

*Thermodynamische Eigenschaften semirigider
Polymere und deren Anwendung in faseroptischen
Detektoren*

Vom Fachbereich 6 (Chemie und Geographie)

der

Gerhard-Mercator-Universität Duisburg

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Ralf Woelke

aus Duisburg

Duisburg, 2001

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von
Januar 1997 bis September 2000
am Institut für Physikalische Chemie und Theoretische Chemie
der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg.

Referent: *Prof. Dr. W. S. Veeman*

Koreferent: *Prof. Dr. W. Borchard*

Eingereicht am: 28.09.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 05.03.2001

Inhaltsverzeichnis:

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1	EINLEITUNG	1
1.2	ZIELSETZUNG	3
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
2.1	HAUPTKETTENPOLYMERE	5
2.1.1	STUFENWACHSTUMSREAKTIONEN	5
2.2	FLÜSSIGKRISTALLINE HAUPTKETTEN POLYMERE	6
2.3	THERMISCHES PHASENVERHALTEN VON POLYMEREN	8
2.4	DER FLÜSSIGKRISTALLINE ZUSTAND	9
2.4.1	DIE FLÜSSIGKRISTALLINEN POLYMERSYSTEME	11
2.4.2	DIE TYPISCHEN FLÜSSIGKRISTALLINEN PHASEN THERMOTROPER LC-SYSTEME	12
2.5	CHARAKTERISIERUNG VON STRUKTUR- EIGENSCHAFTS- BEZIEHUNGEN SEMIFLEXIBLER HAUPTKETTENPOLYMERE	15
2.5.1	DYNAMISCH-MECHANISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN	16
2.5.2	THERMISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN (DSC- <u>D</u> IFFERENTIAL- <u>S</u> CANING- <u>C</u> ALORIMETRIE)	24
2.5.3	PVT - MESSUNGEN	29
2.5.4	POLARISATIONSMIKROSKOPIE	33
2.5.5	RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN (SCHMELZVISKOSITÄT)	38
2.6	FASEROPTISCHE FABRY-PEROT SENSOREN	41
2.6.1	DAS FABRY-PEROT PRINZIP ^[99]	41
2.6.2	DAS ZWEI-PUNKT-MULTIPLEXVERFAHREN ^[100]	44
2.6.3	VERWENDUNG VON POLYMEREN ALS OPTISCHE RESONATOREN	45
3	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	47
3.1	PHASENVERHALTEN FLÜSSIGKRISTALLINER POLYESTER (DP 0.0)	53
3.2	PHASENVERHALTEN TEILKRISTALLINER POLYESTER (DP 1.1)	55

3.3	PHASENVERHALTEN AMORPHER POLYESTER (DP 1.2, DP 1.2)	57
3.3.1	POLYESTER DP 1.2	57
3.3.2	POLYESTER DP 1.3	61
3.3.3	ZUSAMMENFASSUNG DES PHASENVERHALTEN DER POLYESTER DP N,M UND VERGLEICH MIT PET	64
3.4	UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE DER POLYMERSCHMELZEN VON DP 1.1 UND DP 1.3	67
3.4.1	SCHMELZVISKOSITÄTSVERHALTEN VON DP 1.1	67
3.4.2	SCHMELZVISKOSITÄTSVERHALTEN VON DP 1.3	69
3.5	PVT-UNTERSUCHUNGEN DER POLYESTER DP 1.1, DP 1.2 UND DP 1.3	71
3.5.1	DAS SPEZIFISCHE VOLUMEN ALS FUNKTION DES DRUCKES FÜR DP 1.1, DP 1.2 UND DP 1.3	72
3.5.2	SPEZIFISCHES VOLUMEN $V_{\text{spez.}}(T)$ FÜR EINEN PHASENÜBERGANG 1. ORDNUNG IM VERGLEICH ZUM MONOTROPEN PHASEN-ÜBERGANG AM BEISPIEL VON DP 1.1 UND DP 1.2, DP 1.3	74
3.5.3	VOLUMENAUSDEHNUNGSKOEFFIZIENT $\alpha_v(P)$ FÜR DP 1.1, DP 1.2 UND DP 1.3	77
3.5.4	KOMPRESSIBILITÄT $\kappa(T)$ FÜR DP 1.1, DP 1.2 UND DP 1.3	80
3.5.5	ÜBERPRÜFUNG DER EHRENFEST'SCHEN GLEICHUNGEN IM GLASBEREICH	82
3.5.6	BESTIMMUNG DES PRIGOGINE-DEFAY-VERHÄLTNISSSES r FÜR DP N,M	85
3.6	DIE VERWENDUNG DER POLYESTER DP 1.2 UND DP 1.3 ALS RESONATORMATERIAL IN FASEROPTISCHEN TEMPERATUR- UND DRUCKSENSOREN	87
3.6.1	TEMPERATURVERHALTEN POLYESTER DP 1.2 UND DP 1.3	88
3.6.2	DRUCKVERHALTEN DER POLYESTER DP 1.2 UND DP 1.3	90
3.7	SIMULATION DES TEMPERATUR- UND DRUCKVERHALTENS VON DP 1.2 UND DP 1.3	92
3.7.1	THEORETISCHE BETRACHTUNG DER BRECHUNGSINDEX-ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR UND VOM DRUCK	92
3.7.2	LÄNGENÄNDERUNG DES OPTISCHEN RESONATORS	96
3.7.3	SIMULIERTES TEMPERATUR- UND DRUCKVERHALTEN VON DP 1.2 UND DP 1.3	97
3.8	NMR-SPEKTROSKOPISCHE ANALYSE DER POLYESTERREIHE DP (N,M)	102
4	EXPERIMENTELLER TEIL	107
4.1	AUSGANGSVERBINDUNGEN	107
4.2	DARSTELLUNG DER POLYESTER DP N,M	108

Inhaltsverzeichnis

4.2.1	DARSTELLUNG VON 4,4`-DICHLORFOMYL-P-DIPHENYL	108
4.2.2	DARSTELLUNG VON DIMETHYL- 4,4`-P-DIPHENYLDICARBONSÄUREESTER	109
4.2.3	DARSTELLUNG DER POLYESTER DP 0.0 UND DP 1.1 DURCH POLYKONDENSATION IN TOLUOL	111
4.2.4	DARSTELLUNG DER POLYESTER DP 1.2 UND DP 1.3 DURCH POLYKONDENSATION IN TOLUOL	112
4.3	KENNDATEN DER ANALYSENSYSTEME	113
4.3.1	DYNAMISCH-MECHANISCHE TORSIONSPENDELMESSUNGEN	113
4.3.2	DIFFERENTIALKALORIMETRIE (DSC)	113
4.3.3	PVT-MESSUNGEN	114
4.3.4	POLARISATIONSMIKROSKOPIE	114
4.3.5	SCHMELZVISKOSIMETRIE	115
4.3.6	NMR-SPEKTROSKOPIE	115
4.3.7	AUSCHLUSSCHROMATOGRAPHIE (SEC-MALLS-MESSUNG)	115
4.3.8	HERSTELLUNG DER „DÜNNEN“ POLYMERSCHICHTEN MITTELS SPINCOATINGVERFAHREN	116
4.3.9	FASEROPTISCHE TEMPERATUR- UND DRUCKMESSUNG	116
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	118
6	ANHANG	121
	LITERATURVERZEICHNIS	125

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Es war ein Cholesterolderivat, Cholesterylbenzoat, das 1888 durch den österreichischen Botaniker F. Reinitzer^[1] zur Entdeckung des flüssigkristallinen Zustandes führte. Im gleichen Jahr, nach Berichterstattung durch F. Reinitzer, leitete der Physiker O. Lehmann^[2] durch zahlreiche und richtungsweisende Arbeiten die Ära der Flüssigen Kristalle ein.

1890 synthetisierte L. Gattermann die flüssigkristalline Verbindung p-Azoxyanisol, die noch Jahrzehnte nach Entdeckung der sogenannten Mesophasen (*meso*=*zwischen*) als Modellsubstanz für zahlreiche Untersuchungen diente.

In den 60er und 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden in zahlreichen Forschungsarbeiten^[3-8] flüssige Kristalle dargestellt und hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht. So wurde z.B. nach der Entdeckung des elektrooptischen Effektes (1968) 1971 erstmals diese Eigenschaft von Flüssigkristallen durch die Physiker M. Schadt und W. Helfrich^[9] praktisch genutzt:

Sie entwickelten ein sogenanntes „Lichtventil“, das sich durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen transparent und lichtundurchlässig schalten ließ. Diese, auch unter dem Namen TN-Zelle bekannte technische Anwendung flüssigkristalliner Verbindungen, stellt den Vorläufer der heutigen Flüssigkristallanzeigen (LCD=Liquid Crystall Display) dar.

Zeitgleich begannen zahlreiche theoretische Arbeiten zur Klärung und Beschreibung der vielfältigen Phasenumwandlungen flüssigkristalliner Verbindungen. So wurde 1971 die Landau-Theorie (Zweiflüssigkeitenmodell, 1962 erhielt Landau den Nobelpreis für diese Arbeit) durch P.G. de Gennes auf den Übergang nematisch-isotrop angewandt. Flüssigkristalle und flüssigkristalline Polymere^[10-18] haben in den letzten zwei Jahrzehnten im erhöhten Maße Einzug in technischen Bereichen und in die Wissenschaft gehalten: So finden nematische Flüssigkristalle Verwendung in der

Analytik^[19-28], z.B. in der Kernresonanzspektroskopie, als „dirigierendes“ Lösemittel zur Orientierung der zu untersuchenden Verbindung, um direkte Kernspin-Kopplungen zwischen den Molekülen hervorzurufen.

Eine weitere Anwendung für nematische Flüssigkristalle ist die Verwendung dieser als stationäre Phase in der Gaschromatographie^[29-38], z.B. zur Trennung von Isomerenpaaren aufgrund ihrer unterschiedlichen Geometrie.

Flüssigkristalline Polymere sind in der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken. So lassen sich beispielsweise aus flüssigkristallinen Copolyestern wie VECTRA[®] von Hoechst-Celanese oder XYDAR[®] von Dartco hochzugfeste Fasern herstellen. Aus KEVLAR[®], einer Aramid-Faser von Du Pont, werden z.B. schusssichere Westen hergestellt. Die Liste der Anwendungsgebiete dieser Hochleistungskunststoffe ist lang, und der Phantasie nach neuen möglichen Anwendungsgebieten sind nahezu keine Grenzen gesetzt^[15, 39].

Bestrebungen, durch die Struktur, Eigenschaften und Morphologie im festen Zustand gezielt zu kontrollieren, z.B. durch Wahl geeigneter Veränderungen der Molekülgeometrie (Einbau von Seitengruppen), führt zu den zahlreichen Kammpolymeren^[40-53], welche sich durch eine verbesserte Querfestigkeit auszeichnen. Weiterhin wird an dieser Stelle auf Publikationen im Duisburger Arbeitskreis^[54-58] hingewiesen. Hier werden schwerpunktmäßig semiflexible Hauptketten Polyester mit verzweigten 1,3-Propyl- und 1,4 Butyl-Spacern mit Alkyl-Seitengruppen synthetisiert und untersucht.

1.2 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit gilt das Interesse der Synthese semiflexibler Hauptkettenpolyester und den physikalischen Eigenschaften, die durch bifunktionelle Monomere in Form einer Stufenwachstumsreaktion (Polykondensation) zu linearen Polyestern polymerisiert werden.

Zum Einsatz kommen 4,4'-Biphenyldicarbonyldichlorid als rigider „Baustein“ und verzweigte kurzkettige 1, 3-Propandiol Spacer mit Alkylseitengruppen (Abbildung 1).

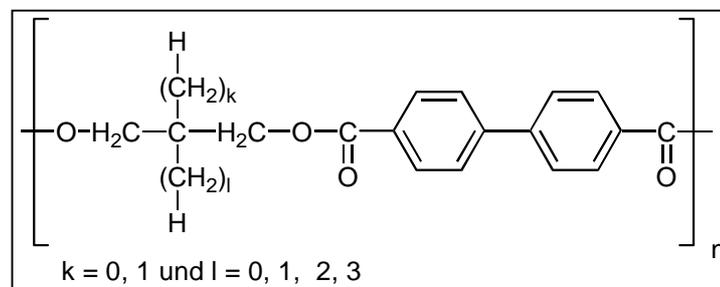


Abb. 1: Polyesterreihe DP (n,m), poly[oxy(2, 2' dialkylpropan-1, 3-diyl) carbonylbiphenyl-4, 4'-diylcarbonyl]

Das Hauptaugenmerk gilt der Analyse des Phasenverhaltens und der Morphologie dieser Polyesterreihe, sowie dem anwendungsbezogenen Einsatz in faseroptischen Sensorsystemen zur Überwachung der Vitalfunktionen (Körpertemperatur und Blutdruck) von Patienten auf Intensivstationen.

Das Phasenverhalten wird mit Hilfe thermischer Analysemethoden wie der Differential Scanning Calorimetrie (DSC) und der dynamisch-mechanischen Torsionspendel Analyse (DMTA) untersucht. Weiterhin werden rheologische Untersuchungen durchgeführt, um das Fließverhalten in der Schmelze zu beschreiben. Zur Ermittlung thermodynamischer Größen wie thermischem Volumenausdehnungskoeffizient α_v und Kompressibilität κ wurden PVT-Messungen durchgeführt.

Mögliche Bewegungsvorgänge im Polymeren werden unter Zuhilfenahme dynamisch-mechanischer Torsionspendel Analysen (DMTA) charakterisiert.

Die Verwendbarkeit der synthetisierten Hauptkettenpolyester als Resonatormaterial in einem faseroptischen Messsystem zur Bestimmung des Blutdruckes und der Körpertemperatur von Patienten werden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Ing. E. Gerhard, Leiter der Abteilung für Elektromechanische Konstruktion im Fachbereich Elektrotechnik an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, untersucht.

Hierbei wird das Temperatur- und Druckverhalten dünner Polymerschichten (5 bis 10 μm Schichtdicke) aus den o.g. Polyestern, interferometrisch bestimmt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Hauptkettenpolymere

Als Hauptkettenpolymere (flüssigkristalline) – im Gegensatz zu Polymeren, bei denen sich die mesogene Gruppe in der Seitenkette der Makromoleküle befindet – werden in dieser Arbeit Polymere aus unvernetzten Makromolekülen bezeichnet, die aus Monomeren in Aufbaureaktionen wie:

Kettenwachstums- oder

Stufenwachstumsreaktionen

hergestellt werden können. Beide Klassen von Aufbaureaktionen stehen gewöhnlich mit ihren Abbaureaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht. Im einzelnen werden Stufenwachstumsreaktionen näher beschrieben, da sie Gegenstand dieser Arbeit sind.

2.1.1 Stufenwachstumsreaktionen

Ein typischer Vertreter einer Stufenwachstumsreaktion ist die Polykondensation bifunktioneller Verbindungen. Hierunter versteht man allgemein die Verknüpfung mehrerer Moleküle (Monomere, Dimere, Trimere, Oligomere usw.) unter Abspaltung niedermolekularer Verbindungen wie H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_3 oder HCl , zu Makromolekülen.. Die am häufigsten verwendete Polykondensation zur Darstellung linearer Makromoleküle ist die Umsetzung bifunktioneller Carbonsäurederivate mit Diolen oder Diaminen zu Polyestern oder Polyamiden. Polykondensationen können auf die unterschiedlichste Art realisiert werden. So unterscheidet man z.B. Polykondensationen in Lösung, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind, Polykondensationen in Substanz (Schmelzkondensation) und Grenzflächenpolykondensationen.

Letztere erfolgt an der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, wie z.B. einer organischen und einer wässrigen Phase. Hierzu werden reaktive Dicarbonsäuredichloride mit Diolen oder Diaminen in einer Acylierungsreaktion nach Schotten Baumann umgesetzt. In der vorliegenden Arbeit wird eine Variante des Schotten Baumann Mechanismus verwendet. Dicarbonsäuredichloride wurden in einer Einphasenreaktion in Lösung äquimolar mit Diolen umgesetzt. Die funktionellen Gruppen reagieren hierbei, wie in Abbildung 2 dargestellt, nach einem nukleophilen Substitutionsmechanismus.

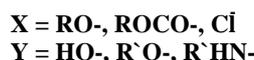


Abb. 2: Schema eines nukleophilen Substitutionsmechanismus.

Flory^[59] zeigte 1946, dass die Reaktionskinetik der Polyesterbildung der Kinetik der Veresterung monofunktioneller, niedermolekularer Verbindungen analog ist. Die Einstellung des Gleichgewichts kann durch Zusatz geeigneter basischer Katalysatoren, wie z.B. tertiärer Amine (DMAP) bei Kondensationen in Lösung, beschleunigt werden. Bei Schmelzkondensationen benutzt man vornehmlich Metalloxide wie Mangan(II)acetat oder Antimon(III)oxid als Katalysatoren^[56].

2.2 Flüssigkristalline Hauptketten Polymere

Die Eigenschaften von synthetischen Polymeren hängen von der molekularen Ordnung und den Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen ab. Flüssigkristalline Polymere besitzen ordnungsinduzierende Monomereinheiten, sogenannte Mesogene, welche stäbchen-(kalamitisch; Griech.: kalamos=Ried, Engl.: rod-like) oder scheibenartig (discotisch; Griech.: discos=Scheibe, Engl.: disk-like) sind. Abbildung 3 zeigt einige Beispiele für stäbchen- oder scheibenförmige Mesogene.

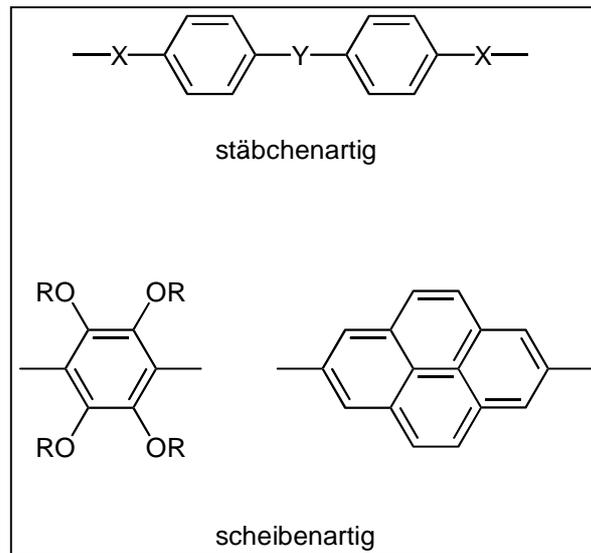


Abb. 3: Beispiele für Mesogene, X= -O-, -COO-, Y= -COO-, p-C₆H₄-, -CH=CH-, -N=N- und R= -CO(CH₂)_nCH₃

Die Einführung der mesogenen Gruppen in die Makromoleküle kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen, so dass prinzipiell zwei Hauptgruppen flüssigkristalliner Polymere entstehen können. Zum einen gibt es die sogenannten flüssigkristallinen Seitenkettenpolymere **SCLCP** (Engl.: **side chain liquid crystalline polymers**), wobei die mesogene Seitengruppe über flexible Abstandhalter an eine nicht mesogene Hauptkette gebunden ist. Flüssigkristalline Hauptkettenpolymere **MCLCP** (Engl.: **main chain liquid crystalline polymers**) werden häufig durch Stufenwachstumsreaktionen (Polykondensationen) hergestellt. Hierbei ist die mesogene Gruppe ebenfalls über flexible Abstandhalter, auch Spacer genannt, in der Hauptgruppe eingebaut.

Abbildung 4 zeigt verschiedene Arten der Kombinationen dieses Prinzips.

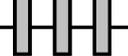
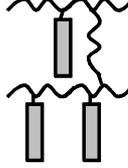
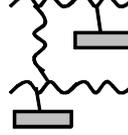
	linear 	lateral 		
LC -Hauptketten- polymere				
LC -Seitenketten- polymere				
LC -Seitenketten- elastomere				

Abb. 4: Typen flüssigkristalliner Polymere, abgeleitet vom mesogenen Molekülen^[15].

2.3 Thermisches Phasenverhalten von Polymeren

Neben der molekularen Struktur von Polymeren werden deren Eigenschaften ganz wesentlich vom Zustand, in dem sich die Substanz befindet, beeinflusst.

So werden im allgemeinen der kristalline (teilkristalline) Zustand, der (amorphe) Glaszustand von makromolekularen Verbindungen und die flüssige, isotrope Schmelze unterschieden.

Im *festen Zustand* unterscheidet man den *kristallinen* (teilkristallinen) Zustand vom glasig erstarrten, *amorphen Zustand*. Charakteristisch für den kristallinen Zustand ist die Ausbildung dreidimensionaler Strukturen, die auf starke, gerichtete zwischenmolekulare Bindungskräfte zurückzuführen sind.

Bei nicht-kugelsymmetrischen Molekülen kommt gegebenenfalls zur dreidimensionalen Positionsfernordnung eine Orientierungsfernordnung der Moleküllängsachsen hinzu. Hieraus resultieren bei nicht kubischen Molekülen, anisotrope physikalische Eigenschaften.

Der glasig erstarrte, *amorphe Zustand* ist eine metastabile Phase ohne Positionsfernordnung. Er verhält sich wie eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit, die lediglich eine Nahordnung aufweist.

In der *flüssigen, isotropen Schmelze* geht die Positionsfernordnung des kristallinen Zustandes verloren, so dass nur noch eine Nahordnung zwischen den Molekülen vorhanden ist, und richtungsunabhängige gemittelte physikalische Eigenschaften resultieren. Der *Gaszustand* ist bei hochmolekularen Verbindungen nicht ohne Zersetzung realisierbar.

Bei niedermolekularen Verbindungen fehlen im *gasförmigen Zustand* alle zuvor erwähnten Ordnungsstrukturen wie Positionsfernordnung, Orientierungsfernordnung und Nahordnung. Gekennzeichnet ist der gasförmige Zustand durch eine ungeordnete Bewegung der Moleküle bei großen, mittleren freien Weglängen.

2.4 Der flüssigkristalline Zustand

Zwischen dem festen und flüssigen Zustand beobachtet man bei flüssigkristallinen Verbindungen einen weiteren Zustand, der den hohen Ordnungsgrad eines Kristalls mit der Beweglichkeit einer isotropen Flüssigkeit vereinigt. Kennzeichnend für diese sogenannten Mesophasen ist eine Orientierungsfernordnung der einzelnen Moleküle, die sich durch eine definierte Anordnung der Moleküllängsachsen bezüglich einer Vorzugsrichtung (Direktor) auszeichnet.

Abbildung 5 zeigt schematisch ein P-T-Diagramm einer flüssigkristallinen Verbindung.

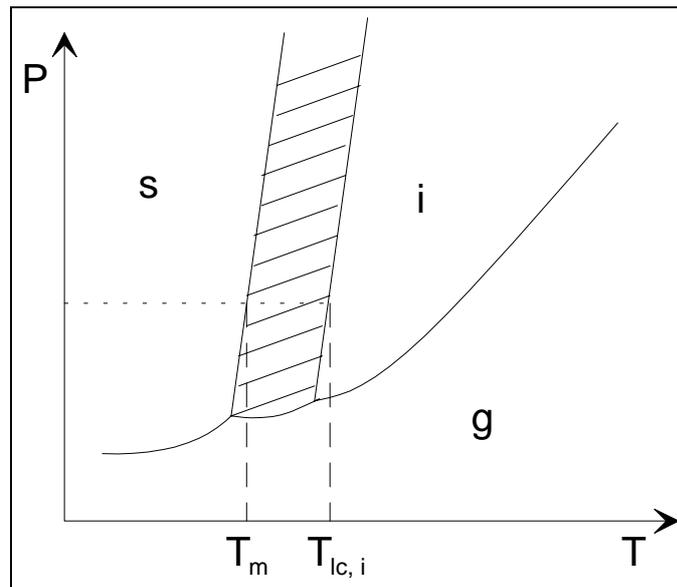


Abb. 5: pT-Diagramm einer Substanz, die eine flüssigkristalline Phase (schraffierter Zustandsbereich) bildet. (s=kristallin; i=isotrop-flüssig; g=gasförmig; T_m=Schmelzpunkt; T_{lc,i}=Phasenumwandlungstemperatur flüssigkristallin-isotrop.^[15])

Nach Abbildung 6 gliedern sich Mesophasen in drei Typen, die sich durch ihre unterschiedlich starke Beweglichkeit in der kondensierten Phase unterscheiden, auf.^[60]

Condite Kristalle besitzen, wie auch kristalline Verbindungen, eine Positions- und Orientierungsfernordnung. Die Fernordnung in diesen Kristallen wird jedoch durch Konformationsänderungen beeinflusst. (Beispiele dieser Verbindungstypen sind Polyethylen bei hohen Drücken > 300 bar oder Polysiloxane).

Plastische Kristalle hingegen weisen nur eine Positionsfernordnung auf. Die Moleküle können um ihre Schwerpunkte frei rotieren und dabei die ursprüngliche Position im Kristallgitter beibehalten. Der kompakte und fast kugelförmige Aufbau dieser Kristalle, kombiniert mit äußerst geringen Energiebarrieren und damit verbundenen Molekülrotationen, führen zu einer leichten Deformierbarkeit dieser Verbindungen. Verbindungen wie N₂, CO, CF₄, CH₄, SiH₄ sowie einige Kieselsäureester^[61] bilden unter entsprechenden Bedingungen plastische Kristalle.

Flüssige Kristalle zeichnen sich durch eine Orientierungsfernordnung aus, die in einigen Fällen auch eine zwei- oder dreidimensionale Positionsfernordnung sein kann.

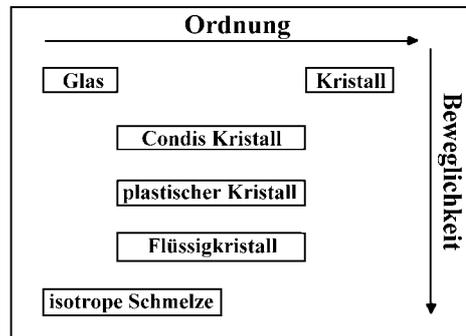


Abb. 6: Ordnung und Beweglichkeit in kondensierten Phasen^[61].

Der flüssigkristalline Zustand wird mit Hilfe formanisotroper Molekülstrukturen (Mesogene) realisiert. Eine thermotrop flüssigkristalline Verbindung erfährt mit steigender Temperatur zunächst einen stufenweisen Abbau der Positionsfernordnung in mindestens einer Dimension, der Feststoff schmilzt. Auf lyotrope Flüssigkristalle soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Es liegt nun eine Flüssigkeit vor. Die Existenz der Positionsfernordnung in mindestens einer Dimension und/ oder das Vorhandensein einer Orientierungsfernordnung der Moleküle führt zu typischen anisotropen physikalischen Eigenschaften wie sie sonst nur von Kristallen bekannt sind.

2.4.1 Die flüssigkristallinen Polymersysteme

Man kann die flüssigen Kristalle in *thermotrope*, *barotrope*, *lyotrope* und *amphotrope* flüssigkristalline Systeme einteilen.

Thermotrope flüssigkristalline Systeme zeigen unter isobaren Bedingungen ein von der Temperatur abhängiges Mesophasenverhalten.

Barotrope flüssigkristalline Systeme zeigen unter isothermen Bedingungen ein vom Druck abhängiges Mesophasenverhalten.

Lyotrope flüssigkristalline Systeme hingegen bestehen aus Mischsystemen mit einem isotropen flüssigen Lösemittel, wobei die Änderung des Lösemittelgehalts (im Gegensatz zur Temperatur bei thermotropen flüssigkristallinen Systemen) ganz wesentlich den Zustand des Systems beschreibt^[62].

Amphotrope Systeme hingegen bestehen aus Verbindungen, die sowohl Bauprinzipien thermotroper LC-Systeme, als auch die von lyotropen LC-Systemen beinhalten.

2.4.2 Die typischen flüssigkristallinen Phasen thermotroper LC-Systeme

Thermotrope LC-Systeme durchlaufen häufig mit steigender Temperatur, ausgehend vom festen Phasenzustand, eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen bis sie am Klärpunkt in die isotrope Schmelze übergehen. In einigen Fällen kommt es zur Ausbildung von enantiotropen und/ oder monotropen Mesophasen. Im einzelnen unterscheidet man folgende LC-Phasen:

Smektische Phasen

Nematische Phasen

Cholesterische Phasen

In **smektischen** Phasen (griech.: = Seife) tritt zusätzlich zur Nahordnung eine Positionsfernordnung der Molekülschwerpunkte auf. Diese Ordnungsprinzipien führen in smektischen A (SmA) Phasen zu Schichtstrukturen mit einer Vorzugsrichtung parallel zur Schichtnormalen. In einer smektischen C (SmC) Phase sind die Moleküle mit ihrer Vorzugsorientierung zur Schichtnormalen geneigt.

Beide smektische Phasentypen besitzen senkrecht zur Schichtnormalen keine Positionsfernordnung. Man kann sie als zweidimensionale Flüssigkeitsschichten beschreiben, die sich im definierten Abstand zueinander befinden. Zwischen den Schichten existieren kaum noch Anziehungskräfte, so dass sie leicht gegeneinander verschiebbar sind. Die höhere Viskosität und Oberflächenspannung smektischer Phasen, verglichen mit denen nematischer Phasen, ist eine Folge des höheren Ordnungszustandes. Abbildung 7 zeigt Mesogene und ihre typischen Mesophasen.

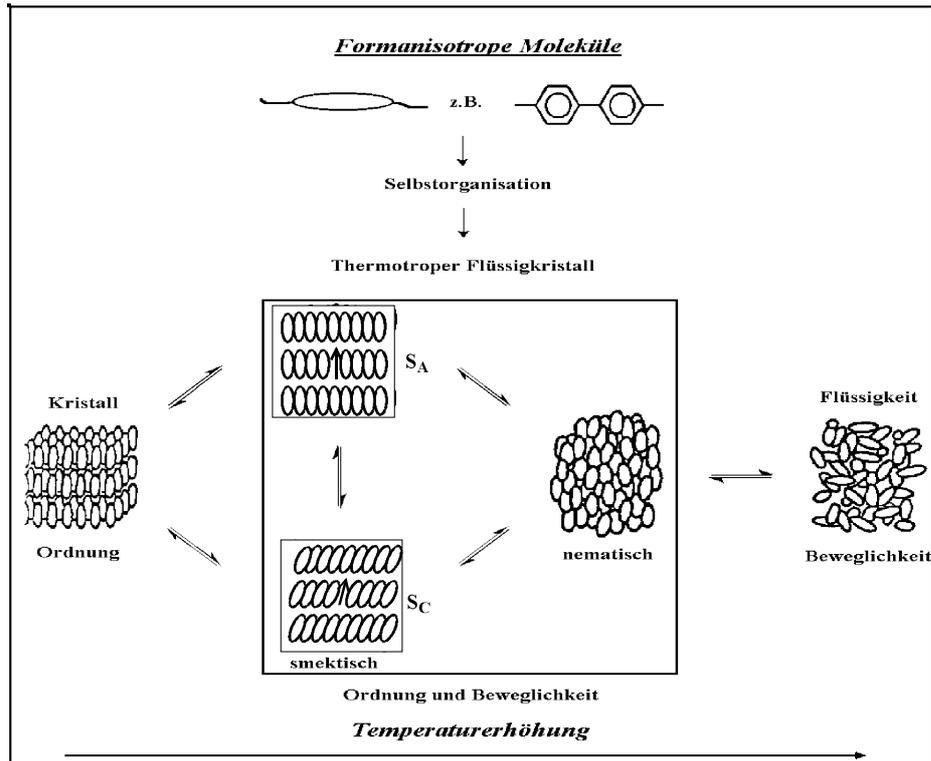


Abb. 7: Mesogene und ihre thermotropen Mesophasen. S_A : smektische Phase ohne Neigung zur Schichtnormalen, S_C : smektische Phase mit Neigung zur Schichtnormalen (Tilt)^[62].

In den 80er Jahren wurden zahlreiche smektische SC Phasen entdeckt (SmC_A , SmI_A , SmC_{α} , SmC_{γ} und SmQ). So wurde z.B. 1989 von Y. Galerne und L. Liébert für die smektische SmC_A eine Struktur nachgewiesen, die lokal die Ordnung der SmC Phase aufweist (geschichtet, mit geneigten Moleküllängsachsen und innerhalb der Schichten ungeordneten Molekülschwerpunkten), bei der sich die Kipprichtung von Schicht zu Schicht umkehrt. Weiterhin sei noch angemerkt, dass sich im Vergleich zu den Umwandlungspunkten zwischen flüssigkristallinen Phasen der Schmelzpunkt oft sehr weit unterkühlen lässt, so dass beim Abkühlen unterhalb des Schmelzpunktes weitere smektische Phasen beobachtet werden können.

Hierbei unterscheidet man metastabile, monotrope Phasenübergänge von den thermodynamisch stabilen, enantiotropen Phasenübergängen.

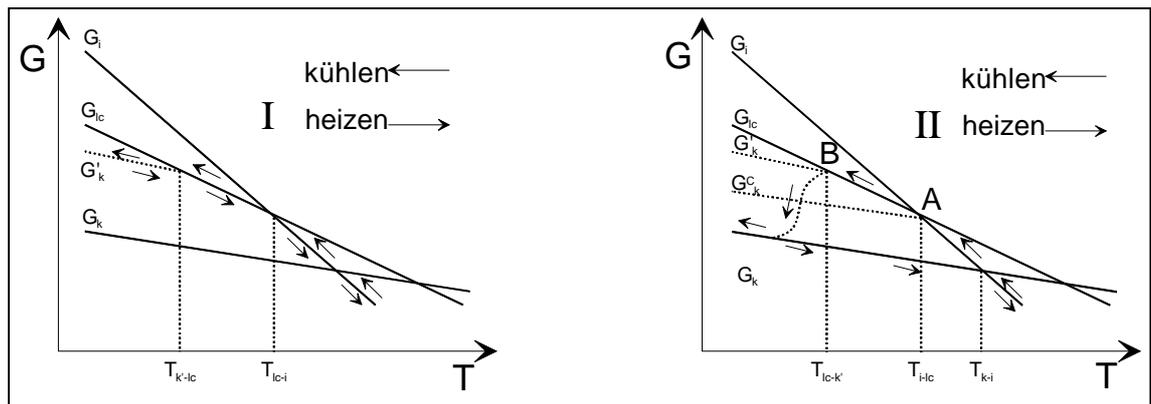


Abb. 8: Gibbs'sche Energie $G(T)$ für I) enantiotroper und II) monotroper Phasenübergang. i: isotrop – lc: flüssigkristallin - k: kristallin

Thermodynamisch instabile, monotrope Phasenübergänge (Abb. 8, II) zeigen beim Abkühlen aus einer isotropen Phase, Mesophasen. Im Punkt A (Abb. 8, II) koexistieren flüssigkristalline Domänen in einer isotropen flüssigen Matrix. Kühlt man die doppelbrechende Schmelze weiter ab, so geht sie im Punkt B in eine unterkühlte, flüssigkristalline Schmelze über. Hier koexistieren Mesophasen in einer isotropen, amorphen Matrix.

Auf eine nähere Beschreibung der o. g. Sm-Phasentypen sowie ihrer Polymorphie wird an dieser Stelle verzichtet und auf zahlreiche Arbeitsgruppen und deren Publikationen^[63-71] verwiesen.

Nematische Phasen (griech.:=Faden) unterscheiden sich von der isotropen Phase durch eine bevorzugte Parallelorientierung der Moleküllängsachsen. Aufgrund der fehlenden lateralen Kohäsion (unter den ausgerichteten Molekülen) ist die Viskosität solcher Phasen geringer als im Vergleich zu den smektischen Phasen. Nematische Phasen zeigen oft eine ausgeprägte Schlierentextur mit fadenähnlichen Diskontinuitätslinien.

Cholesterische Phasen (Abb. 9) werden nur bei optisch aktiven Verbindungen beobachtet, so dass ein Chiralitätszentrum eine notwendige Bedingung für diesen Phasentyp ist. Da es sich um eine verdrillte Anordnung der einzelnen Schichten handelt, wird diese Phase auch als Spezialfall der nematischen Phase betrachtet. Der Unterschied zur reinen nematischen Phase besteht darin, dass sich die Vorzugsrichtung senkrecht zur Molekülachse um einen bestimmten Winkel gleichsinnig verdreht.

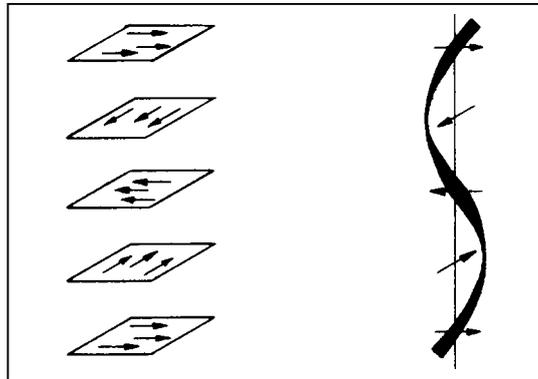


Abb. 9: Cholesterischen Phase (chiral nematisch), die Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen bildet eine Helixstruktur der Ganghöhe P .^[62]

2.5 Charakterisierung von Struktur- Eigenschafts- Beziehungen semiflexibler Hauptkettenpolymere

Im allgemeinen lassen sich eine Vielzahl von Analysemethoden aus der modernen Polymeranalytik anwenden. Die Art der Untersuchungsmethode richtet sich hierbei nach den zu untersuchenden physikalischen Eigenschaften der Verbindung. Um z.B. einen schnellen Überblick über Bewegungsprozesse in Polymeren zu bekommen, eignen sich Torsionspendelmessungen, Dielektrizitätsmessungen und Festkörper NMR-Messungen (z.B. Kreuzpolarisations-Experimente). NMR und ESR spektroskopische Untersuchungen^[7, 58, 72-80] können weiterhin zur Klärung von Ordnung und Dynamik flüssigkristalliner Phasen herangezogen werden.

Thermische Analysemethoden wie DSC-Untersuchungen (**D**ifferential-**S**canning-**C**alorimetrie) und TMA-Analysen (**T**hermo **M**echanische **A**nalyse) dienen ebenfalls zur Charakterisierung des Phasenverhaltens sowie des thermischen und mechanischen Eigenschaften von Polymeren.

Lichtmikroskopische Beobachtungen mit einem Polarisationsmikroskop ermöglichen die Untersuchungen von Doppelbrechungsphänomenen sowie der damit verbundenen Textur.

Röntgenographische Messmethoden werden zur Charakterisierung von übermolekularen Strukturen in Polymeren herangezogen und zur Identifizierung des smektischen Phasentyps.

Im einzelnen wird in der vorliegenden Arbeit auf folgende Analysemethoden näher eingegangen:

Dynamisch-mechanische Untersuchungsmethoden

Thermische Untersuchungsmethoden

PVT-Messungen

Polarisationsmikroskopische Beobachtungen und Messungen der

Schmelzviskosität

2.5.1 Dynamisch-mechanische Untersuchungsmethoden

Generell unterscheidet man zwei Arten dynamischer Messmethoden, bei denen der Probenkörper zeitlich periodisch beansprucht wird.

Die erste Gruppe von Prüfmethoden (z.B. Torsionspendel) ermittelt die Reaktion des Prüfkörpers auf eine einmal vorgegebene Torsion als Funktion der Zeit, wobei der Prüfkörper nach der Erregung frei schwingt.

In der zweiten Gruppe von Prüfmethoden (z.B. Rheovibron) wird der Prüfkörper einer ständig erzwungenen Schwingung ausgesetzt und der Modul als Funktion der Zeit ermittelt. Im nachfolgenden wird hingegen nur auf das Torsionspendel näher eingegangen, da diese Prüfmethode in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.

2.5.1.1 Grundlagen der Torsionspendelmessung

Schon in den 40er Jahren haben Torsionspendelmessungen an Polymeren durch Mooney, Gerke, Kuhn und Kuenzle^[81, 82] kontinuierlich an Bedeutung gewonnen. Neben mechanischen Eigenschaften wie Schubmodul und Dämpfung, können auch simultan Phasenumwandlungen von Polymeren registriert werden. In den nachfolgenden Jahren wurden die Torsionspendelmessgeräte stetig verbessert und weiterentwickelt^[83] bis Ende der 70er Jahre von Kosfeld, Mansfeld, Schäfer, Schulz, Illers und Breuer ein computergesteuertes, selbsttätig arbeitendes, temperatur- und frequenzabhängig messendes Torsionspendel^[84] entwickelt wurde.

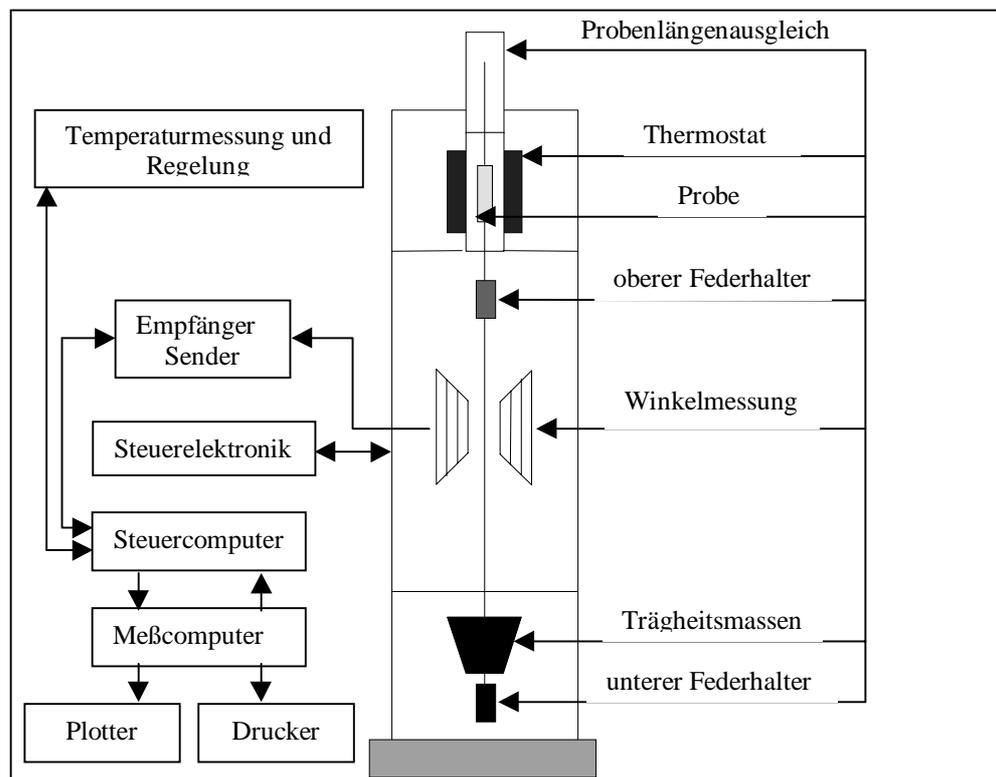


Abb. 10: Schematischer Aufbau eines Torsionspendels des Typs ATM 3 von Myrenne.

Das in dieser Arbeit verwendete Pendel (Abb. 10) ist ein computergesteuertes Torsionspendel ATM 3 der Firma Firma Myrenne, das eine Weiterentwicklung des von Illers und Breuer^[83] vorgestellten Torsionspendels ist. In seiner Konstruktion und im Funktionsumfang ist es mit dem von Kosfeld^[84] et al. beschriebenen Gerät identisch. Der Temperaturbereich erstreckt sich von -180°C bis 300°C mit einer Frequenzbandbreite von 1 bis 10 Hz $\pm 0,1$ Hz. Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Torsionspendeltyps, ATM 3 von Myrenne.

2.5.1.1.1 Der Schubmodul

Wirkt auf einen ideal-elastischen Probekörper eine sinusförmige Torsionsspannung, ändert sich die angelegte Spannung $\sigma(t)$ gemäß:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin \omega \cdot t, \text{ mit } \omega = 2\pi \cdot \nu \quad (2.5.1-1)$$

Dabei folgt die Verformung bei einem ideal-elastischen Körper spontan der angelegten Spannung, wobei für die Amplitude

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin \omega \cdot t \quad (2.5.1-2)$$

gilt. Polymere verhalten sich dagegen viskoelastisch, so dass es zu einer Phasenverschiebung ϑ ($\vartheta = \omega \cdot t$) zwischen der angelegten Spannung der daraus resultierenden Verformung kommt (Abb. 11).

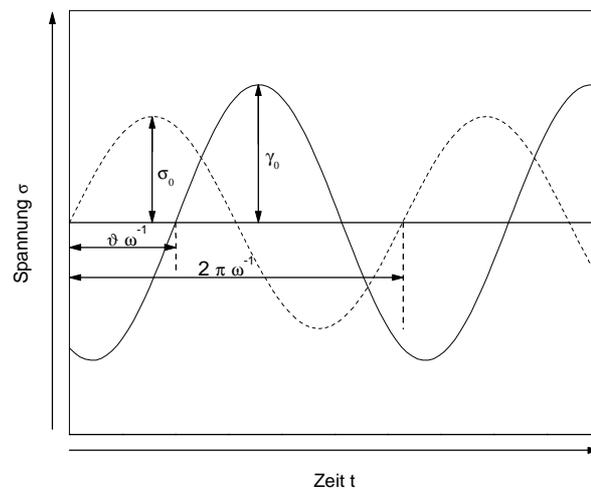


Abb. 11 : Scherspannung σ als Funktion der Zeit bei sinusförmiger Scherung und resultierender Verformung.

Für die Verformung eines visko-elastischen Prüfkörpers gilt daher:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - \vartheta) \quad (2.5.1-3)$$

Die angelegte Spannung lässt sich als Summe zweier Komponenten (σ' und σ'') eines Vektors beschreiben.

$$\sigma'(t) = \sigma_0 \cdot \cos \vartheta \quad (2.5.1-4)$$

$$\sigma''(t) = \sigma_0 \cdot \sin \vartheta \quad (2.5.1-5)$$

Sowohl σ' als auch σ'' kann ein Modul zugeordnet werden. Der Realteil G' -Scher-Speichermodul- des komplexen Schubmoduls G^* ist ein Maß für die reversibel gespeicherte Schwingungsenergie (Formfestigkeit) eines Probenkörpers, während der Imaginärteil G'' -Scher-Verlustmodul- ein Maß für die während einer Schwingungsperiode (der Frequenz ν) irreversibel dissipierte Energie ist.

$$G' = \frac{\sigma'}{\gamma_0} = G^* \cdot \sin \omega \quad (2.5.1-6)$$

$$G'' = \frac{\sigma''}{\gamma_0} = G^* \cdot \cos \omega \quad (2.5.1-7)$$

Das Verhältnis aus Scher-Verlustmodul G'' und Scher-Speichermodul G' heißt Verlustfaktor. Es gilt:

$$\frac{G''}{G'} = \tan D \quad (2.5.1-8)$$

Der Verlustfaktor ist ein Maß für den Energieverlust pro Schwingungsperiode und beschreibt die Dämpfung bzw. die „innere Reibung“ eines Werkstoffes. Bei thermodynamischen und kinetischen thermischen Umwandlungen steigt der Verlustfaktor stark an. Durch Aufzeichnung von G'' , G' und $\tan D$ als Funktion der Temperatur erhält man ein sogenanntes „mechanisches Spektrum“, das die molekularen Bewegungsvorgänge in Polymeren beschreibt. Abbildung 12 zeigt schematisch ein solches „mechanische Spektrum“ für verschiedene Polymere.

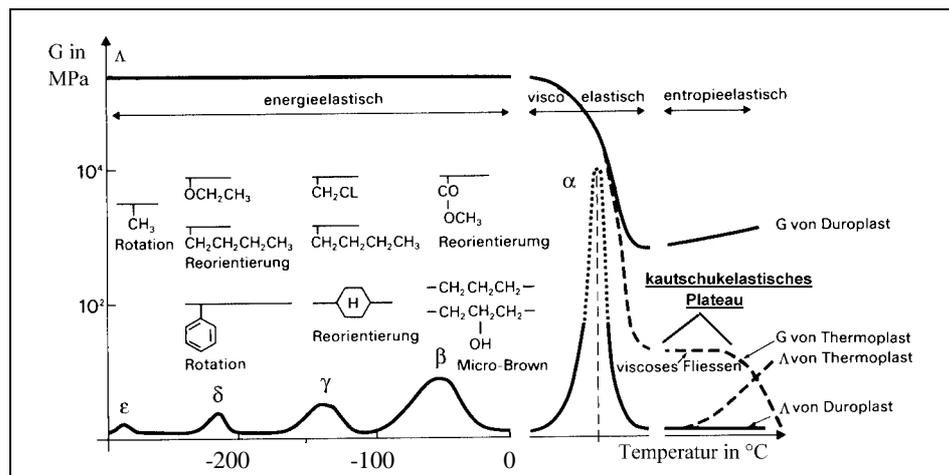


Abb. 12: Thermomechanisches Verhalten (Schubmodul G und Dämpfung Δ) von amorphen, vernetzten und thermoplastischen Polymeren^[85].

Beginnend mit dem Prozess bei höchster Temperatur, werden die Übergänge mit sinkender Temperatur als α , β , γ , δ ...Übergang bezeichnet.

2.5.1.1.2 Der Torsionsschwingungsversuch und seine mathematische Beschreibung

Ziel eines Torsionsschwingungsversuches ist es, ein mechanisches Schwingungsspektrum als Funktion der Temperatur aufzuzeichnen. Hierzu werden rechteckige Probenkörper aus dem zu untersuchenden Material mittels Fiberglasmatte als Untergrund in einer heizbaren hydraulischen Presse (Typ, Weber PW 10) gefertigt. Andernfalls würden die Proben bei erhöhter Temperatur zu fließen beginnen. In einem weiteren Schritt werden die geometrischen Abmessungen der mittels eines Skalpell zurecht geschnittenen Proben ermittelt. Im einzelnen werden die Arbeitsschritte der Probenherstellung in Abbildung 13 aufgezeichnet.

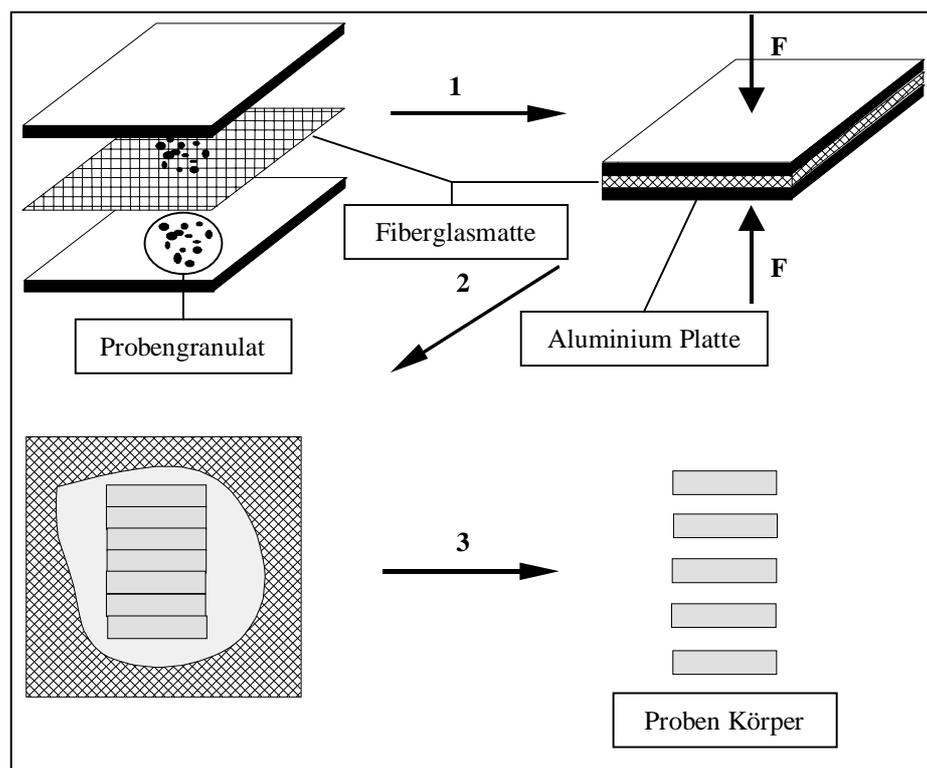


Abb. 13: Schematische Darstellung der Probenkörperherstellung.

Lösungsfunktion zur Berechnung von G' und G'' ist das logarithmische Dekrement Λ (Dämpfung, Abb. 14), das wie folgt als der Logarithmus des Quotienten zweier aufeinanderfolgender Schwingungsamplituden φ_0 und φ_1 definiert ist.

$$e^{-\Lambda} = \frac{\varphi_1}{\varphi_0} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \dots \quad (2.5.1-9)$$

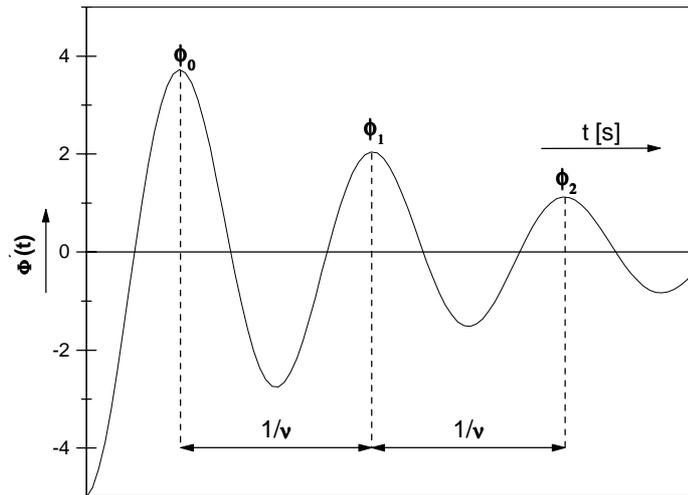


Abb. 14: Rückschwingkurve und Definition des logarithmischen Dekrementes sowie der Eigenfrequenz.

Aus dem logarithmischen Dekrement Λ werden der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ mit Hilfe aus den Bewegungsgleichungen ableitbarer Beziehungen ermittelt ^[83]. Im einzelnen ergeben sich die Beziehungen für G' , G'' und $\tan \delta$ gemäß:

$$G' = 4\pi^2 \cdot \theta \cdot F \cdot \{f^2 - f^2(0)\} \quad (2.5.1-10)$$

$$G'' = 4\pi \cdot \theta \cdot \Lambda \cdot f^2 \cdot F \quad (2.5.1-11)$$

$$\tan \delta = \frac{\Lambda}{\pi} = \frac{f^2}{f^2 - f^2(0)} \quad (2.5.1-12)$$

$$F = \frac{3 \cdot \lambda}{b \cdot d \cdot \left(1 - 0,63 \frac{b}{d}\right)} \quad (2.5.1-13)$$

λ = Länge b = Breite d = Dicke des Probenkörpers F = Formfaktor der Probe

f = Torsionsfrequenz des Gesamtsystems $f(0)$ = Frequenz des Systems ohne Probe

θ = Massenträgheitsmoment der Schwingmasse

Λ = logarithmisches Dekrement

2.5.2 Thermische Untersuchungsmethoden (DSC- Differential-Scanning-Calorimetrie)

Die DSC-Analyse gehört wie die TGA (Thermogravimetrie) und TMA (Thermomechanische Analyse) zu den thermischen Analysemethoden. Hierbei werden physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz (z..B. Polymere, Pharmaka, anorganische und organische Verbindungen usw.) als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen. Im einzelnen wird die DSC näher beschrieben, da sie Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

2.5.2.1 Grundlagen der DSC

Die DSC, auch als Leistungs-Differenz-Kalorimetrie bezeichnete „Thermische Analysenmethode“, wurde erstmals 1964 von Watson und O`Neil^[86] beschrieben. Das Kalorimeter besteht im wesentlichen aus einer Probenmesszelle und einer Referenzmesszelle. Beide Messzellen werden durch jeweils eine getrennte elektrische Widerstandsheizung zeitlinear aufgeheizt bzw. abgekühlt. Die gesuchte Messgröße, der differentielle Wärmefluss als Funktion der Zeit, wird aus der Differenzleistung der Widerstandsheizungen (Probenheizung und Referenzheizung) ermittelt. Die Messergebnisse werden in Form eines Thermogrammes, welches für die untersuchte Substanz spezifisch ist, protokolliert. Das Thermogramm gibt Auskunft über die Änderung der spezifischen Wärmekapazität von Stoffen. Durch Integration erhält man die entsprechenden Enthalpieänderungen in Werkstoffen.

Polymere lassen sich somit hinsichtlich ihrer Phasenübergänge untersuchen. Weiterhin geben Thermogramme Informationen über die thermische Vorgeschichte von Polymeren.

Eine ausführliche Einleitung in die theoretischen Grundlagen der Dynamischen Leistungs-Differenz-Kalorimetrie findet sich bei E. Dobnik^[87].

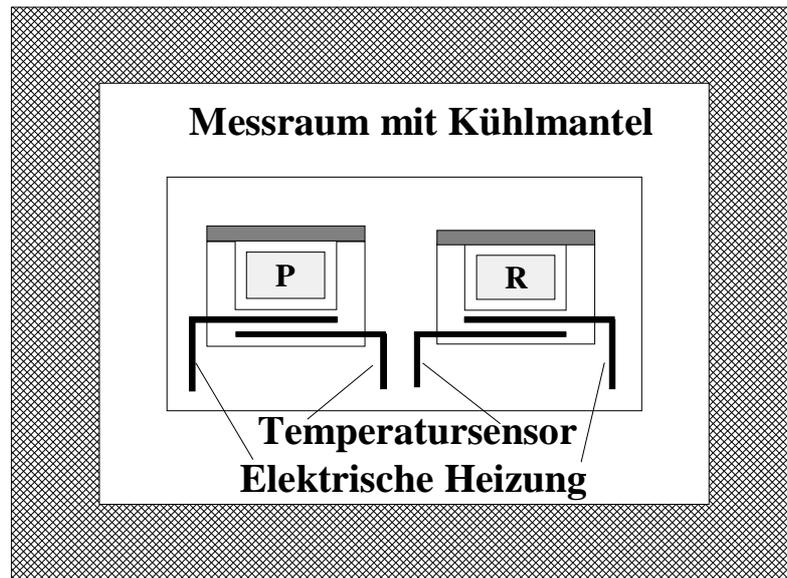


Abb. 15: Schematische eines DSC, P=Probe R=Referenz.

2.5.2.2 Messprinzip und Auswertung von DSC Thermogrammen

In einem leistungskompensierten Scanning Kalorimeter (DSC), Abbildung 15, wird der Heizstrom computergesteuert so geregelt, dass die Temperatur in der Probensubstanz zu jedem Zeitpunkt der vorgegebenen Temperatur entspricht. Die hierzu erforderlichen Heizleistungen der Heizwiderstände (Elektrische Heizung) werden registriert und beschreiben die differentiellen Wärmeflüsse in der untersuchten Probe.

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \frac{dw_{el.}}{dt}, \quad (2.5.2.1-1)$$

$$\dot{Q} = \text{Wärmefluss}$$

$$W_{el.} = \text{elektrische Heizleistung}$$

Da der differentielle Wärmefluss \dot{Q} in einem Thermogramm als Funktion der Temperatur dargestellt wird, benötigt man noch eine lineare Beziehung zwischen Temperatur T und der Zeit t:

$$T = \alpha \cdot t + T_0 \quad (2.5.2.1-2)$$

$$\alpha \quad \text{Heizrate}$$

$$T_0 \quad \text{Anfangstemperatur}$$

Die gemessene Temperatur ist im allgemeinen geringfügig höher als die Temperatur der Probe, $\Delta T(\alpha) = T_M - T_u$ (siehe Abb. 16). Die Differenz ist abhängig von der Dicke, vom Material der Probenkapsel, der Heizrate und der Wärmeleitfähigkeit der Probe.

Außer der Charakterisierung von typischen Phasenübergängen (Schmelzübergänge, Kristallisationen und Glasübergänge), ist es möglich, Umwandlungsenthalpien direkt aus der Fläche des jeweiligen Phasenumwandlungspeaks (Abb. 16) zu bestimmen. Die Phasenumwandlungsenthalpie wird wie folgt berechnet:

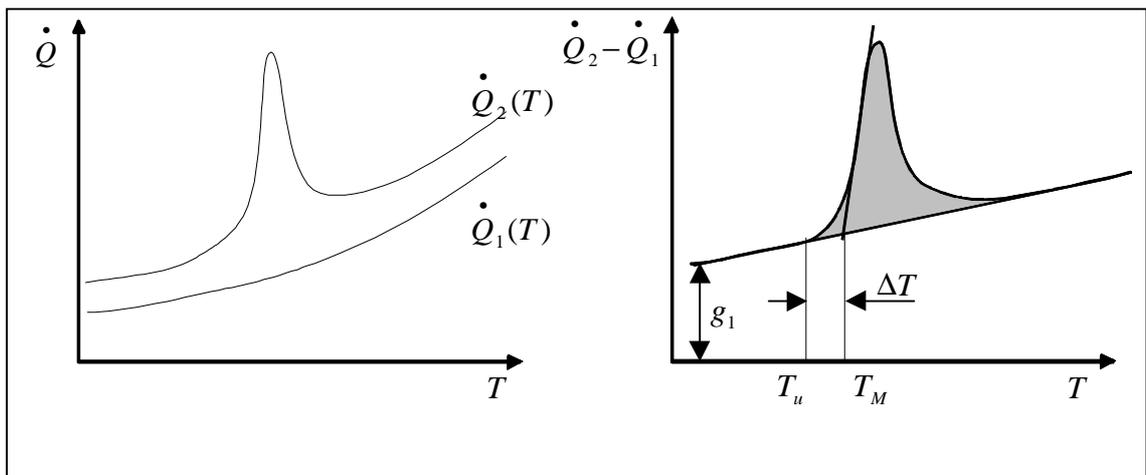
$$\Delta\tilde{H}_U = \frac{1}{m} \int_{T_A}^{T_E} \left\{ \dot{Q}(T) - g_1(T) \right\} dt \quad (2.5.2.1-3)$$

$\Delta\tilde{H}_U$: spezifische Phasenumwandlungsenthalpie m : Masse der Probe

T_A, T_E : Anfangs- und Endtemperatur der Phasenumwandlung

$\dot{Q}(T)$: differentieller Wärmefluss $g_1(T)$: Basislinie

Neben thermodynamischen Übergängen 1. Ordnung (Schmelzen, endotherm), Abbildung 16, und Kristallisation (exotherm), beobachtet man gerade bei teilkristallinen und amorphen Polymeren stufenförmige Versetzungen in der Wärmeflusskurve (Abb. 17). Diese Stufen werden einem kinetisch kontrollierten Glasübergang zugeordnet. Alterungsprozesse, wie Tempern wenig unterhalb der Glasstemperatur T_G , eingefrorene Spannungen, voneinander abweichende Heiz- und Kühlraten, etc. können zu sogenannten Enthalpierrelexationen führen, die sich als Peak im $c_p(T)$ Diagramm äußern, der die Glasstufe überlagert. Eine solche Enthalpierrelexation kann z.B. auf orientierte Bereiche in Polymeren zurückgeführt werden.



\dot{Q}	Wärmestrom	T_u	Temperatur der Phasenumwandlung
\dot{Q}_1	Wärmestrom der Referenzmesszelle	T_M	ermittelte Umwandlungstemperatur
\dot{Q}_2	Wärmestrom der Probenmesszelle	m	Masse der Probe
$T = \alpha \cdot t$	Temperatur	t	Zeit
α	Heizrate	$g_1(T) = c_p(T_1) \cdot m \cdot \alpha$	
\tilde{c}_p	spezifische Wärmekapazität der Probe bei konstantem Druck	$\Delta T(\alpha) = T_M - T_u$	

Abb. 16: DSC Messkurve eines Schmelzüberganges.

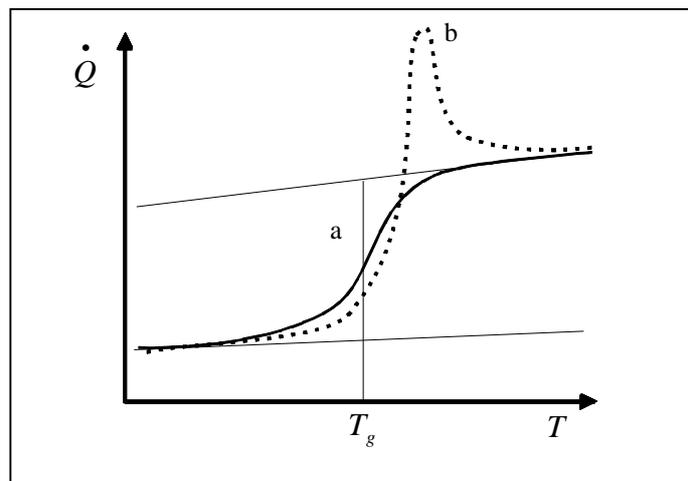


Abb. 17: DSC Messkurve eines a: Glasüberganges ohne Enthalpierrelexation und b: mit Enthalpierrelexation bzw. Aufheizen schneller als Abkühlen.

Zur Bestimmung der Umwandlungswärme ist es notwendig, die Fläche unter der Kurve in Abb. 16 zu bestimmen. Für die Umwandlungsenthalpie H_u gilt:

$$H_u = \int (\mathcal{Q}(T) - g(T)) dt \quad (2.5.2.1-4)$$

$$H_u = \frac{1}{\alpha} \int (\mathcal{Q}(T) - g(T)) dT \quad (2.5.2.1-5)$$

$$H_u = \frac{1}{\alpha} \cdot F \quad (2.5.2.1-6)$$

Die spezifische Wärmekapazität wird direkt über die $g(T)$ - Kurve bestimmt.

$$\tilde{c}_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \mathcal{Q}(T) \quad (2.5.2.1-7)$$

bzw.

$$\tilde{c}_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot g(T) \quad (2.5.2.1-8)$$

Abbildung 18 zeigt eine schematische Wärmeflusskurve eines teilkristallinen Polymeren.

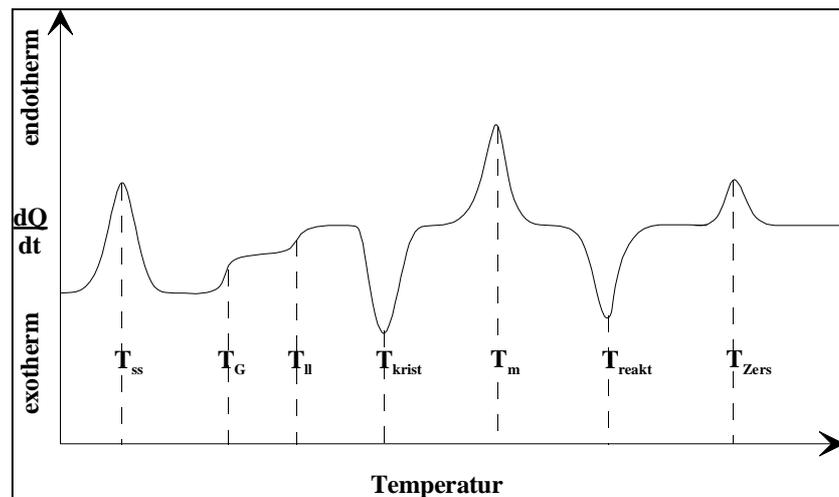


Abb. 18: DSC- Thermogramm eines teilkristallinen Polymeren, T_{ss} = Festkörperumwandlung, T_G = Glastemperatur, 2. Glasübergang, T_{krist} = kalte Kristallisation, T_m = Schmelzvorgang, T_{reak} = endotherme Reaktion, T_{Zers} = Zersetzungsvorgänge.

2.5.3 PVT - Messungen

Bei der Aufnahme von PVT-Diagrammen^[88] wird die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von Druck und Temperatur gemessen. Anhand der erhaltenen Datensätze $V_{spez.}(P)$ und $V_{spez.}(T)$ können thermodynamische Größen wie die Kompressibilität κ und der Volumenausdehnungskoeffizient α_V bestimmt werden. Im folgenden werden

der Aufbau einer typischen PVT-Messapparatur

die Bestimmung von α_V aus $V_{spez.}(T)$ -Kurven und

die Bestimmung von κ aus $V_{spez.}(P)$ -Kurven

näher beschrieben.

2.5.3.1 Aufbau einer typischen PVT-Messapparatur

Eine PVT-Messapparatur besteht im wesentlichen aus einem beheizbaren Druckbehälter mit integriertem Probenraum, in dem die zu untersuchende Probe von einer inerten Flüssigkeit -meist Quecksilber- umgeben, eingeschlossen ist. In diesem Druckbehälter kann das spezifische Volumen der zu untersuchenden Probe temperatur- bzw. druckabhängig ermittelt werden.

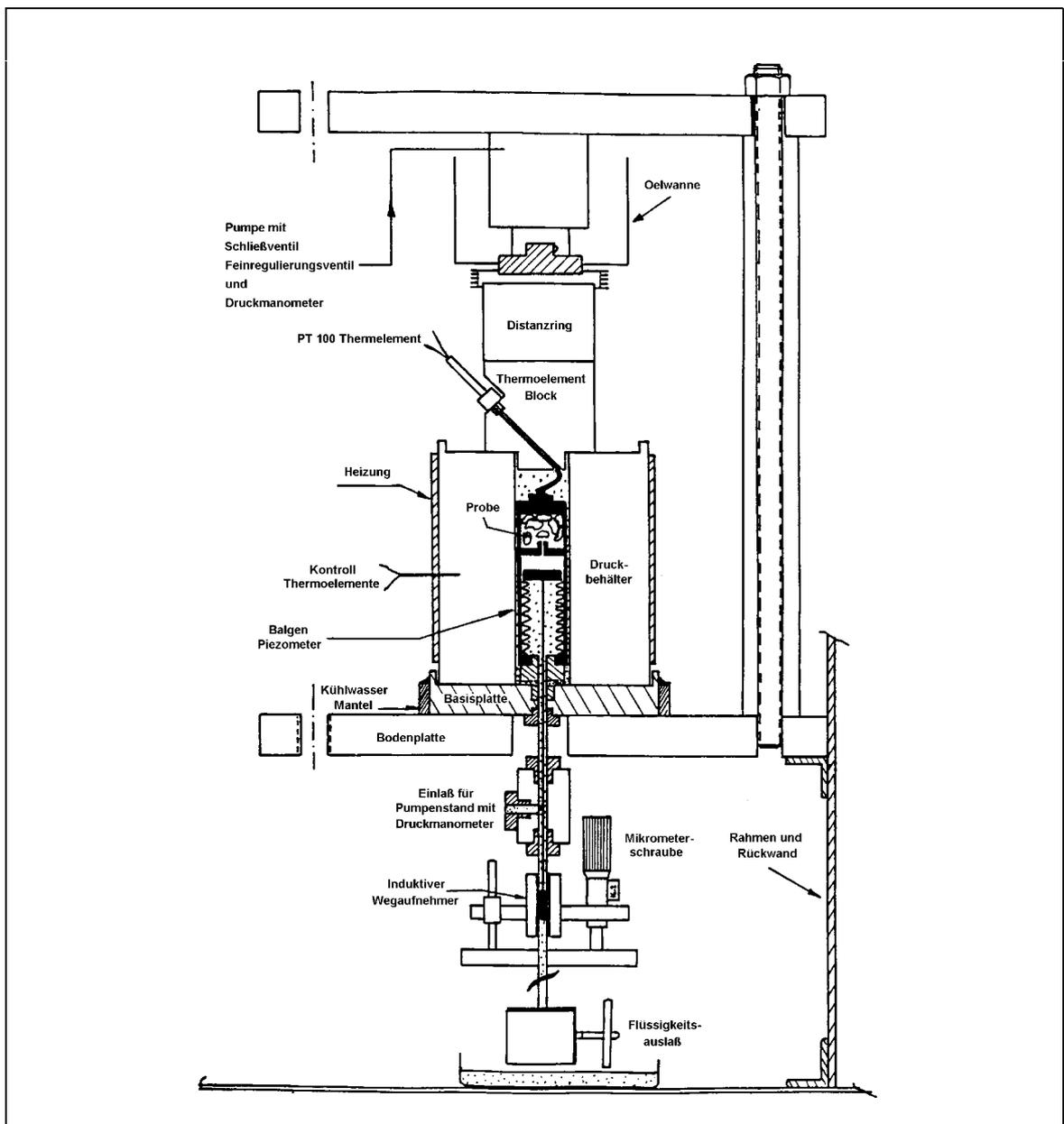


Abb. 19: Aufbau einer GNOMIX® PVT Apparatur.

Abbildung 19. zeigt den typischen Aufbau einer PVT-Messanordnung nach Zoller^[88], GNOMIX[®].

2.5.3.2 Bestimmung von α_V aus $V_{\text{spez.}}(T)$ -Kurven

Der spezifische Volumenausdehnungskoeffizient α_V wird aus der Steigung einer $V_{\text{spez.}}$ -T-Kurve bestimmt.

$$\alpha_V \equiv \left(\frac{dV_{\text{spez.}}}{dT} \right)_P \quad (2.5.3.2-1)$$

Abbildung 20 zeigt die isobare Messung eines semikristallinen Polymeren. Die in Abbildung 19 gezeigte GNOMIX[®]-PVT-Apparatur liefert eine Kurvenschar solcher $V_{\text{spez.}}$ -T-Kurven bei unterschiedlichen Drücken. Dabei wird bei konstanter Temperatur der Druck in definierten Intervallen bis zum Enddruck (maximal 200 MPa) hoch und wieder heruntergefahren. Anschließend wird die nächste Messtemperatur eingestellt und so fort. Aus diesen Datensätzen können z.B. die Abhängigkeit des Glasüberganges $T_G(P)$ oder von Schmelzübergängen $T_m(P)$ ermittelt werden. Weiterhin können Druck- und Temperaturabhängigkeit des spezifische Volumenausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Kompressibilität bestimmt werden.

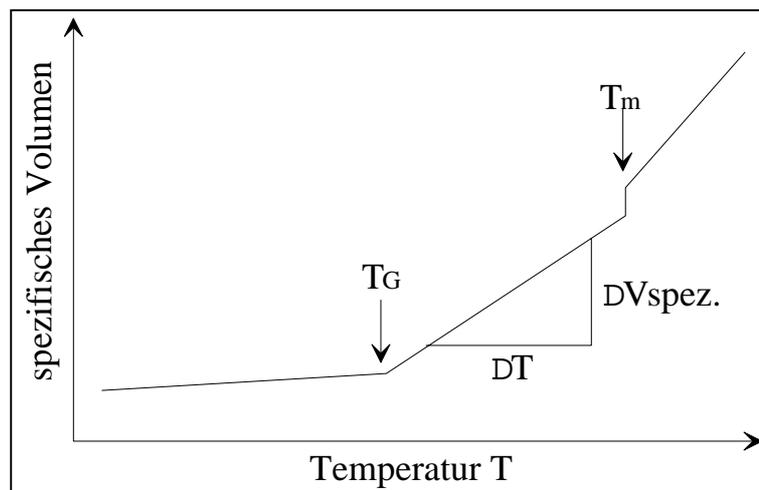


Abb. 20: Schematische Darstellung einer $V_{\text{spez.}}$ -T-Kurve eines amorphen Polymeren.

2.5.3.3 Bestimmung von κ aus $V_{\text{spez.}}(P)$ -Kurven

Die Kompressibilität κ wird aus der Steigung der $V_{\text{spez.}}$ -P-Kurve bei konstanter Temperatur ermittelt. Die isotherme spezifische Kompressibilität κ ist definiert als

$$\kappa \equiv - \left(\frac{dV_{\text{spez.}}}{dP} \right)_T \quad (2.5.3.2-1)$$

wobei V_0 das Ausgangsvolumen bedeutet.

Abbildung 20 zeigt eine typische $V_{\text{spez.}}$ -P-Kurve. Eine druckabhängige PVT-Messung liefert eine Schar von Isothermen (Abb. 21), die das $V_{\text{spez.}}$ -P-Verhalten einer Verbindung bei unterschiedlichen Temperaturen beschreibt.

Die Druckabhängigkeit der Kompressibilität kann nichtlinear sein. Wie bei α_V , können aus den erhaltenen Datensätzen $\kappa(P)$ und bedingt auch Phasenübergänge wie Glasübergänge bestimmt werden. Unterhalb der Glas temperatur ist die $V_{\text{spez.}}$ -P-Kurve praktisch linear, während sie sich oberhalb von T_G hyperbelförmig verhält.

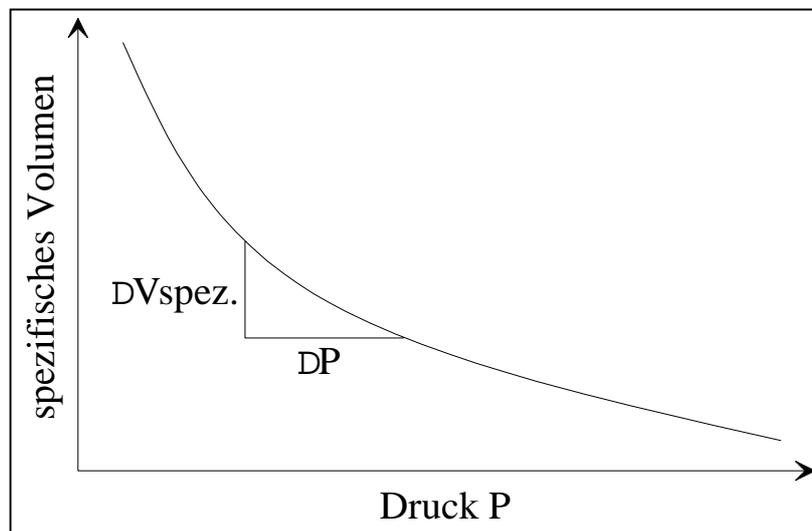


Abb. 21: Schematische Darstellung einer $V_{\text{spez.}}$ -P-Kurve eines Polymeren.

2.5.4 Polarisationsmikroskopie

Zur Analyse der Morphologie von teilkristallinen oder flüssigkristallinen Polymeren verwendet man häufig polarisationsmikroskopische Methoden^[89-91].

Lichtmikroskopische Betrachtungen mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops wurden erstmals im Jahr 1844 vom italienischen Mathematiker und Astronom G. B. Amici durchgeführt und beschrieben. Hierbei diente ein Glasplattensatz als Polarisator während der Analysator aus einem Feldspat bestand.

Flüssigkristalline Phasen zeichnen sich durch charakterische Texturen aus, die im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Polarisatoren sichtbar werden. Diese Texturen sind auf die anisotropen optischen Eigenschaften solcher Verbindungen zurückzuführen. Doppelbrechungsphänomene, die auch bei teilkristallinen und amorphen Polymeren mit verspannten Bereichen beobachtet werden, erschweren oftmals eine eindeutige Zuordnung entsprechender Texturen. Ein wichtiges Kriterium für die Existenz einer Mesophase -wenn nicht das wichtigste- ist die irreversible Deformierbarkeit der Strukturen.

Im Vergleich zu flüssigkristallinen Verbindungen werden jedoch keine charakteristischen Texturen wahrgenommen, welche die Existenz flüssigkristalliner Phasen dokumentieren. Außerdem sind die Bereiche nicht flüssig.

2.5.4.1 Grundlagen der Polarisationsmikroskopie

Natürliches Licht (Sonnenlicht) besteht aus einer unendlichen Vielzahl von Schwingungsrichtungen elektromagnetischer Wellen. Betrachtet man nun linear polarisiertes Licht, so enthält dieses nur Wellen gleicher Schwingungsrichtung.

Zur Unterscheidung isotroper Körper von anisotropen Körpern untersucht man diese im Lichtmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Ein isotroper transparenter Körper bleibt beim Drehen des Objektisches um 360° in jedem Winkel und bei jeder Schnittlage transparent bzw. unsichtbar. Ein optisch anisotroper Körper jedoch durchläuft bei einer vollen Drehung um 360° jeweils vier Hell- und Dunkelzonen (Auslöschstellen, Abb. 22).

Durchstrahlt man hingegen eine optisch anisotropen Körper entlang seiner optischen Achse, so erscheint dieser optisch isotrop.

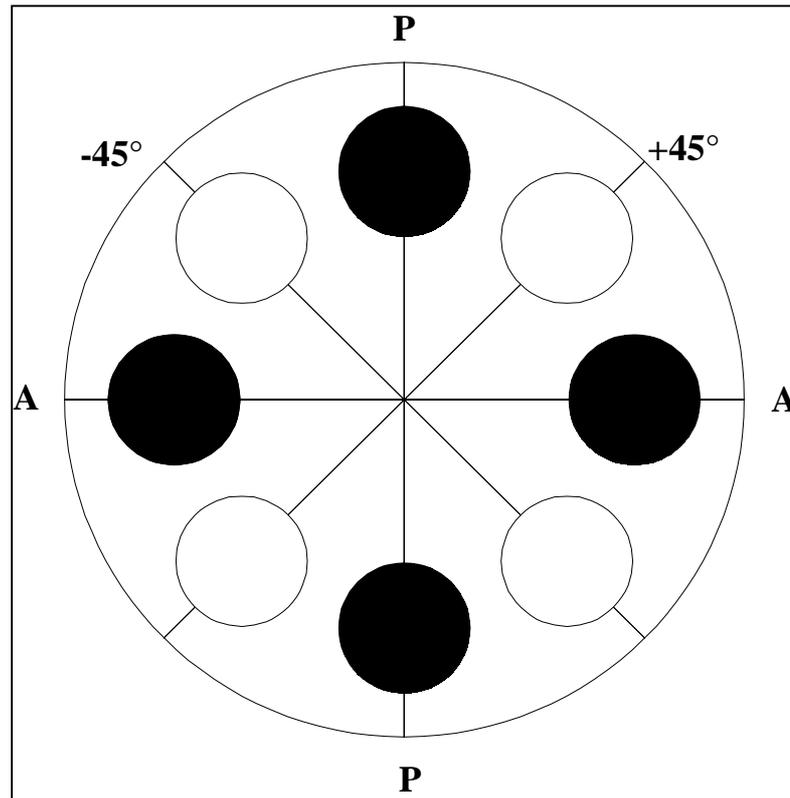


Abb. 22: P= Schwingungsrichtung des Polarisators, A= Schwingungsrichtung des Analysators[#]. Auslöschung alle 90°, Doppelbrechung in den Diagonalebenebenen.

Abbildung 23 verdeutlicht die Wirkungsweise von Polarisator und Analysator in einem Polarisationsmikroskop.

[#] Gerhard Göke, Vortragsreihe Internationale Mikroskopie Tage Hagen, (1998)

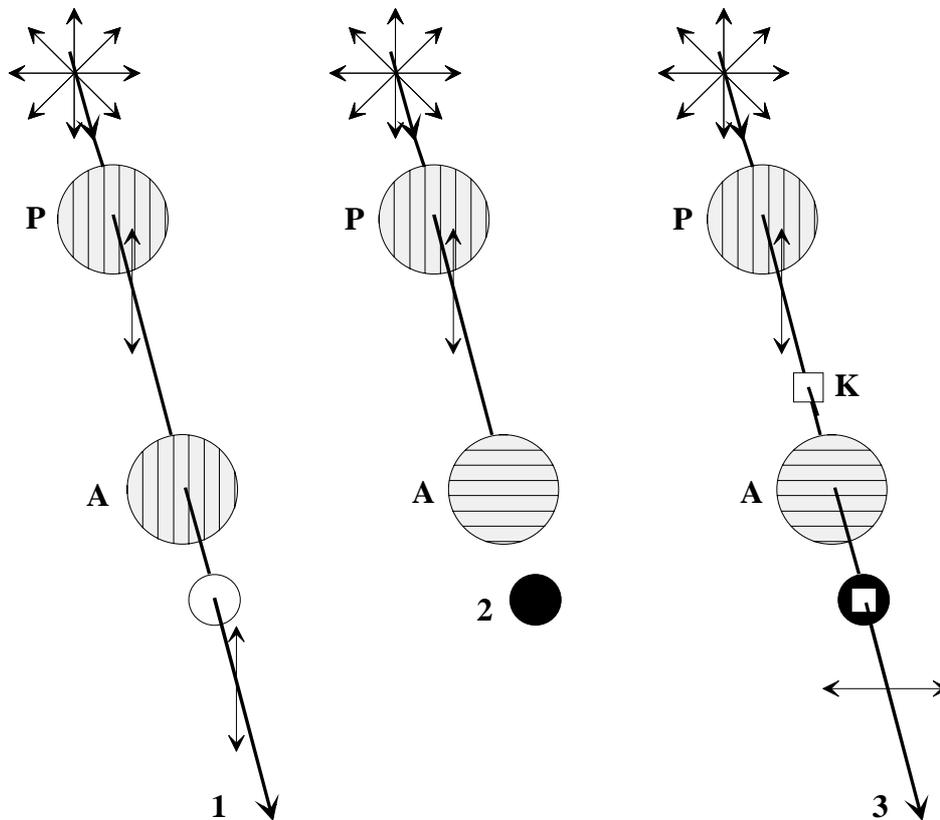


Abb. 23: Wirkungsweise von Polarisator und Analysator. 1. Schwingungsrichtung bei paralleler Anordnung. 2. Schwingungsrichtung bei gekreuzter Anordnung. 3. Doppelbrechender Körper bei gekreuzter Anordnung[#].

2.5.4.2 Ausgewählte Literaturbeispiele einiger Texturen flüssigkristalliner Polymere und Flüssigkristalle

Die nachfolgenden Seiten zeigen exemplarisch einige Beispiele typischer Texturen von flüssigkristallinen Verbindungen. Bild 1 bis 4 wurden in einem Lichtmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren erstellt. Deutlich zu erkennen sind die doppelbrechenden Bereiche, welche kennzeichnend für diese Texturen sind.

[#] Gerhard Göke, Vortragsreihe Internationale Mikroskopie Tage Hagen, (1998)

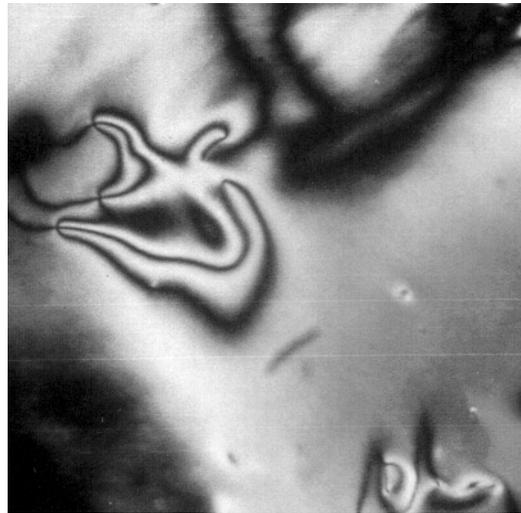


Bild 1: Nematische Schlieren Textur ($S = 4$) bei 130°C von poly (4'-cyanobiphenyl-4-oxy-6-hexyl-acrylat)^[92]

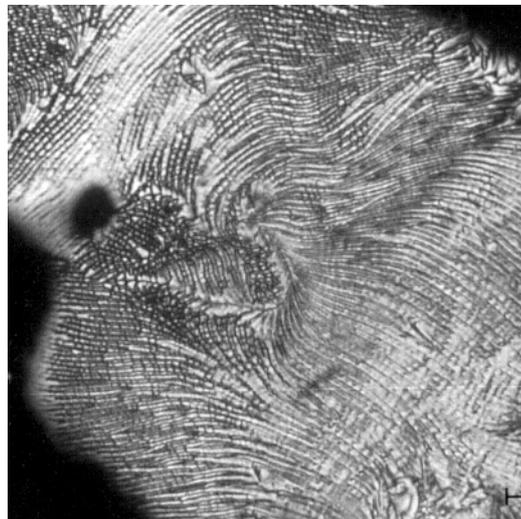


Bild 2: Smetische A Textur von poly (4'-cyanobiphenyl-4-oxy-6-hexyl-acrylat)^[92]

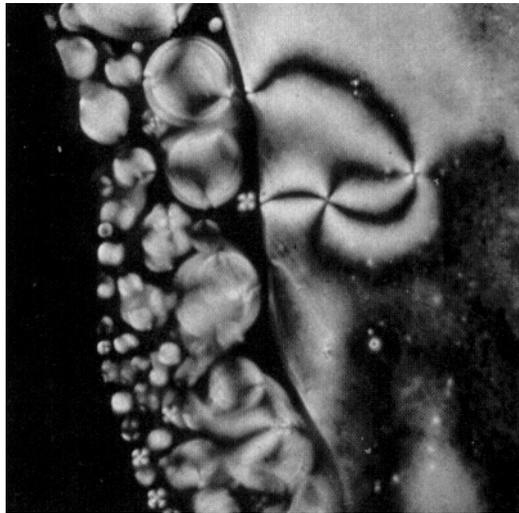


Bild 3: Nematische Schlieren Textur von 2, 6-Bis-(4-n-butyloxy-benzylidene)-cyclohexanon^[93]

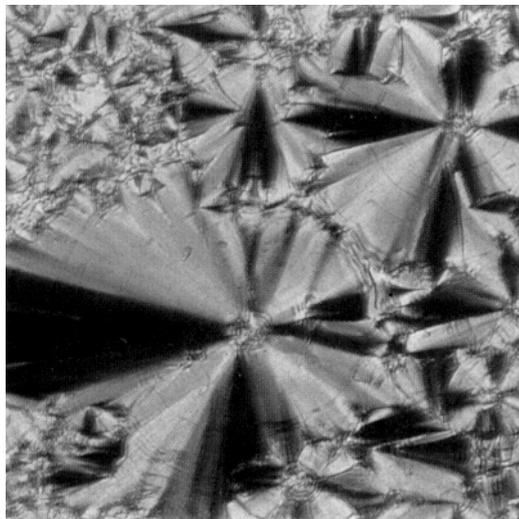


Bild 4: Smektisch A Textur bei 110°C von Terephthalydene-bis-(4-n-butyloxy-methoxy-aniline)^[93]

2.5.5 Rheologische Untersuchungsmethoden (Schmelzviskosität)

Die Rheologie befasst sich mit dem Fließen der Stoffe. Im Vordergrund des Interesses stehen dabei folgende Fragen:

Wie lassen sich mechanische Eigenschaften fließfähiger Materialien beschreiben?

Wovon sind die mechanischen Eigenschaften abhängig und wie können sie durch direkte Variation der Molekülgestalt beeinflusst werden?

2.5.5.1 Grundlagen der reologischen Analysen (Viskosimetrie)

Aufgabe rheologischer Analysen ist es, Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Viskosität von Materialien zu bestimmen. Je nach Art bzw. Zustand des Materials stehen unterschiedliche Viskosimeter zur Verfügung. Im folgenden wird ein Kegel-Platte Viskosimeter, das für die im nachfolgenden geschilderten Messungen verwendet wurde, näher beschrieben. Ein Kegel-Platte-Viskosimeter besteht im wesentlichen aus einer statischen Platte, sowie einem rotierenden Kegel, dessen Achse lotrecht zur Platte steht. Die Kegelspitze ist nur wenig von der Platte entfernt (siehe Abbildung 24).

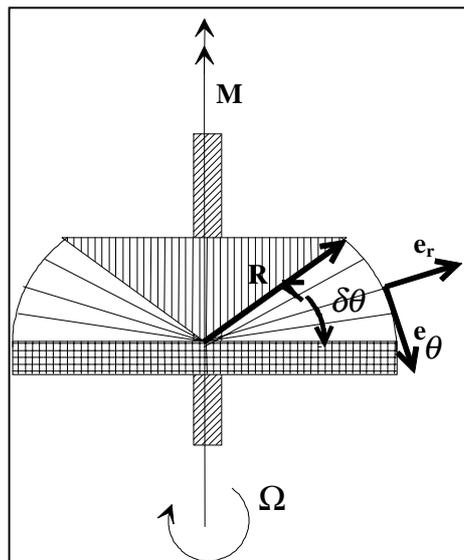


Abb. 24: Kegel-Platte Anordnung in einem Viskosimeter.

In der in Abbildung 24 gezeigten Geometrie rotieren Schichten zwischen Kegel und Platte in Form von einzelnen Kegelschalen. Die Schichten führen eine Relativbewegung zueinander aus, wobei die Geschwindigkeit vom Meridianwinkel θ abhängt. Die auf diese Weise induzierte Schubspannung τ zwischen den Schichten, bewirkt in jeder Kegelschale ein Drehmoment. Mit Hilfe der Drehmomentenbilanz an einer Kegelschale und des Schubspannungsansatzes für newtonsche Flüssigkeiten lässt sich die Viskosität η und die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ mathematisch herleiten. Auf eine ausführliche Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet und auf weiterführende Literatur verwiesen^[94, 95].

$$\text{Drehmomentenbilanz: } M(\theta) = M(\theta + d\theta) = \text{const.} = M \quad (2.5.5.1-1)$$

$$\text{Schubspannungsansatz: } \tau = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{1}{r} \cdot \frac{dv}{d\theta} \quad (2.5.5.1-2)$$

Mit Hilfe der entsprechenden Randbedingungen für eine Kegel-Platte Anordnung ergibt sich die Viskosität η wie folgt zu:

Randbedingungen:

$$\text{Platte: } \omega(\theta = \frac{\pi}{2}) = 0 \quad (2.5.5.1-3)$$

$$\text{Kegel: } \omega(\theta = \theta_0) = \Omega \quad (2.5.5.1-4)$$

$$\Rightarrow \text{Viskosität: } \eta = \frac{M}{\Omega} \cdot \frac{3 \cdot \delta\theta}{2\pi \cdot R^3} = \frac{M}{\Omega} \cdot k \quad (2.5.5.1-5)$$

Hierbei wird das Moment M und die Winkelgeschwindigkeit Ω messtechnisch erfasst. Die Konstante k ist eine Gerätekenngroße.

1.1.1.2 Schmelzviskositätsverhalten flüssigkristalliner Polymere

Das Fließverhalten flüssigkristalliner Polymere zeigt nach Onogie und Asada^[96] drei charakteristische Bereiche mit einer für jeden Bereich typischen Abhängigkeit der komplexen Viskosität η^* von der Scherrate ω . Abbildung 25 zeigt schematisch das typische Fließverhalten flüssigkristalliner Polymere.

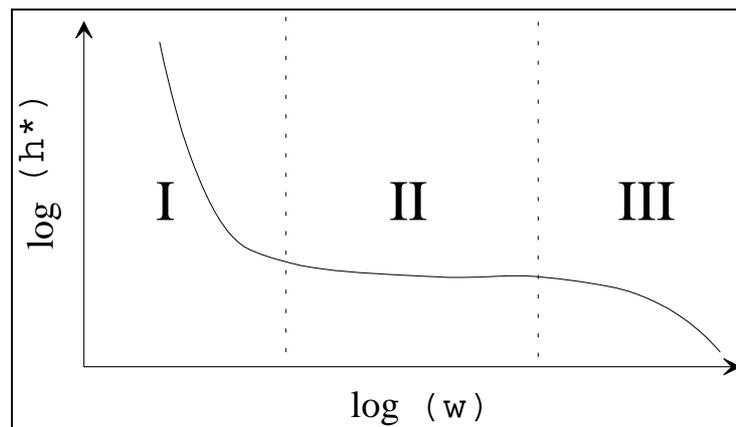


Abb. 25: Die typischen drei Bereiche des Fließverhaltens flüssigkristalliner Polymere nach Onogie und Asada^[96].

Bei niedriger Scherrate im Gebiet I, einer Region mit hoher Strukturviskosität, besitzt der Logarithmus von η^* eine starke Abhängigkeit vom Logarithmus der Scherrate. Für dieses Verhalten gibt es nach Wissbrun^[97] viele mögliche Ursachen. Ein besseres Verständnis setzt ergänzende Untersuchung, wie z.B. rheo-optische Messmethoden oder andere Beobachtungsmethoden zur Charakterisierung von Strukturveränderungen in Deformationsprozessen, voraus.

Im Gebiet II, dem sogenannten Plateaubereich, ist der Logarithmus von $\eta^*(\log(\omega))$ über einen großen Bereich konstant. In dieser Region verhält sich die Polymerschmelze wie eine Newtonsche Flüssigkeit.

Im Gebiet III, einer Region mit niedriger Strukturviskosität, fällt die komplexe Viskosität $\eta^*(\log(\omega))$ weiter mit der Scherrate ab.

2.6 Faseroptische Fabry-Perot Sensoren

Sensoren finden in der heutigen Kommunikations- und Informationstechnik, Automatisierungstechnik, Robotik, Chemie, Biologie sowie der Medizin einen breiten und unverzichtbaren Einsatzbereich^[98]. In besonderem Maße haben sich in den letzten Jahren neben elektromagnetischen und mechanischen Sensoren, faseroptische Sensoren etabliert. Diese neue Klasse von Sensoren eröffnet vor allem in der modernen Medizin neue Einsatzbereiche, die nicht zuletzt auf entscheidende Vorteile gegenüber der konventionellen Technologie zurückzuführen sind[#]:

Faseroptische Sensoren benutzen Licht als Informationsträger und sind aus diesem Grund unempfindlicher gegenüber elektrischen und magnetischen Feldern. Speziell in der Energietechnik, zur Temperaturmessung in Hochspannungstransformatoren, sind diese Eigenschaften von großer Bedeutung.

Faseroptische Sensoren zeichnen sich durch eine hohe Eigensicherheit aus, sowie einer galvanischen Trennung von Sensor und Auswertungs elektronik. Diese Eigensicherheit basiert auf dem rein passiv, optisch (ohne Stromzufuhr) arbeitenden Messprinzip.

Weiterhin ist die Herstellung von Sensorsystemen mit extrem kleinen Abmessungen und sehr geringem Eigengewicht, sowie einer hohen Korrosionsbeständigkeit möglich. Die Summe aller Vorteile machen diese Sensorklasse für die Medizintechnik sehr interessant.

2.6.1 Das Fabry-Perot Prinzip ^[99]

Ein Fabry-Perot-Resonator besteht im wesentlichen aus zwei planparallelen Flächen, welche in einem definierten Abstand l zueinander angeordnet sind. Der so geschaffene Resonatorraum ist durch zwei innenliegende durchlässige Spiegel, zur Erhöhung der Reflektivität, abgeschirmt.

[#] E. Gerhard, Sensorik im Wandel, 7. IAR Kolloquium, Gerhard Mercator Universität Duisburg, (1993)

Fällt nun eine elektromagnetische Welle, z.B. einer Weißlichtquelle, auf diesen Resonator, so wirkt dieser wie ein Interferenzfilter der bestimmte Wellenlängen ausfiltert.

Resonanzbedingung:
$$2d = k\lambda (k = 1, 2, \dots, n) \quad (2.6.1-1)$$

Das Spektrum des durchgehenden Lichtes wird dabei von Interferenzstreifen durchzogen. Mit Hilfe eines Gitterspektrometers wird das durch den Resonator modifizierte weiße Licht (auch Weiß höherer Ordnung genannt) analysiert, wobei das Intensitätsverhältnis (I/I_0) als Funktion der Wellenlänge aufgezeichnet wird. Das Messsignal des Gitterspektrometers eines Fabry-Perot Resonators (Abb. 26) besitzt keine laterale Symmetrie. Abbildung 27 zeigt schematisch den Aufbau eines Fabry-Perot-Resonators auf der Stirnfläche einer Glasfaser.

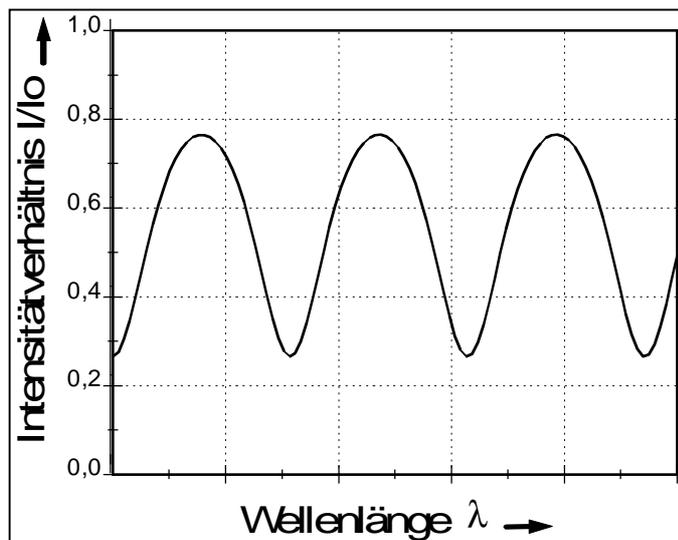


Abb. 26: Messsignal des Gitterspektrometers, Intensitätsverhältnis als Funktion der Wellenlänge.

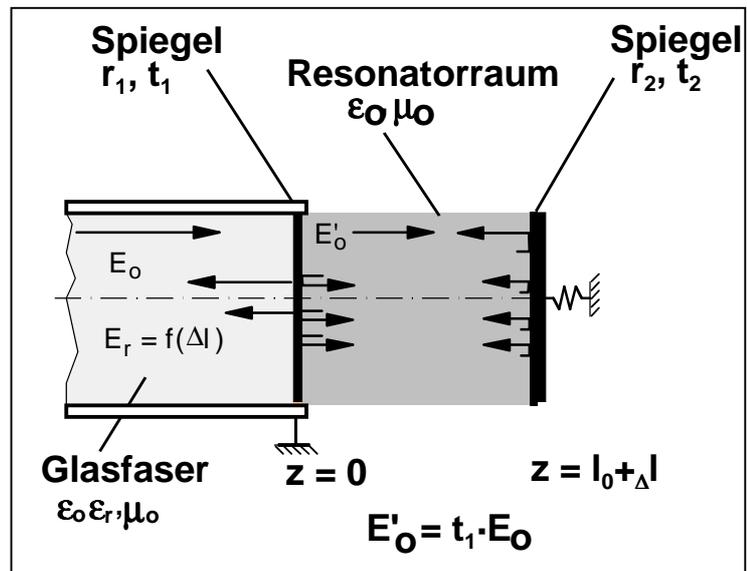


Abb. 27: Aufbau eines Fabry-Perot-Resonators.

Verändert sich nun der Abstand L (Dicke des Resonators) und/ oder der Brechungsindex n des Resonatormaterials als Folge einer physikalischen Änderung des Sensorsystems (z.B. Temperatur- oder Druckänderung), so erfährt das Spektrum eine Verschiebung, welche nach dem Zwei-Punkt-Multiplexverfahren ausgewertet wird. Das Intensitätsverhältnis (I_R/I_0) als Funktion der Wellenlänge λ eines in Reflexion gemessenen Fabry-Perot-Resonators ergibt sich wie folgt:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{F' \cdot \sin^2\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot L}{\lambda}\right)}{1 + F' \cdot \sin^2\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot L}{\lambda}\right)} \quad (2.6.2-1)$$

2.6.2 Das Zwei-Punkt-Multiplexverfahren^[100]

Das Zwei-Punkt-Multiplexverfahren, auch als das Zwei-Wellenlängen-Messverfahren bekannte Auswertungsverfahren für Fabry-Perot-Sensoren, bestimmt die Intensitätsverhältnisse $I(\lambda_1)$ und $I(\lambda_2)$ bei zwei diskreten Wellenlängen λ_1 und λ_2 (Abb. 28). Hierbei werden die Wellenlängen so gewählt, dass die Intensität zum einen auf der steigenden Flanke und zum anderen auf der fallenden Flanke des Peaks bestimmt wird. Die Verstimmung ν eines Fabry-Perot-Resonators als Folge einer Temperatur oder Druckänderung ergibt sich über das Verhältnis der ermittelten Intensitäten $I(\lambda_1)$ und $I(\lambda_2)$.

$$\nu = \frac{I(\lambda_1) \cdot \alpha}{I(\lambda_2) \cdot \alpha} \quad (2.6.2-1)$$

An dieser Stelle beschreibt α einen spektralen, konstanten und multiplikativen Störeinfluss der Messstrecke. Unter der Annahme einer linearen Messstrecke (Streckenneutralität) und Quotientenbildung fällt der Störeinfluss α heraus.

Im allgemeinen wird das Zweiwellenlängenmessverfahren für die Auswertung von aktiven Fabry-Perot-Resonatoren mit geringer Verstimmung verwendet. Abbildung 29 zeigt den daraus resultierenden Signalverlauf bei bei Meßwellenlängen λ_1 und λ_2 .

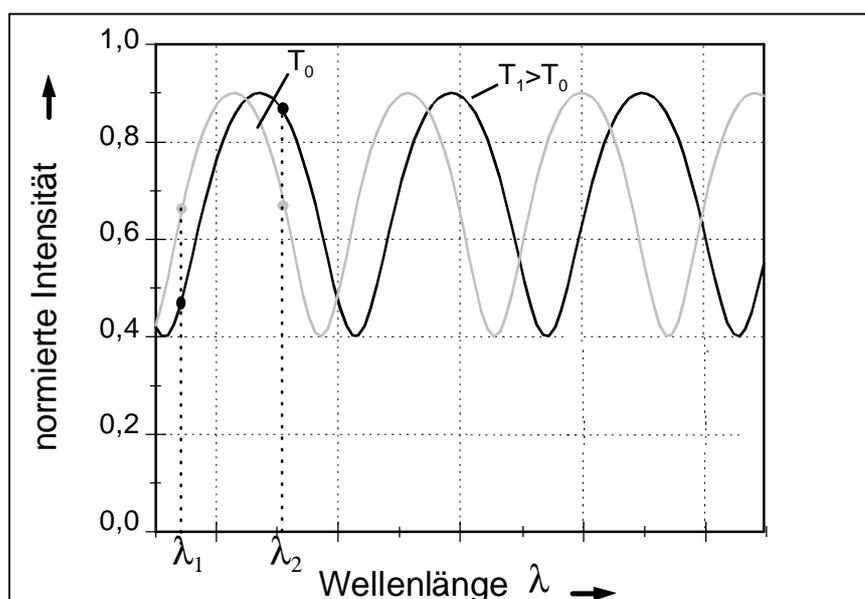


Abb. 28: Spektrum bei verschiedenen Temperaturen.

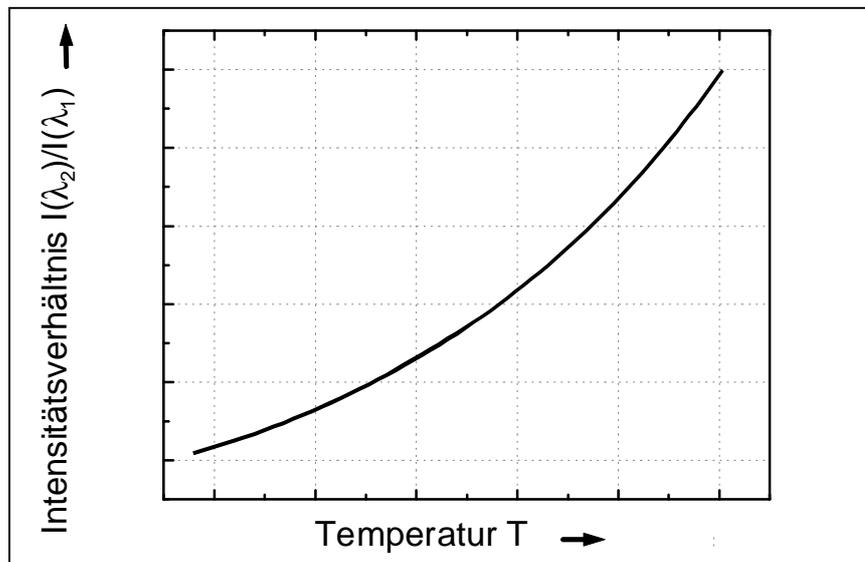


Abb. 29: Prinzipieller Signalverlauf bei Meßwellenlängen λ_1 und λ_2 .

2.6.3 Verwendung von Polymeren als optische Resonatoren

Polymere für optische Resonatoren in einem Fabry-Perot-Interferometer müssen bestimmten herstellungsbedingten Anforderungen genügen, so dass nur ausgewählte Polymerklassen zur Herstellung optischer Resonatoren in Frage kommen. Im einzelnen sollen diese Anforderungen kurz skizziert werden:

Optische Transparenz

filmbildende Eigenschaften

homogene Oberflächen- und Schichtdicken-Charakteristik

Optisch transparente Polymere haben einen geringen Kristallinitätsgrad und sind demzufolge praktisch völlig amorph oder aber die Kristallite sind so klein, dass sie keine Lichtstreuung verursachen.

Darüber hinaus müssen die verwendeten Polymere eine gute bis sehr gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln haben, so dass bestimmte Technologien zur Herstellung dünner Schichten (z.B. Spincoating-Verfahren oder LB-Methode = Langmuir-Blodgett-Methode) verwendet werden können.

Weiterhin sind homogene Schichten und Oberflächen (z.B. reproduzierbare Schichtdicken und Oberflächenprofile) sowie gute filmbildende Eigenschaften von Vorteil. Unter Berücksichtigung der dargestellten Anforderungsprofile an einen optischen Resonator kristallisiert sich eine bestimmte Gruppe von Polymeren heraus. Thermoplaste und bedingt Elastomere können zur Herstellung solcher Resonatoren verwendet werden. Die Art des eingesetzten Polymeren richtet sich nach den Anforderungen und dem Einsatzgebiet, die an einen faseroptischen Sensor gestellt werden. So muss z.B. für eine medizintechnische Applikation (Blutdrucksensor) die Biokompatibilität des verwendeten Materials gewährleistet sein.

Biokompatible Polymere sind z.B. TPU's (Thermoplastische Polyurethane), Silikone, Polyester und Polyethylen. Als volumenempfindlicher Resonator müssen sie dann ein hohes α_v und κ bei guter Verarbeitbarkeit haben. Ihren Brechungsindex kann man über Gruppenbeiträge der Molrefraktion abschätzen. Daher kommen eigentlich nur Systeme mit hohem aromatischen Anteil in Frage.

3 Diskussion der Ergebnisse

Ziel der nachfolgend beschriebenen Veränderungen im Aufbau der Polyester DP n,m (Abb. 30) ist die Verwendung dieser Substanzen als Resonatormaterial in einem faseroptischen Sensorsystem. Hierzu ist ein hoher Brechungsindex (Erhalt der aromatenreichen Hauptkette) und eine gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln von Interesse. Betrachtet man den prinzipiellen Aufbau aus starrem Segment -im Beispiel *carbonylbiphenyl-p,p'-diylcarbonyl-* und Spacer -im Beispiel verzweigtes *2,2'-dialkylpropan-1,3-diyl-* der semiflexiblen Hauptketten Polyester DP n,m, so können unter Berücksichtigung der Struktur und des Aufbauprinzips bestimmte Vorhersagen in bezug auf die physikalischen Eigenschaften:

Kristallinität,

Löslichkeit,

Temperaturlage der Phasenübergänge sowie

die Art der möglichen Phasenübergänge, gemacht werden.

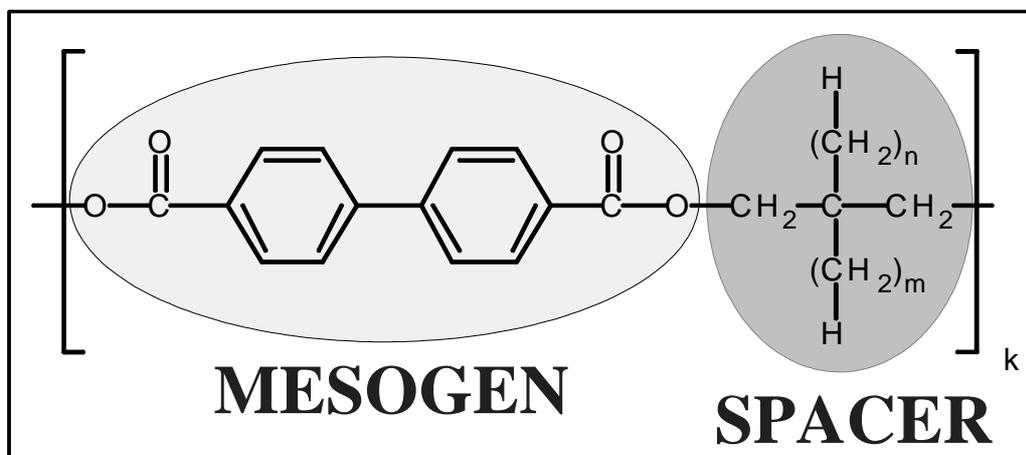


Abb. 30: Aufbauprinzip der Polyester DP n,m.

Generell kann unter Berücksichtigung des Aufbaus der Polyester DP n,m angenommen werden, dass die Neigung zur Kristallisation der Polyester mit wachsender Seitengruppe im Spacer-Molekül abnimmt. Die Seitengruppen wirken wie Störstellen^[101], welche das Kristallwachstum behindern und die Bildung amorpher Polyester begünstigen. Mit zunehmender Länge der lateralen Substituenten ist jedoch mit steigender Tendenz zur Seitenkettenkristallisation zu rechnen.

Die Löslichkeit der Polyester nimmt ebenfalls mit wachsender Seitengruppe zu, so dass sich die filmbildenden Eigenschaften ebenfalls stark verbessern. Weiterhin werden durch die eingebauten Störstellen die Schmelztemperaturen gesenkt und somit die Verarbeitung z.B. in Spritzgießanlagen stark verbessert.

Die starren Segmente in der Hauptgruppe bewirken eine mehr oder minder starke Streckung der Hauptkette und begünstigen demzufolge die Bildung flüssigkristalliner Phasen. Die anisotrope Struktur der flüssigkristallinen Phasen hat eine im Vergleich zur isotropen Phase niedrigere Viskosität zur Folge, dies wiederum kommt der Verarbeitung im Spritzguss entgegen. Weiterhin zeichnen sich die so gefertigten Bauteile durch ihre hohe Festigkeit in Vorzugsrichtung aus. Durch die in Längsrichtung orientierten Makromoleküle wird eine hohe Zugfestigkeit in diese Richtung erreicht. Vergleicht man nun die erwarteten Eigenschaften der Polyester DP n,m mit den tatsächlichen physikalischen Eigenschaften dieser Polymere, so findet man folgendes:

Mit zunehmender Länge der Seitenketten im Spacer nimmt die Kristallinität der Polyester ab und die Polymere sind weitgehend amorph. Als Folge des geringeren Kristallinitätsgrades nimmt die Löslichkeit der Polyester mit wachsender Seitenkette in organischen Lösemitteln zu. Zur Überprüfung, ob das Starsegment, *carbonylbiphenyl-p,p'-diylcarbonyl*, mesogene Eigenschaften besitzt, wurde ein entsprechender Dimethylester synthetisiert und im Polarisationsmikroskop untersucht. Schon mit der kleinsten denkbaren Methyl-Flügelgruppe zeigt der Dimethylester DMD eine smektische Mesophase bei 230°C (siehe Bild 5). Der Klärpunkt liegt bei 234°C nur wenige Grad oberhalb der fest-flüssigkristallinen Umwandlung.



Bild 5: Smektische Schlieren Textur von DMD bei 230°C, 320 fache Vergrößerung.

Der Polyester DP 0.0 ist im festen Zustand relativ hoch kristallin ($\Delta\tilde{H} = 59 \text{ J/g}$) und bildet eine Mesophase. In organischen Lösemitteln ist diese Spezies sehr schlecht löslich.

Der Polyester DP 1.1 zeigt im festen Zustand Teilkristallinität ($\Delta\tilde{H} = 15 \text{ J/g}$) und in der Schmelze flüssigkristalline Eigenschaften. Die Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist schlecht. Wächst die Seitengruppe um mindestens eine weitere $-\text{CH}_2-$ Gruppe (DP 1.2, DP 1.3), so sind die Polyester im festen Zustand amorph und in der Schmelze normalerweise isotrop. Die Löslichkeit in organischen Lösemitteln wie THF und Toluol ist sehr gut. Weiterhin besitzen die Polyester DP 1.2 und DP 1.3 gute filmbildende Eigenschaften. Das Vorkommen möglicher thermotroper Mesophasen der Polyester DP n,m wurde mit folgenden Verfahren untersucht:

dynamisch-mechanischer Torsionspendelmessungen

kalorimetrischer Messungen (DSC)

Polarisationsmikroskopie

PVT-Messungen und

SAXS-Messungen

Dynamisch-mechanische Torsionspendel-Messungen wurden im wesentlichen zur Identifizierung und Feststellung der Temperaturlage von Relaxationsprozessen herangezogen. Schmelzen, Glasübergänge und Nebendispersionsgebiete können unterschieden werden.

Die zur Detektion von Nebenrelaxationsgebieten erforderliche Empfindlichkeit ist groß genug, um entsprechende Dispersionsgebiete nachzuweisen. Seitengruppenbewegungen oder Segmentbewegungen, flüssigkristalline Orientierungen und sekundäre Glasübergänge werden demzufolge beobachtet und korrelieren mit entsprechenden Untersuchungen an flüssigkristallinen Copolyestern von Brostow und Samatowics^[102]. Alle Torsionspendelmessungen wurden nach der „Torsional-Braid“ Methode^[103-105] durchgeführt. Damit auch die Schmelze untersucht werden konnte, wurde ein inertes Trägermaterial (z.B. Glasfasergewebe) mit der zu untersuchenden Substanz durchtränkt.

Abbildung 31 zeigt das mechanische Spektrum des reinen Trägermaterials im untersuchten Temperaturbereich von -180 bis 300°C.

Über den gesamten Temperaturbereich zeigt das Untergrundmaterial keine Phasenübergänge, die die dynamisch mechanischen Messungen der Polyester DP n,m verfälschen könnten. Das Glasfasergewebe ist somit völlig passiv während der Messung und verhindert lediglich ein Reißen, bzw. Wegfließen der Probe, so dass auch im Schmelzbereich Phasenübergänge erkannt werden können. Zur Erkennung möglicher Mesophasen, bzw. deren Korrelation mit thermomechanischen Effekten, wurden genauere Betrachtungen in entsprechenden Temperaturbereichen durchgeführt.

Die differentialkalorimetrischen Untersuchungen zeigten Stärken bei der Ermittlung der Temperaturlage von Hauptdispersionsgebieten wie Glasumwandlungsbereichen und Schmelzgebieten. Beide Phasenumwandlungen korrelieren mit den dynamisch-mechanischen Messungen. Lediglich Dispersionsgebiete oberhalb von 200°C können im DSC-Thermogramm nur unvollkommen ermittelt werden.

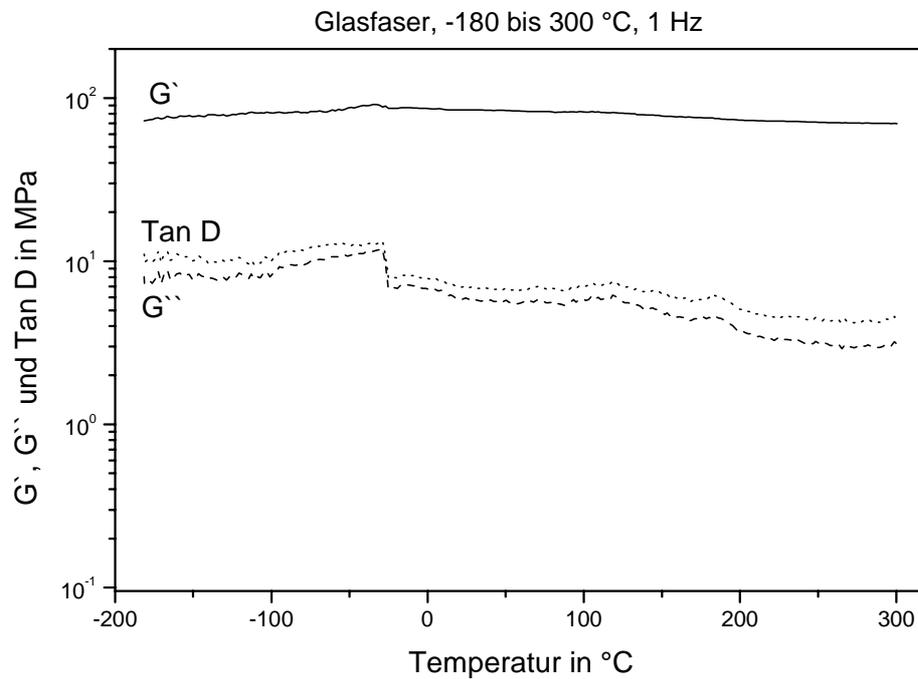


Abb. 31: Dynamisch mechanisches Torsionspendel Spektrum des Glasfasergewebes.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigen mit wachsender Seitenkette sowie zunehmenden amorphen Anteilen im Polyester unvollkommene Texturen, welche sich aufgrund der hohen Viskosität und der durch die Seitengruppen herabgesetzten anisotropen Wechselwirkungen in der Polymerschmelze nur zögernd ausbilden. Die beobachteten Texturen der untersuchten Polyester ähneln denen, die von Meurisse, Noel, Monnerie und Fayolle^[106] für Polyester mit linearen Spacern beschrieben wurden.

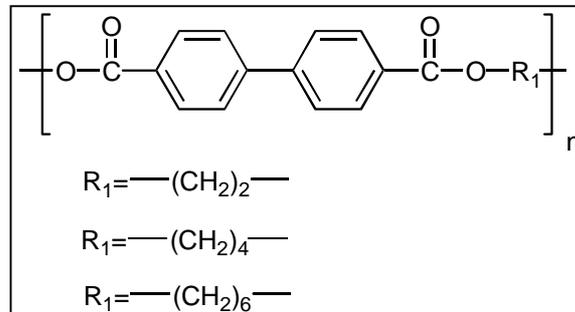


Abb. 32: Untersuchte Strukturen von Meurisse, Noel, Monnerie und Fayolle^[106].

Meurisse, Noel, Monnerie und Fayolle untersuchten unter anderem Polyester des in Abbildung 32 gezeigten Typs, und fanden ebenfalls marmorartige sowie typische Schlieren-Texturen. Die Molmassen der untersuchten Polyester DP n,m wurden mit der Ausschlusschromatographie (SEC-MALLS Messung) ermittelt. Tabelle 1 fasst die Ergebnisse dieser Messungen zusammen.

Tabelle 1: Ermittelte Molmassen der Polyester DP n,m. Elutionsmittel: m-Kresol/ CHCl₃ (1:3), Säulen: PL Minimix-C, Strömungsgeschwindigkeit: 0,3 ml/min, (dn/dc) = 0,08.

	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
DP 0.0	12700	41500	3,27
DP 1.1	5200	13700	2,63
DP 1.2	9400	27000	2,87
DP 1.3	7200	36500	5,07

3.1 Phasenverhalten flüssigkristalliner Polyester (DP 0.0)

In Abbildung 33 zeigt der Polyester DP 0.0 ein Hauptrelaxationsgebiet im Schmelzbereich bei $T_m=270^\circ\text{C}$. Bei DP 0.0 ist ein schwaches Nebendispersionsgebiet bei -50°C . Verursacht wird diese Tieftemperaturrelaxation durch Methylengruppenbewegungen des 1,3-Propandiol-Spacers entlang der Hauptgruppe. Unter Einbeziehung der DSC-Messergebnisse wird die α -Relaxation bestätigt. Im DSC-Thermogramm ist bei $T_{lc}=256^\circ\text{C}$ ein fest-flüssigkristalliner Schmelzübergang zu beobachten. Bekräftigt wird diese Zuordnung durch die dynamisch-mechanische Messung, welche bei $T_{lc}=255^\circ\text{C}$ ein sekundäres Maximum im Tan D zeigt. Weiterhin wird im DSC-Thermogramm bei $T_{iso}=277.5^\circ\text{C}$ ein endothermer Peak in der Heizkurve beobachtet. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen identifizieren diesen Prozess als smektisch-isotropen Phasenübergang. Die smektische Phase zeigt die typische „seifenartige“ Morphologie. Weiterhin konnte die Mesophase durch das Zusammendrücken der Deckgläser irreversibel deformiert werden.

Merkmale nematischer Phasen wie Diskontinuitätslinien oder Malteserkreuze wurden nicht beobachtet. Der genaue Phasentyp konnte noch nicht ermittelt werden. Zwischen gekreuzten Polarisatoren im Lichtmikroskop tritt bei 278°C eine niedrig viskose und doppelbrechende Polymerschmelze auf. Die flüssigkristalline Phase wird bei Temperaturen oberhalb von 300°C isotrop. Im dynamisch-mechanischen Spektrum ist bei 270°C ein absolutes Maximum im Tan D zu beobachten.

Die Dämpfung (Tan D) des Systems erreicht bei dieser Temperatur ein Maximum, während der Speichermodul G' bei dieser Temperaturlage um eine Dekade abfällt und bei 273°C ein Minimum durchläuft und oberhalb 273°C leicht ansteigt. Grund für den Anstieg des Speichermoduls G' ist die Erhöhung der Viskosität beim Übergang von einer flüssigkristallinen Phase in die isotrope Phase. Zu berücksichtigen ist das Glasfasergewebe, welches als Trägermaterial dient und ein Wegfließen der zu untersuchenden Probe verhindert. Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial (siehe Torsionsschwingungsversuch Kap. 1.1.1.1.2 -Probenherstellung-), die zum Anstieg des Speichermoduls führen können, sind nicht auszuschließen.

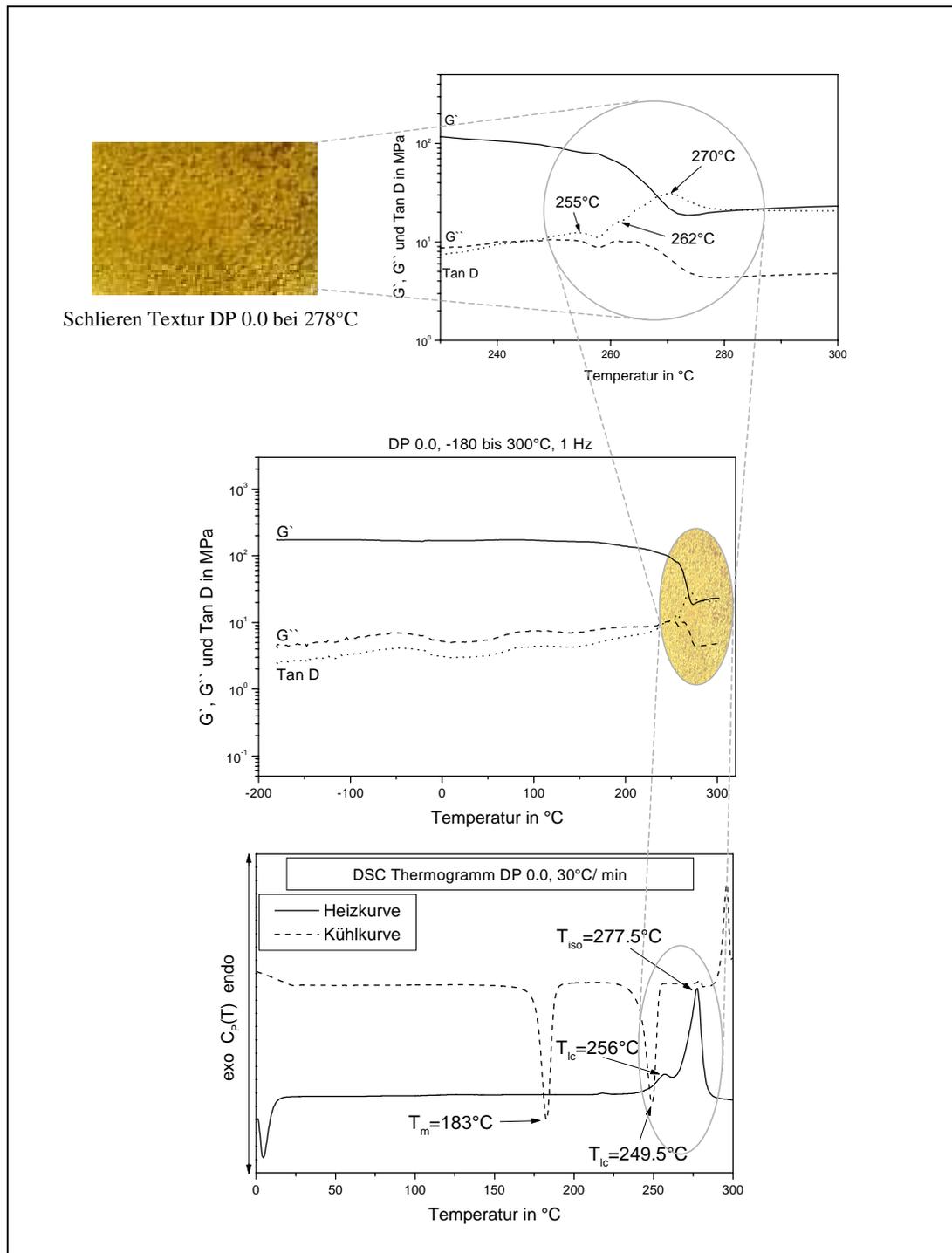


Abb. 33: Phasenverhalten von DP 0.0.

3.2 Phasenverhalten teilkristalliner Polyester (DP 1.1)

In Abbildung 34 zeigt der Polyester DP 1.1 ein Hauptdispersionsgebiet bei $T_g=115^\circ\text{C}$, das als Glasübergang unter Einbeziehung der DSC-Messergebnisse identifiziert werden kann. Weiterhin werden noch drei Nebenrelaxationsgebiete bei $T_{tr}=-78^\circ\text{C}$, $T_{kr}=151^\circ\text{C}$ und $T_{lc}=250^\circ\text{C}$ beobachtet, die mit DSC-Messergebnissen und polarisationsmikroskopischen Untersuchungen korrelieren. Die Tieftemperaturrelaxationen bei $T_{tr}=-78^\circ\text{C}$ (Maximum im $\tan D$), die sich über ein Temperaturintervall von -150°C bis 0°C erstrecken, sind auf Segmentbewegungen von 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im 2,2'-Dimethyl-1,3-propandiol-Spacer zurückzuführen.

Das Nebenrelaxationsgebiet bei 151°C ist unter Berücksichtigung der DSC-Messergebnisse auf einen Kristallisationsvorgang bei $T_{kr}=162^\circ\text{C}$, der zuvor gequenschten Probe (sowohl im DSC-Experiment als auch im DMTA-Experiment), zurückzuführen. Diese Kristallisation begünstigt die Bildung eines temporären Netzwerkes und führt schließlich zur Ausbildung eines kautschukelastischen Bereiches in Form eines Plateaus in G' . Die Dämpfung des Systems erreicht bei $T_{kr}=151^\circ\text{C}$ ein sekundäres Maximum im $\tan D$. Die irreversibel in Wärme umgewandelte Energie (G'') beträgt ca. 15% der Energie, die im Glasumwandlungsbereich dissipiert wird. Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zeigen bei dieser Temperatur erstmals doppelbrechende anisotrope Texturen, die auf höher geordnete Bereiche im Probenmaterial hindeuten. Im Erweichungsbereich $T_g=115^\circ\text{C}$ erscheint die Probe im Polarisationsmikroskop milchig trüb. Bei $T_m=187^\circ\text{C}$ zeigt der Polyester DP 1.1 einen Schmelzübergang im DSC-Thermogramm.

Dieser Schmelzübergang geht mit einem stetigen Abfall des Verlustmoduls einher. Bei $T_{lc}=250^\circ\text{C}$ tritt ein tertiäres Nebendispersionsgebiet auf, das sich durch ein weiteres Maximum im $\tan D$ bemerkbar macht.

Unter Berücksichtigung polarisationsmikroskopischer Untersuchungen und der Ergebnisse aus DSC-Messungen lässt sich diese Phasenumwandlung als Übergang von einer flüssigkristallinen Phase in die isotrope Phase identifizieren. Nicht typisch für diese Phasenumwandlung ist der relativ breite Temperaturbereich von 245°C bis 280°C , über die sich diese Umwandlung erstreckt. Bekräftigend für einen Phasenübergang in eine flüssigkristalline Phase ist ein rapider Abfall der Viskosität η bei $T=247^\circ\text{C}$.

Grund für den starken Rückgang der Viskosität ist die Orientierung der Moleküle in eine Schichtstruktur, wie sie für smektische Phasen üblich ist.

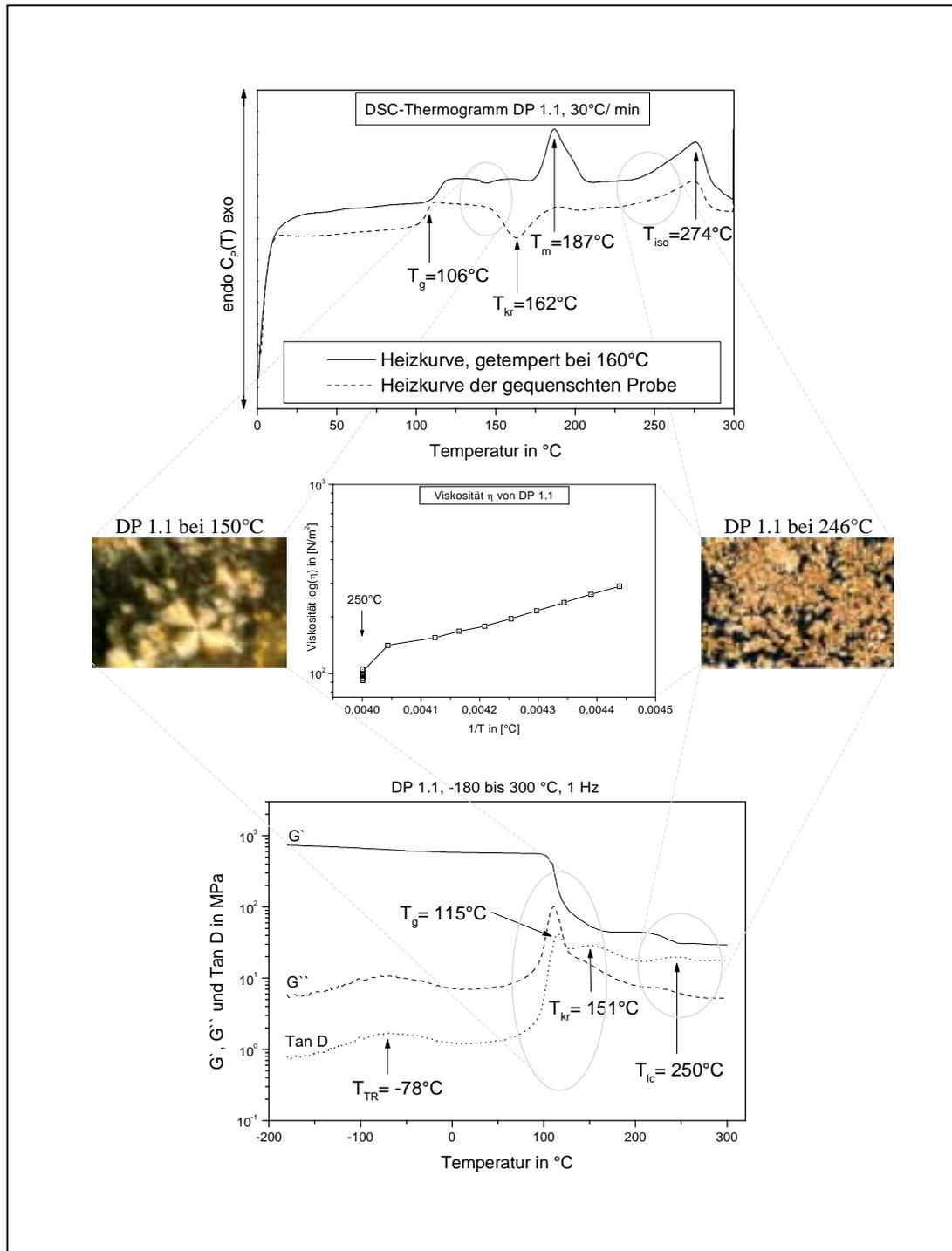


Abb. 34: Phasenverhalten von DP 1.1.

3.3 Phasenverhalten amorpher Polyester (DP 1.2, DP 1.2)

Die Polyester DP 1.2 und DP 1.3 zeigen aufgrund ihres amorphen Charakters ausgeprägte Glasumwandlungsgebiete. Weiterhin ist die Identifizierung flüssigkristalliner Phasenumwandlungen durch die hohe Viskosität der entsprechenden Polymerschmelzen im betrachteten Temperaturbereich nicht eindeutig vorzunehmen. Man beobachtet beim Abkühlen der Polymerschmelzen thermodynamisch instabile monotrope Phasenübergänge, in denen amorphe und flüssigkristalline Domänen koexistieren. Im einzelnen sieht das Phasenverhalten der Polyester wie folgt aus.

3.3.1 Polyester DP 1.2

In Abbildung 35 zeigt der Polyester DP 1.2 ein Hauptrelaxationsgebiet bei $T_g=110^\circ\text{C}$, der unter Ein-beziehung differentialkalorimetrischer und polarisationsmikroskopischer^[56, 57] (Tab. 2) Untersuchungen eindeutig als Glasumwandlungsbereich gedeutet wird. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass eine Glasumwandlung ein kinetisch kontrollierter Vorgang ist. Die Temperaturlage jener Umwandlung ist somit von der Heizrate und von der gewählten Messmethode abhängig. Bei dynamischen Messmethoden (z.B. DMTA) ist die Temperaturlage von Relaxationsgebieten zusätzlich noch frequenzabhängig.

Tabelle 2: Vergleich von T_g nach der Methode von Kovacs und Hobbs^[107] sowie DSC für DP 1.2, HR = Heizrate.

Polyester	T_g nach Kovacs und Hobbs [$^\circ\text{C}$], HR = $20^\circ\text{C}/\text{min}$	T_g DSC [$^\circ\text{C}$], HR = $30^\circ\text{C}/\text{min}$
DP 1.2	114 ^[56]	100

Neben diesem Hauptdispersionsgebiet werden noch zwei Nebendispersionsgebiete bei $T_{TR}=-78^\circ\text{C}$ und ein Energie dissipierender Bereich 150°C bis 265°C beobachtet. Das Nebenrelaxationsgebiet bei $T_{TR}=-78^\circ\text{C}$ ist auf Segmentbewegungen der Methylengruppen im 2-Methyl-2'-ethyl-1,3-propandiol-Spacer zurückzuführen.

Auffällig ist, daß erstmalig unterhalb von -150°C ein weiteres Tieftemperaturdispersionsgebiet zu erkennen ist. Das Maximum im $\text{Tan } D$ oder G'' kann nicht lokalisiert werden, da es unterhalb von -180°C liegt. Im Vergleich zu den Polyestern DP 0.0 und DP 1.1 ist anzumerken, dass es sich bei diesem Relaxationsgebiet nach Heijboer^[108] um Seitengruppenbewegungen im 1.3-Propandiol-Spacer handelt. Heijboer verglich Polymethylmethacrylate und Polyethylmethacrylate mit Poly-(n-propyl-methacrylaten) sowie Poly-(n-butyl-methacrylate). Hierbei konnte er beobachten, dass die Methacrylate mit n-Propyl- bzw. n-Butyl-Seitengruppen ein Tieftemperatur-Relaxationsgebiet bei $T=-180^{\circ}\text{C}$ zeigen.

Im Temperaturbereich oberhalb des Glasumwandlungsbereiches werden keine eindeutigen Phasenumwandlungen wie Schmelzumwandlungen oder flüssigkristalline Phasenumwandlungen beobachtet. Verzeichnet wird ein monotroper Phasenübergang beim langsamen Abkühlen ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) der Polymerschmelze von 300°C auf 250°C . Hierbei beobachtet man im Polarisationsmikroskop, beginnend aus einer isotropen Polymerschmelze bei 300°C , einen thermodynamisch instabilen monotropen Phasenübergang bei 250°C , der mit der Bildung doppelbrechender Domänen einher geht.

Diese höher orientierten Bereiche werden inselartig durch eine amorphe Matrix voneinander abgegrenzt. Unter Einbeziehung differentialkalorimetrischer Messungen werden oberhalb von 250°C mehrere exotherme Peaks im DSC-Thermogramm beobachtet. Diese Phasenübergänge können jedoch nicht eindeutig identifiziert werden. Beim erneuten Aufheizen der gequenschten Polymerschmelze auf 300°C verschwinden die doppelbrechenden Domänen im Polarisationsmikroskop. Die Polymerschmelze wird isotrop. Beim erneuten Abkühlen auf 250°C wird die Schmelze wieder doppelbrechend bzw. anisotrop. Hinweise auf mögliche Phasenumwandlungen während des Abkühlens sind im DSC-Experiment nicht zu erkennen. Die Abkühlkurve des DSC-Thermogramms zeigt weder endo- noch exotherme Phasenübergänge. Röntgenweitwinkelmessungen zeigen beim Aufheizen bis 240°C keinen Weitwinkelpeak. Bei 240°C ist lediglich eine schwache smektische Ordnung vorhanden. Das Beugungsdiagramm ist bis auf einen schwachen Schichtreflex bei kleinen Winkeln typisch für ein amorphes Material. Wird nun diese Probe abgekühlt, so bildet sich bei 180°C und einem Winkel von $0,9^{\circ}$ Grad eine smektische Phase aus.

Weiteres Abkühlen lässt diesen scharfen Reflex unverändert. Abbildung 36 zeigt die Röntgenweitwinkelmessungen des Polyesters DP 1.2.

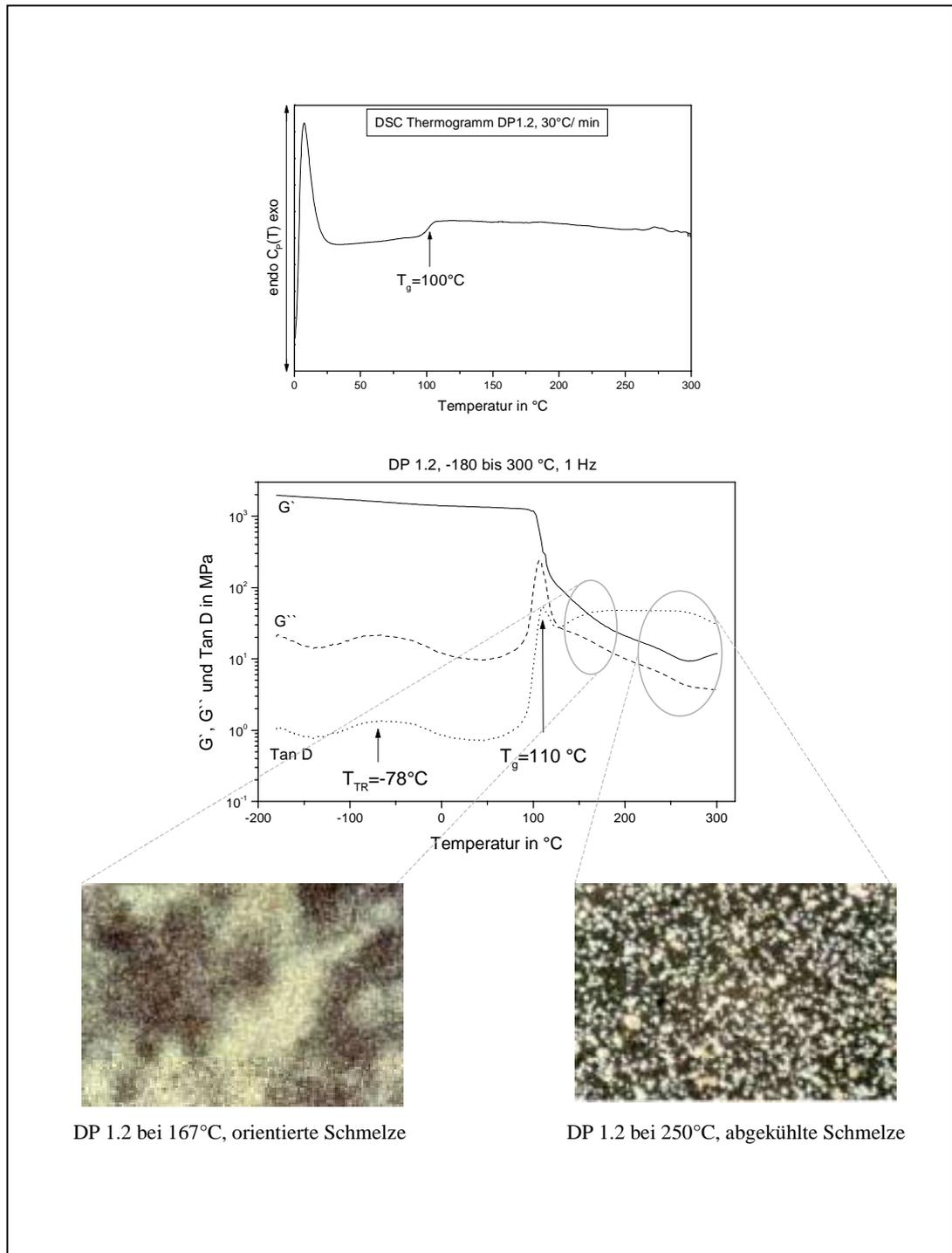


Abb. 35: Phasenverhalten von DP 1.2.

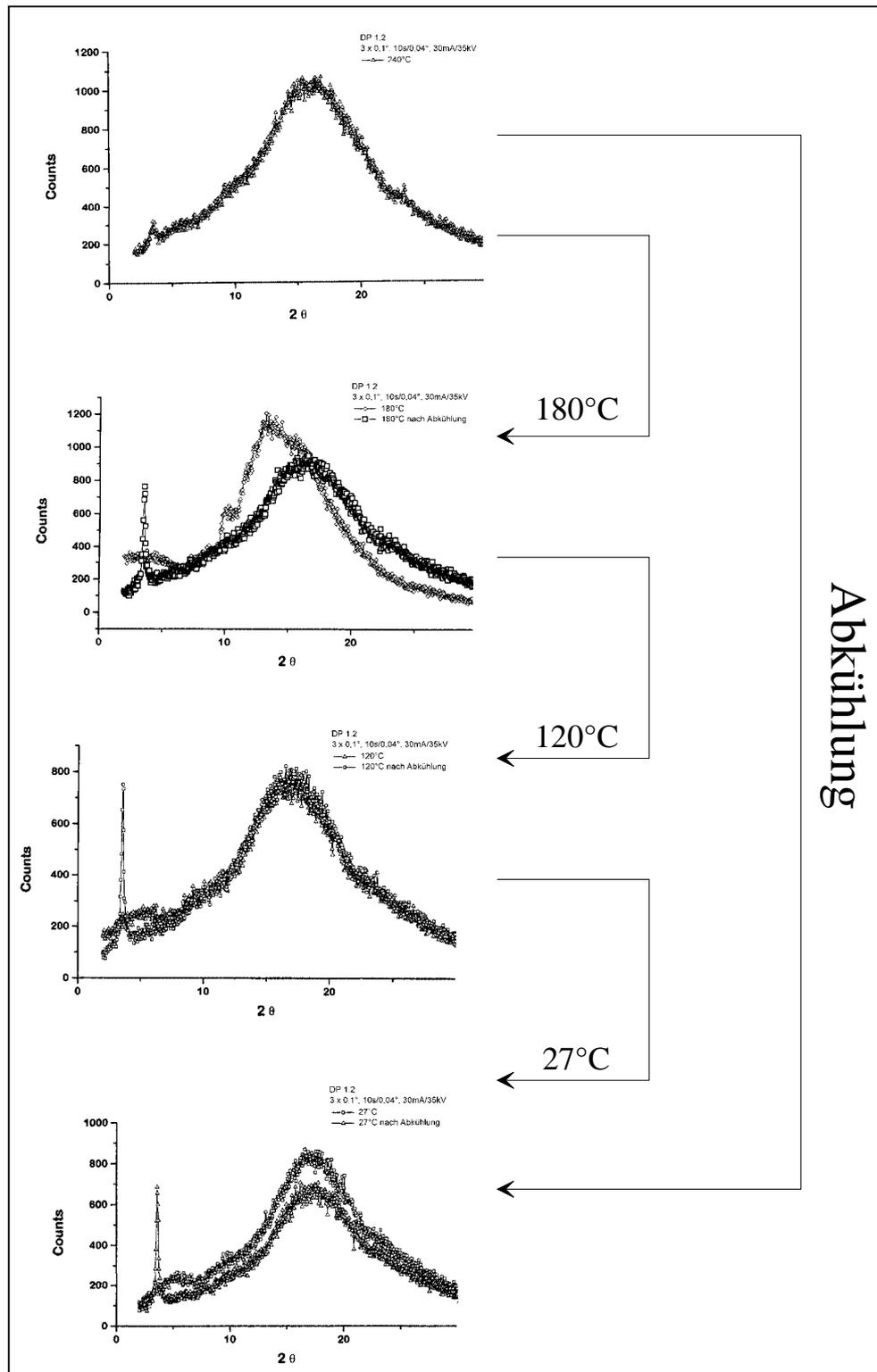


Abb. 36: Röntgenweitwinkelmessung[#] am Polyester DP 1.2.

[#] Herrn Dr. M. Stamm, vom Max Planck Institut für Polymerforschung in Mainz, danke ich für die Anfertigung der SAXS-Aufnahmen.

3.3.2 Polyester DP 1.3

In Abbildung 37 zeigt der Polyester DP 1.3 wie DP 1.2 ein Hauptrelaxationsgebiet im Glasumwandlungsbereich bei $T_g=107^\circ\text{C}$. DSC-Messungen und polarisationsmikroskopische Untersuchungen nach Kovacs und Hobbs^[107] bestätigen diese Zuordnung. Das DSC-Thermogramm zeigt neben der Glasstufe bei $T_g=94^\circ\text{C}$ eine weitere Stufe bei $T_g=105^\circ\text{C}$, welche auf eine Enthalpierrelexation zurückzuführen ist.

Tabelle 3: Vergleich von T_g nach der Methode von Kovacs und Hobbs^[107] sowie DSC für DP 1.3. HR = Heizrate.

Polyester	T_g nach Kovacs und Hobbs [$^\circ\text{C}$] HR = $20^\circ\text{C}/\text{min}$	T_g DSC [$^\circ\text{C}$] HR = $30^\circ\text{C}/\text{min}$
DP 1.3	105 ^[56]	94

Neben diesem Hauptdispersionsgebiet bei 107°C beobachtet man wie beim Polyester DP 1.2 zwei weitere Nebenrelaxationsgebiete im DMTA-Experiment. Das Tieftemperaturrelaxationsgebiet mit einem Maximum in G'' bei $T_{TR}=-48^\circ\text{C}$ ist auf Segmentbewegungen (2 bis 6 C-Atome) der Methylengruppen im 2-Methyl-2'-propyl-1,3-propandiol-Spacer zurückzuführen. Wie beim Polyester DP 1.2 wird ein weiteres Tieftemperaturrelaxationsgebiet unterhalb von -150°C beobachtet.

Ein Maximum kann auch in diesem Fall aus messtechnischen Gründen nicht lokalisiert werden. Der energiedissipierende Bereich unterhalb von -150°C ist ebenfalls auf Segmentbewegungen in der Seitengruppe des 1,3-Propandiol-Spacers zurückzuführen. Oberhalb des Glasumwandlungsbereiches bei $T_g=94^\circ\text{C}$ ist ein weiteres Relaxationsgebiet ($T>200^\circ\text{C}$) im mechanischen Spektrum zu erkennen. Dieser energiedissipierende Bereich kann nicht eindeutig als Phasenumwandlung identifiziert werden. Im DSC-Thermogramm gibt es hierzu keine korrelierenden Phänomene. Lediglich einige nicht reproduzierbare exotherme Umwandlungen bei Temperaturen $T>225^\circ\text{C}$ werden beobachtet. Wie beim Polyester DP 1.2 zeigt auch DP 1.3 beim langsamen Abkühlen ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) aus einer bei 300°C isotropen Polymerschmelze einen monotropen Phasenübergang bei 220°C .

Im Polarisationsmikroskop werden ebenfalls doppelbrechende Domänen sichtbar, welche inselartig in einer amorphen Matrix liegen. Beim erneuten Aufheizen der zuvor gequenschten Probe verschwinden die doppelbrechenden Domänen wieder. Die Abkühlkurve der DSC-Messung zeigt auch beim Polyester DP 1.3 keinen exothermen bzw. endothermen Phasenübergang.

Thermodynamisch instabile, monotrope Phasenübergänge (siehe Abb. 8, II, Gibbsche Energie $G(T)$) bilden beim Abkühlen aus einer isotropen Phase Mesophasen. Hierbei koexistieren flüssigkristalline Domänen in einer isotropen flüssigen Matrix. Kühlt man die doppelbrechende Schmelze weiter ab, so geht sie in eine unterkühlte, flüssigkristalline Schmelze über. Nun koexistieren Mesophasen in einer isotropen, amorphen Matrix.

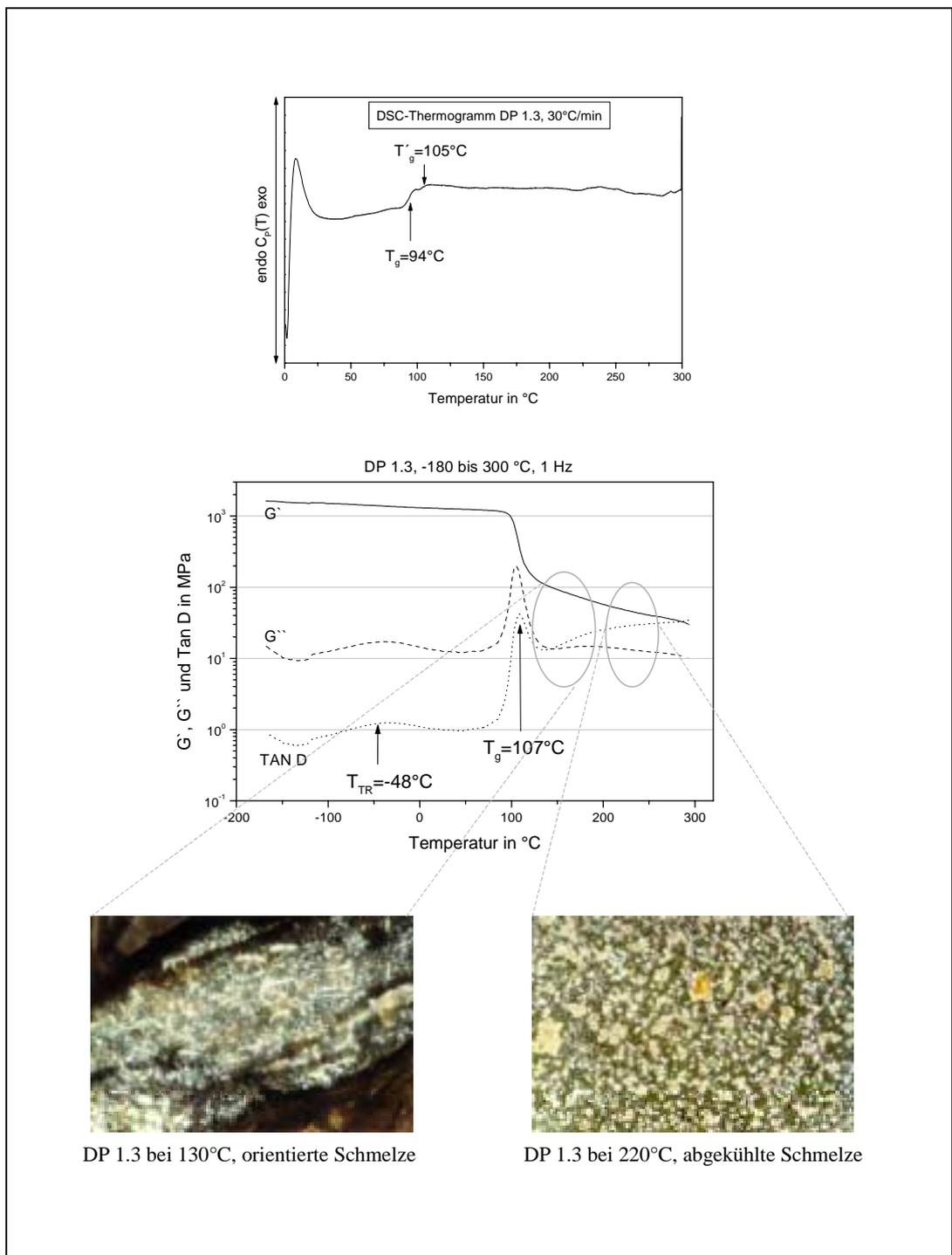


Abb. 37: Phasenverhalten von DP 1.3.

3.3.3 Zusammenfassung des Phasenverhalten der Polyester DP n,m und Vergleich mit PET

Vergleicht man das Phasenverhalten der Polyester DP n,m untereinander (Abb. 38), so zeigt sich, dass mit länger werdender Seitenkette im 2,2`-Alkyl-1.3-propandiol-Spacer die Übergangstemperaturen sinken. Eine Ausnahme im Vergleich zur beschriebenen Gesamttendenz zeigt die Spezies DP 1.3 beim fest-fest-Übergang, der durchschnittlich 15 bis 20°C über den Temperaturlagen der anderen Polyester liegt.

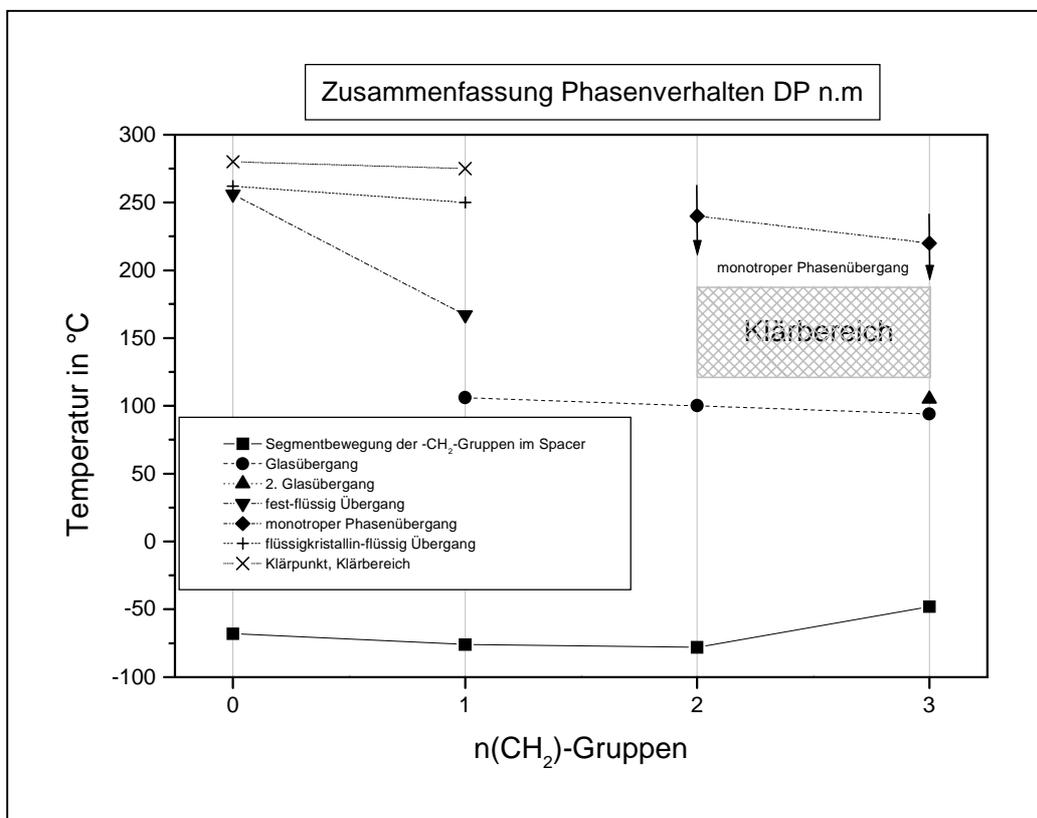


Abb. 38: Zusammenfassung des Phasenverhalten der Polyester DP 0.0, DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3.

Die Polyester DP 0.0 und DP 1.1 zeigen einen deutlichen Klärpunkt oberhalb von 280°C. Der Phasenübergang von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Phase liegt bei beiden Polyestern ca. 10°C unterhalb des Klärpunktes. Erst beim Übergang von der festen in die flüssigkristalline Phase unterscheidet sich DP 0.0 deutlich von DP 1.1.

Die Spezies DP 0.0 wird erst bei Temperaturen ab 250°C flüssig bzw. flüssigkristallin und verfügt somit über eine schmale Mesophasenbreite von ca. 10°C. Im Vergleich hierzu erstreckt sich die Mesophase von DP 1.1 über eine Breite von ca. 85°C. Grund für diese Mesophasenverbreiterung ist das Vorhandensein von zwei Methylengruppen im Spacer. Die zusätzlichen Methylengruppen bewirken zusammengefaßt ein geringfügiges Herabsinken der Phasenübergangstemperaturen um 5°C und eine Verbreiterung der Mesophase um 75°C. An diesem Beispiel wird deutlich, wie durch den Einbau einer Methylengruppe die Packung gestört wird und T_m gesenkt wird.

Weiterhin besitzt DP 1.1 einen deutlich ausgebildeten Glasumwandlungsbereich bei 110°C, der beim Polyester DP 0.0 aufgrund seiner hohen Kristallinität völlig fehlt. Die Temperaturlage der fest-fest Umlagerungen (Segmentbewegungen von 2 bis 6 C-Atomen in der Hauptkette) ist für beide Polyester mit ca. -75°C ähnlich.

Die amorphen Polyester DP 1.2 und DP 1.3 zeigen im Vergleich zu den kristallinen Spezies DP 0.0 und DP 1.1 keinen eindeutigen flüssigkristallinen Phasenübergang. Lediglich beim Abkühlen werden monotrope Phasenübergänge, vermutlich smektischer Natur, bei 230°C (DP 1.2) bzw. 220°C (DP 1.3) beobachtet. Die Glas Temperaturen liegen auf ähnlichem Temperaturniveau wie beim Polyester DP 1.1. Für DP 1.2 liegt T_G bei ca. 100°C und für DP 1.3 bei ca. 90°C.

Auffällig ist eine weitere Glasstufe bei DP 1.3 wenige Grad Celsius oberhalb der Glas Temperatur. Die Temperaturlage der fest-fest-Umlagerung ist bei DP 1.2 vergleichbar mit denen der kristallinen Polyester. Nur DP 1.3 folgt diesem Trend nicht, der Tieftemperaturrelaxationsprozess liegt bei -50°C.

Vergleicht man das zuvor beschriebene Phasenverhalten der Polyester DP n,m mit kristallinen PET (Polyethylenterephthalat), so können einige Gemeinsamkeiten zusammen gefasst werden.

PET zeigt wie die Polyester DP n,m einen Tieftemperaturrelaxationsprozess unterhalb von -60°C. Die Glas Temperatur liegt bei 87°C und ist mit der Glas Temperatur von DP 1.3 zu vergleichen. Der Phasenübergang fest-flüssig liegt mit 256°C deutlich höher als bei DP 1.1 (160°C).

Abbildung 39 zeigt ein dynamisch mechanisches Spektrum von PET. Auffällig sind hierbei die fehlenden Relaxationsgebiete oberhalb von T_G .

Im Unterschied zu den dynamisch mechanischen Spektren der flüssigkristallinen Spezies DP 0.0 und DP 1.1 zeigt PET keine Dispersionsgebiete vergleichbarer Art, weil PET keine flüssigkristallinen Phasen aufweist und neben einer Tieftemperaturrelaxation lediglich eine Glasumwandlung sowie einen Schmelzbereich zeigt.

In der nachfolgenden Abbildung werden die drei Dispersionsgebiete α =Schmelzbereich T_m , β =Glasumwandlungsbereich T_g und γ =Tieftemperaturrelaxation T_{TR} von PET auf einer Glasfasergewebematte in Form eines dynamischen mechanischen Spektrums gezeigt.

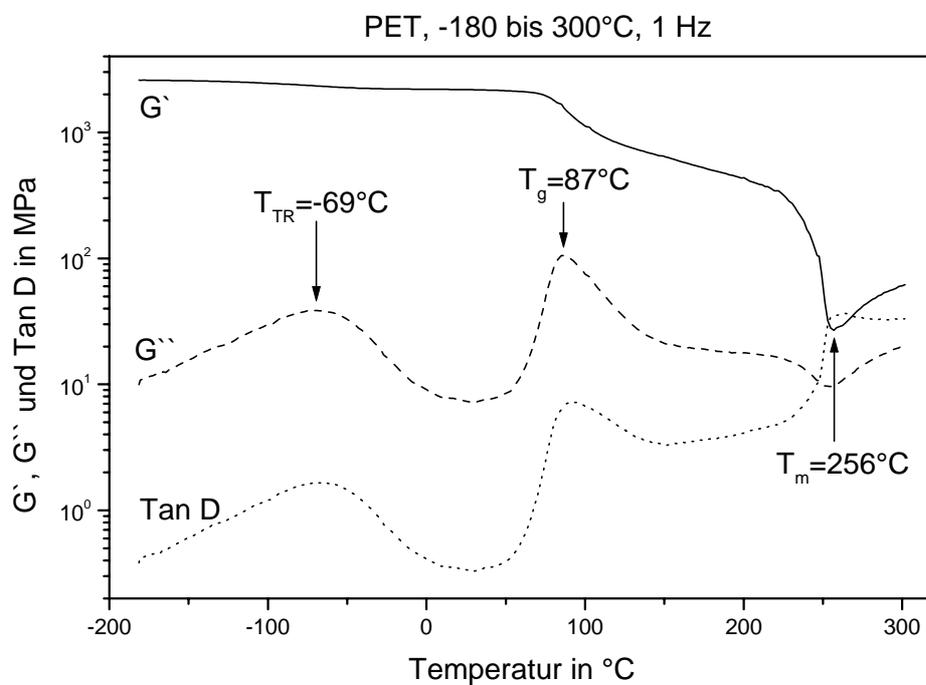


Abb. 39: Dynamisch mechanisches Spektrum von PET auf Glasfasergewebe.

3.4 Untersuchungsergebnisse der Polymerschmelzen von DP 1.1 und DP 1.3

Betrachtet man das Schmelzviskositätsverhalten von DP 1.1 und DP 1.3, so zeigen beide Polyester die von Onogi und Asada^[96] im Kapitel 2.5.5.2 beschriebenen charakteristischen drei Regionen (Abb. 40) unterschiedlichen Fließverhaltens der Polymerschmelzen.

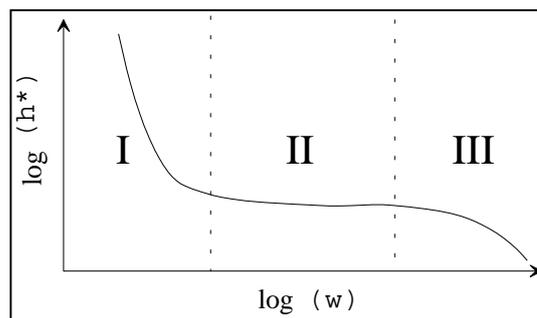


Abb. 40: Das Fließverhalten flüssigkristalliner Polymere nach Onogi und Asada^[96].

Beiden Polyestern gemeinsam ist die ausgeprägte Plateau-Region II mit einem Newton'schen Fließverhalten der Polymerschmelze. Weiterhin zeigen beide Polymere, DP 1.1 und DP 1.3, die Regionen mit hoher Strukturviskosität (Gebiet I, shear-thinning Region) bei kleinen Scher-Raten sowie jene mit niedriger Strukturviskosität bei großen Scher-Raten und viskoelastischen Verhalten der Polymerschmelze, (Gebiet III, shear-thinning Region).

Im einzelnen lässt sich das Fließverhalten der Polymerschmelzen von DP 1.1 und DP 1.3 wie folgt beschreiben.

3.4.1 Schmelzviskositätsverhalten von DP 1.1

In Abbildung 41 zeigt das Fließverhalten der Polymerschmelze von DP 1.1 die typischen Erscheinungsformen flüssigkristalliner Polymerschmelzen. Neben einem ausgeprägten Plateau mit Newton'schen Fließverhalten (Gebiet II) zeigt DP 1.1 im untersuchten Temperaturbereich zwischen 150°C und 250°C, einen Bereich mit hoher Strukturviskosität (Gebiet I: $\log(\omega)/s^{-1}$: -1 bis -0,5) sowie einen Bereich mit niedriger Strukturviskosität (Gebiet III: $\log(\omega)/s^{-1}$: 0,25 bis 2).

Im Plateau-Bereich verhält sich die Polymerschmelze wie eine Newtonsche Flüssigkeit. In diesem Gebiet ist die Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$ der Scherspannung τ proportional. Kennzeichnend für Region I ist ein strukturviskoses Verhalten der Polymerschmelze. Die Orientierung der Hauptketten der Polymere folgt während des Meßvorganges der angelegten Deformation. Auffällig ist die generelle Verringerung der Gebietsbreite mit steigender Temperatur. So verringert sich die Gebietsbreite von Region I von $0,5 \text{ s}^{-1}$ auf $0,25 \text{ s}^{-1}$ bei einer Temperaturerhöhung von 150°C auf 250°C . Die Plateaubreite mit Newtonschen Fließverhalten verringert sich im zuvor genannten Temperaturbereich 1 s^{-1} auf $0,25 \text{ s}^{-1}$.

Das Gebiet III (viskoelastischer Bereich) mit niedriger Strukturviskosität vergrößert sich mit steigender Temperatur. Im Temperaturbereich von 150°C bis 250°C steigt die Gebietsbreite von $1,5 \text{ s}^{-1}$ auf $2,5 \text{ s}^{-1}$. Bei höheren Scher-Raten erfolgt ein Einbruch der Strukturviskosität der Polymerschmelze.

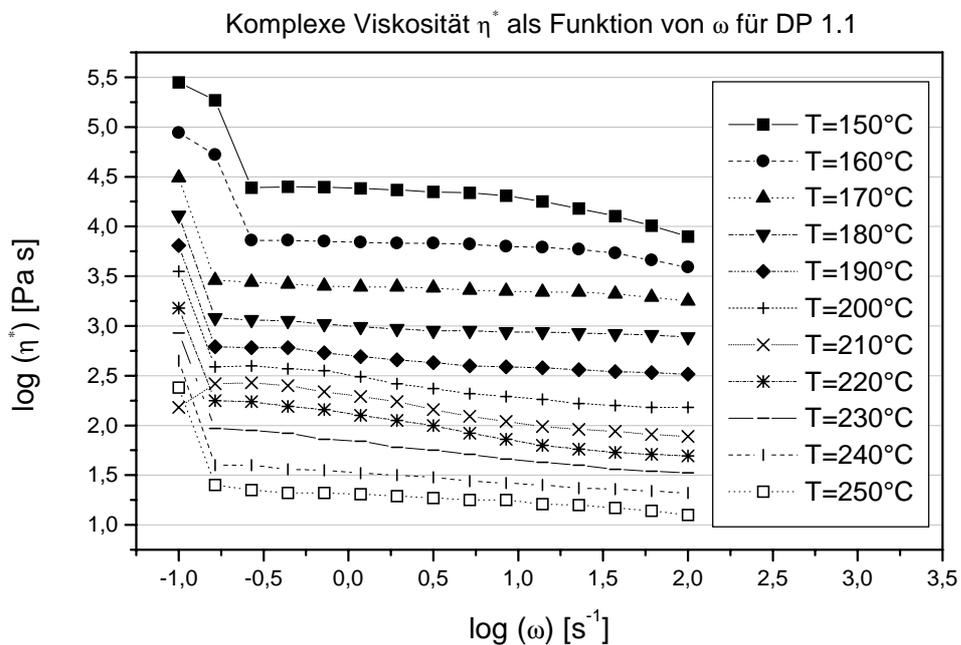


Abb. 41: Komplexe Viskosität $\eta^*(\omega)$ als Funktion der Temperatur für DP 1.1[#].

[#] Frau Prof. Nandika Anne D'Souza, von der University of North Texas Department of Materials Science, Denton, Texas, danke ich für die Durchführung der Schmelzviskositätsmessungen.

Vergleicht man das in Abbildung 41 gezeigte Fließverhalten von DP 1.1 mit thermotropen bzw. lyotropen flüssigkristallinen Systemen mit Literaturbeispielen (Abb. 42), so sind Ähnlichkeiten mit den Systemen 3 und 5 zu erkennen. Sowohl das System 0,63 HPC/H₂O als auch das System 0,095 PBA/H₂SO₄ zeigen sehr eindeutig die von Onogi und Asada beschriebenen drei Gebiete unterschiedlichen Fließverhaltens.

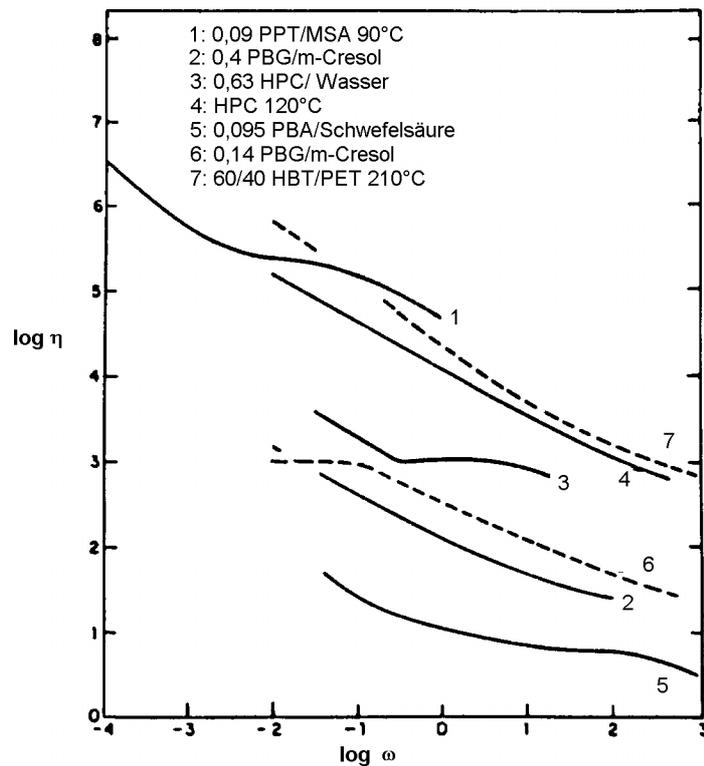


Abb. 42: Viskosität η als Funktion der Scher-Rate ω für verschieden flüssigkristalline Polymere^[96].

3.4.2 Schmelzviskositätsverhalten von DP 1.3

In Abbildung 43 zeigt der Polyester DP 1.3 ebenfalls die zuvor beschriebenen drei Gebiete unterschiedlichen Fließverhaltens für flüssigkristalline Polymere. Das Gebiet I einer Region mit hoher Strukturviskosität, ist im Temperaturmessbereich zwischen 150°C und 280°C immer zu erkennen.

Hier ändert sich die Orientierung entlang der Hauptketten der Polymere mit der angelegten Deformation.

Im Temperaturbereich zwischen 160°C und 180°C, zeigt DP 1.3 das für flüssigkristalline Polymere typische Fließverhalten. Alle drei signifikanten Gebiete I bis III sind zu erkennen. Region I mit hoher Strukturviskosität bei niedrigen Scher-Raten, Region II, dem Newtonschen Plateau, sowie Region III, einem viskoelastischen Bereich mit niedriger Strukturviskosität bei hohen Scher-Raten.

Vergleicht man diese Temperaturlage mit der im Polarisationsmikroskop gemachten Beobachtungen hinsichtlich der monotropen Phasenübergänge, so liegen diese ca. 30°C darüber.

Ab einer Temperatur von 200°C verschwindet das für flüssigkristalline Polymere typische Plateau mit Newtonschem Fließverhalten (Gebiet II).

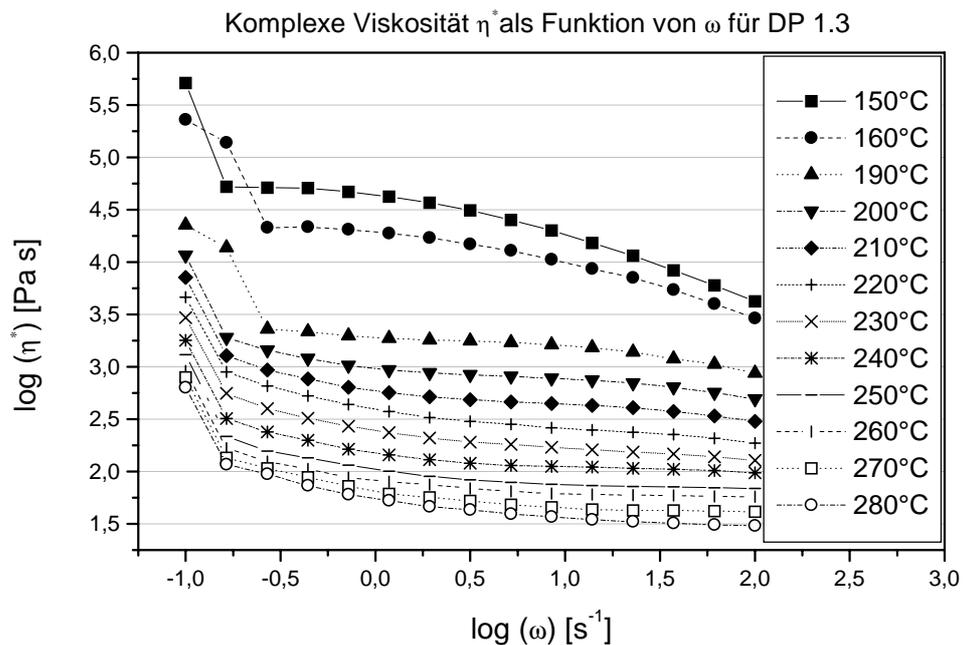


Abb. 43: Komplexe Viskosität $\eta^*(\omega)$ als Funktion der Temperatur für DP 1.3.

Die Region mit niedriger Strukturviskosität (Gebiet III) wird im Temperaturbereich zwischen 190°C und 240°C kontinuierlich flacher, bis sie schließlich bei 250°C völlig verschwindet. Ab 250°C fehlt Gebiet III, es bildet sich vielmehr ein langgestrecktes Plateau mit Newtonschem Fließverhalten aus.

3.5 PVT-Untersuchungen der Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3

PVT-Messungen[#] an Polymeren liefern wichtige thermodynamische Größen wie den spezifischen thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten α_V und die spezifische Kompressibilität κ . Weiterhin können thermodynamische Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung bestimmt werden und z. B. $\alpha(P)$ sowie $\kappa(T)$.

Im Kapitel 3.5 werden für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 die nachfolgend aufgeführten Aspekte näher beschrieben:

Die Abhängigkeit des spezifischen Volumens vom Druck für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3.

Das spezifische Volumen als Funktion der Temperatur für einen monotropen Phasenübergang und einen Phasenübergang 1. Ordnung.

Die Abhängigkeit des spezifischen thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten α_V vom Druck für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3.

Die Abhängigkeit der spezifischen Kompressibilität κ von der Temperatur für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3.

Die Überprüfung der Ehrenfest'schen Gleichungen im Glasbereich am Beispiel der Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 sowie

die Bestimmung des Prigogine-Defay-Verhältnisses für einen Phasenübergang 1. und 2. Ordnung.

[#] Herrn Dr. J. Piontek, vom Institut für Polymerforschung in Dresden, danke ich für die Durchführung der PVT-Messungen.

3.5.1 Das spezifische Volumen als Funktion des Druckes für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3

Stellt man das spezifische Volumen der Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 als Funktion des Druckes dar, so erhält man Isothermen eines pV-Diagrammes für jede Verbindung (Abbn. 44 bis 46). Charakteristisch für diese isothermen Zustandsgleichungen ist die hyperbelförmige Abhängigkeit des spezifischen Volumens vom Druck.

Auffällig ist ein Grenzbereich ober- und unterhalb des Glasumwandlungsbereiches. Hier zeigen alle drei untersuchten Polyester unterhalb der Glasumwandlungstemperatur eine nahezu lineare Abhängigkeit des spezifischen Volumens vom Druck. In Tabelle 4 werden die aus PVT-Messungen ermittelten Glasumwandlungstemperaturen für die Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 zusammengefasst.

Tabelle 4: Glasumwandlungstemperaturen für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 ermittelt aus PVT-Messungen verglichen mit DSC, DMTA und Polarisationsmikroskop.

T _G in [°C] aus	DP 1.1	DP 1.2	DP 1.3
PVT	100,5	90,0	100,0
DSC	106	100	94
DMTA	115	110	107
Mikroskop	-	114	105

Im einzelnen ergeben sich die Isothermen der Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 wie folgt zu:

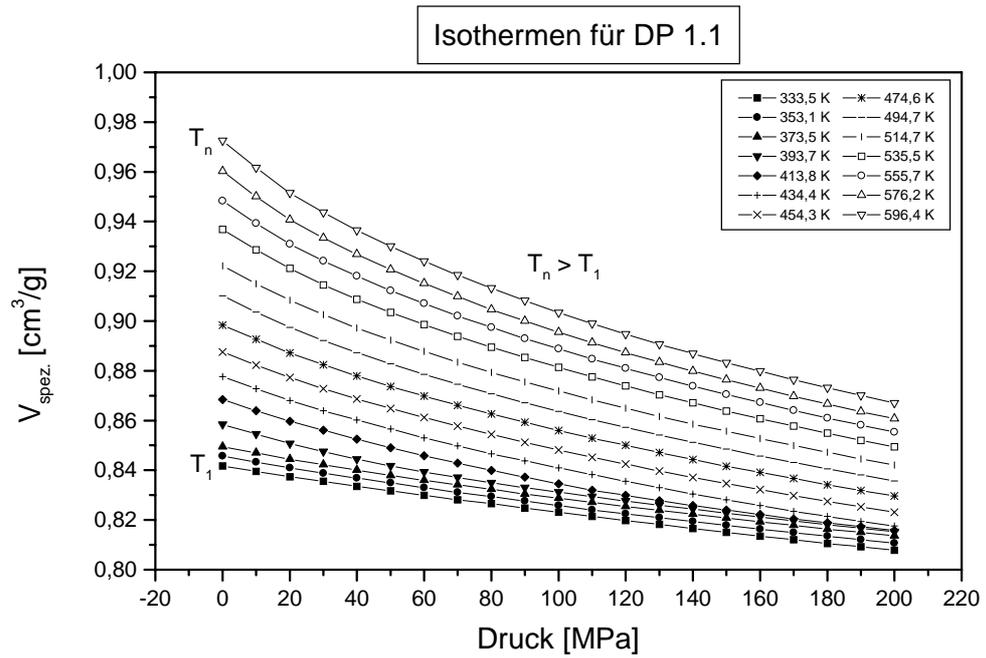


Abb. 44: Spezifisches Volumen als Funktion des Druckes für DP 1.1.

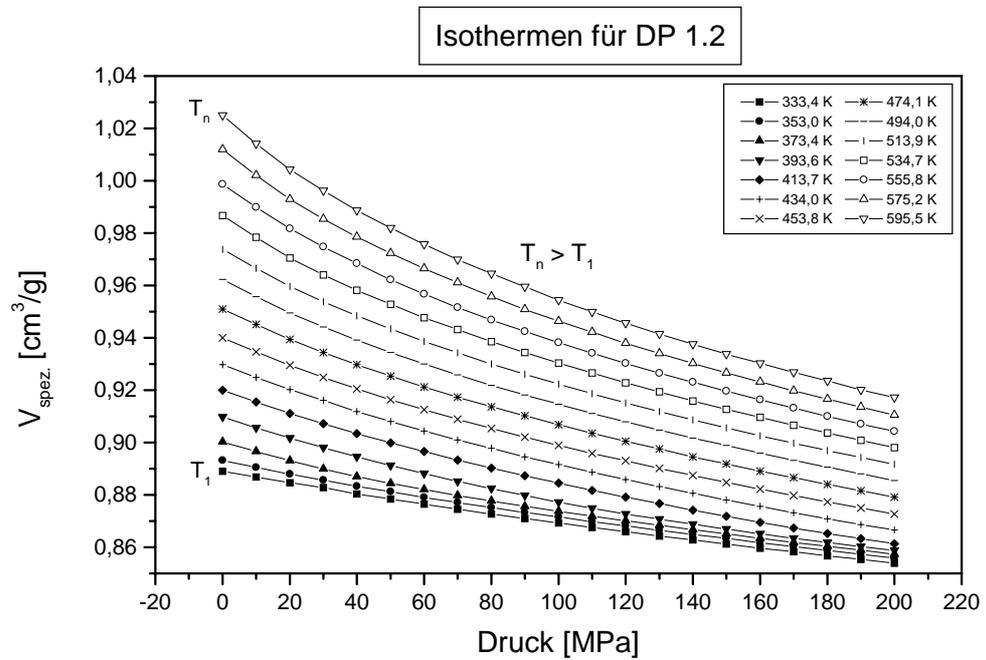


Abb. 45: Spezifisches Volumen als Funktion des Druckes für DP 1.2.

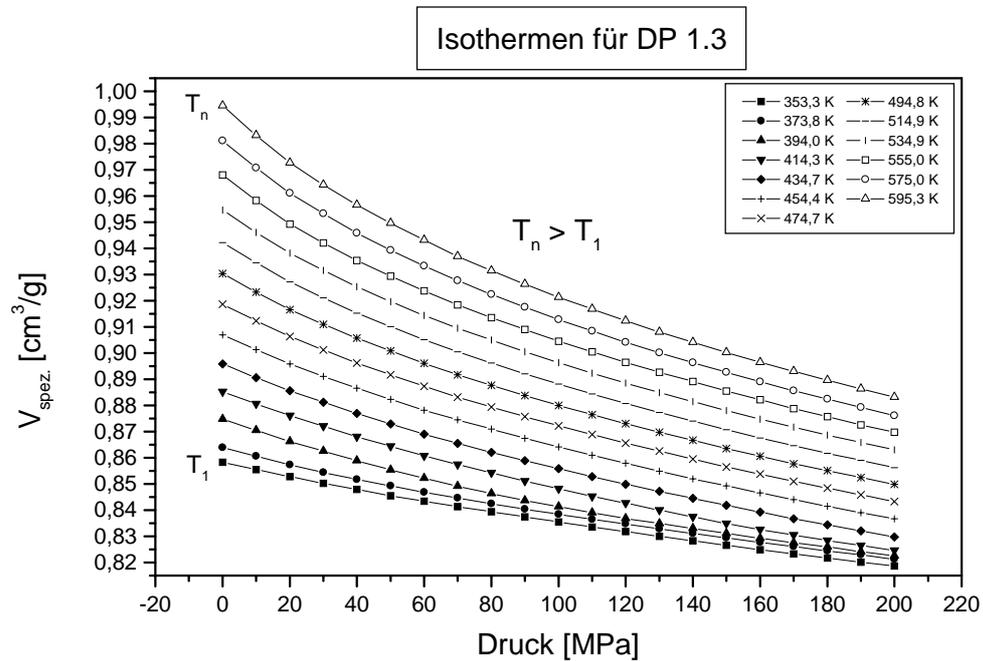


Abb. 46: Spezifisches Volumen als Funktion des Druckes für DP 1.3

3.5.2 Spezifisches Volumen $V_{\text{spez.}}(T)$ für einen Phasenübergang 1. Ordnung im Vergleich zum monotropen Phasenübergang am Beispiel von DP 1.1 und DP 1.2, DP 1.3

Betrachtet man das spezifische Volumen als Funktion der Temperatur, so können sich unterschiedliche Phasenübergänge (Glasübergänge, Schmelzübergänge oder monotrope Phasenübergänge) zeigen. Glasübergänge erkennt man an einem deutlichen Knick in der V-T-Kurve während sich ein Schmelzübergang in Form einer Stufe zeigt.

Die Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 zeigen deutlich einen Glasübergang bei den schon ermittelten Temperaturlagen um 100°C. Oberhalb der Glastemperatur T_G nimmt das spezifische Volumen mit steigender Temperatur stärker zu als unterhalb. Einen Schmelzübergang fest-flüssigkristallin zeigt lediglich die Spezies DP 1.1. Aus mikroskopischen und kalorimetrischen Messungen ist bekannt, dass DP 1.1 bei 246°C in eine mesomorphe Schmelze übergeht. Im PVT-Diagramm ist an dieser Stelle ein Schmelzübergang sowohl in der Heiz- als auch in der Kühlkurve zu beobachten.

Die ermittelte Temperaturlage bei 247°C liegt im Bereich der mit DSC- und DMTA-Messungen ermittelten Schmelzpunkte.

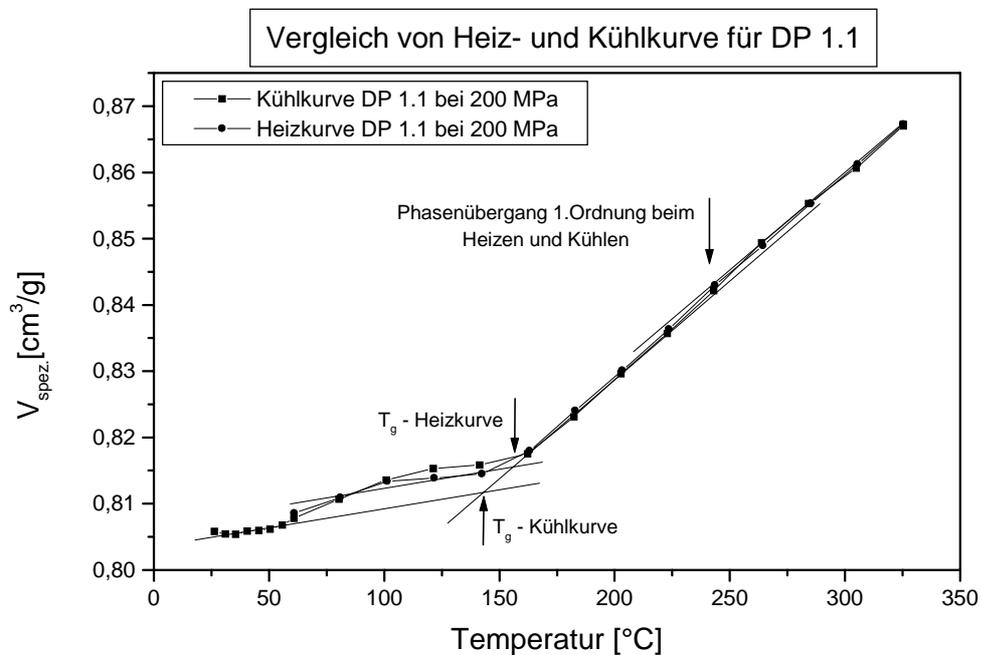


Abb. 47: $V_{\text{spez.}}(T)$ von Heiz- und Kühlkurve für DP 1.1.

Weiterhin zeigt Abbildung 47 sehr deutlich die Charakteristik einer Glasumwandlung in Polymeren. Der Temperaturshift in T_G bezüglich der Heiz- bzw. Kühlkurve ist ein signifikanter Hinweis für die kinetisch kontrollierte Phasenumwandlung einer Glasumwandlung.

In den Abbildungen 48 und 49 zeigen die Polyester DP 1.2 und DP 1.3 beim Abkühlen aus der Schmelze einen thermodynamisch instabilen Phasenübergang 1. Ordnung. Kennzeichnend hierfür ist eine Stufe in der Abkühlkurve. Das spezifische Volumen nimmt im betrachteten Temperaturbereich stärker ab als ober- bzw. unterhalb der beobachteten Phasenumwandlung. Die Temperaturlagen (220°C bis 235°C) der monotropen Phasenumwandlung für DP 1.2 und DP 1.3 stimmen mit den im Polarisationsmikroskop gemachten Beobachtungen überein.

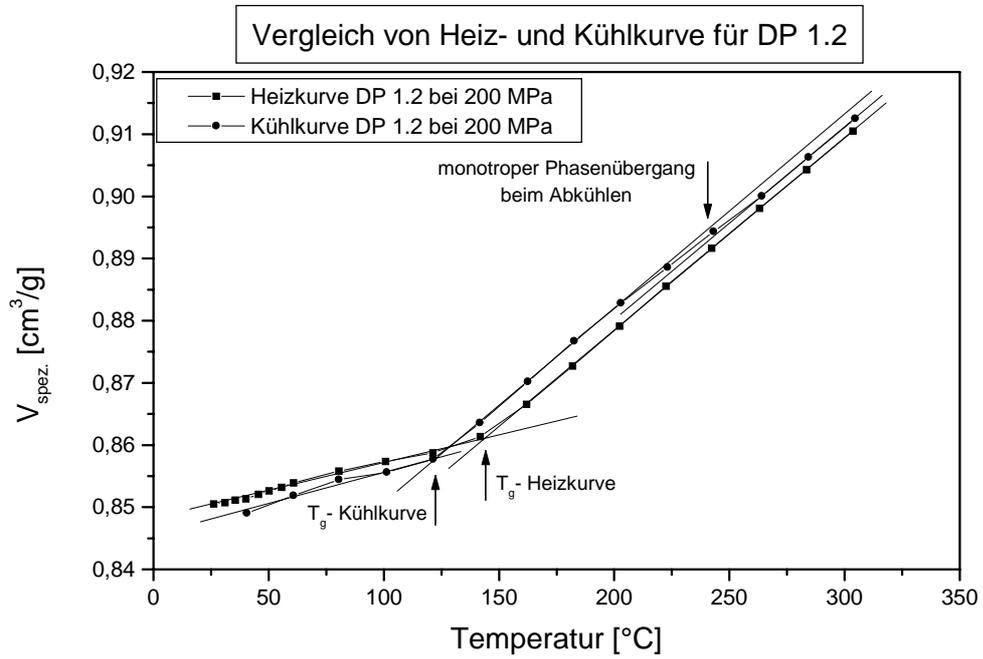


Abb. 48: $V_{spez.}(T)$ für Heiz- und Kühlkurve von DP 1.2.

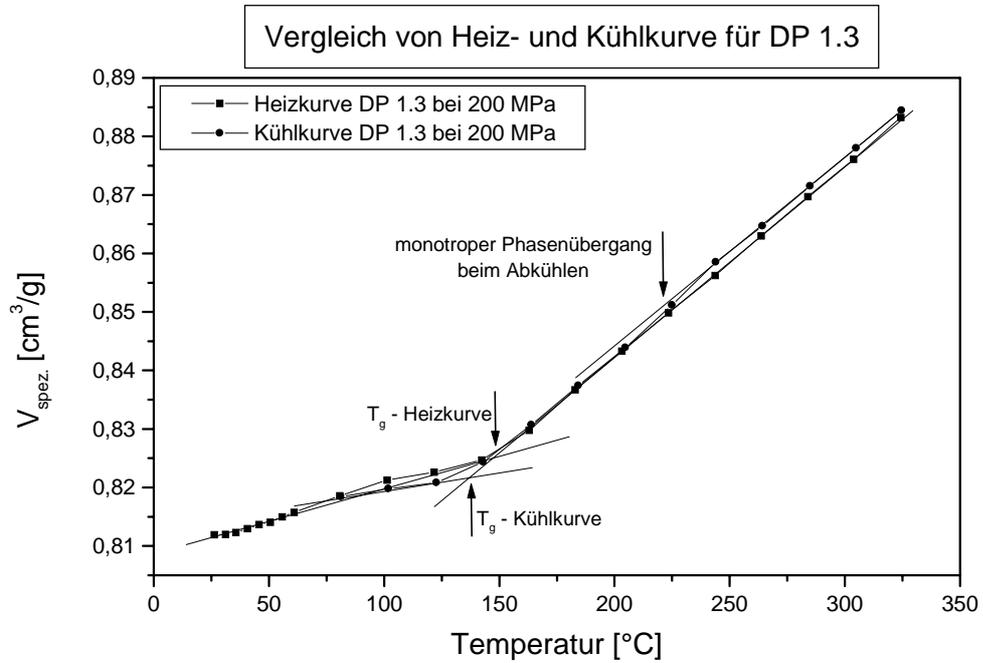


Abb. 49: $V_{spez.}(T)$ für Heiz- und Kühlkurve von DP 1.3.

3.5.3 Volumenausdehnungskoeffizient $\alpha_V(P)$ für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3

Die Volumenausdehnungskoeffizienten α_V können aus der Steigung des spezifischen Volumens $V_{\text{spez.}}(T)$ bestimmt werden. Betrachtet man $\alpha_V(P)$ in Abbildung 50, so zeigt sich für DP 1.1 unterhalb des Glasüberganges ($T < 100^\circ\text{C}$) ein fast konstanter Verlauf über einen Druckbereich von 200 MPa.

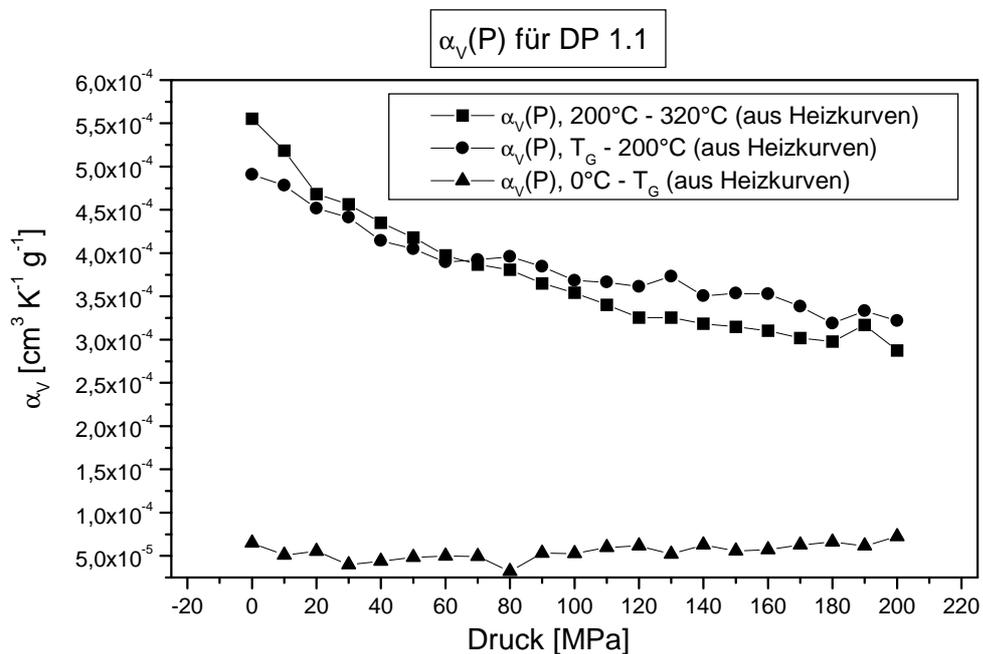


Abb. 50: $\alpha_V(P)$ für verschiedene Temperaturbereiche von DP 1.1[#].

Oberhalb des Glasumwandlungsbereiches ist die Druckabhängigkeit von α_V deutlich größer. Im betrachteten Bereich von $T = 100^\circ\text{C}$ bis 200°C bzw. $T = 200^\circ\text{C}$ bis 320°C fällt der Volumenausdehnungskoeffizient mit steigendem Druck kontinuierlich ab. Ober- und unterhalb des Schmelzbereiches (fest-flüssigkristallin) sind keine signifikanten Unterschiede für $\alpha_V(P)$ zu beobachten.

[#] Die Fehlerbalken haben die Größe der verwendeten Symbole.

Auffällig ist, dass $\alpha_V(P)$ bis zu einem Druck von 120 MPa stetig fällt. Ab einem Druck von 120 MPa ändert sich $\alpha_V(P)$ nur noch geringfügig vom Druck. Mit steigendem Druck nähert sich $\alpha_V(P)$ einem Grenzwert, der bei $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ liegt.

Für die amorphen Polyester DP 1.2 (Abb. 51) und DP 1.3 (Abb. 52) gilt für den Temperaturbereich oberhalb von T_G das, was zu DP 1.1 gesagt wurde. Lediglich DP 1.3 zeigt ein geringfügig abweichendes Verhalten von $\alpha_V(P)$ mit steigendem Druck.

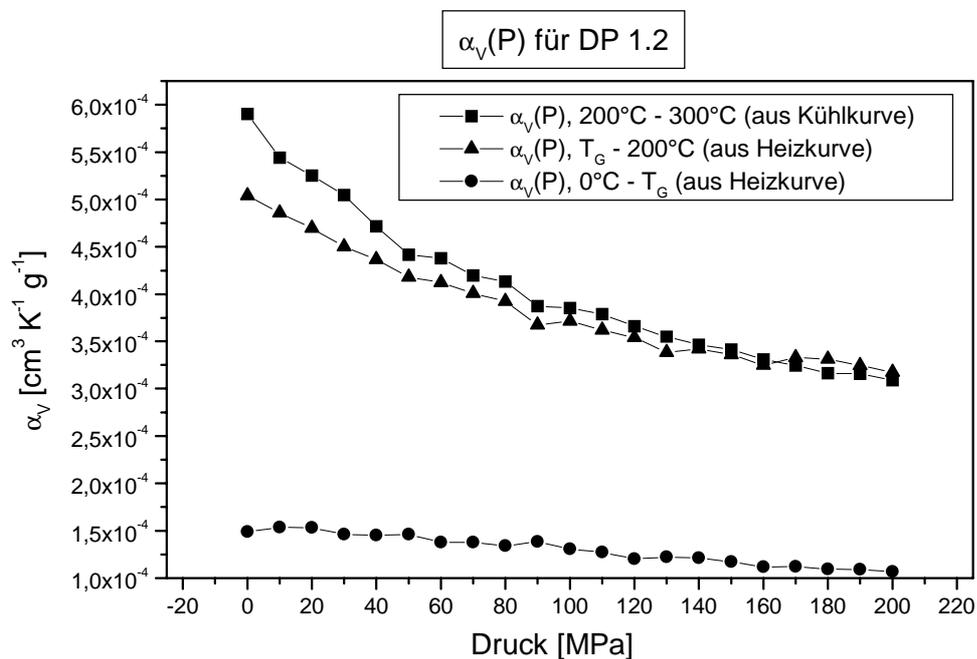


Abb. 51: $\alpha_V(P)$ für verschiedene Temperaturbereiche von DP 1.2[#].

Für DP 1.3 liegt der Grenzbereich von $\alpha_V(P)$ oberhalb T_G bei $4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Ober- und unterhalb der monotropen Phasenumwandlung verhält sich $\alpha_V(P)$ identisch. Der Polyester DP 1.2 zeigt oberhalb seines monotropen Phasenüberganges eine stärkere Druckabhängigkeit von $\alpha_V(P)$ als unterhalb. Gründe hierfür können geringere Packungsdichten sein. Erst ab 100 MPa verhalten sich $\alpha_V(P)$ ober- und unterhalb der monotropen Phasenumwandlung annähernd identisch.

[#] Die Fehlerbalken haben die Größe der verwendeten Symbole.

Im Unterschied zum Polyester DP 1.1 verringert sich mit steigendem Druck $\alpha_V(P)$ im Glas. Der Volumenausdehnungskoeffizient $\alpha_V(P)$ verringert sich bei DP 1.2 von $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ auf $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Eine Sonderstellung unterhalb von T_G nimmt der Polyester DP 1.3 ein. DP 1.3 bildet bei ca. 100 MPa eine andere Glasstruktur aus. $\alpha_V(P)$ verhält sich bei diesem Material bis zu einem Druck von 40 MPa wie DP 1.1. Ab 40 MPa steigt $\alpha_V(P)$ von $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ auf $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ bei 120 MPa an. In seinem druckabhängigen Volumenausdehnungsverhalten verhält sich DP 1.3 nun wie die Spezies DP 1.2.

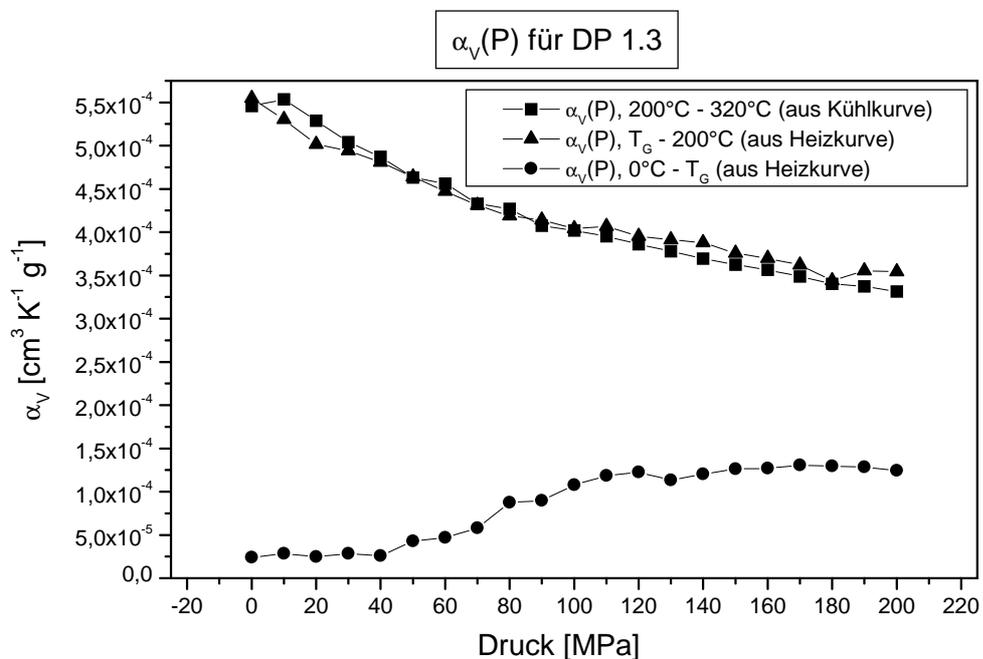


Abb. 52: $\alpha_V(P)$ für verschiedene Temperaturbereiche von DP 1.3.[#]

Abbildung 53 zeigt $\alpha_V(P)$ ober- und unterhalb von T_G für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3. Zusammenfassend fällt auf, dass sich die Polyester DP n.m in Bezug auf $\alpha_V(P)$ oberhalb von T_G sehr ähnlich verhalten.

[#] Die Fehlerbalken haben die Größe der verwendeten Symbole.

Unterhalb von T_G hingegen nimmt DP 1.3 eine Sonderrolle ein. Im Druckbereich zwischen 40 MPa und 120 MPa findet vermutlich eine Änderung der Packungsdichte im Glaszustand statt. Ab 120 MPa verhält sich DP 1.3 wie DP 1.2.

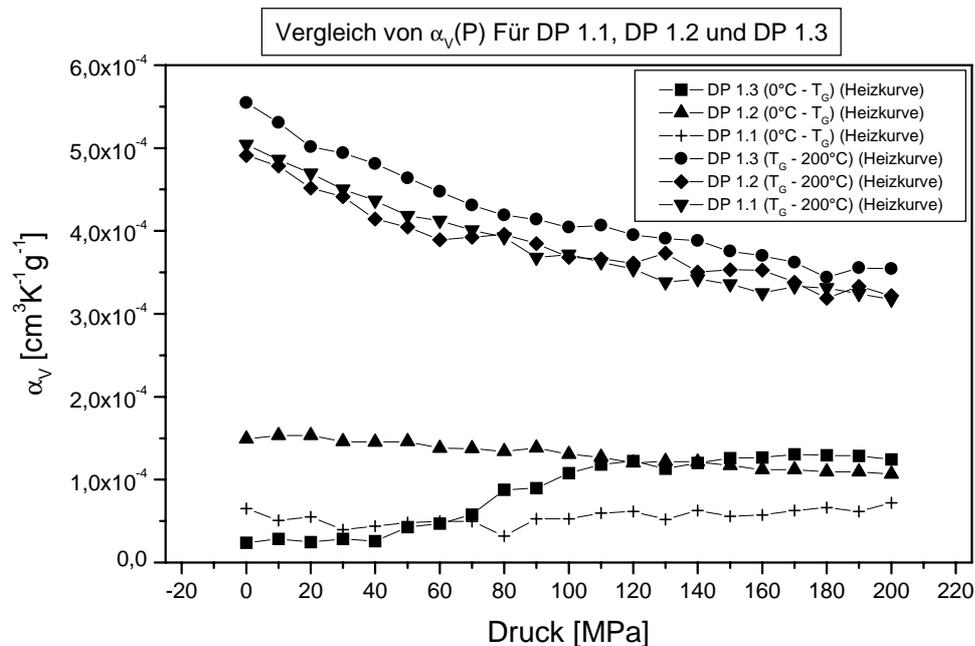


Abb. 53: Vergleich von $\alpha_v(P)$ für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3.[#]

3.5.4 Kompressibilität $\kappa(T)$ für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3

Betrachtet man die spezifische Kompressibilität $\kappa(T)$ als Funktion der Temperatur, so zeigt die κ -T-Kurve einen deutlichen Sprung im Glasumwandlungsbereich. Bei thermodynamischen Umwandlungen 1. Ordnung zeigt sich ebenfalls eine Stufe in der κ -T-Kurve. Die Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 zeigen in Abbildung 54 im Glasbereich eine deutlich identifizierbare Stufe. Der Schmelzübergang von DP 1.1 ist nur schwach bei $T=230^\circ\text{C}$ zu erkennen (vgl. DSC: 246°C). Die monotropen Phasenübergänge der Polyester DP 1.2 und DP 1.3 liegen bei 230°C bzw. 220°C . Die identifizierten Temperaturlagen stimmen mit den polarisationsmikroskopischen Beobachtungen überein.

[#] Die Fehlerbalken haben die Größe der verwendeten Symbole.

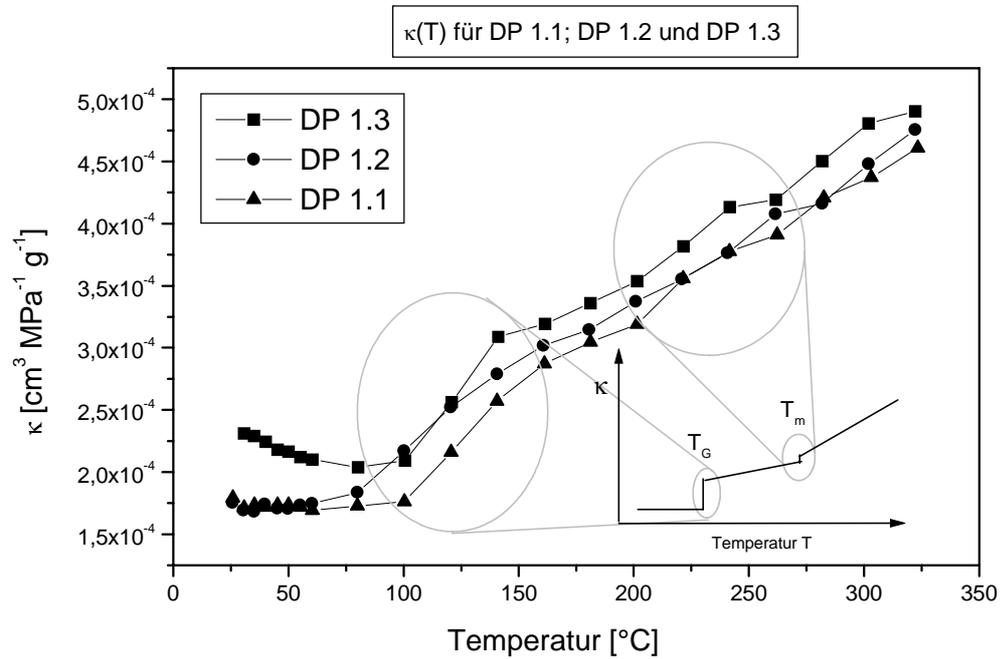


Abb. 54: $\kappa(T)$ Verhalten für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3

Aus dem $\kappa(T)$ -Diagramm lassen sich eindeutig die Glasumwandlungsbereiche für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 als Stufe in der $\kappa(T)$ -Kurve erkennen. Die 2. Stufe im Schmelzbereich hingegen lässt sich nur erahnen, so dass eine Auswertung zu ungenau wäre.

Tabelle 5 fasst die Glastemperaturen für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 zusammen.

Tabelle 5: Glastemperaturen T_G für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 aus $\kappa(T)$ -Kurven.

	DP 1.1	DP 1.2	DP 1.3
T_G [°C]	122	120	110

3.5.5 Überprüfung der Ehrenfest'schen Gleichungen im Glasbereich

Thermodynamische Phasenumwandlungen 2. Ordnung sind kontinuierliche Einphasen-Umwandlungen^[109]. Hierzu zählen z.B. Rotationsumwandlungen in Kristallen oder das Verschwinden des Ferromagnetismus am Curie-Punkt. Diese Umwandlungen zeigen keine Phasenumwandlungs-Enthalpie.

Die Ehrenfest'schen Gleichungen (3.5.4-1) und (3.5.4-2), eine Herleitung zeigen Rehage und Borchard^[109], beschreiben das thermodynamische Gleichgewicht für eine Phasenumwandlung 2. Ordnung.

Der Übergang in den Glaszustand ist trotz seiner oft zitierten Verwandtschaft mit thermodynamischen Übergängen 2. Ordnung (z.B. Knick in der V-T-Kurve), ein Einfriervorgang.

Liegt eine reine Umwandlung 2. Ordnung vor, dann sind die rechten Seiten der Ehrenfest'schen Gleichungen (3.5.4-1) und (3.5.4-2) gleich.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\dot{U}} = \frac{\Delta\alpha_{\dot{U}}}{\Delta\kappa_{\dot{U}}} \quad (3.5.4-1)$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\dot{U}} = \frac{(\Delta c_p)_{\dot{U}}}{T_{\dot{U}} \cdot (V_{spez.})_{\dot{U}} \cdot \Delta\alpha_{\dot{U}}} \quad (3.5.4-2)$$

$$\frac{\Delta\alpha_{\dot{U}}}{\Delta\kappa_{\dot{U}}} = \frac{(\Delta c_p)_{\dot{U}}}{T_{\dot{U}} \cdot (V_{spez.})_{\dot{U}} \cdot \Delta\alpha_{\dot{U}}} \quad (3.5.4-3)$$

Thermodynamische Phasenumwandlungen 1. Ordnung (z.B. Schmelzumwandlungen) werden durch Clausius-Clapeyron beschrieben.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\dot{U}} = \frac{\Delta H_{\dot{U}}}{T_{\dot{U}} \cdot \Delta(V_{spez.})_{\dot{U}}} \quad (3.5.4-4)$$

Die Abbildungen 55 bis 57 zeigen die Abweichungen der Ehrenfest'schen Gleichungen bei Anwendung für Glasumwandlungen am Beispiel der Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3.

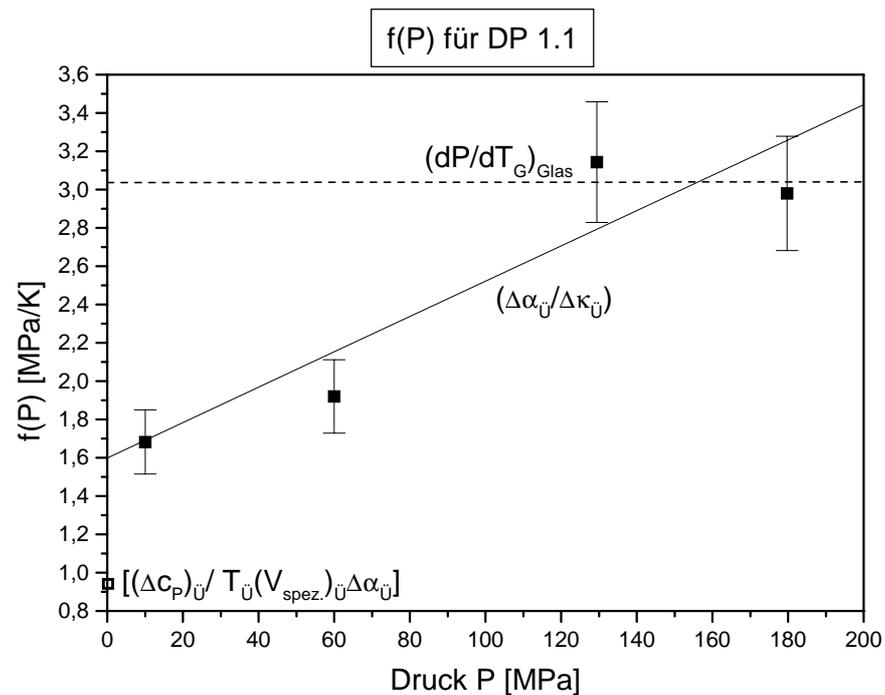


Abb. 55: Anwendung der Ehrenfest'schen Gleichung für DP 1.1.

Hierbei wurde $(\Delta\alpha_{\ddot{U}}/\Delta\kappa_{\ddot{U}})$, bei verschiedenen Drücken aus PVT-Messungen ermittelt. Der Wert für $(\Delta C_P)_{\ddot{U}}/T_{\ddot{U}}(V_{\text{spez.}})_{\ddot{U}}\Delta\alpha_{\ddot{U}}$ wurde aus DSC-Messungen bei Normaldruck errechnet. Die Anwendung der Ehrenfest'schen Gleichungen für eine Glasumwandlung hat gezeigt, dass jene Umwandlung nicht wie eine thermodynamische Umwandlung 2. Ordnung zu behandeln ist. Die Bestimmung des Prigogine-Defay-Verhältnisses für Glasumwandlungen der Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 zeigt zusätzlich, dass es sich bei der untersuchten Phasenumwandlung nicht um eine Umwandlung 2. Ordnung handelt.

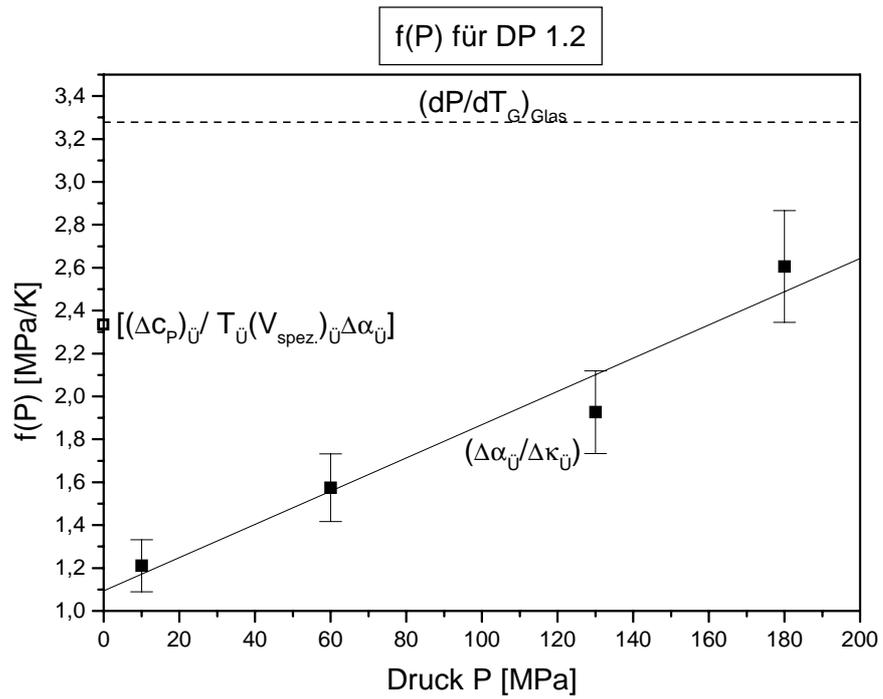


Abb. 56: Anwendung der Ehrenfestschen Gleichungen für DP 1.2.

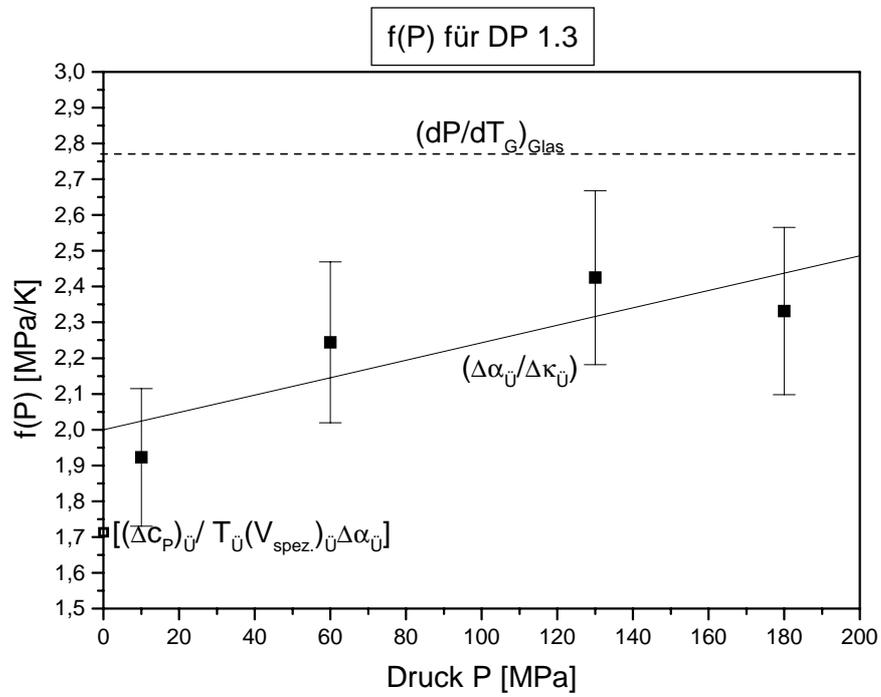


Abb. 57: Anwendung der Ehrenfestschen Gleichungen für DP 1.3.

Die Abhängigkeit der Glasumwandlungstemperatur T_G vom Druck, $(dP/dT_G)_{\text{Glas}}$ ist über den untersuchten Druckbereich (200 MPa) konstant. Durch Gleichsetzen der Ehrenfest'schen Gleichungen (3.5.4-1) und (3.5.4-2) erhält man das Prigogine-Defay-Verhältnis r . Für thermodynamischen Umwandlungen 2. Ordnung ist dieses Verhältnis gleich eins und liefert Informationen über Ordnungsparameter solcher Umwandlungen. Im nachfolgenden Kapitel wird das Prigogine-Defay-Verhältnis r für die behandelten Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 bestimmt.

3.5.6 Bestimmung des Prigogine-Defay-Verhältnisses r für DP n,m

Aus den Ehrenfest'schen Gleichungen folgt das Prigogine-Defay-Verhältnis r , für das bei Vorliegen eines Überganges 2. Ordnung $r=1$ gilt.

$$r = \frac{\Delta\alpha_{\dot{v}} \cdot (\Delta c_p)_{\dot{v}}}{T_{\dot{v}} \cdot V_{\dot{v}} \cdot (\Delta\kappa_{\dot{v}})^2} \quad (3.5.6-1)$$

Für andere Phasenübergänge, Phasenübergänge 1. Ordnung und Glasumwandlungen ist r größer eins^[113].

Thermodynamische Phasenumwandlung 2. Ordnung: $r = 1$ (1 Ordnungsparameter)

Glasumwandlungen: $r > 1$ (mehr als ein Ordnungsparameter)^[113]

Tabelle 6 fasst die Prigogine-Defay-Verhältnisse r der Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 zusammen.

Tabelle 6: $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\dot{v}}$ für Phasenübergänge 1. Ordnung und Glasumwandlungen sowie das Prigogine-Defay-Verhältnis r für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3.

	DP 1.1	DP 1.2	DP 1.3
$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\dot{v}}$ [MPa/K] (3.5.4-1)	4,1^(I) ± 0,02	3,6^(II) ± 0,02	3,5^(II) ± 0,02
$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\dot{v}}$ [MPa /K] (3.5.4-2)	1,6^(III) ± 0,02	1,1^(III) ± 0,02	2,0^(III) ± 0,02
$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\dot{v}}$ [MPa /K] (3.5.4-4)	3,0^(III) ± 0,02	3,3^(III) ± 0,02	2,8^(III) ± 0,02
$r = \frac{\Delta\alpha_{\dot{v}} \cdot (\Delta c_p)_{\dot{v}}}{T_{\dot{v}} \cdot V_{\dot{v}} \cdot (\Delta\kappa_{\dot{v}})^2}$ (3.5.5-1)	1,9	3	1,4

(I): Schmelzübergang; (II): monotroper Phasenübergang; (III) Glasübergang

Betrachtet man die Prigogine-Defay-Verhältnisse r der Polyester DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3, so ist zu erkennen, dass sie ungleich eins sind. Dies zeigt nochmals, dass es sich bei der Glasumwandlung um keine thermodynamische Phasenumwandlung 2. Ordnung handelt. Eine Glasumwandlung ist eine Umwandlung aus einem Gleichgewichtszustand in einen nicht Gleichgewichtszustand mit Ordnungsparametern größer eins.

Ferner zeigt Tabelle 6, dass $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\dot{v}}$ für DP 1.2 und DP 1.3, für die betrachtete monotrope Phasenumwandlung, mit 3,6 MPa/K zu 3,5 MPa/K ähnliche Größenordnungen haben.

$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\dot{v}}$ ist für den betrachteten Schmelzübergang von DP 1.1 um 0,5 MPa/K größer als bei den zuvor erwähnten monotropen Phasenumwandlungen.

3.6 Die Verwendung der Polyester DP 1.2 und DP 1.3 als Resonatormaterial in faseroptischen Temperatur- und Drucksensoren

Die Verwendung von Polymeren als Resonatormaterial in einem faseroptischen Interferometer nach Fabry-Perot erfordert bestimmte Anforderungen an die Materialcharakteristik.

Der Einsatz von Polymeren als optisches Medium in Fabry-Perot-Interferometern erfordert gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln, um die erforderlichen dünnen Filme herstellen zu können, und optisch transparente Materialien, deren optische Eigenschaften sich aufgrund äußerer Parameter, wie Druck und Temperatur, in definierter Weise ändern.

Diese notwendigen Bedingungen zur Herstellung optischer Fabry-Perot-Resonatoren beschränkt die Wahl der Polymermaterialien auf amorphe thermoplastische Polymere und bedingt Elastomere wie Silikone sowie Duroplaste, wenn sie vor der Herstellung einer dünnen Schicht unvernetzt sind.

Die Polyester DP 1.2 und DP 1.3 gehören zur Klasse der amorphen thermoplastischen Polymere und erfüllen die zuvor genannten notwendigen Bedingungen. In Tabelle 7 werden die physikalischen Resonatoreigenschaften, im Hinblick auf eine hohe Temperatur- und Druckempfindlichkeit, zusammengefasst.

Tabelle 7: Notwendige physikalische Eigenschaften für eine hohe Temperatur- bzw. Druckempfindlichkeit.

	Temperaturempfindlichkeit	Druckempfindlichkeit
α_v [K ⁻¹]	$> 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
κ [MPa ⁻¹]	$< -2 \cdot 10^{-4}$	$> -2 \cdot 10^{-4}$
(dn/dT) [K ⁻¹]	$> -2 \cdot 10^{-5}$	$< -2 \cdot 10^{-5}$
(dn/dP) [MPa ⁻¹]	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$> 2 \cdot 10^{-4}$
(dn/dλ) [nm ⁻¹]	klein bis konstant	klein bis konstant

3.6.1 Temperaturverhalten Polyester DP 1.2 und DP 1.3

Sowohl DP 1.2 als auch DP 1.3 zeigen ein faseroptisches Temperaturverhalten, das auf eine Resonatorlängenänderung zurückzuführen ist. Hervorgerufen wird diese Längenänderung durch eine Änderung der Knäueldimensionen aufgrund von Druck- bzw. Temperaturänderungen. Weiterhin ist die Brechungsindexabhängigkeit von der Temperatur (thermooptischer Koeffizient) bei einer faseroptischen Messung zu berücksichtigen. Das Produkt beider Größenänderungen kennzeichnet im wesentlichen das Temperaturverhalten der Polyester DP 1.2 und DP 1.3. Abbildung 58 und 59 zeigt das faseroptische Temperaturverhalten der Polyester DP 1.2 und DP 1.3.

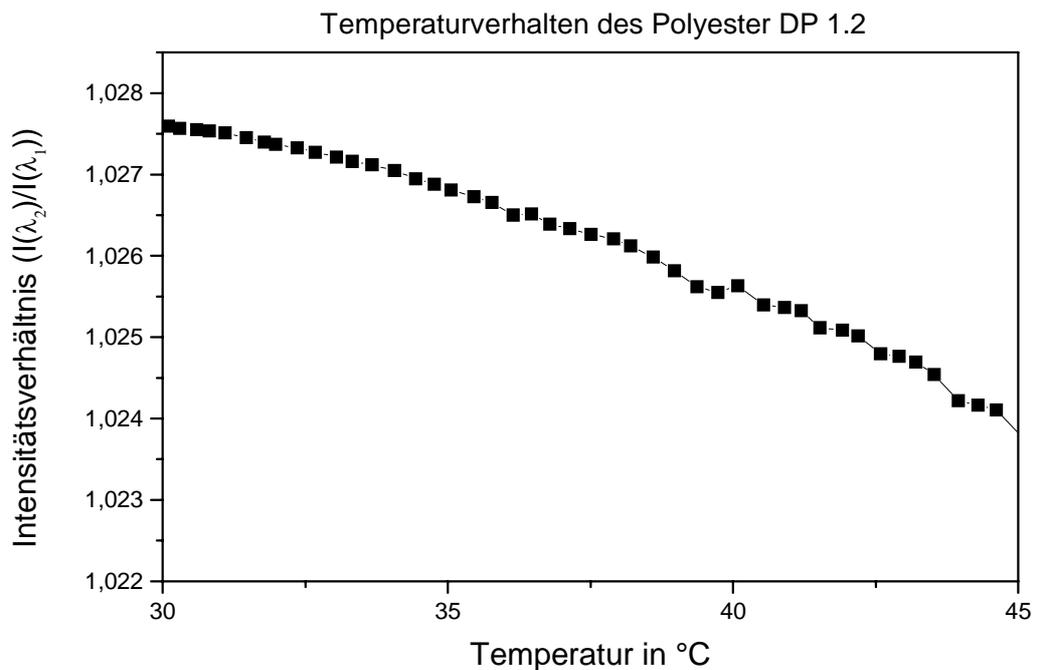


Abb. 58: Faseroptisches Temperaturverhalten von DP 1.2, $I(\lambda_i)$ =Intensität der reflektierten Leistung im Interferometer bei einer definierten Wellenlänge λ_i .

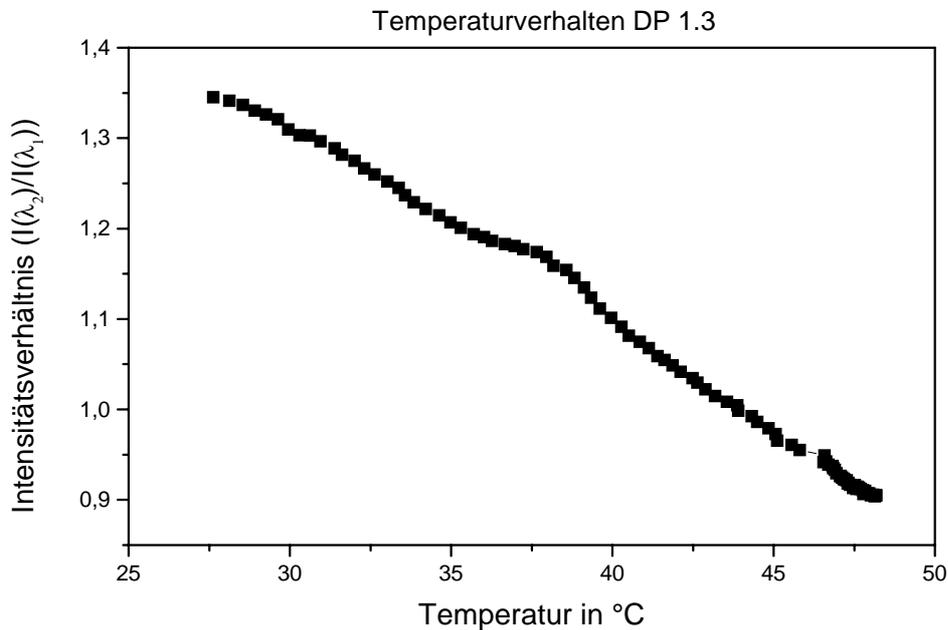


Abb. 59: Faseroptisches Temperaturverhalten von DP 1.3, $I(\lambda_i)$ =Intensität der reflektierten Leistung im Interferrometer bei einer definierten Wellenlänge λ_i .

Vergleichend ist festzuhalten, dass die Temperaturempfindlichkeit (Steigung der $(I(\lambda_2)/I(\lambda_1))$ -T-Gerade) von DP 1.3 mit $0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ um den Faktor 8 höher ist als beim Polyester DP 1.2. Da die thermooptischen Koeffizienten (dn/dT) von DP 1.2 und DP 1.3 negativ sind, kompensieren sie die vom linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_L hervorgerufene Längenänderung ΔL . Gründe für die höhere Temperaturempfindlichkeit von DP 1.3 ist ein über den Temperaturbereich ($T = 15^\circ\text{C}$) fast konstanter thermooptischer Koeffizient (dn/dT) (siehe Abbildung 63).

Tabelle 9 (Seite 96) fasst die für das Temperaturverhalten entscheidenden Größen wie (dn/dT) und α_L für DP 1.2 und DP 1.3 zusammen.

3.6.2 Druckverhalten der Polyester DP 1.2 und DP 1.3

Das in den Abbildungen 60 und 61 gezeigte Druckverhalten von DP 1.2 und DP 1.3 ist auf eine negative Längenänderung des optischen Resonators (Polyesterfilm) bei einer Druckerhöhung zurückzuführen. Die Druckempfindlichkeit der Polyesterfilme im Resonator ist größtenteils auf die unterschiedlich hohe Kompressibilität κ zurückzuführen. Der photoelastische Koeffizient (dn/dP) ist bei den Polyestern DP 1.2 und DP 1.3 positiv. Ein großer photoelastischer Koeffizient kompensiert die negative Längenänderung des Polyesterfilmes und erniedrigt somit die Druckempfindlichkeit.

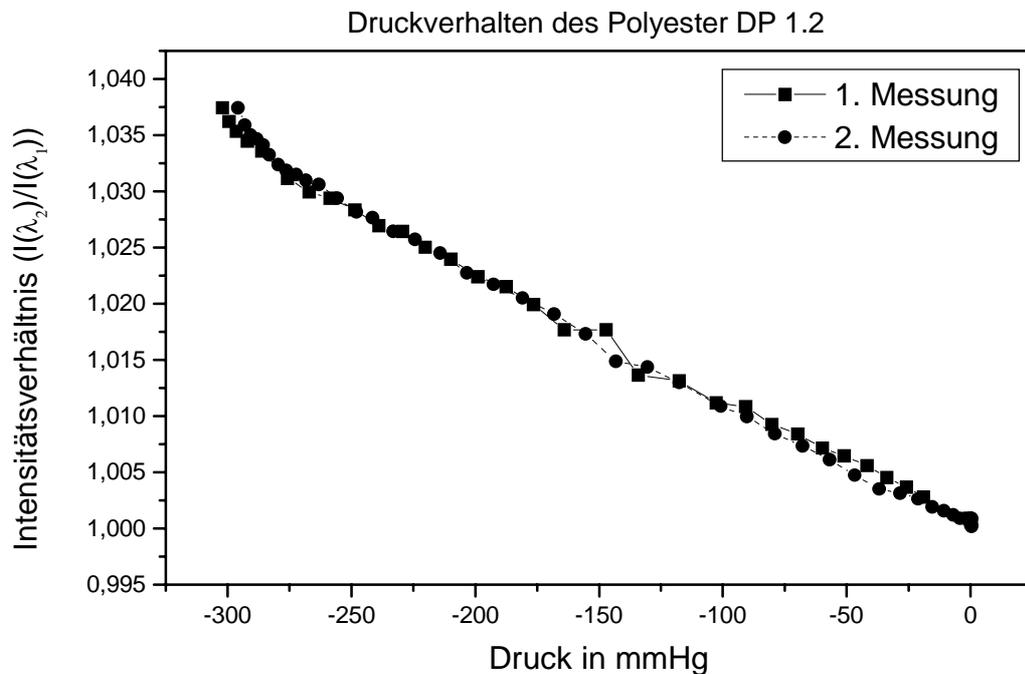


Abb. 60: Faseroptisches Druckverhalten von DP 1.2.

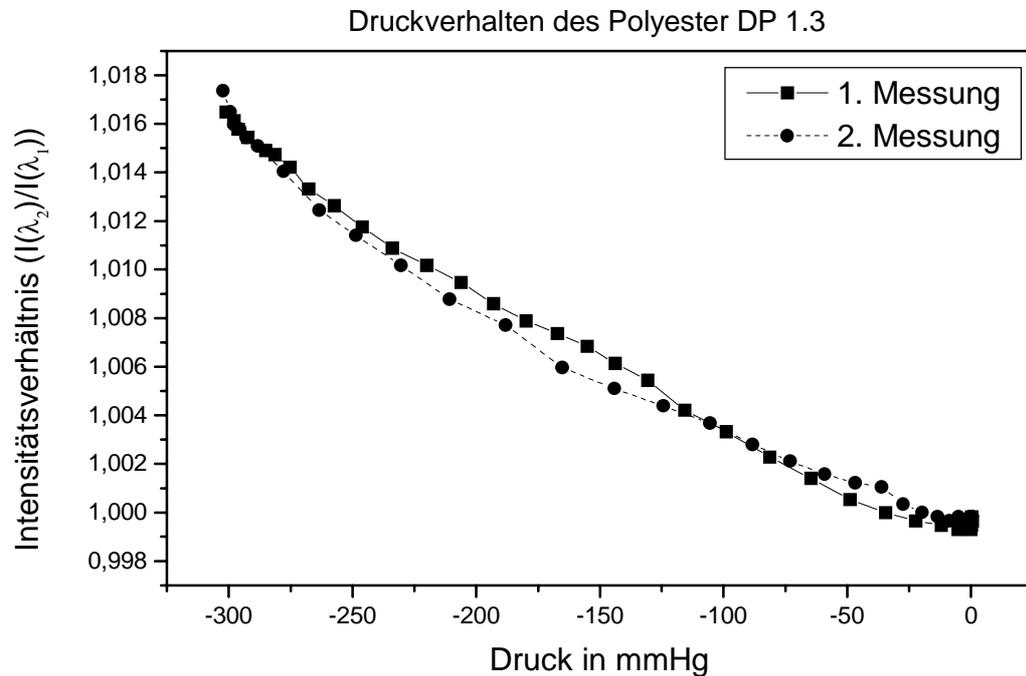


Abb. 61: Faseroptisches Druckverhalten von DP 1.3.

Vergleichend kann für die Druckempfindlichkeit der Polyester DP 1.2 und DP 1.3 folgendes gesagt werden:

Der Polyester DP 1.2 zeigt mit $1,2 \cdot 10^{-4}$ MPa eine doppelt so hohe Druckempfindlichkeit wie der Polyester DP 1.3. Der Grund hierfür ist die weniger starke Kompensation der Kompressibilität κ durch den photoelastischen Koeffizienten. Die geringere Druckempfindlichkeit von DP 1.3 ist somit auf eine stärkere Kompensation der Kompressibilität κ durch ein größeres (dn/dP) zu begründen.

Tabelle 9 (Seite 96) fasst die entscheidenden Größen wie photoelastischer Koeffizient (dn/dP) und Kompressibilität κ für die Polyester DP 1.2 und DP 1.3 zusammen.

3.7 Simulation des Temperatur- und Druckverhaltens von DP 1.2 und DP 1.3

Im wesentlichen wird das Temperatur- bzw. Druckverhalten der Polymerfilme in einer interferometrischen Anordnung nach Fabry-Perot auf eine Längenänderung des Resonators zurückgeführt. Die nachfolgende Simulation des Temperatur- bzw. Druckverhaltens der Polymerfilme aus den Polyestern DP 1.2 und DP 1.3 berücksichtigt:

eine theoretische Berechnung des Brechungsindex als Funktion der Temperatur und des Druckes sowie

die Berechnung der Längenänderung als Folge einer Temperatur- bzw. Druckänderung aus thermodynamischen Größen wie α_V und κ .

Dispersionseffekte, die eine Brechungsindexabhängigkeit von der Wellenlänge beschreiben, werden in der Simulation nicht berücksichtigt.

3.7.1 Theoretische Betrachtung der Brechungsindexabhängigkeit von der Temperatur und vom Druck

Die Bestimmung des Brechungsindex als Funktion der Temperatur und des Druckes basiert auf einer Inkrementberechnung. Hierbei werden die Brechungsindexanteile einzelner Molekülgruppen einer Wiederholungseinheit (siehe Abb. 62) eines Polymermoleküls aufsummiert. Mit Hilfe dieser, für die jeweilige Wiederholungseinheit typischen Größe R_{LL} , kann nach einem Ansatz von Lorentz-Lorenz und Gladstone^[110] der Brechungsindex berechnet werden. Unter Einbeziehung der aus den PVT-Untersuchungen gewonnenen Messergebnisse kann nun mit Hilfe von $V_{\text{spez.}}(T)$ und $V_{\text{spez.}}(P)$ der Brechungsindex $n(T)$ bzw. $n(P)$ berechnet werden, da der Brechungsindex eine Funktion des spezifischen Volumens ist.

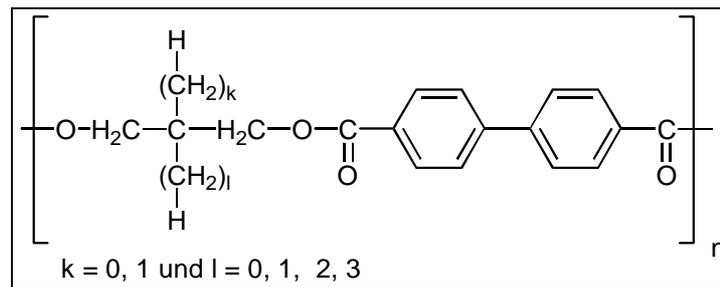


Abb. 62: Wiederholungseinheit der Polyester DP 1.2 (k=1, l=2) und DP 1.3, (k=1, l=3).

Tabelle 7: Gruppenbeiträge^[110] der Wiederholungseinheit von DP 1.2 und DP 1.3 zur Molrefraktion ($\lambda = 589 \text{ nm}$).

R_{LL}	DP 1.2	DP 1.3
-C₆H₄-	2*25,03	2*25,03
-COO-	2*6,71	2*6,71
-CH₂-	3*4,649	4*4,649
-CH₃	2*5,644	2*5,644
-CR₁R₂-	2,58	2,58
ΣR_{LL}	91,295	95,944

Gleichung (3.7.1-1) beschreibt den Gruppenanteil des Brechungsindex^[110].

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V; \quad V = \frac{M}{\rho} = M \cdot V_{\text{spez.}} \quad (3.7.1-1)$$

Mit Gleichung (3.7.1-2) wird der Brechungsindex n als Funktion von $V_{\text{spez.}}$ (spezifisches Volumen) beschrieben^[110].

$$n = \left(\frac{1 + 2 \frac{R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad R_{LL} = \Sigma R_{LL} \quad (3.7.1-2)$$

(M=Molare Masse der Wiederholungseinheit, $V_{\text{spez.}}$ =spezifisches Volumen, V=Molvolumen, ρ =Dichte, n=Brechungsindex, R_{LL} =Gruppenbeitrag der Molrefraktion, ΣR_{LL} =Gruppenbeitrag der Wiederholungseinheit)

Mit Hilfe der in Kap. 3.5 beschriebenen Temperatur und Druckabhängigkeit von $V_{\text{spez.}}$ kann wie folgt der Brechungsindex als Funktion der Temperatur bzw. des Druckes beschrieben werden.

Die Abbildungen 63 und 64 zeigen die Brechungsindexabhängigkeiten von n und T für die Polyester DP 1.2 und DP 1.3. Auffällig ist, dass der thermooptische Koeffizient (dn/dT) für beide Polyester negativ ist. Ein negatives (dn/dT) wirkt somit einer Längenänderung optischer Resonatoren (Polymerfilme) aufgrund einer Temperaturerhöhung entgegen. Der Polyester DP 1.2 zeigt eine stärkere Überkompensation der Längenausdehnung als DP 1.3.

Die Druckabhängigkeit des Brechungsindex wird durch den photoelastischen Koeffizienten (dn/dP) beschrieben. Dieser Koeffizient ist für beide Polyester, DP 1.2 und DP 1.3, positiv. Eine Längenänderung aufgrund einer Druckerhöhung ist im Sinne einer allseitigen Stauchung negativ. Diese negative Längenänderung wird im Gegensatz zum thermooptischen Koeffizienten durch einen positiven photoelastischen Koeffizienten kompensiert. Der Polyester DP 1.3 zeigt eine stärkere Überkompensation der negativen Längenänderung als DP 1.2. Zusammenfassend ist zu sagen, dass (dn/dT) möglichst verschieden von α , bzw. (dn/dP) verschieden von κ sein muss, da sie sich in ihrer Wirkung gegeneinander aufheben.

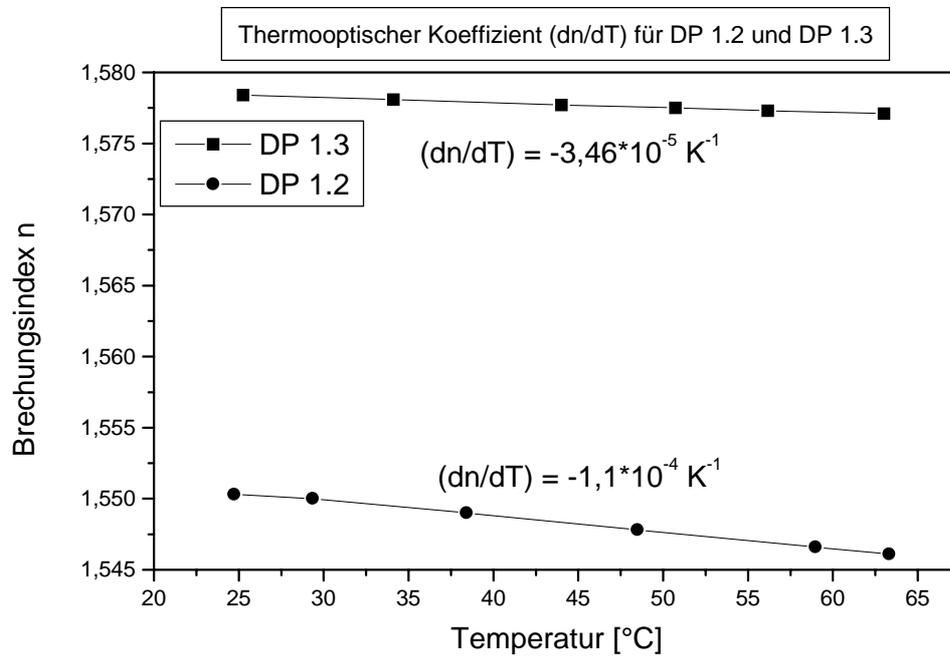


Abb. 63: Thermooptischer Koeffizient für DP 1.2 und DP 1.3.

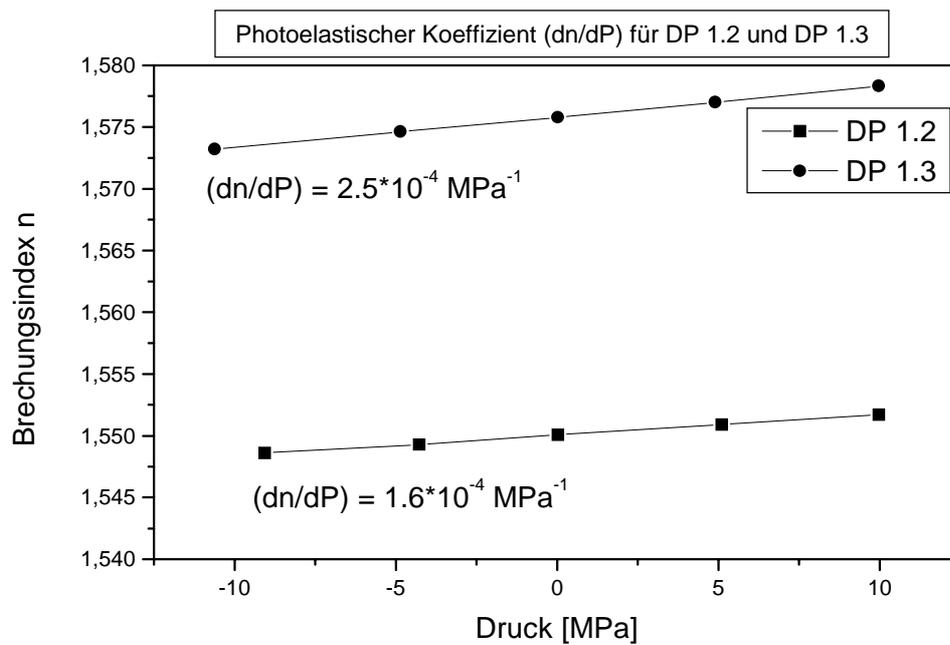


Abb. 64: Photoelastischer Koeffizient für DP 1.2 und DP 1.3.

3.7.2 Längenänderung des optischen Resonators

Eine geometrische Längenänderung eines Polymerfilms, hervorgerufen durch eine Temperatur- oder Druckänderung, wird durch den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_L oder der Kompressibilität κ beschrieben.

Die geometrische Längenänderung des Polymerfilms wird wie folgt aus α_L und κ berechnet:

$$L_E \cong L_A(1 + \alpha_L \cdot \Delta T); \alpha_L \cong \frac{1}{3}\alpha_v \text{ mit } \alpha_v = 3\alpha_L^2\Delta T + 3\alpha_L\Delta T^2 + \alpha_L^3\Delta T^3 \quad (3.7.2-1)$$

$$L_E \cong L_A(1 - \kappa \cdot \Delta P) \quad (3.7.2-2)$$

Für die Längenänderung infolge einer Temperaturerhöhung (3.7.2-1) wurde angenommen, dass die Polyester DP 1.2 und DP 1.3 im Glaszustand (amorpher Film)

isotrop sind, so dass gilt: $\alpha_L \cong \frac{1}{3}\alpha_v$.

Die negative Längenänderung infolge einer Druckerhöhung (3.7.2-2) setzt eine allseitig isotrope Stauchung des Polymerfilms voraus.

Tabelle 9: Zusammenfassung der berechneten bzw. gemessenen Parameter zur Simulation der faseroptischen Temperatur- und Druckmessung.

	DP 1.2	DP 1.3
L_A [μm]	5	5
ΔT [K]	15	15
ΔP [MPa]	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
$\lambda_1; \lambda_2$ [nm]	746; 764	746; 764
α_v [$\text{cm}^3 \text{K}^{-1} \text{g}^{-1}$]	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
α_L [$\text{cm K}^{-1} \text{g}^{-1}$]	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
κ [$\text{cm}^3 \text{MPa}^{-1} \text{g}^{-1}$]	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
(dn/dT) [K^{-1}]	$-1,1 \cdot 10^{-4}$	$-3,5 \cdot 10^{-5}$
(dn/dP) [MPa^{-1}]	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
n_A	1,5501	1,5786

3.7.3 Simuliertes Temperatur- und Druckverhalten von DP 1.2 und DP 1.3

Die in Kap. 3.6 diskutierten empirischen Messergebnisse für Temperatur und Druck werden nun unter Berücksichtigung der in Tabelle 10 zusammengefassten Parameter mit Hilfe eines Mathematik-Programmes (MATLAB Version .4.0) simuliert. Mathematische Grundlage der Simulation ist die Gleichung (3.7.3-1) und das Zwei-Punkte-Multiplex-Verfahren (siehe Kap. 2.6.2).

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{F \cdot \sin^2\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot L}{\lambda}\right)}{1 + F \cdot \sin^2\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot L}{\lambda}\right)} \quad (3.7.3-1)$$

$$F \equiv \frac{4R}{(1-R)^2} \quad (3.7.3-1)$$

F=Finessefaktor

$$R_{1/2} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (3.7.3-1)$$

$R_{1/2}$ =Reflektivität, n_1 =Brechungsindex Vakuum, n_2 =Brechungsindex Polyesterfilm

Abbildung 65 skizziert einen optischen Resonator (Polyesterfolie [n_2] DP 1.2 oder DP 1.3) mit Vakuum [n_1] als reflektierende Grenzschicht.

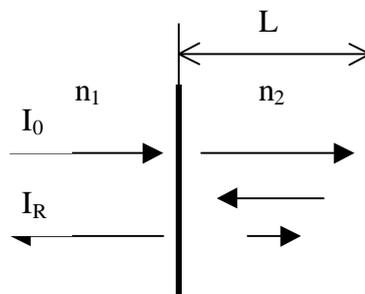


Abb. 65: Geometrische Anordnung des optischen Resonators.

Die Abbildungen 66 und 67 zeigen das simulierte Temperatur- bzw. Druckverhalten der optischen Resonatoren aus den Polyestern DP 1.2 und DP 1.3 in einem Fabry-Perot-Messaufbau.

Vergleicht man nun die empirisch ermittelten Messergebnisse (siehe Kap. 3.6) mit den simulierten Ergebnissen für das Temperatur- und Druckverhalten der Polyester DP 1.2 und DP 1.3, so kann zusammenfassend gesagt werden, dass die Simulation die empirisch ermittelten Temperatur- und Druckempfindlichkeiten der Polyester DP 1.2 und DP 1.3 tendenziell widerspiegelt.

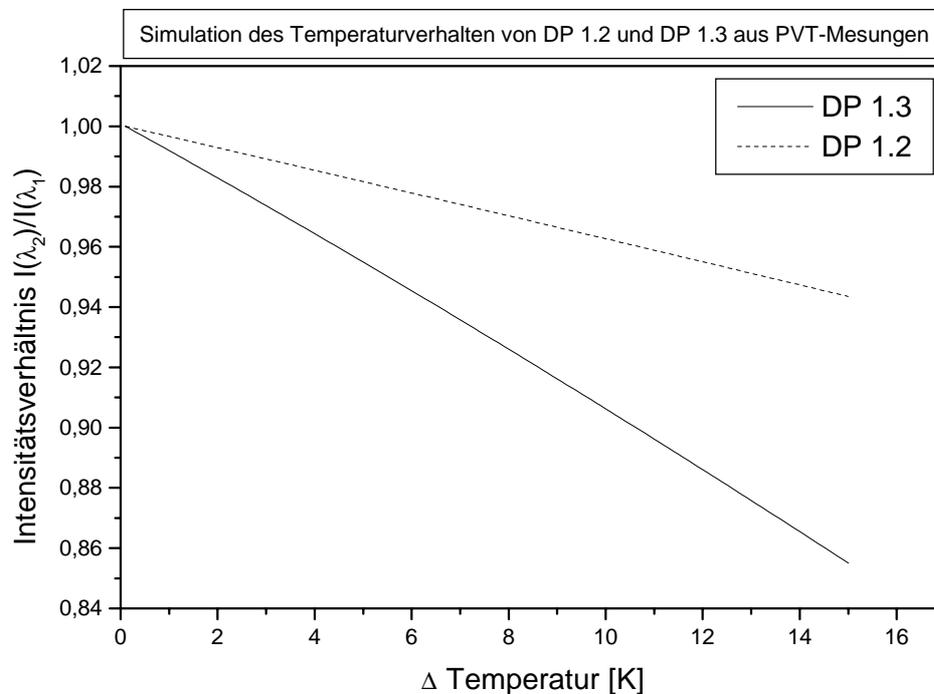


Abb. 66: Simuliertes Intensitätsverhältnis als Funktion der Temperatur für DP 1.2 und DP 1.3.

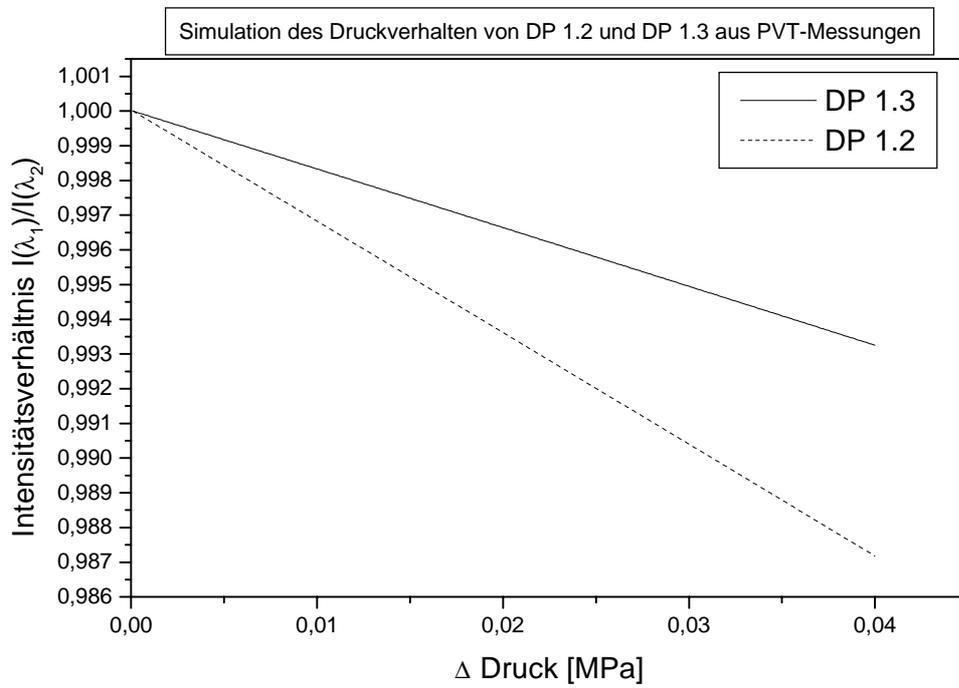


Abb. 67: Simuliertes Intensitätsverhältnis als Funktion des Druckes für DP 1.2 und DP 1.3.

Im einzelnen ergeben sich die empirischen und berechneten bzw. simulierten Messergebnisse für die Temperatur- und Druckempfindlichkeit wie folgt:

Tabelle 10: Vergleich der empirischen und simulierten Temperatur- und Druckempfindlichkeiten.[#]

	empirisch	simuliert
DP 1.2		
T-Empfindlichkeit [K⁻¹]	0,4	0,03
P-Empfindlichkeit [MPa⁻¹]	1,2*10⁻⁴	3*10⁻⁴
DP 1.3		
T-Empfindlichkeit [K⁻¹]	0,05	0,01
P-Empfindlichkeit [MPa⁻¹]	2,4*10⁻⁴	6*10⁻⁴
Verhältnis DP 1.2: DP 1.3		
Temperatur	1 : 8	1 : 3
Druck	1 : 0,5	1 : 0,5

Bei kleinen Resonatorlängenänderungen, wie im Falle einer Druckmessung, stimmen die empirisch ermittelten Verhältnisse der Druckempfindlichkeiten mit den simulierten Ergebnissen überein.

Die Abweichung vom empirischen zum simulierten Verhältnis^I der Temperaturempfindlichkeit (T(DP 1.2) : T(DP 1.3)) von 1:8 im Vergleich zu 1:3 (siehe Tabelle 10) zeigt, dass bei größeren Längenänderungen eines optischen Resonators andere Größen wie zum Beispiel dispersive Effekte ($dn/d\lambda$) nicht vernachlässigt werden können, weil die stärkere Brechungsindexänderung mit einer größeren Längenänderung des Resonators einhergeht.

[#] Die Temperatur- bzw. Druckempfindlichkeit ist die Steigung der $I(\lambda_2)/I(\lambda_1)$ -T bzw. P-Kurve.

^I Verhältnis: Die in Tab. 10 angegebenen empirischen und simulierten Verhältnisse beschreiben die Unterschiede der Temperatur- bzw. Druckempfindlichkeiten der Polyester DP 1.2 und DP 1.3 zueinander. **Beispiel Temperatur:** Ein Verhältnis von 1:8 für DP 1.2:DP 1.3 bedeutet, dass DP 1.3 eine 8 mal höhere Temperaturempfindlichkeit besitzt als DP 1.2.

Weiterhin ist auch zu berücksichtigen, dass sich die berechneten Brechungsindexänderungen (dn/dT) und (dn/dP) in der Realität anders verhalten, da sich durch eine größere Längenänderung, wie im Falle einer Temperaturmessung, Orientierungseffekte entlang der Hauptkette der Polyester DP 1.2 und DP 1.3 überproportional bemerkbar machen könnten.

Diese möglichen Orientierungseffekte im optischen Resonator hätten eine größere Brechungsindexabhängigkeit in Bezug auf das spezifische Volumen zur Folge. Da die Berechnung der Brechungsindexabhängigkeiten von Druck und Temperatur jene möglichen Anisotropien im Resonatormaterial nicht berücksichtigt, kommt es zu den obengenannten Unterschieden zwischen simulierten und empirisch ermittelten Temperaturempfindlichkeiten.

Tabelle 11: Vergleich^{II} der Temperatur- und Druckempfindlichkeiten von DP 1.2 und DP 1.3 mit Polystyrol und Polycarbonat.

	DP 1.2	DP 1.3	Vestyron (PS)	Makrolon (PC)
Temperatur [K^{-1}]	0,4	0,05	0,25	0,3
Druck [MPa^{-1}]	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	keine	keine

^{II} Eine ausführliche Zusammenfassung aller untersuchten Polymere wird im Abschlußbericht des BMBF-Verbundprojektes „Faseroptische temperaturkompensierte Drucksensoren für die Medizin“ gezeigt^[124].

3.8 NMR-spektroskopische Analyse der Polyesterreihe DP (n,m)

Im nachfolgenden Abschnitt werden die zur Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen NMR-spektroskopischen Messdaten (^1H , ^{13}C -(^1H)-breitbandentkoppelt in Lösung) vorgestellt. Zusammenfassend kann zu ^1H , ^{13}C -(^1H)-breitbandentkoppelten NMR-Messungen folgendes gesagt werden:

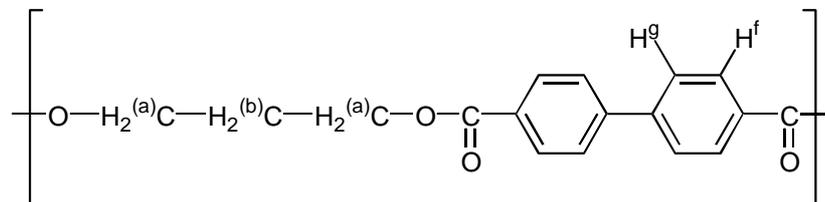
^1H -NMR-Spektroskopie in Lösung:

Die Resonanzsignale der ^1H -Messungen zeigen die für Polymere typischen breiten Signale, welche aufgrund der stark verhinderten Segmentrotation im Vergleich zu niedermolekularen Verbindungen weniger stark aufgelöst werden. Für die Spacer-Bausteine, den verzweigten 2,2'-Alkyl-1,3-propandiolen, fand man Verschiebungswerte, die denen in einer Dissertation von G. Poersch gefundenen Werte ähneln. G. Poersch^[54] verwendete die gleichen Spacer, benutzte jedoch als Mesogene Gruppe die aromatische p-Terphenyl-Einheit anstelle der aromatischen p-Diphenyl-Einheit, welche in dieser Arbeit verwendet wurde. Die aromatische p-Diphenyl-Einheit zeigt ein für diese Gruppe typisches Aufspaltungsmuster (zwei Dupletts).

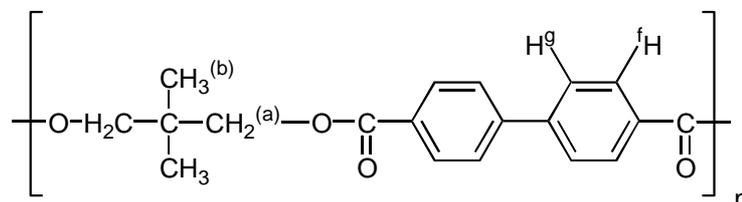
^{13}C -Spektroskopie in Lösung:

Die hochaufgelösten ^{13}C -NMR-Messungen wurden mit Hilfe einer ^1H -Breitbandentkopplung ausgeführt. Zur eindeutigen Zuordnung quartärer-C-Atome, CH_2 - und CH_3 -Gruppen wurden weitere Messungen unter Anwendung einer DEPT 90 und DEPT 135 Pulsfolge durchgeführt. Die ermittelten Verschiebungswerte der Spacer-Bausteine sind den, in der Arbeit von G. Poersch gefundenen Werten ähnlich. Die Mesogene Gruppe zeigt die für diese Einheit typischen Resonanzsignale.

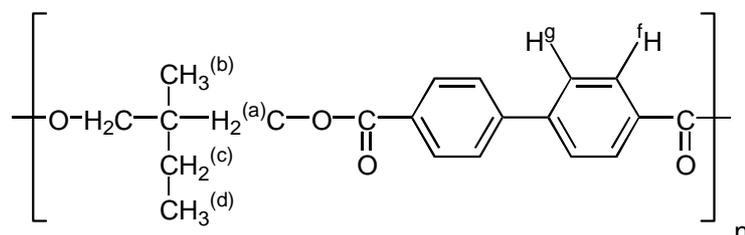
Im einzelnen werden die ermittelten Verschiebungswerte der ^1H , ^{13}C -(^1H)-Breitbandentkoppelten-NMR-Messungen wie folgt tabellarisch zusammengefasst:

¹H-NMR-Spektroskopie in Lösung:**Polyester DP 0.0****Tabelle 12: Verschiebungswerte des *Polyester DP 0.0* in ppm (TMS-Standard).**

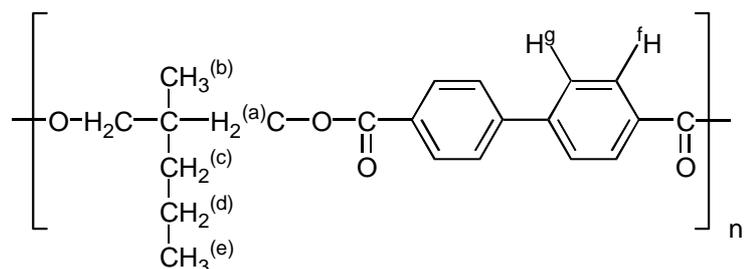
Polyester	H_a	H_b	H_f	H_g
DP (0.0)	4,72	2,49	8,18	7,79

¹H-NMR-Spektroskopie in Lösung:**Polyester DP (1.1)****Tabelle 13: Verschiebungswerte des *Polyester DP (1.1)* in ppm (TMS-Standard).**

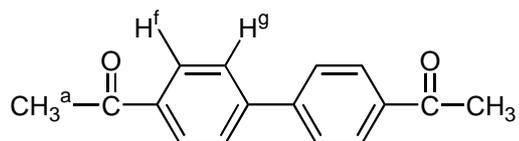
Polyester	H_a	H_b	H_f	H_g
DP (1.1)	4,55	1,47	8,16	7,75

Polyester DP (1.2)**Tabelle 14: Verschiebungswerte des *Polyesters DP (1.2)* in ppm (TMS-Standard).**

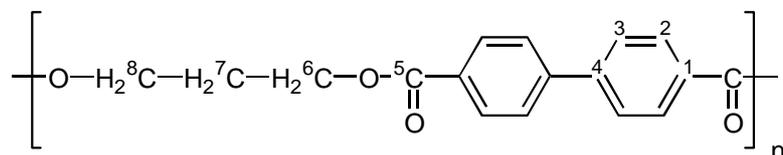
Polyester	H_a	H_b	H_c	H_d	H_f	H_g
DP (1.2)	4,33	1,14	1,63	1,00	8,11/8,13	7,65/7,67

Polyester DP (1.3)**Tabelle 15: Verschiebungswerte des *Polyester DP (1.3)* in ppm (TMS-Standard).**

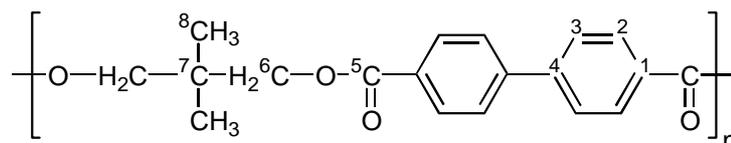
Polyester	H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	H_f	H_g
DP (1.3)	4,32	1,16	1,52	1,36	0,95	8,11/8,13	7,65/7,67

Ester DMD**Tabelle 16: Verschiebungswerte des *Esters DMD* in ppm (TMS-Standard).**

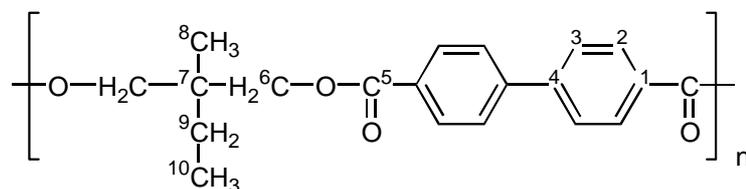
Ester	H_a	H_f	H_g
DMD	3,82	7,87/7,89	7,45/7,47

¹³C-Spektroskopie in Lösung:**Polyester DP 0.0**Tabelle 17: Verschiebungswerte des *Polyester DP 0.0* in ppm (CDCl₃-Standard, gelöst in Trifluoressigsäure).

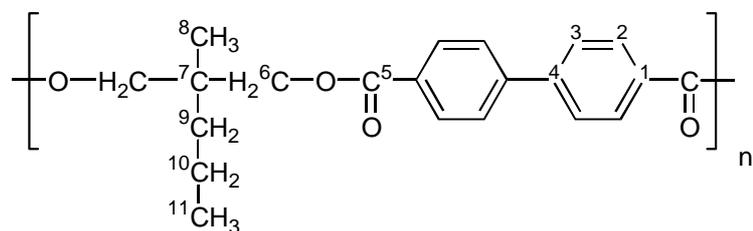
Polyester	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
DP (0.0)	127,84	130,65	128,75	145,64	169,84	63,84	77,00	27,89

Polyester DP (1.1)Tabelle 18: Verschiebungswerte des *Polyester DP (1.1)* in ppm (CDCl₃-Standard).

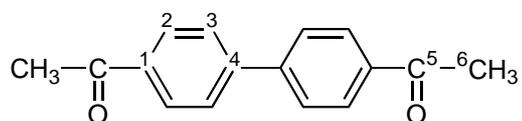
Polyester	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
DP (1.1)	130,45	132,36	129,46	147,73	172,10	67,86	37,18	22,57

Polyester DP (1.2)Tabelle 19: Verschiebungswerte des *Polyester DP (1.2)* in ppm (CDCl₃-Standard).

Polyester	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
DP (1.2)	129,6	130,2	127,3	144,4	166,1	68,3	37,9	18,9	27,3	7,7

Polyester DP (1.3)**Tabelle 20: Verschiebungswerte des Polyester DP (1.3) in ppm (CDCl₃-Standard).**

Polyester	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
DP (1.3)	129,7	130,2	127,3	144,4	166,1	68,6	37,9	19,4	37,4	16,6	14,9

Ester DMD**Tabelle 21: Verschiebungswerte des Esters DMD in ppm (TMS-Standard).**

Ester	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
DMD	130,2	132,1	129,0	147,3	172,7	54,5

4 Experimenteller Teil

4.1 Ausgangsverbindungen

Die für die Präparation verwendeten Lösemittel wurden nach konventionellen Labormethoden gereinigt und absolutiert^[112]. Die nachfolgend aufgeführten Chemikalien wurden im Handel bezogen:

Tabelle 22: Liste der verwendeten Substanzen.

Substanz	Reinheit	Hersteller
1,3-Propandiol	PA	Fluka
2,2'-Dimethyl-1,3-propandiol	PA	Fluka
2-Ethyl-2'-methy-1,3-propandiol	PA	Aldrich
2-Ethyl-2'-propyl-1,3-propandiol	PA	Fluka
4,4''Dicarboxy-p-biphenyl	PA	Aldrich
Pyridin	PA	Fluka
Tetrahydrofuran	PA	Fluka
Toluol	PA	Fluka
Thionylchlorid	PA	Fluka
Ethanol	PA	Fluka
4-Dimethyl-aminopyridin	PA	Fluka

Die durchgeführten Synthesen erfolgten unter Feuchtigkeitsausschluss. Hierzu wurden die Versuchsaapparaturen mit Trockenrohren, gefüllt mit Silicagel, versehen oder unter Schutzgas (getrocknetes Argon) gesetzt.

4.2 Darstellung der Polyester DP n,m

Alle nachfolgend beschriebenen Darstellungen der Polyester DP n,m wurden mittels Polykondensation in Lösung (Toluol) durchgeführt.

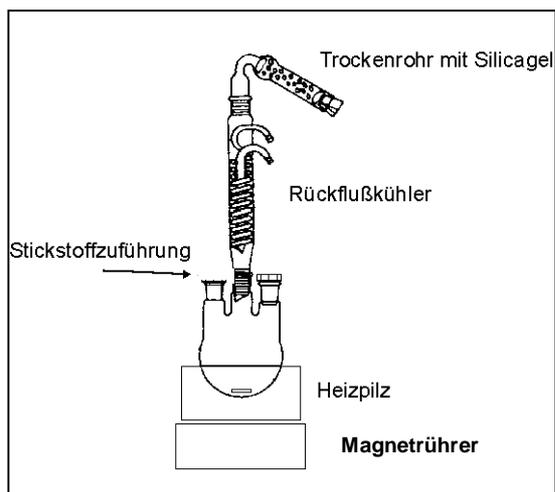


Abb. 68: Versuchsanordnung zur Synthese von Polyester in Lösung.

4.2.1 Darstellung von 4,4''-Dichlorfomyl-p-diphenyl

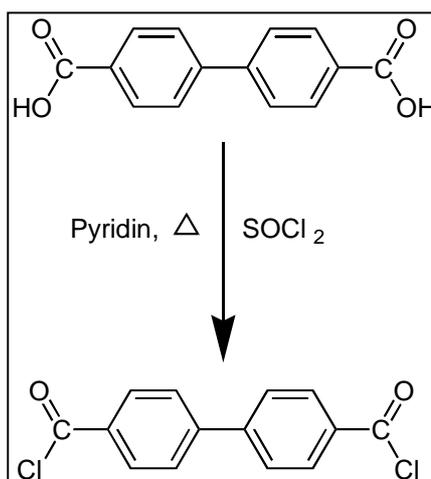


Abb. 69: Reaktionsschema der Synthese von 4,4''-Dichlorfomyl-p-diphenyl.

Versuchsdurchführung:

24,2 g (100 mmol) 4,4'-Dicarboxy-p-biphenyl wurden in 400 ml frisch destilliertem Thionylchlorid in einem 1000 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler suspendiert. Der Reaktionsansatz wurde anschließend mit 4.6 ml absolutem Pyridin versetzt und 4h unter Rückfluss und Wasserausschluss erhitzt. Der heiße Reaktionsansatz wurde durch einen Heißwassertrichter filtriert. Das separierte Filtrat wurde im Wasserstrahlvakuum fast bis zur Trockenheit eingeeengt, während der Filterkuchen verworfen wurde. Das eingeeengte Filtrat wurde in 500 ml absolutem Toluol umkristallisiert. Die bei RT ausgefallenen leicht gelblich gefärbten Nadeln wurden abgenutscht und im HV bei 100°C mehrere Stunden getrocknet bzw. vom Pyridin-Hydrochlorid gesäubert, welches unter diesen Bedingungen aus der Lösung sublimiert.

Ausbeute: 25,6 g (91 %)

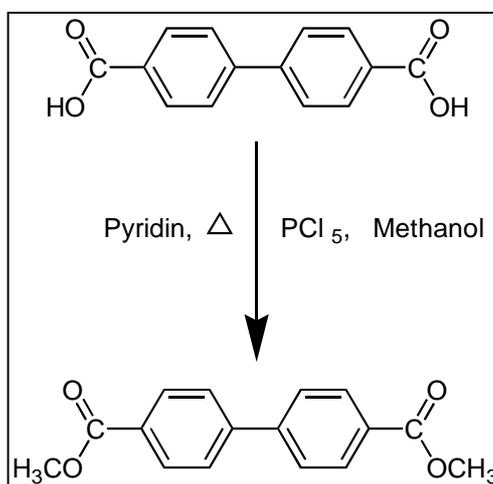
4.2.2 Darstellung von Dimethyl- 4,4'-p-diphenyldicarbonsäureester

Abb. 70: Reaktionsschema der Synthese von 4,4'-p-diphenyldicarbonsäureester.

Versuchsdurchführung:

12,11g (50 mmol) 4,4-Dicarboxy-p-diphenyl und 27,6g (133 mmol) Phosphor(V)chlorid wurden in einem 1000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler in 100 ml absolutem Toluol suspendiert und anschließend 2h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gekocht. Die Suspension war nach einigen Minuten klar und leicht gelb gefärbt. Nachdem der Reaktionsansatz auf RT abgekühlt war, destillierte man diesen bis fast zur Trockenheit im Wasserstrahlvakuum ein. Zu dieser Vorlage wurden unter Eisbadkühlung 150 ml absolutes Methanol so zugetropft, dass ein leichter Rückfluss einsetzte. Der Reaktionsansatz wurde anschließend für weitere 2h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gekocht. Die Reaktionssuspension kühlte man nun auf 0°C ab und neutralisierte sie mit 10% Natriumcarbonat-Lösung. Der ausgefallene farblos glänzende Niederschlag wurde abgenutscht und aus 300 ml Chloroform umkristallisiert. Das separierte Produkt wurde in einem Exikator über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute: 11,8g (87%)

4.2.3 Darstellung der Polyester DP 0.0 und DP 1.1 durch Polykondensation in Toluol

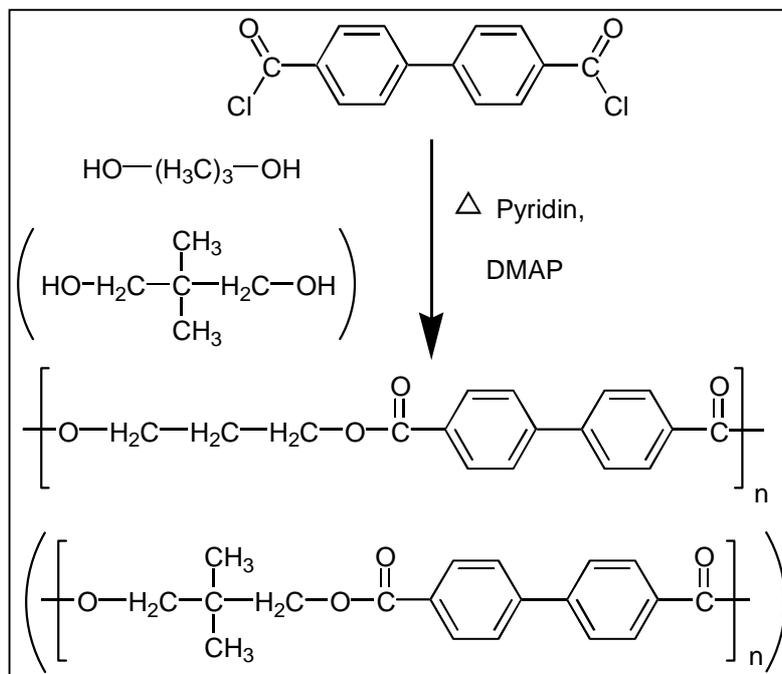


Abb. 71: Reaktionsschema der Synthese von DP 0.0 und (DP 1.1).

Versuchsdurchführung:

7,5g (27 mmol) 4,4'-Dichlorfomyl-p-diphenyl wurden äquimolar mit 1,3-Propanediol (2-Methyl-2-methyl-1,3-propanediol) in 200 ml absolutem Toluol in der Wärme gelöst. Zum Reaktionsansatz fügte man 4,5 ml absolutes Pyridin und 0,15 g 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) hinzu und kochte diesen 48 h unter Rückfluss. Nachdem die Reaktionssuspension auf RT abkühlte, separierte man den Feststoff und verwarf die Lösung, nachdem Fällungsversuche mit dieser kein Produkt mehr lieferte. Der separierte Feststoff wurde anschließend mit insgesamt 100 ml THF gewaschen und im HV bei RT über Silikagel mehrere Tage getrocknet.

4.2.4 Darstellung der Polyester DP 1.2 und DP 1.3 durch Polykondensation in Toluol

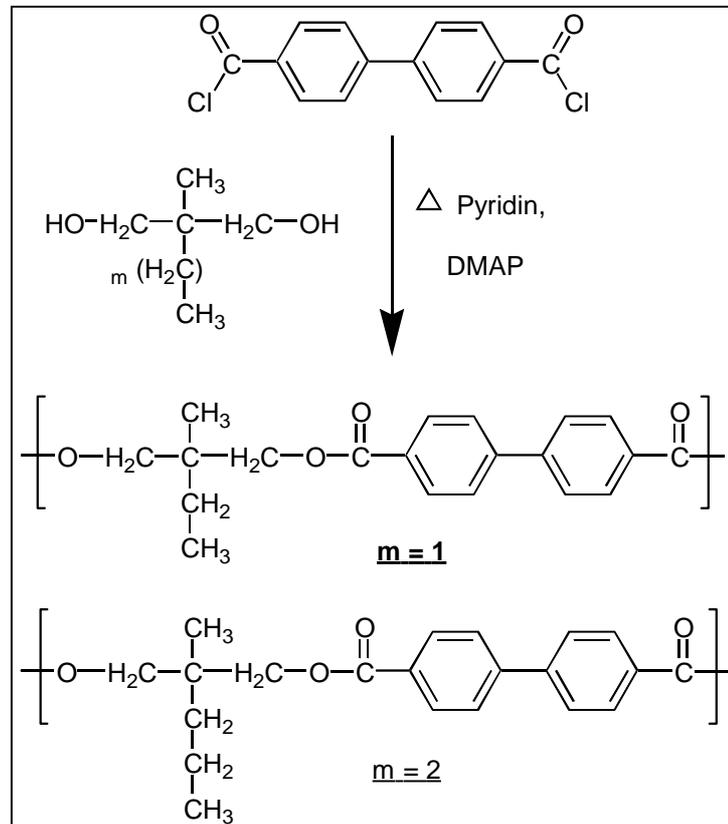


Abb. 72: Reaktionsschema der Synthese von DP 1.2 ($m = 1$) und DP 1.3 ($m = 2$).

Versuchsdurchführung:

7,5g (27 mmol) 4,4'-Dichlorfomyl-p-diphenyl wurden äquimolar mit 2-Methyl-2-ethyl-1,3-propandiol { $m=1$ } bzw. 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol { $m=2$ } in 200 ml absolutem Toluol in der Wärme gelöst. Zum Reaktionsansatz fügte man 4,5 ml absolutes Pyridin und 0,15 g 4-Dimethyl-aminopyridin (DMAP) hinzu und kochte diesen 48 h unter Rückfluss. Nachdem die Reaktionslösung auf RT abkühlte, separierte man den gelösten Polyester durch Umfällung in eisgekühltem Ethanol. Der separierte Polyester wurde zwecks Reinigung erneut umgefällt und anschließend mit insgesamt 100 ml Ethanol gewaschen und im HV bei RT über Silikagel mehrere Tage getrocknet.

4.3 Kenndaten der Analysensysteme

4.3.1 Dynamisch-mechanische Torsionspendelmessungen

Die Torsionspendelmessungen wurden mit einem Torsionspendel des Typs ATM3 der Firma Myrenne durchgeführt. Alle Pendelmessungen wurden mit einer Heizrate von 1°C/min im Temperaturbereich von –180 bis 300°C bei einer Messfrequenz von 1 Hz \pm 0,1 Hz durchgeführt. Jede zu untersuchende Verbindung wurde unter Berücksichtigung der o.g. Meßbedingungen mindestens zweimal hintereinander vermessen, so dass mögliche Verspannungen und eine nicht definierte thermische Vorgeschichte der Pendelprobe auszuschließen ist.

Die Herstellung der rechteckigen Pendelproben aus den zu untersuchenden Polyestern erfolgte mittels Fiberglasmatte als Untergrund. Hierzu wurde in einer heizbaren hydraulischen Presse (Typ, Weber PW 10) eine Sandwich-Struktur (Herstellungsverfahren siehe Abbildung 12, Kap. 2.5.1.1.2) gefertigt. In einem weiteren Schritt wurden die geometrischen Abmessungen mit einer Mikrometerschraube ermittelt. In Tabelle 22 werden die Bedingungen (Pressdruck und Temperatur) der Probenherstellung der einzelnen Polyester zusammengefasst.

Tabelle 23: Herstellungsbedingungen der Pendelproben.

	DP 0.0	DP 1.1	DP 1.2	DP 1.3
Temperatur [°C]	270	240	150	150
Druck-Kraft [kN]	20	20	20	20

4.3.2 Differentialkalorimetrie (DSC)

Die kalorimetrischen Messungen der untersuchten Polyester erfolgten mit einem leistungskompensierten Differenzkalorimeter des Typs DSC-7 der Firma Perkin-Elmer. Die verwendeten Heiz- bzw. Kühlraten betragen 10°C/min, 30°C/min und 50°C/min. Die Einwaagen variierten zwischen 5 und 15 mg.

Im verwendeten Temperatur-Messbereich zwischen 0°C und 300°C erfolgte eine Temperaturkalibrierung mit einem Indium- und Zinn-Standard.

4.3.3 PVT-Messungen

Die PVT-Messungen zur Ermittlung der Volumenausdehnungskoeffizienten α_V und der Kompressibilität κ wurden in einer Apparatur GNOMIX[®] nach Zoller durchgeführt. Die druckabhängigen Untersuchungen wurden in 10 MPa-Schritten im Druckbereich zwischen 0 MPa und 200 MPa durchgeführt. Die Temperatur wurde hierbei über eine Temperatur-Kontrolleinheit konstant gehalten.

Die temperaturabhängigen Messungen wurden mit Heiz- bzw. Kühlraten von 20 K/min in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur (25°C) bis 320 °C durchgeführt.

Der Druck wurde über eine Druck-Kontrolleinheit über dem zu messenden Temperaturbereich konstant gehalten.

Die zu messenden Proben wurden hierzu mit Hilfe einer IR-Pressen (10 bar Anpressdruck) zu Tabletten (7mm Durchmesser, 3-4mm Höhe) gepresst. Das Presswerkzeug mit Probenmaterial wurde in einem Vakuumofen auf 150°C erhitzt und anschließend heiß gepresst.

4.3.4 Polarisationsmikroskopie

Alle lichtmikroskopischen Untersuchungen der Polyester wurden mit einem Polarisationsmikroskop vom Typ Orthoplan der Firma Leitz durchgeführt. Die Herstellung der Präparate erfolgte durch Auftragen einer Spatelspitze Substanz zwischen zwei Deckgläsern und erwärmen dieser, mittels Heiztisch vom Typ 350 der Firma Leitz, gesteuert von einem Steuergerät vom Typ LC1 des Herstellers Julabo. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen RT und 350°C. Die Texturen wurden mit einer Systemkamera der Firma Leitz bei Lichtwerten zwischen 4 und 5,6 und Belichtungszeiten zwischen 10 und 25 sec. fotografiert. Als Filmmaterial wurden Farbtageslichtfilme mit Empfindlichkeiten zwischen ISO 100/21° und ISO 200/24° der Firma Kodak und Fuji verwendet.

4.3.5 Schmelzviskosimetrie

Alle Schmelzviskositätsmessungen wurden mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter der Firma Rheometrics Scientific (Typ ARES) durchgeführt. Der Durchmesser der Kegel-Platte Anordnung betrug 25mm. Die elektrisch beheizbaren Platten arbeiten in einem Temperaturbereich von RT bis 350°C. Die einstellbaren Heizraten variieren von 0,2 bis 20 K/min. Die Anregungsfrequenzen liegen zwischen 10^{-3} bis 16 Hz.

4.3.6 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Messungen in Lösung erfolgten mit einem Fourier-Transform-Spektrometer des Typs WM500 der Firma Bruker. Hierzu wurden ^1H -Messungen sowie ^{13}C unter ^1H Breitbandentkopplung und Anwendung von DEPT 90 und 135 durchgeführt (Messfrequenz=500 MHz).

4.3.7 Ausschlusschromatographie (SEC-MALLS-Messung)

Die Molmassenbestimmung der bei RT löslichen Polyester erfolgte mit einer SEC-MALLS Apparatur der Firma Waters GmbH mit kombiniertem Streulichtphotometer der Firma Wyatt Technology (Typ DAWN F). Die verwendeten SEC-Säulen stammen von der Firma MZ Analysentechnik GmbH (Typ: HEMA 40, 100 und 1000). Die stationäre Phase der HEMA-Säulen bestand aus Hydroxyethylmethacrylat vernetzt mit Ethylenglykol. Als mobile Phase wurde Kresol/ CHCl_3 verwendet.

4.3.8 Herstellung der „dünnen“ Polymerschichten mittels Spincoatingverfahren

Alle Polymerfilme wurden mit Hilfe des Spincoatingverfahrens mit einer Lackschleuder der Firma KSM Karl Suss Technique S.A. des Typ`s RC5STD hergestellt. Hierzu wurden undotierte 3“ Silizium-Wafer der Firma Silchem als Trägermaterial verwendet. Die Polymerlösungen wurden aus jeweils 0,5g Polyester in 10 ml THF hergestellt. Anschließend wurden die beschichteten Si-Wafer im Exicator über Silicagel bei RT im Drehschieberpumpenvakuum über Nacht getrocknet. In der nachfolgenden Tabelle werden die Prozessbedingungen für die Herstellung der Polymerfilme aus den Polyestern DP 1.2 und DP 1.3 zusammengefasst.

Tabelle 24: Prozessbedingungen der Herstellung der Polymerfilme DP 1.2/ DP 1.3 auf 3“ Si-Wafern.

	C(Lösung) [g/l]	Schleuderum- drehung [rpm]	Winkelbeschleu- nigung [rpm/sec]	Schleuderzeit [sec]
DP 1.2	50	2000	100	5
DP 1.3	50	2000	100	5

4.3.9 Faseroptische Temperatur- und Druckmessung

Die faseroptischen Temperatur- und Druckmessungen wurden im nachstehend skizzierten Versuchsaufbau durchgeführt. Die spektrale Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit einem Gitterspektrometer (Spektralbereich: 221nm bis 1182nm auf einer Diodenzeile mit 1024 Elementen) der Firma IKS-Optoelektronik. Als Weißlichtquelle wurde eine 100 W Halogenlampe verwendet. Die optoelektronische Datenübertragung erfolgte mit einer Multimode Glasfaser vom Typ AS 100/140 IRA (Kern-/Manteldurchmesser 100µm/140µm) der Firma Fiberware GmbH.

Als Referenz-Sensor für die Temperaturmessungen wurde ein PT 100 Temperatursensor benutzt, während für die Druckmessungen ein temperaturkompensierter Absolutdruck-Sensor des Typs SCX05DNC (Druckbereich 345 mbar, Empfindlichkeit 6,0 mV/psi) von Bürkin eingesetzt wurde.

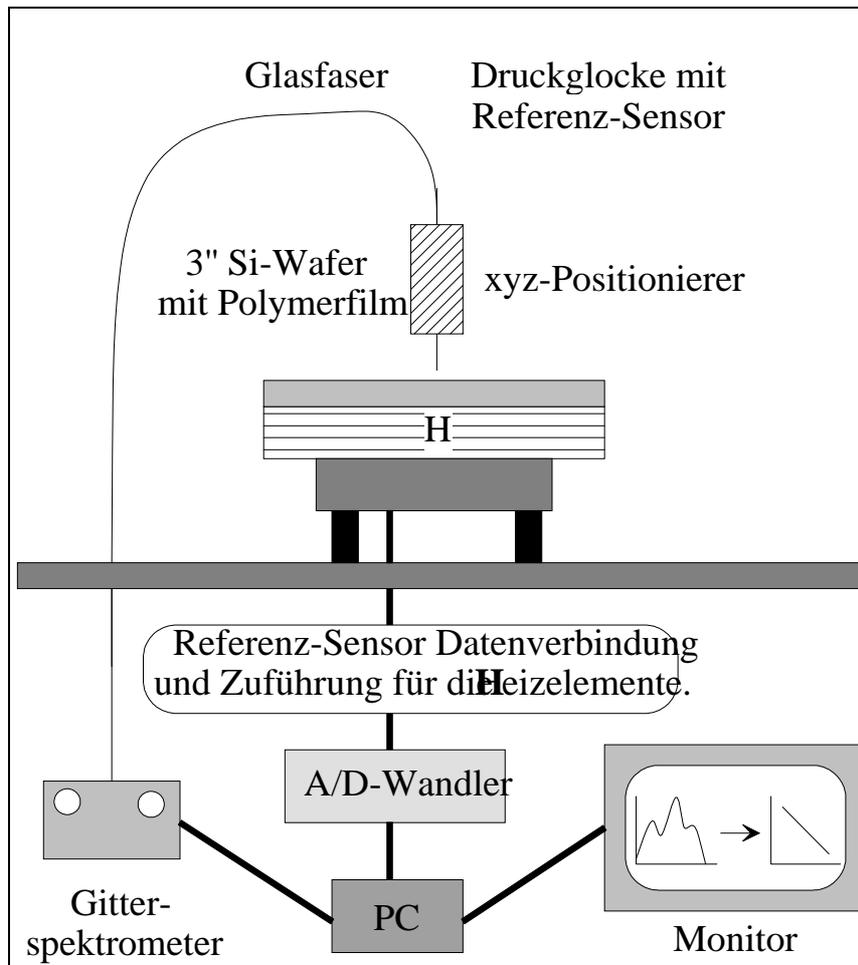
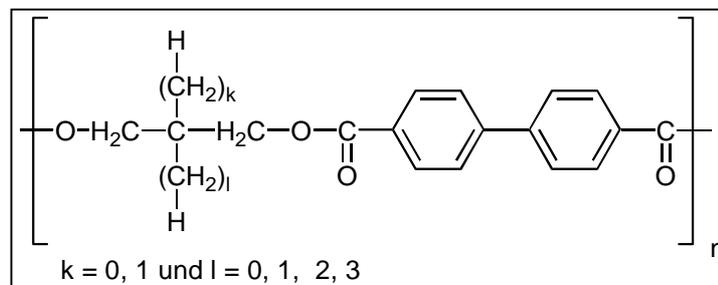


Abb. 73: Schematischer Aufbau der faseroptischen Temperatur- und Druckmessung.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das thermotrope Phasenverhalten der nachfolgend dargestellten semiflexiblen Polyesterreihe untersucht. Neben der Charakterisierung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurde die Verwendung dieser Polyester als Resonatormaterial in einem Fabry-Perot Interferometer eines faseroptischen Blutdrucksensors untersucht.



Zur Einschätzung der empirisch ermittelten Temperatur- und Druckmesswerte des aus den amorphen Spezies DP 1.2 und DP 1.3 aufgebauten Fabry-Perot Interferometers wurden PVT-Messungen zur Ermittlung thermodynamischer Größen wie $\alpha_V(T)$ und $\kappa(P)$ durchgeführt. Weiterhin wurde die Gültigkeit der Ehrenfest'schen Gleichungen am Glasübergang überprüft.

Anhand einer Simulation, die auf die Verwendung von $\alpha_V(T)$ und $\kappa(P)$ zur Berechnung der Resonatorlängenänderung zurückgreift, konnte das Temperatur- bzw. Druckverhalten der Polyester DP 1.2 und DP 1.3 verifiziert werden. Anregung zu dieser Simulation war das Vorhersagen von Temperatur- und Druckverhalten bestimmter Polymere bei Kenntnis entsprechender thermodynamischer Kenngrößen.

Die Untersuchung des thermotropen Phasenverhalten hat gezeigt, dass mit steigender Anzahl von Methylengruppen in der Seitenkette des Spacermoleküls die Übergangstemperaturen wie Klärpunkte, Schmelztemperaturen oder Glastemperaturen herabgesetzt werden können.

Mit dem Einbau zusätzlicher Methylengruppen erhöht sich die Löslichkeit in organischen Lösemitteln wie THF oder Toluol.

Die zusätzlichen Methylengruppen unterbinden Kristallisationsvorgänge aufgrund sterischer Behinderungen. Eine Folge der deutlich verbesserten Löslichkeit der amorphen Spezies DP 1.2 und DP 1.3 im Vergleich zu den teilkristallinen Polyestern DP 0.0 und DP 1.1 sind die sehr guten filmbildenden Eigenschaften.

Hierdurch war es erst möglich, die Polyester DP 1.2 und DP 1.3 zur Herstellung dünner Polymerfilme (5 bis 10 μm dick) zu verwenden.

Während DP 0.0 und DP 1.1 thermotropes flüssigkristallines Verhalten zeigen, sind die amorphen Polyester DP 1.2 und DP 1.3 in der Ausbildung ihrer flüssigkristallinen Phasen gehemmt. Beide Polyester zeigen beim Abkühlen aus der Schmelze monotrope Phasenübergänge bei Temperaturen zwischen 220°C und 230°C.

DMTA-Messungen mit einem Torsionspendel zeigen eine genügend große Empfindlichkeit zur Detektion von Relaxationsprozessen bei tiefen Temperaturen ($T < -40^\circ\text{C}$). So konnte sogar gezeigt werden, dass durch den Einbau nur einer weiteren Methylengruppe in der Seitenkette des Spacers von DP 1.1 zu DP 1.2 ein zusätzliches Relaxationsgebiet bei Temperaturen unterhalb von -100°C zu beobachten ist. Der Einbau weiterer Methylengruppen, wie es beim Polyester DP 1.3 der Fall ist, vergrößert das Relaxationsgebiet.

Mit Ausnahme von DP 0.0, zeigen alle anderen Spezies einen deutlichen Glasübergang bei 100°C. Dieser Glasübergang konnte durch weitere Messungen wie DSC und polarisationsmikroskopische Untersuchungen bestätigt werden.

Ferner zeigt DP 1.3 unterhalb von T_G eine signifikante Druckabhängigkeit des Volumenausdehnungskoeffizienten $\alpha_V(P)_T$. Der beobachtete barotrope Übergang erfolgt zwischen 40 MPa und 100 MPa. Zurückzuführen ist dieser Übergang wahrscheinlich auf eine Änderung der Packungsdichte im Glaszustand.

Nähere Untersuchungen, wie die Bestimmung der Beweglichkeit von Seitengruppen im Spacer, mit NMR-Messungen würden mögliche Hinweise auf Packungsdichteänderungen geben.

Die Überprüfung der Ehrenfestschen Gleichungen am Glasübergang hat gezeigt, dass die Glasumwandlungen aller untersuchten Polyester (DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3) keine thermodynamischen Umwandlungen 2. Ordnung sind.

Eine Bestimmung des Prigogine-Defay-Verhältnis r zeigte für DP 1.1, DP 1.2 und DP 1.3 ein r größer eins. Die Simulation zur Bestimmung der Resonatorlängenänderung in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur hat gezeigt, dass bei kleinen Längenänderungen infolge einer Druckerhöhung die berechneten Längenänderungen und demzufolge die ermittelten Druckempfindlichkeiten mit den empirisch ermittelten Druckempfindlichkeiten (Druckempfindlichkeitsverhältnis: [empirisch] DP 1.2.: DP 1.3; 1:0,5/ [simuliert] DP 1.2.: DP 1.3; 1:0,5), übereinstimmen.

Im Falle einer Temperaturänderung zeigt sich in der Simulation eine deutlich größere Resonatorlängenänderung. Ein Vergleich der Temperaturempfindlichkeit zwischen empirischer Ermittlung und Simulation zeigt eine signifikante Abweichung der Ergebnisse (Temperaturempfindlichkeitsverhältnis: [empirisch] DP 1.2.: DP 1.3; 1:8/ [simuliert] DP 1.2.: DP 1.3; 1:3).

Grund für das höhere Temperaturempfindlichkeitsverhältnis DP 1.2: DP 1.3 im Experiment ist eine im Vergleich zur Simulation höhere Brechungsindexabhängigkeit von der Temperatur.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Brechungsindexabhängigkeit von der Temperatur in der Simulation auf einer Inkrement-Berechnung beruht. Ein Vergleich der Polyester DP 1.2 und DP 1.3 im Falle einer Temperaturmessung zeigt eine 8 mal höhere Empfindlichkeit, so dass eine Verlängerung der Seitenkette im Spacermolekül diesbezüglich eine Verbesserung bewirken würde. Die höhere Druckempfindlichkeit von DP 1.2 ist vermutlich auf eine günstigere Packungsdichte zurückzuführen.

Eine Verkürzung der Seitenkette würde die filmbildenden Eigenschaften dieser Spezies zerstören. Die Verwendung als optischer Resonator ist somit nicht möglich, so dass eine Verbesserung der Druckempfindlichkeit mit Polyestern des Typ`s DP n,m fragwürdig bleibt.

6 Anhang

Abkürzungen:

α_v	Spezifischer Volumenausdehnungskoeffizient
α	Heizrata
Abb.	Abbildung
b	Breite
\tilde{C}_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
°C	Grad Celsius
DP n,m	poly[oxy(2, 2' dialkylpropan-1, 3-diyl)- carbonylbiphenyl-4, 4'-iylcarbonyl]
DMD	Dimethyldiphenyl
d	Dicke
ρ	Dichte
DMAP	4-Dimethyl-aminopyridin
DSC	<u>D</u> ifferential- <u>S</u> canning- <u>C</u> alorimetrie
DMTA	<u>D</u> ynamisch- <u>m</u> echanische- <u>T</u> orsionpendel- <u>A</u> nalyse
e_R	Einheitsvektor Radius
e_θ	Einheitsvektor Winkel θ
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ESR	<u>E</u> lektronenspin <u>R</u> esonanz
F	Formfaktor
F'	Finessefaktor
f	Torsionsfrequenz des Gesamtsystems
$f(0)$	Frequenz des Systems ohne Probe
G(T)	Gibbsche Energie
$g_1(T)$	Berechnete Basislinie

G	Schubmodul
G'	Scher-Speichermodul
G''	Scher-Verlustmodul
G^*	Komplexes Schubmodul
HR	Heizrate
I_0	Intensität des eingestrahnten Licht
I_r	Intensität des reflektierten Licht
i	Isotrop
k	Kristallin
K	Kelvin
KN	Kilo Newton
γ	Amplitude
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
$\Delta\tilde{H}_U$	Phasenumwandlungsenthalpie
ϑ	Phasenverschiebung
κ	Kompressibilität
Λ	Logarithmisches Dekrement
l	Länge
l_c	Flüssigkristallin
λ	Wellenlänge
LCD	Liquid-Crystal-Display
MCLCP	Main chain liquid crystalline polymers
m	Masse
M	Moment
MPa	10^6 Pascal
NMR	Nuclear magnetic resonance
n	Brechungsindex
nm	Nanometer
PET	Polyethylenterephthalat
P	Druck
θ	Massenträgheitsmoment der Schwingmasse

R_{LL}	Gruppenbeitrag der Molrefraktion,
ΣR_{LL}	Gruppenbeitrag der Wiederholungseinheit
r_i	Reflektivität
RT	Raumtemperatur
R	Radius
σ	Scherspannung
t	Zeit
t_i	Transmission
T	Temperatur
T_A	Anfangstemperatur
T_E	Endtemperatur
T_{krist}	Kristallisationstemperatur
T_{reak}	Reaktionstemperatur
T_{TR}	Tieftemperaturrelaxation
THF	Tetrahydrofuran
η	Viskosität
η^*	Komplexe Viskosität
v	Frequenz
\dot{Q}	Wärmefluß
SCLCP	<u>S</u> ide <u>c</u> hain <u>l</u> iquid <u>c</u> rystalline <u>p</u> olymers
SmA	Smektisch A Phase
SmC	Smektisch C Phase
σ	Scherspannung
SAXS	<u>S</u> mall <u>a</u> nge <u>x</u> -ray <u>s</u> cattering
T_G	Glastemperatur
T_A	Anfangstemperatur
T_E	Endtemperatur
Tan D	Verlustfaktor
TMA	<u>T</u> hermo <u>m</u> echanische <u>A</u> nalyse
T_m	Schmelzpunkt
τ	Schubspannung

TMS	Tetramethylsilan
$V_{\text{spez.}}$	Spezifisches Volumen
W_{el}	Elektrische Heizleistung
ω	Scherrate
Ω	Winkelgeschwindigkeit
$X_{\text{ü}}$	Übergang, $X=T, P, \alpha_v, \kappa$
z	Resonatorlänge

Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, Monatshefte Chem. 9, 421 (1888).
- [2] O. Lehmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 3774 (1908).
- [3] G. W. Gray, „Molecular Structure and the Properties of Liquid crystals“ Academic Press (1962).
- [4] D. Demus, H. Demus und H. Zschke, „ Flüssige Kristalle in Tabellen“ VEB (1974).
- [5] S. Chandrasekhar, „Liquid Crystals“ Cambridge Univ. (1977).
- [6] D. Demus und L. Richter, „Textures of Liquid Crystals“ Verlag Chemic (1978).
- [7] H. Kelker und R. Hatz, „Handbook of Liquid Crystals“ Verlag Chemic (1980).
- [8] G. W. Gray und J. W. Goodby, „Smectic Liquid Crystals“ Heyden & Sem (1984).
- [9] M. Schadt, W. Helfrich, Appl. Phys. Lett. 18, 127 (1971)
- [10] A. Ciferri; W. R. Krigbaum und R. B. Meyer „Polymer Liquid Crystals“ Academic Press (1982).
- [11] Adv. Poly. Sci. Herausgeber Gordon, M. „Liquid Crystal Polymers I-III“ 59-61 (1984).
- [12] Faraday Discuss. Chem. Soc. 79 (1985).
- [13] H. P. Hinov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 136, 221 (1986).
- [14] J. L. White, J. Appl. Poly. Sci., Appl. Poly. Symp. 41, 3 (1985).
- [15] H. Finkelmann, Angew. Chemie 99, 840 (1987).
- [16] M. Ballauff, Chemie in unserer Zeit 22, 63 (1988).
- [17] M. Ballauff, Angew. Chem. 101, 261 (1989).
- [18] A. Saupe und G. Englert, Phys. Rev. Letters 11, 462 (1963).
- [19] G. Englert und A. Saupe, Z. Naturforsch. 19 a, 172 (1964).
- [20] G. Englert und A. Saupe, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1, 503 (1966).

- [21] G. R. Luckhurst, Österr. Chem.-Ztg. 68, 113 (1967).
- [22] A. D. Buckingham und K. A. MC. Lauchlan in: J. W. Emley, J. Feeney und L. H. Sutcliff, Progress in NMR Spectroscopy, Bd. 2, Pergamon Press, NewYork (1967).
- [23] G. R. Luckhurst, Quart. Rev. (Chem. Soc. London) 22; 179 (1968).
- [24] A. Saupe, Angew. Chem. 80, 99 (1968):
- [25] L. C. Snyder und S. Meiboom, J. Chem. Physics 47, 1480 (1967):
- [26] J. C. Lindon und B. P. Dailey, Mol. Phys. 22, 465 (1971).
- [37] H. R. Falle, G. R. Luckhurst, H. Lemaire, Y. Merchal, A. Rassat und P. Rey, Molec. Phys. 11, 49 (1969).
- [28] H. Kelker und E. von Schivizhoffen, Advances in Chromatogr. 6, 247 (1968).
- [29] H. Kelker, B. Scheurle und H. Winterscheidt, Anal. Chim. Acta (Amsterdam) 38; 17 (1967).
- [30] H. Kelker, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 698 (1963).
- [31] H. Kelker, Z. Analyt. Chem. 198, 254 (1963).
- [32] M. J. S. Dewar und J. P. Schroeder, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5235 (1964).
- [33] H. Kelker und H. Winterscheidt, Z. Analyt. Chem. 220, 1 (1966).
- [34] H. Kelker, J. Chromatog. Sci. 7, 79 (1969).
- [35] H. Kelker, B. Scheurle, J. Sabel und J. Jainz, Mol. Cryst. 12, 113 (1971).
- [36] H. D. Sauerland und M. Zander, Kohle-Erdgas-Petrochemie 25, 526 (1972).
- [37] G. Kraus, K. Seifert, H. Zashke und H. Schubert, Z. Chem. 11, 22 (1971).
- [38] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen in H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (Hrsg.): Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, NewYork (1987).
- [39] D. Demus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 165, 45 (1988)
- [40] J. Majnusz, J. M. Catala, R. W. Lenz, Eur. Polym. J. 19, 1043(1983).
- [41] G. V. Laivins, D. G. Gray, Macromolecules 18,1783 (1985).
- [42] M. Ballauff, Makromol. Chem. Rapid Commun, 7, 407(1986).
- [43] M. Ebert, O. Hermann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, Makromol. Chem. Rapid Chommun, 9, 445 (1988).

- [44] K. Berger, M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 157,109 (1988).
- [45] M. Ballauff, G. F. Schmidt, *Makromol. Chem. Rapid Commun*, 8, 93 (1987).
- [46] M. Ballauff, *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, 7, 407 (1986)
- [47] O. Hermann-Schönherr, J.-H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun*, 7, 791(1986).
- [48] R. Stern, M. Ballauff, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- [49] M. Bartmann, M. Dröscher, J. Finke, M. Wenzel, M. Ballauff, G. Wegner, *Dtsch. Pat.- Anm. P 3701249.5*.
- [50] M. Wenzel, M. Ballauff, G. Wegner, *Makromol. Chem.* 188, 2865 (1987).
- [51] E. Orthmann, Dissertation, Universität Mainz 1986.
- [52] T. Sauer, G. Wegner. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- [53] C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 379,1987,
- [54] G. Poersch, Dissertation Duisburg, (1993)
- [55] L. Stickfort, G. Poersch, M. Hess und R. Kosfeld, *J. of Polym. Sci.*, Vol. 34, 1325-1330 (1996)
- [56] R. Woelke, Diplomarbeit Duisburg, (1997)
- [57] R. Woelke, M. Hess, *Polym. Eng.*, 39, No. 3, 519 (1999)
- [58] R. Baxmann, M. Hess, R. Woelke, W. S. Veeman, *Macrom. Sym (1) Polymer Characterisation*, S.157, (1999)
- [59] P. J. Flory, *Chem. Rev.* 39, 137(1946).
- [60] B. Wunderlich und I. Grebowicz in „Liquid Crystal Polymers I-III“ (Hrsg. M. Gordon und N. A. Plate; Springer Verlag); *Adv. Polym. Sci.* 59, (1981)
- [61] R. Krause, Dissertation Duisburg (1991)
- [62] H. Ringsdorf, B. Schlarb und J. Venzmer, *Angew. Chem.* 100, 117 (1988)
- [63] R. B. Meyer, L. Liébert, L. Strzelecki und P. Keller, *J. Phys. (Paris)* 36, L69, (1975)
- [64] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa und H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* 4(1), 997, (1994)

- [65] Y. Takanishi, H. Takezoe, A. Fukuda, H. Komura und J. Watanabe, *J. Mater. Chem.* 2(1), 71(1992)
- [66] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe und A. Fukuda, *Jap. J. Appl. Phys.* 28(7), L1265, (1989)
- [67] L. Lorman, *Liq. Cryst.* 20(3), 267, (1996)
- [68] M. Cepic und B. Zeks, *Liq. Cryst.* 20(1), 29, (1996)
- [69] H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, P. Cluzeau, G. Sigaud, C. Destrade und N. Isaert, *Liq. Cryst.* 17(4), 571, (1994)
- [70] P. Cluzeau, H. T. Nguyen, C. Destrade, N. Isaert, P. Barois und A. Babeau, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 260, 69, (1995)
- [71] Y. Takanishi, H. Takezoe und A. Fukuda, *Ferroelectrics* 147, 135, (1993)
- [72] E. Chiellini und R. W. Lenz „Polymers with Main-Chain Mesogenic Units“; in G. Allen (Hrsg.):“Comprehensive of Polymer Science“ Pergamon Press, Oxford 1989, Bd. 5, Kap. 38, S. 701.
- [73] A. Blumstein, M. M. Gauthier, O. Thomas und R. B. Blumstein *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79, 33 (1985).
- [74] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51, 627 (1949).
- [75] P. J. Flory, *Proc. Roy. Soc. A* 234, 73 (1956).
- [76] A. Ciferri, W. R. Krigbaum und R. B. Meyer (Hrsg.); „Polymer Liquid Crystals“, Academic Press, New York 1982, Kap. 3, S. 63.
- [77] C. Aguilera und H. Ringsdorf, *Polym. Bull.* 12, 93 (1984).
- [78] C. Aguilera, J. Bartulin, B. Hisgen und H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* 184, 253 (1983).
- [79] F. Braun, L. Willner, M. Heß und R. Kosfeld, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 10, 51 (1989).
- [80] F. Laupretre und C. Noel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79, 191 (1985).
- [81] M. Mooney, R. H. Gerke, *Rubber Chem. Technol.* 14, 35 (1941)
- [82] W. Kuhn, O. Kuenzle, *Helv. Chim. Acta* 30, 839 (1947)
- [83] K. H. Illers, H. Breuer, *J. Coll. Sci.* 18, 1 (1963).
- [84] R. Kosfeld, J. Mansfeld, S. Schäfer, E. Schulz, *Rheol. Acta* 18, 576 (1979)
- [85] H. Batzer, F. Lohse, *Einführung in die makromolekulare Chemie*, 2: Auflage; Heidelberg (1976).

- [86] G. Schwedt, „Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis“, Georg Thieme Verlag, 1995
- [87] E. Dobnik, Dissertation Duisburg, (1991)
- [88] P. Zoller, *J. App. Poly. Sci.*, **23**, 1051-1056, (1979)
- [89] T. Daniels, „Thermal Analysis“; Kogan Page, London (1973).
- [90] B. Wunderlich in E. A. Turi (Hrsg.): „Thermal Characterization of Polymer Mater“ Academic Press Inc., London (1981), Kap. 2, S. 91.
- [91] B. Wunderlich und U. Gaur in C. D. Craver (Hrsg.): „Polymer characterization“ American Chemical Society, Washington (1983).
- [92] P. Le Barny, C. Dubois, C. Friedrich und C. Noel, *Polym. Bull.* **15**, 341 (1986)
- [93] D. Demus und L. Richter, „Textures of Liquid Crystals“, Verlag Chemie, (1978)
- [94] H. Giesekus, „Phänomenologische Rheologie, Eine Einführung“, (1994)
- [95] C. W. Macosko, „Rheology; Principles, Measurements and Applications“, (1994)
- [96] S. Onogie und T. Asada, „Rheology and Rheooptics of Polymer Liquid Crystals“, *Rheology Vol. I*, 127-147, (1980)
- [97] K. F. Wissbrun, *J. of Rheology*, **25**(6), 619-662, (1981)
- [98] H. Schaumburg, *Polymere*, B. G. Teubner Verlag Stuttgart, (1997)
- [99] N. Hodgson, H. Weber, *Optical Resonators*, London: Springer Verlag, 1997
- [100] S. R. Taplin, A. Gh. Podoleanu, D. J. Webb, D. A. Jackson, Wither-light displacement sensors incorporating signal analysis of channelled spectra, *Spi. Vol. 2292 Fiber Optics and Laser Sensors XII* (1994)

- [101] Gia Huguh-Ba, E. F. Cluff in A. Blumstein (Hrsg.): 132, (Zit. Lit.) „Polymeric
- [102] W. Brostow und D. Samatowicz, Polym. Eng. Sci., 33, 581 (1993)
- [103] J. K. Gillham in P. E. Slade u. L. T. Jenkins, Thermal Characterization Techniques, Marcel Dekker, New York, (1970).
- [104] J. K. Gillham, Crit. Rev. Macromol Sci. 1, 83 (1972).
- [105] J. K. Gillham, J. Macromol. Sci.-Phys. 9, 209 (1974).
- [106] P. Meurisse, C. Noel, L. Monnerie und B. Fayolle, Br. Polym. J., Vol. 13, 55 (1981)
- [107] A. Kovacs u. S.Y. Hobbs, J. Appl. Polym. Sci. 16, 301, (1972)
- [108] J. Heijboer, Br. Polym. J., Vol. 1, (1961)
- [109] G. Rehage und W. Bochard, The Physics of Glassy Polymers, R. N. Haward ed., Appl. Sci. Publ. Ltd., Barking, UK, (1973)
- [110] D. W. van Krevelen und P. J. Hoftyzer, Amsterdam (1976), Elsevier Scientific Verlag, S. 212-220
- [111] Abschlussbericht BMBF-Verbundprojekt „Faseroptische temperatur-kompensierte Drucksensoren für die Medizin“ in Vorbereitung, (2000)
- [112] TH. Eicher und L. F. Tietze, Org. chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung, Stuttgart (1989), Thieme Verlag
- [113] H. G. Elias, Makromoleküle, Heidelberg (1981), S.816, Huethig&Wepf Verlag