheiten
HPDLC	holographic-polymer dispersed liquid crystal
HTP	helical twisting power (Verdrillungsvermögen)
I/O-Port	Ein-/Ausgabe Schnittstelle
ICTA	international confederation for thermal analysis
ITO	Indium-Zinnoxid (leitfähiges, transparentes Elektrodenmaterial)
LED	light emitting diode (Leuchtdiode)
LPP	linear polymerizable polymer
PDLC	polymer dispersed liquid crystal-Polymer eingebettete Flüssigkristalle
PI	Photoinitiator
PIPS	polymerization induced phase separation-Phasenseparation durch Polymerisation
TG	Thermogravimetrie
TMA	thermo-mechanische Analyse
TN-Zelle	twisted nematic Zelle (Flüssigkristallanzeige)
TOA	thermo-optische Analyse
TS	Thermosonimetrie
UV	ultraviolett
WLF	Williams-Landel-Fery (Freie Volumen Theorie)

A.6 Veröffentlichungen

Internationale Fachzeitschriften

J. Appl. Phys., **87** (5), 2105 (2000)

A. Hoischen, H.-S. Kitzerow, K. Kürschner, P. Strohmriegl
 „Optical storage effect due to photopolymerization of mesogenic twin molecules“

Ferroelectrics, **243**, 95 (2000)

J. Glossmann, A. Hoischen, T. Röder, H.-S. Kitzerow
 „Asymmetric switching and storage effects in ferroelectric and antiferroelectric gels and polymers“

ChemPhysChem, **11**, 691 (2001)

N. Mießen, J. Strauß, A. Hoischen, K. Kürschner, H.-S. Kitzerow
 „Durable micropatterns obtained from dissipative structures in liquid crystals“

Polym. Prepr., **43** (2), 534 (2002)

H.-S. Kitzerow, A. Hoischen, G. Mertens, L. Paelke, T. Röder, N. Stich, J. Strauß
 „Liquid crystal/polymer composites: From polymer dispersed liquid crystals to tunable photonic crystals“

Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck, (2005), J. Strauß, A. Hoischen, H.-S. Kitzerow

“An efficient optical routine method to detect phase transitions in birefringent media”

Posterpräsentationen

FLC-Conference, 29. August-3. September 1999, Darmstadt

„Asymmetric switching and storage effect in antiferroelectric gels“

29. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle; 22.-24. März 2000, Freiburg

„Optical storage effect due to photopolymerisation of mesogenic twin-molecules“

6th European Conference on liquid crystals, 25.-30. März 2001, Halle (Saale)

- „The construction of a Photo-DSC and its application“

- „Permanent gratings obtained from dissipative structures“

30. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 20.-22. März 2002, Freiburg

- „A comparative photo-DSC study about the reaction kinetics and reaction enthalpy of liquid crystalline gel formation“

- „Patterned liquid crystalline gels due to electrohydrodynamic convection“

