

Smektische Thermotrope Hauptkettenpolyesterimide

Mikrofokus-Röntgenuntersuchungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

des Fachbereiches Chemie

Institut für Makromolekulare und Technische Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Inga Gurke

aus Hamburg

Hamburg 1999

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. H.R. Kricheldorf

Prof. Dr. W. Kaminsky

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbst durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Inga Gurke, Hamburg den 04. September 1999

Ich versichere, keine weiteren Promotionsversuche unternommen zu haben.

Inga Gurke, Hamburg den 04. September 1999

Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben handelt es sich um halogenfreie Polymere in Kleinstmengen ($< 1\text{g}$), die in fester Form gelagert, transportiert und untersucht wurden. Diese Probenmaterialien sind als unbedenklich einzustufen.

Bei den temperaturabhängigen Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenstreuung, wurden die Polymere in die Schmelze gebracht. Dabei befanden sich die Proben stets im Vakuum, so daß die bei der Zersetzung in geringen Mengen entstehenden Gase nicht in die Raumluft gelangen konnten.

Auf die Gefahren beim Umgang mit der Synchrotronstrahlung wird im Folgenden hingewiesen:

- In Experimentierhallen dürfen nur nach Einweisung und mit Filmplakette (Dosimeter) betreten werden. Für die Bedienung der Experimente bedarf es einer Genehmigung. Diese ist an eine vierteljährlich zu wiederholende Sicherheitsbelehrung gekoppelt.
- Schwangere Frauen dürfen den Schutzbereich nicht und Minderjährige nur kurze Zeit betreten.
- Bei Messungen an Synchrotronquellen ist der Experimentator durch ein „Interlock-System“ vor der gefährlichen Strahlung im Sperrbereich geschützt: Das Öffnen eines Sperrbereiches führt dazu, daß der Speicherring abgeschaltet wird. Zur Berechtigung der Handhabung dieses Sicherheitssystem bedarf es einer sog. „Beamshutter-Erlaubnis“, die in den Synchrotroneinrichtungen HASYLAB und ESRF von Sicherheitsfachleuten an den Experimentator erteilt wird.

Lebenslauf

zur Person

Inga Gurke
geboren am 12.11.1968 in Hamburg
ledig, keine Kinder

Hochschulausbildung

Nov. 1996 - dato
Promotion „*Mikrofokusröntgenuntersuchungen an Smektischen Polyesterimiden*“ im Forschungskreis des Prof. Dr. H.R. Kricheldorf am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg

Okt. 1990 - Nov. 1996
Studium der Chemie, Schwerpunkt Technische und Makromolekulare Chemie
Diplomarbeit „*Untersuchungen der sphärolithischen Kristallisation in PP und PVDF mit Hilfe der Synchrotronröntgenstreuung*“ im Forschungskreis Polymeranalytik Prof. Dr. H.G. Zachmann[†] **Abschluß: Diplom-Chemikerin, Note: sehr gut**

Berufsausbildung

1987 - 1990
Ausbildung bei der Firma B·A·T Cigarettenfabriken GmbH
Abschluß: Chemielaborantin, Note: sehr gut

Schulbildung

Juni 1987
1973 - 1987
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
Grundschule Schneverdingen und Gymnasium in Soltau

Beschäftigungsverhältnisse

Juli 1999 – dato
Projektmanagerin der Firma H.F. & Ph.F. Reemtsma GmbH in Hamburg

Nov. 1998 - Mai 1999
Wissenschaftliche Mitarbeiterin des Max-Planck-Institutes für Polymerforschung, Abteilung Polymerphysik DESY

Nov. 1996 - Nov.1998
Wissenschaftliche Mitarbeiterin am DESY
Prof. Dr. H.R. Kricheldorf, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg

Dez. 1995 - Nov. 1996
Werkvertrag als studentische Hilfskraft zur Faserextrusion am DESY bei Herrn Prof. Dr. H.G. Zachmann[†]

Juli 1994 - Dez. 1995
Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Prof. Dr. D. Rehder, Universität Hamburg

Feb. - März 1992
Tätigkeit als Chemielaborantin in Forschung & Entwicklung und Qualität bei der Firma B·A·T Cigarettenfabriken GmbH

Juni 1990 - Okt. 1990
Tätigkeit als Chemielaborantin in der Qualitätssicherung bei der Firma B·A·T Cigarettenfabriken GmbH

Veröffentlichungen

- R. Kolb, H.G. Zachmann, I. Gurke „*Investigations on Secondary Crystallization of Poly(butene) and Poly(oxyethylene) by means of Microbeam X-ray Diffraction*“, Hasylab Annual Report II, 1995, S.569
- N. Stribeck, C. Reimers, B. Janssens, I. Gurke, H.R. Kricheldorf „*Deformation Behavior of Polyetherester Thermoplastic Elastomers Revealed by Small Angle X-Ray Scattering using Synchrotron Radiation*“, Hasylab Annual Report I, 1996, S.727
- I. Gurke, D. Gieseler, „*Investigations on Phase Transition and Orientation of Poly(esterimide)s by means of X-Ray-Scattering*“, Poster auf der Konferenz DESY-Jahrestreffen der Synchrotronnutzer (1998)
- I. Gurke, M. Rabenstein, H.R. Kricheldorf „*Untersuchung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens von Smektisch Flüssigkristallinen und Smektisch Kristallinen Poly(esterimiden) mit Hilfe der Röntgenstreuung*“, Hasylab Annual Report I, 1998, S.689
- I. Gurke, C. Wutz, „*Investigations on Crystallization of Smectic Poly(ester)s by means of Microfocus-X-Ray Scattering*“, W.M Kulicke (Hrsg.), HMS-Polymeranalytik, Hamburger Makromolekulares Symposium, Shaker Verlag, Aachen, 76 (1997)
- I. Gurke, C. Wutz, „*Fibers of Smectic Poly(ester-imide)s - investigated by means of Synchrotron Radiation*“, Hasylab Annual Report, 1999, S. 744
- S. Putthanarat, R. Eby, I. Gurke, N. Stribeck, „*X-Ray diffraction from single silkworm filaments*“, Hasylab Annual Report, 1999, S. 723
- N. Stribeck, C. Lüders, B. Janssens, I. Gurke „*Study of the Equatorial Small-Angle Scattering During the Straining of Poly(ether ester)*“, Hasylab Annual Report, 1999, S. 739
- J. Rieger, P. Bever, I. Gurke, N. Stribeck, „*Relaxation of polyamide 6 fibres at elevated temperatures*“, Hasylab Annual Report, 1999, S. 757
- J. Samon, J. Schulz, B. Hsiao, S.Seifert, N. Stribeck, I.Gurke „*SWAXS- experiments during fiberspinning of Polybuten*“, Macromolecules (accepted), 1999

Danksagung

- Herrn Prof. Dr. H.R. Kricheldorf für die Betreuung meiner Promotion und besonders für den persönlichen Einsatz bzgl. des DESY Projektes und der Adoption der Zachmanngruppe
- Herrn Dr. C. Wutz für die Durchsicht des Manuskriptes und der sehr guten fachlichen Unterstützung
 - Herrn PD N. Stribeck für SAS 99 und die sehr guten Referenzen
- dem DESY-Team Dipl. Ing. Ralph Döhrmann, Dr. Andreas Meyer, Dr. Sönke Seifert und Dr. Rainer Kolb für drei Jahre „Arbeit macht Freu(n)de“
- dem ESRF-Team Dr. Florian Heidelberg und PD Dr. Christian Riegel für „Spaß mit Mikro“
- meinen lieben Kollegen für die schönste Zeit des Studiums und insbesondere Dr. Bart Janssens und Dr. Dagmar Gieseler für die großartige Unterstützung
 - meiner Familie für ewigen Beistand und Fürsorge: Mama, Papa, Oma, Irmtraud, Urte, Babsi, Vania
 - meinem süßesten Jens für Geduld und Kraft
- und meinen „best friends“: Jens, Simona, Ulli, und Chris für ihre Beständigkeit

Abstract

Polymers with extraordinary specifications become more and more important in industry. One group represents the poly(ester-imid)es, which are especially heat resistant and can be used as electronic components and wire varnish. If they consist of repeating units of imid groups and non-polar units, their characteristic feature is the formation of layer structures in dimensions of a few nanometers. For that reason, they are capable of forming liquid crystalline phases or higher-ordered smectic-crystalline phases. The author investigated the molecular structure and the orientation of different phases from thermotropic poly(ester-imid)es by means of the microfocussed X-ray scattering.

The microfocus experiment was found to be a powerful and novel method to investigate the spatial change of the molecular structure and of the orientation in smectic polymers. The high energy of the synchrotron X-ray beam, which was focussed to $2\mu\text{m}$ by means of a glass capillary, enabled the scanning of a sample of $100\mu\text{m}^2$ as a map of $50*50$ X-ray images in a few hours. The spatial change of the orientation of frozen smectic textures was investigated for the first time.

Using this method in the middle angular region (MAXS = middle angle X-ray scattering; $2\Theta = 1-5^\circ$), made it possible to obtain direct results concerning the change of orientation in the following smectic layer structures: (i) The frozen bâtonnet texture was investigated concerning the molecular order and orientation; (ii) a directorfield of the frozen „Schlierentexture“ was scanned and (iii) the mapping of a spherulitic superstructure, using the microfocus-MAXS-method, made it possible to prove the radial symmetrical order of the nano-layers which has developed during spherulitical growth.

The phase transitions of these investigated polymers were characterized using DSC (differential scanning calorimetry) and microscopy. More detailed informations about the mesophases and their transitions were obtained by using temperature dependent and time resolved X-ray experiments with highly energetic synchrotron radiation.

The phase transitions of the new series of PEI-B (Kricheldorf et al.¹), which have extremely long aliphatic spacer units of more then $-(\text{CH}_2)_{22}$, proved to be especially interesting. Comparing these results with the results of the series PEI-A investigated by Gieseler², it was found how the formation of an LC-phase depends on the ratio of spacer- to mesogenlength.

Additionally, a solid state transition of PEI-B at low temperatures was shown. Further measurement on oriented samples were carried out using light scattering and simultaneous wide- and middle angle X-ray scattering (WMAXS) or small- and wide angle X-ray scattering (SWAXS). From these results, new information on the phase transitions was gained. The comparison of fibers obtained either from the isotropic or from the anisotropic melt provided new information concerning the flow properties of PEI due to shearing forces.

Zusammenfassung

Polymere mit hochleistungsfähigen Materialeigenschaften werden im Zeitalter der Technik immer wichtiger. Eine Gruppe dieser Polymere stellen die Polyesterimide dar. Sie sind besonders hitzebeständig und werden z.B. als elektronische Bauteile und als Drahtlacke eingesetzt. Wenn sie eine regelmäßige Sequenz von Imidgruppen und unpolaren Einheiten besitzen, zeichnen sie sich durch eine Schichtstruktur in der Größenordnung weniger Nanometer aus und sind in der Lage z.T. flüssigkristalline Mesophasen oder höher-geordnete smektisch kristalline Phasen auszubilden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Phasen thermotroper Polyesterimide mit Hilfe des mikrofokussierten Synchrotronröntgenstrahles bezüglich ihrer molekularen Struktur und Orientierung betrachtet.

Das Mikrofokusexperiment erwies sich als eine moderne, leistungsstarke Methode zur Untersuchung von molekularen Strukturen und Orientierung in smektischen Polyesterimiden. Der auf $2\mu\text{m}$ fokussierte hochenergetische Röntgenstrahl ermöglicht eine, mit einfachen Röntgengeräten unerreichbare Orts- und Zeitauflösung. So kann z.B. in wenigen Stunden eine Probenfläche von $100\mu\text{m}^2$ als eine Karte von 50×50 Röntgenbildern aufgezeichnet werden, die dann Aussagen über die Veränderung der Struktur innerhalb der untersuchten Probenfläche liefert. Auf diese Weise wurde die ortsabhängige Änderung der Orientierung in smektischen Polyesterimiden, mit Hilfe der MAXS (engl.: Middle Angle X-ray Scattering) im Winkelbereich von $2\Theta = 1-5^\circ$, untersucht. Verschiedene Texturen smektischer Polyesterimide, die sich durch Abkühlen glasartig einfrieren lassen, wurden als Probenmaterial, in Form von wenige μm dünnen Filmen, präpariert. Dazu zählen die Schlierentextur, die Bâtonnettextur und die radialsymmetrische bzw. sphärolithische Textur sowie deren Vorstufe, der Axialit.

So gelang es erstmalig, die eingefrorene Bâtonnet-Textur sowie ein smektisches Disklinationsfeld bzgl. der molekularen Ordnung und Orientierung mit Hilfe des MAXS-Mikrofokusexperimentes zu interpretieren. Es wurden z.B. Direktorgradienten und Disklinationsdichten der smektischen Schlierentextur analysiert. Desweiteren wurden „Texturkarten“ von sphärolithischen Überstrukturen, mit Hilfe von MAXS-Streudiagrammen erstellt. Dies ermöglichte den Nachweis der radialsymmetrischen Anordnung der mesogenen Schichten (Nano-Schichten), die während des sphärolithischen Wachstums stattgefunden hat.

Das Phasenverhalten der untersuchten Polymere wurde mit Hilfe der DSC und der Mikroskopie, charakterisiert. Weiterführende temperaturabhängige und zeitaufgelöste Röntgenuntersuchungen, an hochenergetischen Synchrotronquellen, dienten zur detaillierten Interpretation von Mesophasen und deren Umwandlung. Als besonders interessant erwies sich das Phasenverhalten der neuen Serie von Polyesterimiden PEI-B¹, die sich durch eine extreme Länge der einheitlichen Alkylspacer von mehr als $-(\text{CH}_2)_{22}$ auszeichnet. Durch den Vergleich mit der von Gieseler² untersuchten Serie PEI-A gelang es in dieser Arbeit, die Abhängigkeit der Mesophasenausbildung von dem Verhältnis der Spacer- zur Mesogenlänge aufzustellen³.

Mit Hilfe der Röntgenstreuung wurde eine bisher unbekannte Festphasenumwandlung der Serie PEI-B bei tiefen Temperaturen (um 50°C) aufgezeigt. Weiterführende Messungen an orientierten und unorientierten Proben, mit Hilfe Lichtstreuung sowie der simultanen Weit- und Mittelwinkelstreuung (MWAXS) bzw. Klein- und Weitwinkelstreuung (SWAXS), lieferten zusätzliche Informationen über diese neuartigen Phasenübergänge bei tiefen Temperaturen.

Aus dem Vergleich der Faserdiagramme von Serie PEI-B, die entweder aus der isotropen oder aus der anisotropen Schmelze gezogen wurden, konnten neue Erkenntnisse bzgl. des Fließverhaltens in Polyesterimiden bei der äußeren Einwirkung von Scherkräften gewonnen werden.

Inhalt

<i>Abstract</i> _____	<i>I</i>
<i>Zusammenfassung</i> _____	<i>II</i>
<i>Inhalt</i> _____	<i>III</i>
<i>Abkürzungsverzeichnis</i> _____	<i>VII</i>
<i>1 Einführung</i> _____	<i>1</i>
1.1 Historisches _____	1
1.2 Allgemeines _____	2
1.3 Begriffseinführung _____	3
1.4 Aufgabenstellung _____	5
<i>2 Theoretische und experimentelle Grundlagen</i> _____	<i>8</i>
2.1 Struktur und Eigenschaften der untersuchten Polymere _____	8
2.1.1 Struktur der untersuchten Hauptkettenpolymere mit „Flexiblen Spacern“ _____	8
2.1.2 Eigenschaften von Hauptkettenpolymeren mit „Flexiblen Spacern“ _____	9
2.1.3 Kriterien der Phasenausbildung - Symmetrie und Art des Mesogens, Spacerlänge, Temperatur _____	9
2.1.4 Klassifizierung der Mesophasen _____	10
2.1.4.1 Nematische Phasen _____	11
2.1.4.2 Smektische Phasen _____	11
2.1.5 Texturen der smektischen Phasen _____	13
2.1.5.1 Bâtonnets _____	14
2.1.5.2 Dendrite mit Schichtstruktur _____	14
2.1.5.3 Axialite _____	14
2.1.5.3 Sphärolithe mit Schichtstruktur _____	15
2.1.5.4 Teilkristalline Sphärolithe _____	15
2.2 Grundlagen der Mesophasenausbildung und Kristallisation _____	16
2.2.1 Mesophasenausbildung _____	16
2.2.2 Kristallisation in Polymeren / Avramiauswertung _____	17
2.3 Methoden zur Charakterisierung von Mesophasen _____	18
2.3.1 Polarisationsmikroskopie _____	18
2.3.2 Lichtstreuung _____	19
2.3.2 Thermische Analyse: Differentialkalorimetrie (DSC) _____	20

2.4 Röntgenstreuung an Polymeren	21
2.4.1 Kinematische Streutheorie	21
2.4.2 Weitwinkelstreuung am Gitter	22
2.4.2.1 Bestimmung des Kristallisationsgrades	23
2.4.2.2 Bestimmung der Kristallstruktur	25
2.4.3 MAXS: Röntgenstreuung an Schichtstrukturen	26
2.4.4 Röntgenkleinwinkelstreuung	27
2.5 Orientierung	29
2.5.1 Orientierung in Fasern	29
2.5.2 Orientierung in LC-Domänen	29
2.5.2.1 Distorsionen	30
2.5.2.2 Disklinationen	30
2.5.3 Röntgenstreuung an orientierten Polymeren	31
3 Das Experiment	32
3.1 Synchrotronstrahlung	32
3.1.1 Polymermeßstrecke A2 / HASYLAB	32
3.1.2 Mikrofokusmeßstrecke ID13 / ESRF	34
3.2 Detektoren und Ausleseverfahren	35
3.2.1 Eindimensionale Detektoren	35
3.2.2 Zweidimensionale Detektoren	35
3.2.2.1 CCD-Detektor	35
3.2.2.3 Imaging Plates	35
3.3 Analysenmethoden	36
3.3.1 Polarisationsmikroskopie	36
3.3.2 Lichtstreuung	36
3.3.3 Differenzkalorimetrie (DSC)	36
3.4 Untersuchte Proben	37
3.4.1 Unsymmetrische Polyesterimide	37
3.4.1.1 Serie PEI	37
3.4.1.2 Serie PEI-AC	38
3.4.2 Symmetrische Polyesterimide	38
3.4.2.1 Serie PI	38
3.4.2.2 Serie PS	39
3.4.2.3 Serie PEI-B	39
3.5 Probenpräparation	40
3.5.1 Proben für die Röntgenmessungen an der Polymermeßstrecke A2	40
3.5.2 Proben für die Mikrofokusbmessungen (ID13)	40

3.6 Auswertung der Streukurven und Streubilder	41
3.6.1 Auswertung der WAXS-Streukurven	41
3.6.2 Auswertung der SAXS-Streukurven	42
3.6.3 Auswertung der zweidimensionalen Streubilder	42
4 Ergebnisse	43
4.1 Eigenschaften der untersuchten Polyesterimid-Serien	43
4.1.1 Eigenschaften der Serie PEI-B	43
4.1.1.1 Mikroskopische Beobachtungen	43
4.1.1.2 Lichtstreuung	47
4.1.1.3 DSC	51
4.1.1.4 Röntgenstreuung der Serie PEI-B	56
4.1.1.5 Simultane Erfassung der temperaturabhängigen Röntgenstreuung in zwei Winkelbereichen	57
4.1.1.5a MAXS/WAXS	57
4.1.1.5b SAXS/MAXS:	64
4.1.1.5c SAXS/WAXS:	66
4.1.1.5d Phasenübergangstemperaturen der Serie PEI-B	66
4.1.1.5e Schichtreflexlagen und –verlauf der Serie PEI-B	69
4.1.1.6 Simultane MAXS/WAXS während der Kristallisation von PEI-B	71
4.1.1.7 PEI-B Fasern aus der isotropen und aus der anisotropen Schmelze	77
4.1.2 Serie PEI-AC	84
4.1.3 Serie PS	86
4.1.3.1 Mikroskopische Beobachtungen	86
4.1.3.2 DSC	88
4.1.3.3 Röntgenuntersuchungen	90
4.1.4 Serie PI	94
4.1.4.1 Mikroskopische Beobachtungen	94
4.1.4.2 DSC	96
4.1.4.3 Röntgenstreuung	97
4.2 Röntgen-Mikrofokus Untersuchungen	104
4.2.1 Mikrofokus-Untersuchungen an Bâtonnets von PEI-B8	104
4.2.2 Mikrofokusuntersuchungen an Schlierentexturen von PEI-B4 u. 8	108
4.2.2.1 Untersuchung der abgeschreckten LC-Phasen von PEI-B4 und PEI-B8	108
4.2.2.2 Kristallisation aus dem LC-Glas von PEI-B8	112
4.2.3 Mikrofokus-Untersuchungen an Sphärolithen der Serien PS und PI	113
4.2.3.1 Sphärolith von PS-N10	113
4.2.3.2 Sphärolith von PS-P5	115
4.2.3.3 Sphärolithe von PI-4	118
4.2.3.4 Sphärolithe von PI-B12	120

Inhalt	VI
4.2.4 Axialite	121
4.2.5 Smektische Sphärolithe PEI	124
4.2.5.1 Sphärolithe von PEI-22	124
4.2.5.2 Smektische Sphärolithe PEI-16	126
5 Diskussion	127
5.1 Phasenverhalten der Serie PEI-B	127
5.1.1. LC-Phasen der Polymerserie PEI-B	127
5.1.1.1. Tendenzen der flüssigkristallinen Mesophasen von PEI-B	127
5.1.1.2 Stabilität der flüssigkristallinen Phase in Abhängigkeit vom Verhältnis Mesogen- zu Spacerlänge	128
5.1.2 Höher-geordnete smektische Phasen	131
5.1.2.1. Kristallinität in den höher-geordneten Mesophasen von PEI-B	131
5.1.2.2 Höher-geordnete smektische Phase S_{H1}	131
5.1.2.2 Höher geordnete smektische Phase S_{H2}	132
5.1.2.3 Phase III: Der Verlust der Weitwinkelstreuung („Kaltschmelzen“)	133
5.1.3 Kristallisation der Mesophasen	133
5.2 Faserdiagramme der Serie PEI-B	135
5.2.1 Orientierung in Fasern aus verschiedenen Aggregatzuständen	135
5.3 Korrelation durch Struktureinheiten hoher Elektronendichte	138
5.4 Struktur der untersuchten Texturen des PEI (Mikrofokus)	140
5.4.1 Bâtonnets und gescherte LC-Phasen	140
5.4.2 Domänen eines smektischen LC-Glases	142
5.5 Sphärolithische Überstrukturen	144
5.6.1 Sphärolithe mit gut ausgeprägten Malteserkreuz	145
5.6.2 Smektische Sphärolithe	145
5.6.3 Vorstufen der Sphärolithe	147
5.6.3.1 Keime	147
5.6.3.2 Axialite	148
6 Zusammenfassung	149
Literaturverzeichnis	155

Abkürzungsverzeichnis

bzw.	beziehungsweise
bzgl.	bezüglich
ca.	circa
Lit.	Literatur
d	Schichtdicke (mittlerer Mesogenswerpunktstand)
$d_{th, max}$	theoretische Schichtdicke (bei Annahme der transoid/tt-Konformation)
$d_{th, min}$	theoretische Schichtdicke (bei Annahme der cisoid/tg-Konformation)
DSC	Differentialkalorimetrie
engl.	englisch
FWHM	full width half maximum (Halbwertsbreite)
gr.	griechisch
ΔG_i :	freie Enthalpie (Indizes: m = Schmelz-, K = Kristallisations-, LC = - der flüssigkristallinen Phase)
L	Langperiode
l_a	amorphe Schichtdicke
l_c	Kristallitdicke
LC	Liquid Crystalline
LCP	Liquid Crystalline Polymer
M_n	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
M_w	Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
MAXS	engl.: M iddle A nge X -ray S cattering („Mittelwinkelstreuung“)
MWAXS	engl.: M iddle and W ide A nge X -ray S cattering; deutsch: simultane Mittel- und Weitwinkelstreuung
o.g.	oben genannt
Q	SAXS-Streukraft (Porod-Invarianz)
resp.	respektiv
RT	Raumtemperatur
SAXS	engl.: S mall A nge X -ray S cattering; deutsch: Kleinwinkelstreuung

SWAXS	engl.: S mall and W ide A nge X -ray S cattering; deutsch: simultane Klein- und Weitwinkelstreuung
s	reduzierter Streuvektor
s_{\max}	Betrag des Streuvektors am Intensitätsmaximum
S_i	Smektische Phase (i = Index)
T	Temperatur
T_i	Isotropisierungstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
tg	trans-gauche (Konformation)
tt	alltrans (Konformation)
T_m	Schmelztemperatur
T_C	Kristallisationstemperatur (Temperatur, bei der beim Abkühlen die Kristallisation eintritt)
T_K	Kristallisiertemperatur (Temperatur, bei der eine Probe getempert wurde, um eine Kristallisation zu erzielen)
u.a.	unter anderem
WAXS	engl.: W ide A nge X -ray S cattering
x_c	Kristallisationsgrad
x_{cL}	Kristallinität innerhalb der Lamellen
x_{cS}	Kristallisationsgrad innerhalb der Sphärolithe
x_L	Massenanteil der Lamellen innerhalb der Sphärolithe
x_S	Massenanteil der Sphärolithe
λ	Wellenlänge
Θ	Streuwinkel
Φ	Azimutwinkel
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz
$\langle\rho\rangle_v$	Mittel der Elektronendichte
z.T.	zum Teil

1 Einführung

1.1 Historisches

Ein vor ca. 100 Jahren entdeckter Aggregatzustand zwischen Flüssigkeit und Festkörper ist der *Flüssigkristall*. Der österreichische Botaniker Friedrich Reinitzer⁴ machte im Jahre 1888 bei Experimenten mit geschmolzenem Cholesterylbenzoat eine Beobachtung, die er in einem Brief an seinen Kollegen Otto Lehmann⁵ wie folgt beschrieb: „Die Substanz zeigt zwei Schmelzpunkte, wenn man sich so ausdrücken darf. Bei 145.5 °C schmilzt sie zunächst zu einer trüben, jedoch völlig flüssigen Flüssigkeit. Dieselbe wird erst bei 178.5 °C plötzlich völlig klar“. Die Beobachtung der Anisotropie unter dem Mikroskop führte Lehmann zu dem Begriff „fließender Kristall“ und „flüssiger Kristall“. Heute verwendet man vorzugsweise den Begriff „*Mesophase*“ (gr. mesos, dazwischen) oder *LC-Phase* (LC engl.: = liquid crystal; flüssiger Kristall). 1922 veröffentlichte Georg Friedel⁶ eine ausführliche Abhandlung über die Flüssigkristalle und führte die Begriffe mesomorph, nematisch und smektisch ein. 1908 publizierte Vorlaender⁷ detaillierte Regeln für die Bildung flüssigkristalliner Phasen in Bezug auf ihre chemische Struktur. Diese Regeln basierten auf mehr als 170, von ihm hergestellten, flüssigkristallinen Substanzen. Im Jahr 1941 untersuchten Bernal und Fanchuchen⁸ erstmals LC-Phasen mit Hilfe der Röntgenstreuung.

1.2 Allgemeines

Seit über drei Jahrzehnten sind Kunststoffe wie Polypropylen, Polyethylen und viele andere in unseren täglichen Gebrauch eingebunden. Durch den Fortschritt der Technik werden im industriellen Einsatz Polymere mit anspruchsvollen Eigenschaften immer wichtiger. Beispiele für solche Hochleistungskunststoffe sind Polyamide, Polycarbonate, Polyether, Polyester und Polyimide, die zum Teil flüssigkristalline Phasen bilden. Bei geringem spezifischem Gewicht zeigen sie besondere Eigenschaften wie hohe Zugfestigkeit, Thermostabilität und geringe Oxidationsempfindlichkeit, durch die sie sich von natürlichen Werkstoffen wie Holz, Metall, Glas und von herkömmlichen Polymeren wie Polypropylen oder Polyethylen deutlich abgrenzen. Im täglichen Gebrauch kommen sie z.B. als elektronische Bauteile, in LC-Displays oder als Bauteile der Fahrzeugindustrie zum Einsatz.

Eine Gruppe dieser Hochleistungspolymere sind die Polyesterimide. Sie besitzen zum Teil flüssigkristalline Eigenschaften. Letztere können u.a. die Verarbeitbarkeit eines Werkstoffes positiv beeinflussen, besondere Barriereigenschaften aufweisen und, im Falle von cholesterischen Phasen, auch interessante optische Eigenschaften besitzen.

Zur Untersuchung der charakteristischen Eigenschaften solcher Werkstoffe dient neben den herkömmlichen Methoden, wie der Polarisationsmikroskopie, der Differentialkalorimetrie (DSC) oder der Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA), unter anderem auch die Röntgenanalyse, welche es ermöglicht, molekulare Struktureigenschaften zuzuordnen.

Die zeitaufgelöste Röntgenstreuung an modernen Synchrotronquellen⁹ ist eine leistungsstarke Methode, die es ermöglicht, erweiterte Untersuchung der Eigenschaften durchzuführen. Während das Streubild selbst, Erkenntnisse über die molekulare Struktur liefert, werden über den Verlauf der Streubilder während des Aufheizens oder des Abkühlens Erkenntnisse über das Phasenverhalten gewonnen, die weit über die Informationen herkömmlicher Methoden hinausgehen.

Das spezielle Röntgenexperiment an modernen Synchrotronstrahlungsquellen, bei dem der Strahl auf wenige μm eingeengt wird¹⁰, erhöht den mikrostrukturellen Auflösungsbereich und liefert somit weitere strukturelle Informationen.

1.3 Begriffseinführung

Segmentierte Polyesterimide, die sich aus wiederholenden Einheiten von steifen unflexiblen Molekülsegmenten, den *Mesogenen*, und relativ beweglichen Molekülteilen (meist aliphatische Kettensegmente), den *Spacern*, bestehen, neigen zur Bildung von Mesophasen. Wann welche Mesophase gebildet wird, hängt bei *thermotropen* Substanzen von der Temperatur, bei *lyotropen* von der Konzentration der Substanz in der Lösung ab. Eine *enantiotrope* flüssigkristalline Phase entsteht sowohl während des Aufheizens, als auch während des Abkühlens, eine *monotrope* hingegen nur während des Abkühlens aus der Schmelze. Die molekulare Struktur des eingesetzten Monomers bedingt unter anderem, ob sich bei der Polymerisation ein *Hauptketten-* oder *Seitenkettenpolymer* ausbildet. Die *Textur* einer flüssigkristallinen Phase ist ein spezifisches optisches Muster und wird mit Hilfe des *Polarisationsmikroskopes*, bei dem die Probe zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren beobachtet wird, untersucht.

Die *Phasenübergangstemperaturen* sind mit Hilfe verschiedener Analysemethoden, z.B. mit der thermischen Analyse oder mit optischen Methoden, ermittelbar. Bei vielen thermotropen Systemen des steifen Hauptkettentypus liegen die Übergangstemperaturen von kristallin oder flüssigkristallin zum isotropen Zustand oberhalb der *Degradationstemperaturen*, bei der sich die Substanz zersetzt. Zur industriellen oder wissenschaftlichen Anwendung eignen sich daher nur einige dieser Polymere. Die bekanntesten Vertreter kommerzieller flüssigkristalliner Polymere, die z.B. als Fasern oder Spritzgußteile eingesetzt werden, sind Kevlar^{® 11} der Firma DuPont und Vectra^{® 12} von Hoechst Celanese (

Abb. 1). Polyimide wie z.B. Kapton^{®13} von der Firma Dupont kommen als hitzebeständige und reißfeste Folien zum Einsatz.

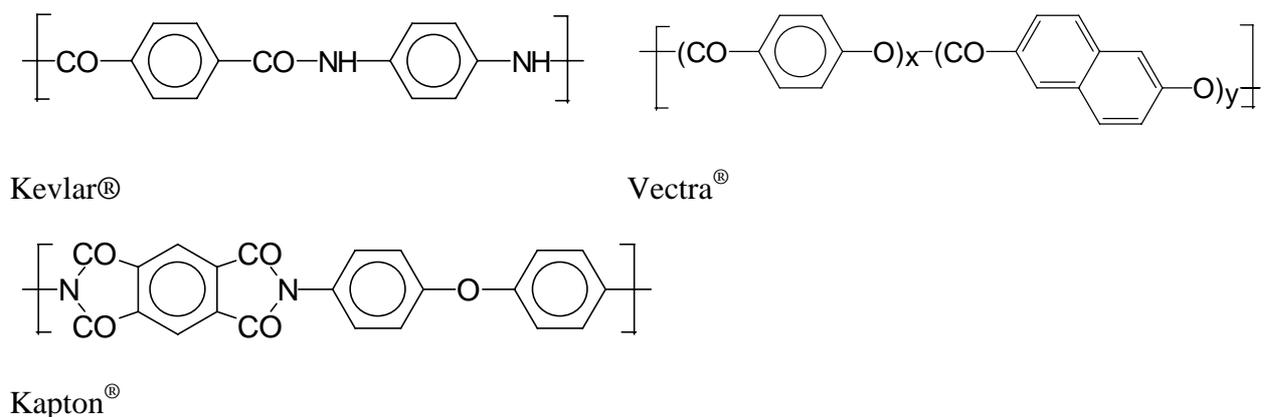


Abb. 1: Handelsübliche Spezialkunststoffe mit flüssigkristallinen Eigenschaften

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Polymeren handelt es sich ausschließlich um *Polyesterimide*: 1964 patentierte die Bayer AG ein Verfahren zur Synthese von Polyesterimiden, gefolgt von Patenten von General Electrics und Thomson-Houston^{14,15,16}. Sie besitzen eine hohe Thermostabilität, Dimensionsstabilität, Chemikalienbeständigkeit sowie hervorragende elektrische Eigenschaften und sind gut geeignet für den Einsatz in der Automobil-, Elektro-/Elektronik-, Glasfaser-, Telekommunikations- sowie Luft- und Raumfahrtindustrie. Die ersten Polyesterimide sind seit 1966 als Drahtlacke im Handel. Mitte der 80er Jahre wurden erstmals von H.R. Kricheldorf et al. verschiedene flüssigkristalline Polyesterimide synthetisiert^{17,18}, die auch hinsichtlich ihrer Struktur/Eigenschaftsbeziehungen untersucht wurden.

Die ausgeprägte Tendenz segmentierter Polyesterimide zur Bildung von *Schichtstrukturen* stellt ein interessantes Forschungsgebiet dar. Die Ursache der Schichtstrukturausbildung liegt in dem Unterschied zwischen unpolaren aliphatischen Gruppen und stark polaren Imidgruppen. So findet eine Phasentrennung im Nanometermaßstab (*Nanophasenseparation*) statt¹⁹. Nach früheren Definitionen erfordert die Bildung von flüssigkristallinen Phasen die Anwesenheit steifer (formanisotroper) Gruppen²⁰. Weiterhin ist bekannt, daß symmetrische Imidmesogene eine besser ausgeprägte Schichtstruktur ausbilden und höhere Kristallisationsgrade erreichen als unsymmetrische. Kricheldorf et al.²¹ synthetisierten Polymere, die weder ein symmetrisches, noch lineares, noch steifes Imidmesogen enthielten, jedoch in der Festphase Schichtstrukturen bildeten und, abhängig von der Spacerlänge, auch nematische oder smektische LC-Phasen²² aufwiesen.

Für flüssigkristalline Phasen typische Texturen sind die *Bâtonnettextur* (fr. Bâtonnet = Stäbchen) und die *Fächertextur*. Außerdem treten Schichtstrukturen in höher geordneten smektisch-kristallinen Phasen auf. Bei der Bildung solcher Phasen aus der isotropen Schmelze entstehen Überstrukturen, wie z. B. den kugelsymmetrischen *Sphärolithen* oder deren Vorstufen den *Dendriten*.

Die hier untersuchten Serie von Polyesterimiden^{1,23,24,25} wurde kürzlich von Kricheldorf et al. synthetisiert und eignet sich ausgezeichnet als Modellsubstanzen, um smektische Schichtstrukturen in verschiedenen Phasenzuständen eingehend zu untersuchen.

Dazu nutzt man u.a. die Röntgenstreuung, welche je nach Winkelbereich in drei Bereiche gliedert:

RöntgenKleinWinkelStreuung = RKWS (engl.: *SmallAngleXrayScattering* = **SAXS**)

RöntgenMittelWinkelStreuung = RMWS (engl.: *MiddleAngleXrayScattering* = **MAXS**)

RöntgenWeitWinkelStreuung = RWWS (engl.: *WideAngleXrayScattering* = **WAXS**)

1.4 Aufgabenstellung

Die in Kap. 1.2 beschriebenen segmentierten, thermotropen Polyesterimide heben sich von herkömmlichen Polymeren durch ihre signifikante Tendenz zur Bildung smektischer Schichten ab. Sie neigen, in Abhängigkeit von der Temperatur, zur Bildung von flüssigkristallinen oder semikristallinen Mesophasen mit einer charakteristischen smektischen Schichtstruktur, welche unterschiedliche, unter dem Polarisationsmikroskop zu beobachtende, Texturen ausbilden. Dazu gehört u.a. die Bâtonnettextur²⁶, deren Beschaffenheit, insbesondere bei polymeren Verbindungen, in der Literatur noch nicht ausreichend beschrieben ist und auch die smektisch kristalline sphärolithische Textur²⁷, deren Schichtorientierung noch nicht bekannt ist.

Durch Abschrecken der Proben in flüssigem Stickstoff oder Eiswasser, können die gebildeten Texturen glasartig eingefroren werden, ohne, daß eine Kristallisation stattfindet. In diesem Glaszustand sollen sie eingehend bzgl. ihrer molekularen Struktur und Orientierung der Schichten untersucht werden. Dabei müssen sehr dünne, also schwach streuende, Proben untersucht werden, um Informationsverluste bzgl. der Schichtorientierung zu vermeiden. Um Aussagen über ortsabhängige Veränderungen der Orientierung zu erhalten, soll außerdem ein kleiner Strahlquerschnitt gewählt werden, dadurch wird das durchstrahlte Volumen so klein, daß eine hochleistungsfähige Strahlung erforderlich ist.

Zur Untersuchung der Proben eignet sich demnach die mikrofokussierte Röntgenstrahlung an modernen Synchrotronquellen, bei der ein monochromatisierter Synchrotronstrahl mit Hilfe einer Quarzglaskapillare auf $2\mu\text{m}$ fokussiert wird. Die Methode soll also zum einen durch die extrem hohe Ortsauflösung und zum anderen durch ihre hohe Intensitätsleistung zu den gewünschten Ergebnissen führen.

Die Mikrofokusmethode (MF) wurde in vielen Arbeiten auf herkömmliche Polymere angewandt. Z.B. fanden Kolb et al.²⁸ mit Hilfe der MF an PEO, daß bei der Hauptkristallisation der Sphärolithe bereits eine sogenannte „Sekundärkristallisation“ stattfindet. Erste ortsaufgelöste MF-Untersuchungen an flüssigkristallinen Polymeren gelangen Dreher et al.²⁹, die nematische Phasen von Vectra im Weitwinkelbereich (WAXS) untersuchten. Hierauf aufbauend sollen nun erstmals smektische Schichten mit Hilfe der ortsauflösenden Mikrofokusmethode untersucht werden, deren Schichtreflexe eine charakteristische Streuung im mittleren Winkelbereich (MAXS) erzeugen. Im Gegensatz zu den Nematiten untersucht man also nun direkt die mesogenen Schichten, die zur Charakterisierung der smektischen Phasen bedeutend sind.

Die untersuchten Polymere PEI-B¹, PS²³, PEI²⁴ und PI²⁵, (**Abb.2**) bestehen aus sich wiederholenden Einheiten von aromatischen Mesogenen und aliphatischen Spacern. Sie wurden als Modellsubstanzen ausgewählt, da sie sich durch die bevorzugte Bildung smektischer Mesophasen auszeichnen, und daher besonders gut zur Interpretation der mesogenen Schichtstruktur eignen.

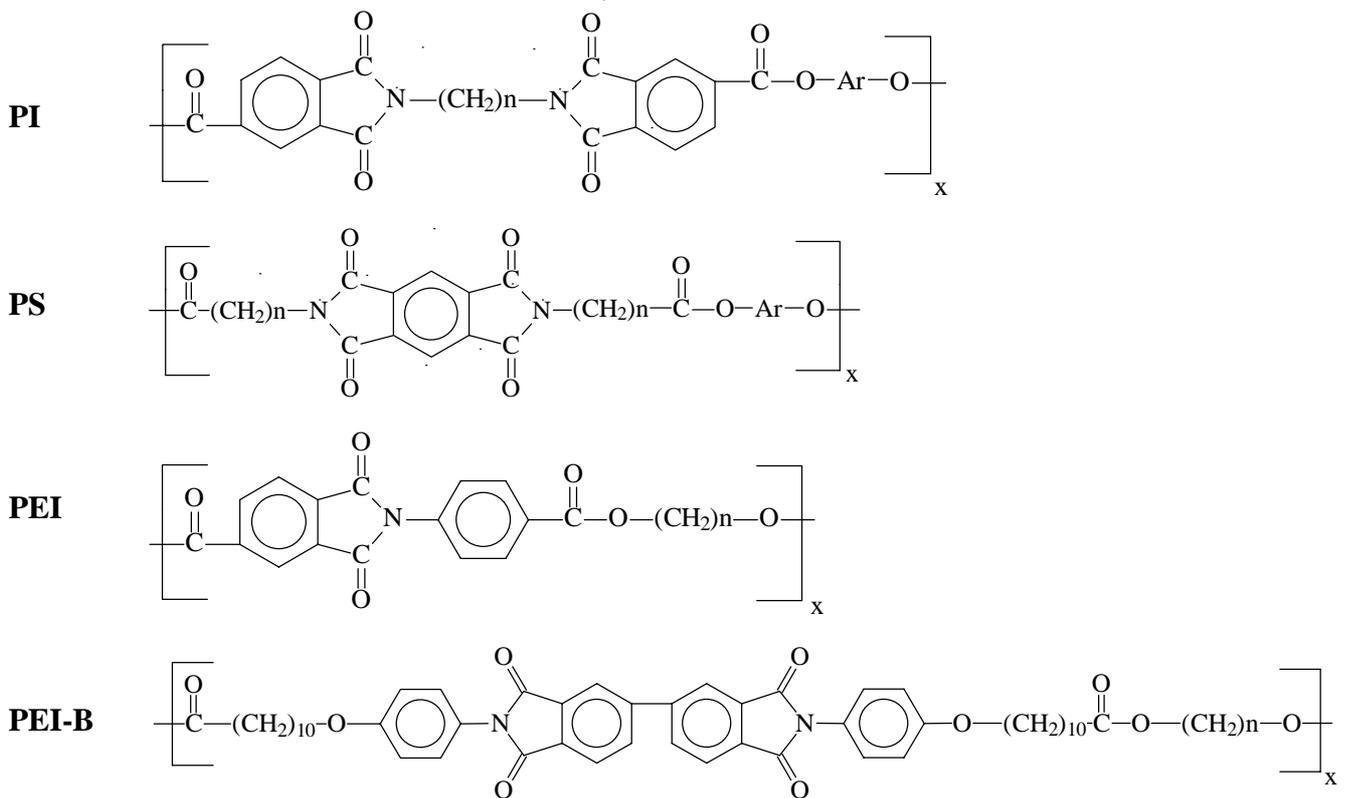


Abb. 2: Strukturformeln der untersuchten Polyesterimid-Serien

Aufgabe ist es z.B. möglichst große Bâtonnets der Serie PEI-B herzustellen und mittels eines orts aufgelösten MF-Streuexperiment bezüglich der Art und der räumlichen Änderung ihrer Orientierung und Struktur zu untersuchen. Die Schlierentextur soll bzgl. verschiedener Parameter, wie Direktorgradient und Disklinationsdichte, untersucht werden.

Desweiteren sollen verschiedene smektischen und teilkristallinen Überstrukturen, wie Sphärolithe und Dendrite, aus der isotropen Phase kristallisiert werden, ohne daß sich eine flüssigkristalline Phase ausbildet. Diese sind ebenfalls durch ihre innere smektische Schichtstruktur gekennzeichnet und werden mit Hilfe der Mikrofokusuntersuchungen bezüglich der ortsabhängigen Änderung ihrer Orientierung und Struktur untersucht.

Unter Anwendung herkömmlicher Methoden, wie der Differentialkalorimetrie, der Polarisationsmikroskopie und der Röntgenstreuung sollen die Proben zunächst charakterisiert werden. Erweiternd sollen, mit Hilfe von zeitaufgelösten simultanen Röntgenuntersuchungen in verschiedenen Winkelbereichen (SAXS, WAXS, MAXS), neue Erkenntnisse über das Phasenverhalten der untersuchten Polymere erzielt werden. Während der isothermen Kristallisation bei definierten Kristallisationstemperaturen soll darüber hinaus die Kristallisation aus der LC-Phase untersucht werden.

Weitere Experimente, in denen die Makromoleküle in den Proben, durch Faserverzug oder Aufwenden von Scherkräften, orientiert werden, sollen zur erweiterten Aufklärung der molekularen Struktur dienen und, mit Hilfe der Lichtstreuung und der Röntgenstreuung, neue Erkenntnisse über das Fließverhalten flüssigkristalliner Polymere liefern.

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

2.1 Struktur und Eigenschaften der untersuchten Polymere

Die rein oder überwiegend aromatischen Polyesterimide sind sehr thermostabil und vor allem wenig oxidationsempfindlich. Sie werden daher für elektronische Bauteile oder als Isolierlacke für Kupferdrähte eingesetzt. Zunächst führte die Herstellung kettensteifer Polymere³⁰ zu hochviskosen Substanzen, die entweder unschmelzbar waren bzw. deren Schmelzpunkt oberhalb der Degradationstemperatur lagen, wodurch eine industrielle Anwendung ausgeschlossen war. Erst indem man die flüssigkristallinen Monomere über flexible Kettenteile (Spacer) miteinander verbindet, erhält man orientierbare, flüssigkristalline Polymere mit Schmelzpunkten unter 300°C. Polyesterimide mit solchen regelmäßigen Sequenzen aromatischer Imidgruppen und aliphatischer Spacer haben neben den oben genannten Eigenschaften eine außerordentlich hohe Tendenz zur Bildung smektischer Phasen.

2.1.1 Struktur der untersuchten Hauptkettenpolymere mit „Flexiblen Spacern“

Untersucht wurden Hauptkettenpolymere, die in der Lage sind, verschiedene smektische Phasen auszubilden. Sie weisen neben einer Orientierungsfernordnung eine teilweise Positionsnahordnung durch Anordnung der Mesogen in Schichten auf. Ein typischer Vertreter ist in **Abb. 3** skizziert.

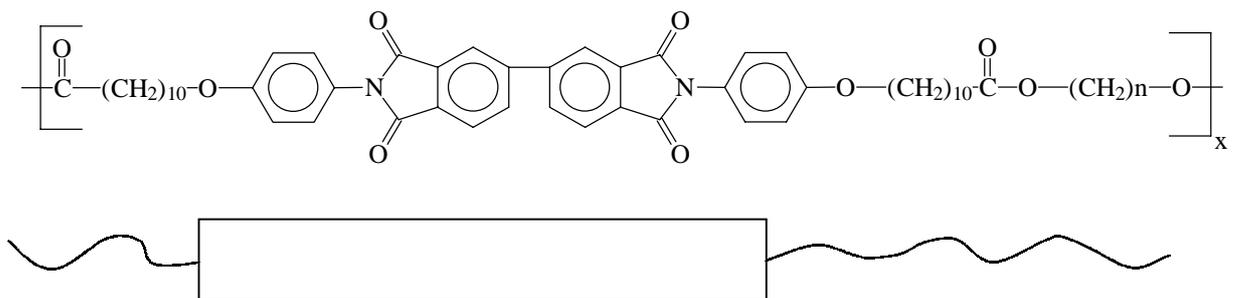


Abb. 3: Strukturformel und schematische Darstellung der Struktur eines symmetrischen Hauptkettenpolymers mit flexibler Spacereinheit

2.1.2 Eigenschaften von Hauptkettenpolymeren mit „Flexiblen Spacern“

Moleküle, die zwischen den starren, stäbchenförmigen Einheiten (engl.: rigid rods) flexible Spacer aus Methylengruppen aufweisen, zeigen meist ein thermotropes Verhalten bzgl. der Ausbildung flüssigkristalliner Phasen^{31,32}. Sie tendieren stark zur Ausbildung von smektischen Mesophasen, wenn zwischen Spacern und Mesogenen ein starker Polaritätsunterschied besteht. Es kommt zur Ausbildung der Schichtstruktur, wie es in **Abb. 4** skizziert ist. Die mittleren Schwerpunktsabstände d liegen bevorzugt in einer Schichtebene.

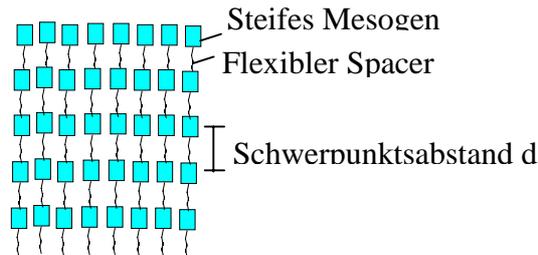


Abb. 4: Schematische Darstellung der Anordnung von steifen Mesogenen und flexiblen Spacern in smektischen Schichten

2.1.3 Kriterien der Phasenausbildung - Symmetrie und Art des Mesogens, Spacerlänge, Temperatur

Ein wichtiges Kriterium für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen ist das Längenverhältnis Mesogen/Spacer. Wie unter Abschnitt 2.1 erwähnt, tritt bei fehlender Spacereinheit meist vor dem Schmelzen die Degradation ein. Bei kurzen Spacermolekülen wird, beim Ausmelzen, vor der Isotropisierung eine nematische Phase durchlaufen. Oberhalb einer kritischen Länge des flexiblen Spacers wird die bevorzugt eine smektischen Phase gebildet³³. Bei sehr langen Spacern³⁴ geht die smektisch kristalline Phase beim Aufheizen direkt in die isotrope Phase über. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze kristallisieren sie häufig in sphärolithischen Überstrukturen^{25,35,27}.

Die Symmetrie des Moleküls wirkt sich deutlich auf seine Eigenschaften aus. Polyesterimide mit asymmetrisch angeordneten Trimellit-Mesogenen bildet häufig breite enantiotrope Mesophasen²³, die im Polarisationsmikroskop eine charakteristische Bâtonnettexturen der flüssigkristallinen Phase aufzeigen. Polyesterimide mit symmetrischen Imidbausteinen, wie z.B. Pyromellitimid, sind häufig nicht flüssigkristallin sondern bilden hochschmelzende smektisch-kristalline Phasen. Eine andere Gruppe mit asymmetrischen Imidbausteinen bildet stabile enantiotrope nematische Phasen aus²⁴. Eine zweite Serie, bei der die Ausrichtung der Estergruppe im Molekül vertauscht ist¹⁷, zeigt hingegen nur kurzlebige monotrope LC-Phasen. Hier überwiegt die Bildung höher-geordneter smektischer Strukturen².

Mit zunehmender Spacerlänge nehmen die Phasenübergangstemperaturen im allgemeinen ab. Außerdem wird das Temperaturfenster, in dem sich die LC-Phase bildet, kleiner. Beim Aufheizen einer kristallinen Probe nimmt der Ordnungsgrad mit zunehmender Temperatur ab. Es finden z.B. Übergänge von kristallin über smektisch und nematisch flüssigkristallin, bis hin zur isotropen Phase statt.

2.1.4 Klassifizierung der Mesophasen

In der nematischen Mesophase ist, im Gegensatz zur isotropen Schmelze, eine Orientierungsfernordnung der Molekülketten vorhanden, jedoch keine Positionsordnung. Die meisten der hier untersuchten Polymere bilden ausschließlich Phasen mit Schichtstruktur. Durch die Anordnung der Mesogene in Schichten ergibt sich eine Positionsordnung (Korrelation, die im Fall des idealen Kristalls über alle Atome besteht), die durch die Massenschwerpunkte der Mesogene sowie die einheitliche Schichtdicke d gegeben ist. Die smektische LC-Phase hat eine, im Gegensatz zur nematischen, nur geringe Orientierungsordnung. Der höher geordneten smektischen Phasen besitzen eine zweidimensionale Positionsordnung in den Schichten und in der dritten Dimension nur eine Orientierungsfernordnung. Besteht auch in der dritten Dimension eine Positionsfernordnung, kann man nicht mehr von Mesophase sprechen, es handelt sich vielmehr um eine kristalline bzw. teilkristalline Modifikation.

Die Mesophasen werden von Wunderlich³⁶ nach dem Grad ihrer Unordnung in drei Klassen unterteilt: Flüssigkristalle (engl. liquid crystal, LC) besitzen keine Positions-, jedoch eine Konformations- und eine Orientierungsordnung. Plastische Kristalle (engl. plastic crystals, PC) sind leicht deformierbare knäuelartige Kristalle, die keine Orientierungsordnung, jedoch eine Positions- und weitgehend auch eine Konformationsordnung zeigen. Condis-Kristalle (engl. conformationally disordered crystals, CD) besitzen keine Konformations-, dafür aber eine Orientierungs- und Positionsordnung. In **Abb. 5** sind die Abstufungen der molekularen Ordnung schematisch dargestellt.

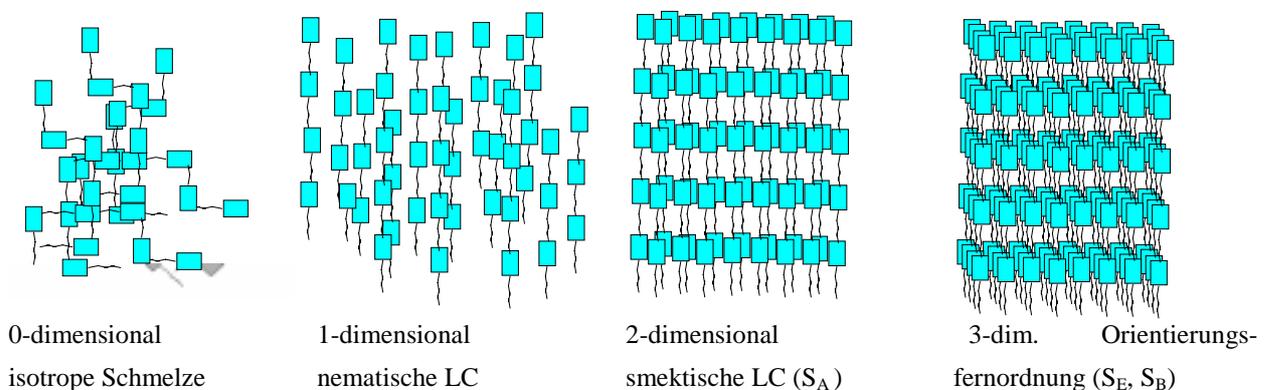


Abb. 5: Schematische Darstellung der molekularen Ordnung verschiedener Aggregatzustände in Polymeren, die Mesophasen ausbilden.

2.1.4.1 Nematische Phasen

Die nematische Phase weist von allen flüssigkristallinen Phasen den geringsten Ordnungsgrad auf. Sie besitzt keine Positionsnahordnung. Die Vorzugsrichtung der Mesogene innerhalb sogenannter Domänen wird auch Direktor genannt. Die Ordnung im Direktorfeld hat Ursachen, die auf Fließverhalten der Probe zurückzuführen sind. Unter dem Polarisationsmikroskop kann in nematischen Phasen oft eine Schlierentextur beobachtet werden. (Anmerkung: Nematische Phasen werden in dieser Arbeit nicht untersucht und sind nur der Ordnung halber hier aufgeführt.)

2.1.4.2 Smektische Phasen

Wie in 2.1 erwähnt, haben Polyester mit regelmäßigen Sequenzen aromatischer Imidgruppen und aliphatischer Spacer die außerordentlich hohe Tendenz zur Bildung smektischer Phasen. In smektischen Phasen ordnen sich die Mesogene in Schichten an (gr.: smegma = Seife). Zur Unterscheidung der Ordnungszustände der Schichtstruktur sind die Phasen, in der Reihenfolge ihrer historischen Entdeckung, nach Buchstabenindizes A bis L gegliedert. Diese Nomenklatur stammt von den niedermolekularen LC-Phasen und wurde auf Polymere übertragen. Die smektischen Phasen lassen sich zum einen im Aggregatzustand in flüssigkristalline (S_A und S_C) und in feste, mit einer höheren (dreidimensionalen) Ordnung, unterteilen. Zum anderen wird unterschieden, ob die Mesogene aufrecht oder in einem bestimmten Winkel zur Schichtebennormalen stehen. Im Folgenden werden die wichtigsten smektischen Phasen aufgeführt:

S_A (flüssigkristallin): In der S_A -Phase, mit der geringsten Ordnung der smektischen Mesophasen, stehen die Mesogene im Mittel senkrecht zur Schichtebene. Innerhalb der Schichten liegen die Mesogene ungeordnet vor. Die Polymerketten können sich senkrecht zur Schichtebene bewegen und bewirken somit ein flüssigkristallines Verhalten. Häufig entspricht der mit Hilfe der Röntgenstreumethoden ermittelte Schichtabstand (d-spacing) in der flüssigkristallinen S_A -Phase genau der theoretischen Moleküllänge (die Berechnung erfolgt unter Annahme der tg-Konformation des Alkylspacers).

S_C (flüssigkristallin): Die mittleren Ausrichtungen der Mesogene schließen mit der Schichtebennormalen einen Winkel β ein. Bei einer Staffelung der Mesogene sind die Moleküle nicht innerhalb der Schichten, sondern nur in Bezug auf die Schichtebennormalen geneigt.

S_B (semikristallin): Auch in der höher-geordneten S_B -Phase stehen die Moleküle senkrecht zu den Schichtebenen, bilden jedoch zusätzlich eine hexagonale laterale Ordnung (B_n) oder eine pseudohexagonale Ordnung (B_z) innerhalb dieser Schichten aus. Die so entstandene

dreidimensionale Fernordnung führt zu Eigenschaften, die eher mit denen von Festphasen zu vergleichen sind. Im Vergleich zur kristallinen Ordnung ist jedoch eine Rotation um die Moleküllängsachse möglich.

S_E (kristallin): Senkrecht zur Schichtebene stehend, bilden die Mesogene eine orthorhombische Packung der Einheitszelle. Die Mesogene sind sehr eng gepackt und können nicht mehr frei um ihre Längsachse rotieren.

S_F (semikristallin): Demus et al.³⁷ entdeckten 1971 diese Phase, in der die Mesogene in einem Kippwinkel (typischerweise $\beta = 20^\circ$) zur Schichtebennormalen vorliegen und eine hexagonale Packung innerhalb der Schichten ausbilden (verkippte S_{B_n}). Die Neigung erfolgt über eine Seite des Hexagons.

S_I (semikristallin): Wie in der S_F-Phase ist die Ordnung innerhalb der Schichten hexagonal, die Neigung erfolgt jedoch über die Ecke des Hexagons.

S_G (semikristallin): Die Längsachsen der Moleküle sind bezüglich der Schichtebennormalen verkippt und bilden ein hexagonales Gitter, wobei die Rotation um die Längsachse gehindert ist (verkippte S_{B_z}).

S_H (semikristallin): Diese Phase weist eine Verkipfung der Mesogene auf und besitzt ein monoklines Gitter.

S_D : Optisch isotrope Textur ohne Domänengrenzen. Die nur sehr kurz existente S_D-Phase tritt äußerst selten auf und besitzt eine raumzentrierte kubische Packung. Diese ist bei flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren nicht möglich.

Die **Tabelle 1** zeigt eine Übersicht der smektischen Phasen und ihrer Elementarzelle.

Tabelle 1: Bezeichnung der Smektischen Phasen

Gitter	Direktor aufrecht	Direktor verkippt
hexagonal	S _B	S _F (über die Kante) S _G (über die Ecke)
kubisch	S _D	
orthorhombisch	S _E	
triklin		S _I
monoklin		S _H

2.1.5 Texturen der smektischen Phasen

Charakteristische Doppelbrechungsmuster, die unter dem Polarisationsmikroskop zu beobachten sind, dienen der Identifizierung der beobachteten Phase. Friedel³⁸ nannte diese doppelbrechenden Muster von Mesophasen Texturen.

Im Gegensatz zu Nematenn können smektische Polymere sowohl flüssigkristalline als auch höher-geordnete Phasen ausbilden. Welche Textur sich in smektischen Mesophasen ausbildet, hängt zunächst von der Molekülstruktur der Komponente, aber auch von der Art der Behandlung (Abkühlen aus der Schmelze bzw. Erwärmen der Kristalle) sowie der Oberflächenbeschaffenheit des Probenträgers ab. Die Anisotropie der Mesophase lässt sich nur durch spontane Ordnung der Moleküle erklären.

Nematenn zeigen meist eine Schlierentextur und neigen stark zur Bildung von Droplets, d.h. tropfenförmigen anisotropen Bereichen innerhalb der isotropen Matrix. Weitere Texturen entstehen durch Defekte (Bend, Tilt, Splay) und Disklinationen (siehe Kap. 2.5.2.1.)³⁹. Smektische Flüssigkristalle tendieren stark zum Paramorphismus, d. h. zur Bildung unspezifischer Texturen³⁷, die wahrscheinlich aufgrund der hohen Viskosität entstehen. In der **Tabelle 2** sind die typischen Texturen der Mesophasen aufgeführt:

Tabelle 2: Typische Texturen von Mesophasen

Nematisch N	Schlieren, threaded (Faden) Textur, Droplets
S _A	Polygonal, Fächer
S _C	Homogen, Schlieren, gebrochene Fächer, paramorph
S _F	Schlieren, gestreifte gebrochene Fächer, paramorph
S _B	Mosaik, Sphärolithe (hexagonale S _B), Schlieren, Fächer, Tropfen mit freier Oberfläche
S _E	Mosaik, gestreifte gebrochene Fächer, Tropfen
S _G	Mosaik, paramorph, Tropfen
S _D	Mosaik
kristallin	Texturvarianten, häufig Risse durch Volumenkontraktion beim Kristallisieren. Die Textur der vorhergegangenen Mesophase bleibt oft erhalten, die Doppelbrechung ändert sich leicht.

2.1.5.1 Bâtonnets

Friedel⁴⁰ untersuchte die Erscheinung der Bâtonnets (S_A) an niedermolekularen Verbindungen. Im Anfangsstadium bestehen sie aus smektischen Zylindern, später enthalten Bâtonnets ein oder mehrere Paare von „Focal conics“, d. h. kegelförmige Defekte. Wenn während des Wachstums zwei oder mehrere Bâtonnets aufeinandertreffen, verschmelzen sie und reorganisieren ihre Umrandungen zu einer Fächertextur. Die Kinetik des Wachstums wurde von Christyakov⁴¹ untersucht. Er fand heraus, daß das Verhältnis von longitudinaler zu lateraler Ausdehnung 5:1 beträgt. Beim Übergang von der isotropen in die flüssigkristalline Phase erscheinen die Bâtonnets zwischen gekreuzten Polarisatoren als stäbchenartige Gebilde, die innerhalb ihrer Form Regionen mit verschiedenen Interferenzfarben zeigen⁴².

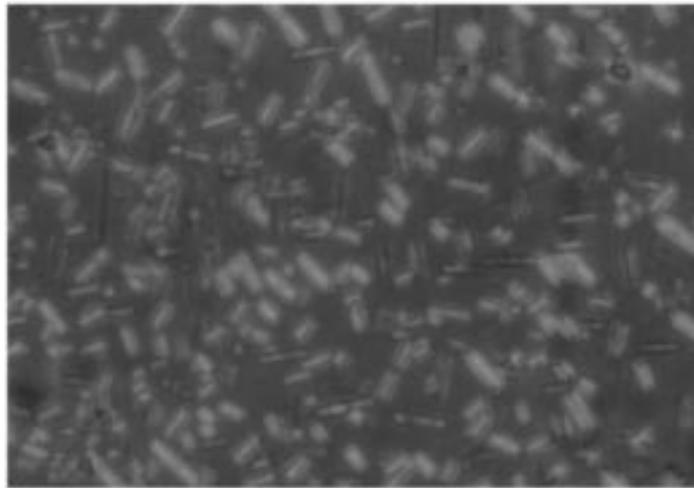


Abb. 6: *Polarisationsmikroskopische Aufnahme von Bâtonnets eines Polyesterimides*

2.1.5.2 Dendrite mit Schichtstruktur

Dendrite (gr. dendron = Baum) sind bekannt als, aus der unterkühlten Schmelze wachsende, teilkristalline Gebilde, die eine charakteristische Struktur aufweisen: Sie besitzen eine hohe Symmetrie und bilden von den Hauptarmen ausgehende Verzweigungen unter kristallographischen Winkeln.

2.1.5.3 Axialite

Axialite sind Vorstufen der Sphärolithe, die durch Aneinanderlagerung von Lamellenpaketen entstehen. Zunächst haben sie eine längliche Ausdehnung, nach weiterem Kristallisieren dehnen sie sich dendritartig aus und nehmen schließlich die sphärolithische Form an.

2.1.5.3 Sphärolithe mit Schichtstruktur

Sphärolithe bilden sich bei vielen Polymeren während des Abkühlens aus der isotropen Schmelze. Sie zeichnen sich durch ein radiales Wachstum von Lamellen aus⁴³. Bei Polyesterimiden mit sehr langen Spacereinheiten, entstehen, beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze, keine flüssigkristallinen Phasen mehr, sondern smektische Sphärolithe²⁷. Diese sind radialsymmetrische Gebilde, deren Malteserkreuz (siehe Kap. 2.3.1) oft stark gestört ist.

2.1.5.4 Teilkristalline Sphärolithe

Sphärolithe aus teilkristallinem Material zeigen, zwischen gekreuzten Polarisatoren, meist ein gut ausgebildetes Malteserkreuz. Die kristallinen und amorphen Bereiche organisieren sich in einer lamellaren Struktur. Oft weisen die Sphärolithe unter dem Polarisationsmikroskop ein Zick-Zack-Muster oder ringförmiges Muster (*Abb. 7a*) auf.

Ein Zick-Zack-Muster oder ringförmiges Auslöschungsmuster in Sphärolithen wurde von Keller⁴⁴ mit einer helixförmigen Torsion der Fibrillen gedeutet. Nur für einen Torsionswinkel von 90° erhält man ein gerades Malteserkreuz. Mit abnehmendem Torsionswinkel, weitet sich das Zick-Zack-Muster tangential aus und führt schließlich zu Ringstrukturen. Der Abstand der Ringe entspricht der Höhe einer halben Helix-Periode, die durch die Windung der Lamellen entsteht. Price⁴⁵ fand für PE mit einem Torsionswinkel von 45° ein Extinktionsmuster mit Ringen und einem Malteserkreuz, daß unter 45° zur Polarisationsrichtung liegt (anomale Sphärolithe). Vorstufen solcher Sphärolithe sind Dendrite, die durch Stapelung von Lamellenpaketen entstehen. *Abb. 7b* zeigt eine TEM-Aufnahme eines Dendriten.

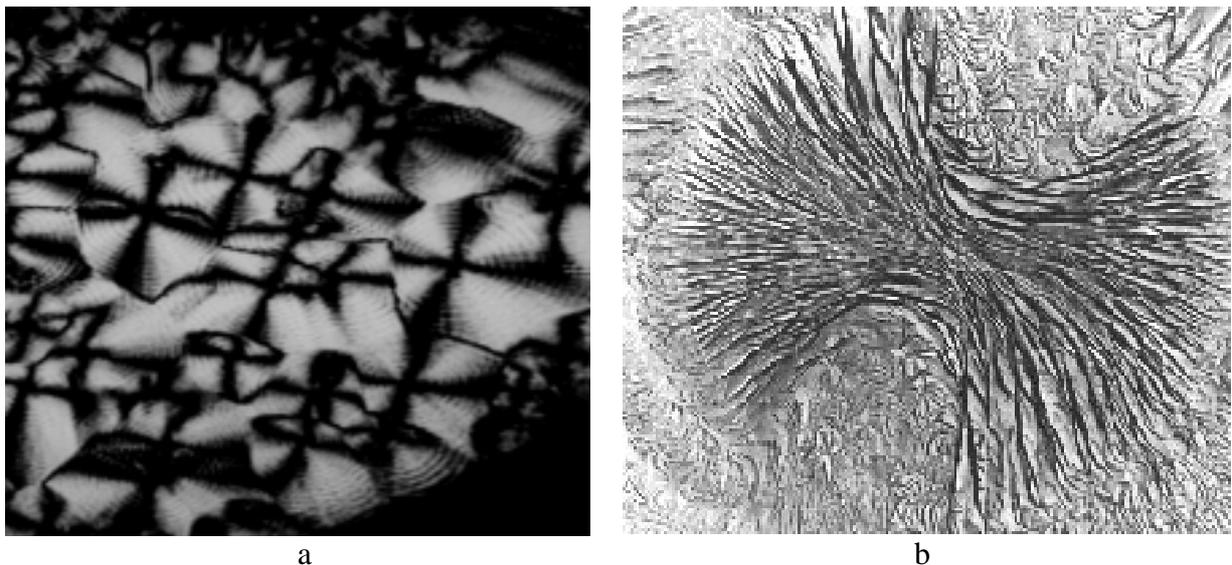


Abb. 7: (a) Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Sphärolithen mit ringförmigem Auslöschungsmuster⁴⁶; (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Axialiten⁴⁷

2.2 Grundlagen der Mesophasenbildung und Kristallisation

Nach der Definition von Flory^{30,48} ist die geometrische Voraussetzung zur Bildung von Mesophasen ein hohes Länge- zu Dicke-Verhältnis starrer Moleküle oder das Durchmesser- zu Dicke-Verhältnis scheibenförmiger Moleküle. Oberhalb einer kritischen Länge des flexiblen Spacers wird die Stabilität einer smektischen oder kristallinen Phase gegenüber einer nematischen Phase erhöht³³. Im Gegensatz zu Mesophasen bilden sich kristalline Phasen nicht spontan aus. Bei der Kristallisation wird Keimbildungsarbeit, als Aktivierungsenergie zur Bildung einer neuen Oberfläche, benötigt. Der flüssigkristalline Phasenübergang kann mit Hilfe der DSC von dem kristallinen unterschieden werden, indem die Übergangstemperaturen der Mesophasen bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten ermittelt werden (**Kap. 2.3.3**): Eine LC-Phase bildet sich spontan und nahezu unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit, weil für diesen Phasenübergang nur geringe Aktivierungsenergien notwendig sind. Die Bildung einer kristallinen Phase tritt bei höherer Abkühlgeschwindigkeit zeitlich versetzt (zu kleinerer Übergangstemperatur) auf, da es sich um einen kinetisch kontrollierten Vorgang handelt.

2.2.1 Mesophasenbildung

Die thermodynamische Voraussetzung für die Bildung stabiler thermotroper LC-Phasen ist, daß bei der jeweiligen Temperatur die freie Enthalpie ΔG der LC-Phase geringer ist, als die der isotropen Schmelze oder der kristallinen Phase. Die Temperaturabhängigkeit ist in der **Abb. 8** skizziert. Die Schnittpunkte der Kurven ΔG_{LC} und ΔG_K entspricht der Übergangstemperatur T_m der kristallinen in die flüssigkristalline Phase, also dem Schmelzpunkt. Die Isotropisierungstemperatur (Klärpunkt) entspricht dem Schnittpunkt der Kurven ΔG_{LC} und ΔG_m . Der Schnittpunkt der Kurven ΔG_m und ΔG_K markiert den Punkt der direkten Kristallisation aus der isotropen Schmelze, die jedoch bei der Bildung einer stabilen LC-Phase nicht erfolgt. Bei einer enantiotropen LC-Phase handelt es sich um eine thermodynamisch stabile Phase, die monotrope LC-Phase hingegen ist nur metastabil.

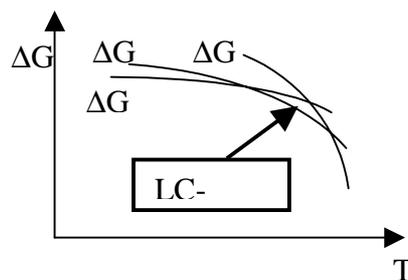


Abb. 8: Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpien (schematisch)

Sphärolithe oder radialsymmetrische Gebilde können aber auch kurz unterhalb der Isotropisierungstemperatur beim Tempern aus der isotropen Schmelze entstehen, wenn die Phasenübergangstemperatur der LC-Bildung noch nicht erreicht ist.⁴⁹ Die Wahrscheinlichkeit und damit auch die Rate der Keimbildung hängt von der kritischen Keimgröße ab und damit von der Unterkühlung, der Differenz zwischen der Temperatur T , bei der die Kristallisation stattfindet und der Schmelztemperatur T_m . Der Gleichgewichtsschmelzpunkt ist erreicht, wenn die freie Umwandlungsenthalpie ΔG gleich Null ist.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Gl. 1}$$

Nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl.1) folgt für den Schmelzpunkt

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \text{Gl. 2}$$

2.2.2 Kristallisation in Polymeren / Avramiauswertung

Die Bildung smektisch-kristalliner Phasen von thermotropen Polyesterimiden kann sowohl aus der isotropen amorphen Schmelze als aus der anisotropen flüssigkristallinen Phase erfolgen. Aus flüssigkristallinen smektischen Mesophasen können höher-geordnete Phasen durch Kristallisation entstehen. Bei niedermolekularen Stoffen, die aus der Mesophase heraus kristallisieren, wachsen die Kristallite auch über die Domänengrenzen hinweg. Die Struktur der Mesophase wird aufgelöst. In LCPs ist die Kraft der Kristallisation oft nicht mehr ausreichend, um Domänengrenzen zu überschreiten^{50,51}. Dann bleibt die Textur der LC-Phase erhalten, die Phase wird jedoch fest.

Beim Kristallisieren aus der Schmelze entstehen, neben anderen Überstrukturen geordneter Kristallite, häufig Sphärolithe. Die Größe dieser kugelsymmetrischen Gebilde ist in erster Linie stoffspezifisch und hängt von der Kristallisationstemperatur^{52,53} ab. Das Sphärolithwachstum geht von Kristallisationskeimen aus und setzt sich radialsymmetrisch fort, bis die Sphärolithe aneinanderstoßen. Neben dieser "Primärkristallisation" findet eine "Sekundärkristallisation" statt, bei der sich die innere Ordnung im Sphärolith stetig erhöht, wodurch der Kristallisationsgrad weiter ansteigt^{28,54}.

Im ersten Teil ändert sich die Kristallinität in einem S-förmigen Verlauf. Bei absoluten Werten für den Kristallisationsgrad ergibt die Hauptkristallisationskurve einen ähnlichen Verlauf und bei der Auftragung nach Avrami⁵⁵ eine Gerade mit der Steigung n , dem Avrami-

Exponenten. Dieser gibt an, ob ein- zwei- oder dreidimensionales Wachstum vorliegt. Der Achsenabschnitt k beinhaltet Größen wie die Wachstumsgeschwindigkeit.

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Hauptkristallisation von Makromolekülen heißt bei Zachmann und Stuart³⁵ in Anlehnung an die Theorie von Avrami und Evans⁵⁶ :

$$I(t) = I_{\text{end}}(t) \cdot (1 - e^{-kt^n}) \quad \text{Gl. 3}$$

$I(t)$ WAXS-Reflexintensität zur Zeit t als Maß für den Anteil an kristalliner Phase

I_{end} konstanter Endwert der Intensität bei der Kristallisation

k Geschwindigkeitskonstante

n Avramiexponent

Zur Ermittlung des Avramiexponenten n wird also $\log(-\ln(1-I/I_{\text{end}}))$ in relativen Einheiten gegen $\log(t)$ in sec. aufgetragen.

2.3 Methoden zur Charakterisierung von Mesophasen

Die wichtigsten Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Phasenverhalten in Polymeren sind die optische Mikroskopie, die thermische Analyse und die Röntgenstreuung.

2.3.1 Polarisationsmikroskopie

Mesophasen zeigen im Lichtmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren im Gegensatz zur amorphen Schmelze eine charakteristische Doppelbrechung. Das doppelbrechende Material bewirkt eine Aufhellung des Gesichtsfeldes, während die isotrope Schmelze dunkel erscheint. Die beobachteten Texturen geben Aufschluß über die Struktur der Phasen.

Nematische Phasen bilden eine typische Schlierentextur, die sich durch schwarze, von Distorsionen oder Disklinationen ausgehende Arme auszeichnet. Smektische Phasen bilden eine Vielzahl von Texturen, die sich zur Charakterisierung derselben heranziehen lassen. Auch Sphärolithe mit Schichtstruktur zeigen eine, durch Vorzugsorientierung bedingte, Doppelbrechung, deren Vorzeichen mit einem $\lambda/2$ -Plättchen bestimmt⁵⁷ werden kann. In positiv doppelbrechenden Sphärolithen liegen die Ketten vorzugsweise in radialer, bei negativ doppelbrechenden in tangentialer Richtung. Man beobachtet normalen Sphärolithen das typische Malteserkreuz⁵⁸, dessen dunkle Balken parallel zur Polarisator und Analysator liegen.

2.3.2 Lichtstreuung

Disklinationen flüssigkristalliner Phasen führen wie die Überstrukturen in kristallinen Phasen zu einer Lichtstreuung^{59,62}. Häufig entsteht, ein kleeblattförmiges H_V -Streubild (Polarisator und Analysator gekreuzt), dessen Steumaxima parallel zu Polarisator und Analysator liegen. Dabei ist die topologische Stärke (Ordnungsparameter) $s = \pm 1/2$. Wenn hingegen die Maxima unter einem Winkel von 45° zum Polarisator liegen, ist die topologische Stärke $s = \pm 1$ ist (Ausnahme bei $c = \pi/4$).

Beim Aufeinandertreffen von Disklinationen bei niedriger Viskosität der Probe, also z.B. beim Tempern in der LC-Phase, löschen sich die Disklinationen häufig aus, wenn sie die Stärke s von gleichem Betrag aber entgegengesetztem Vorzeichen haben. Die Disklinationsdichte wird erniedrigt und dadurch die mikroskopische Textur gröber und die Winkel der Streumaxima dementsprechend kleiner.

Für nematische Mesophasen werden bevorzugt Disklinationen mit $s = \pm 1/2$ gefunden⁵⁹. Diese Disklinationen weisen eine geringere Oberflächenenergie auf, als solche mit für $s = \pm 1$ und sind deshalb thermodynamisch begünstigt. Für smektische Mesophasen existieren auch Streubilder mit $\mu=45^\circ$ bei $s = \pm 1/2$, wenn $\phi_0 = 0^\circ$ oder $\phi_0 = 90^\circ$.

Die Berechnung der durchschnittlichen Radien von kugelsymmetrischen Formstreuern und von Disklinationsabständen erfolgt aus dem Beugungswinkel Θ_{\max} der 4 Maxima des kleeblattförmigen H_V -Diagramms^{60,61}:

$$\bar{r} = \frac{U\lambda}{4\pi \sin \Theta_{\max}} \quad \text{Gl. 4}$$

U ist ein Faktor, der von der Verteilungsbreite von r abhängt und hat für enge Verteilungen den Wert 4.1. Sobald die Kristallinitätsgrade so hoch sind, daß die Streuwellen der Sphärolithe interferieren, muß die Formel modifiziert werden⁶².

Für stabförmige Streuer gilt nach Hashimoto et al.⁶³ in erster Näherung eine umgekehrte Proportionalität zum reduzierten Streuwinkel.

$$L \sim \lambda/2\pi \sin \Theta \quad \text{Gl. 5}$$

2.3.2 Thermische Analyse: Differentialkalorimetrie (DSC)

Bei der DSC wird die Wärmemengen, die beim Aufheizen oder Abkühlen der Probe aufgewendet oder abgegeben wird. Zur Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen werden lineare Temperaturprogramme mit konstante Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten (meist zwischen 5 und 80°C/min) gewählt. Die Differenz der Wärmemengen von Probe zu Leerpfännchen ist proportional zur Wärmekapazität C_p der Probe und wird zeitaufgelöst registriert. Für Messungen unterhalb der Raumtemperatur wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Die Wärmekapazität C_p , gegen die Temperatur T aufgetragen, zeigt bei Phasenumwandlungen erster Ordnung (z.B. Kristallisation) einen Extremwert, bei solchen zweiter Ordnung (Glasübergang bei T_g), einen Wendepunkt. Die Schmelzenthalpie ΔH_m ist proportional der Fläche unter einem DSC-Schmelzpeak (dieser hat bei Polymeren eine endliche Breite). Das Gerät wird mit einer Substanz, deren Schmelzwärme (Indium oder Zinn) bekannt ist, kalibriert.

$$\Delta H_m = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{Gl. 6}$$

(T_1 und T_2 : Beginn und Endtemperatur des Schmelzpeaks)

Der Ordnungsgrad der Phase (bei Phasenumwandlungen zwischen Mesophasen oder Kristallmodifikationen handelt es sich um Phasenumwandlungen erster Ordnung) bestimmt die Größenordnung der Enthalpie ΔH , sie ist z.B. beim Phasenübergang smektisch / isotrop mit 6 bis 20 kJ/mol etwa 5 bis 20 mal so groß wie die des Übergangs nematisch / isotrop.

Umwandlungstemperaturen sind sowohl von der Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit als auch von der Beschaffenheit und der thermischen Vorgeschichte der Probensubstanz abhängig. Das Auftreten zweier oder mehrerer Peaks oder einer Peakschulter bei Phasenübergängen teilkristalliner Polymere kann durch Rekristallisationsprozesse bedingt sein. Das Maximum eines Schmelzpeaks kann bei Stoffen mit relativ breiten Schmelzbereichen als Schmelztemperatur betrachtet werden.

2.4 Röntgenstreuung an Polymeren

2.4.1 Kinematische Streutheorie

Röntgenstrahlen werden an den Elektronen der Atome gestreut. Die Streustrahlung setzt sich additiv aus kohärenter, interferenzfähiger Thompsonstreuung und inkohärenter, nicht interferenzfähiger Comptonstreuung zusammen. Fällt ein unpolarisierter Röntgenstrahl der Intensität I_0 auf ein einzelnes freies Elektron, dann ist die Intensität der kohärenten Streuung dieses Elektrons durch die Gleichung

$$I_e = |A_e|^2 = I_0 \frac{1}{r^2} \cdot \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad \text{Gl. 7}$$

gegeben, wobei e die Elementarladung, m_e die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, r die Entfernung vom Elektron und A_e die Streuamplitude des einzelnen Elektrons ist. 2θ ist der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl⁶⁴.

Aus dem Streuwinkel 2θ läßt sich über die Bragg-Gleichung⁶⁵ (Gl.7) ein Zusammenhang zwischen dem Winkel θ und dem Netzebenenabstand d_N in einem Kristallgitter herstellen. Dabei ist λ die Wellenlänge und n die Beugungsordnung. Der reziproke Netzebenenabstand für Beugung erster Ordnung gibt den Betrag des Streuvektors \vec{s} im reziproken Raum wieder.

$$n\lambda = 2d_N \sin \theta \quad \text{Gl. 8}$$

$$|\vec{s}| = \frac{1}{d_N} \quad \text{Gl. 9}$$

Der Streuvektor \vec{s} ist definiert als Differenz der beiden Einheitsvektoren \vec{e}_0 und \vec{e}_1 . Dabei hat \vec{e}_0 die Richtung des einfallenden und \vec{e}_1 die Richtung des gebeugten Strahls.

$$\vec{s} = \frac{\vec{e}_1 - \vec{e}_0}{\lambda} \quad \text{mit} \quad |\vec{s}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Gl. 10; Gl. 11}$$

Die Verhältnisse im reziproken Raum lassen sich mit Hilfe der in **Abb. 9** gezeigten Ewaldkugel anschaulich darstellen. Der reziproke Raum wird dabei durch die drei Achsen s_1 , s_2 und s_3 aufgespannt. Alle Punkte des reziproken Gitters, die auf der Oberfläche der Ewaldkugel liegen, sind einer Messung zugänglich und können auf einem Röntgenfilm abgebildet werden. Bei isotrop streuenden Proben lassen sich alle Punkte durch Variation des Streuwinkels 2θ auf die Oberfläche der Ewaldkugel bringen.

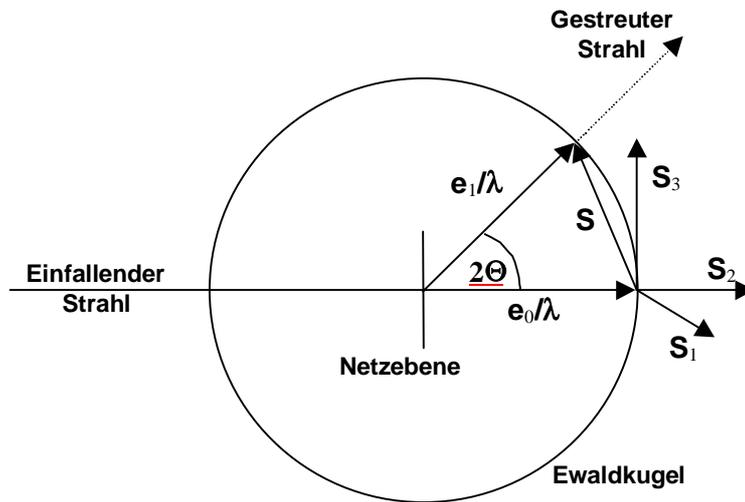


Abb. 9: Reflektierende Netzebene und der Streuvektor im Polarkoordinatensystem (Ewaldkugel)

2.4.2 Weitwinkelstreuung am Gitter

Mit Hilfe der Röntgenstreuung können Aussagen über die Ordnung der Festkörperstruktur getroffen werden. Bei Polymeren erfolgt dies z.B. über den Kristallisationsgrad x_c oder die Orientierungsverteilung der Molekülketten in der Probe. Die Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) erfasst den Winkelbereich $2\theta > 5^\circ$ und liefert Aussagen über Schwankungen der Elektronendichte bzw. Kristallgitterstruktur und über Gitterstörungen erster und zweiter Art.

Die kohärente Streustrahlung gibt durch konstruktive oder destruktive Interferenz Aufschluß über die Elektronenverteilung. Entsteht im Weitwinkelstreudiagramm ein Reflex (konstr. Interferenz), kann man diesen einer der Netzebenen des Kristalles, welche durch die Millerschen Indizes charakterisiert sind, bzw. einem Punkt im reziproken Raumgitter, zuordnen. Streuwinkel und Netzebenenabstand d sind über die Braggsche Gleichung (Gl.7) miteinander verknüpft. Außer den Reflexen weist die Streuung einen Untergrund (amorpher Halo) auf, der von den nichtkristallinen Bereichen im Polymer und einer kontinuierlichen Streuung bedingt durch Gitterstörungen herrührt. Legt man im Experiment eine

Schmiegekurve an die Reflex-füße an und betrachtet den darunterliegenden Bereich als amorphes Halo, begeht man den Fehler, die Streuung durch Gitterstörungen dem amorphen Halo zuzuordnen. Die integrierte Intensität I_{hkl} besteht aus einer Reihe von Faktoren⁶⁶:

$$I_{hkl} = K \cdot A \cdot p \cdot L \cdot H \cdot D \cdot |F_{hkl}|^2 \quad \text{Gl. 12}$$

- K Proportionalitätsfaktor (abhängig von λ und von der Beugungsmethode bestimmt er die Dimension von I_{hkl} bei abs. Messung)
- A Absorptionsfaktor (beinhaltet den Absorptionkoeffizienten des Probenmaterials)
- p Polarisationsfaktor (Funktion des Beugungswinkels)
- L Lorentzfaktor (enthält den geometrischen Faktor)
- H Flächenhäufigkeitszahl (Multiplizitätsfaktor)
- $|F_{hkl}|^2$ Strukturfaktor (beinhaltet die räumliche Anordnung der Atome)
- D Debye-Waller-Faktor (Temperaturfaktor)

Diese Faktoren und auch die Größe der Luftstreuung müssen bei Absolutintensitätsmessungen berücksichtigt werden. Häufig reicht aber eine Betrachtung relativer Intensitätsintegrale aus.

2.4.2.1 Bestimmung des Kristallisationsgrades

Die Röntgenweitwinkelstreuung von teilkristallinen Polymeren setzt sich additiv aus der Streuung der amorphen und der kristallinen Bereiche zusammen. Die amorphen Bereiche erzeugen einen amorphen Halo und die kristallinen Bereiche führen zu den charakteristischen Reflexen. Die integralen Intensitäten der beiden Teilkurven entsprechen näherungsweise den Massenanteilen der jeweiligen Phase im ausgeleuchteten Streuvolumen. Aus der RWWS ist eine quantitative Abschätzung des Gesamtkristallisationsgrades x_c möglich. Hierzu wird nach **Gl.13** die Streuintensität der kristallinen Phase I_c zur Gesamtstreuintensität I ins Verhältnis gesetzt.

$$x_c = \frac{\int I_c(\bar{s}) d^3s}{\int_V I(\bar{s}) d^3s} \quad \text{Gl. 13}$$

Dabei ist I_c die Kristallreflexintensität, I die Gesamtstreuintensität, s der Betrag des Streuvektors und V das Volumen des reziproken Raumes. In Polarkoordinaten lautet die Gleichung

$$x_c = \frac{\int_0^{s_1} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I_c(s, \Theta, \varphi) s^2 \sin\Theta \, ds \, d\Theta \, d\varphi}{\int_0^{s_1} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I(s, \Theta, \varphi) s^2 \sin\Theta \, ds \, d\Theta \, d\varphi} \quad \text{Gl. 14}$$

Bei einer rotationssymmetrischen Orientierungsverteilung der Kristallite um die z -Achse treten alle Winkel φ mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auf und es kann über Θ gemittelt werden. Daher vereinfacht sich die **Gl.14** zu

$$x_c = \frac{\int_0^{s_1} \int_0^\pi I_c(s, \Theta) s^2 \sin\Theta \, ds \, d\Theta}{\int_0^{s_1} \int_0^\pi I(s, \Theta) s^2 \sin\Theta \, ds \, d\Theta} \quad \text{Gl. 15}$$

Bei einer völlig isotropen Orientierung der Kristallite geht die Gleichung über in

$$x_c = \frac{\int_0^{s_1} I_c(s) s^2 \, ds}{\int_0^{s_1} I(s) s^2 \, ds} \quad \text{Gl.16}$$

Die kristalline Phase vieler Polymere ist aus Kristalliten mit endlicher Größe aufgebaut, was zu einer Verbreiterung der Reflexe führt^{67,68}.

2.4.2.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Während die Indizierung der Beugungsdiagramme von niedermolekularen Substanzen eindeutige Ergebnisse liefert, erweist sich die Analyse der Elementarzelle bei Polymeren als ungleich schwerer, weil meist nur wenige relativ breite Reflexe auftreten. Zur Reflexzuordnung verwendet man Beugungsdiagramme von Fasern, bei denen eine Fasersymmetrie besteht (vgl. Kap. 2.5.3.1). Die Grundlage der Indizierung bilden die, für den betreffenden Elementarzellentyp (orthorhombisch, monoklin...) gültigen, Beziehungen zwischen dem direkten und dem reziproken Gitter (siehe Kapitel 2.4.1.). Für das orthorhombische System gilt z.B.:

$$s_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \Theta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \quad \text{Gl. 17}$$

d_{hkl}	Netzebenenabstand
h, k, l	Miller'sche Indices
a_0, b_0, c_0	Gitterkonstanten der Elementarzelle

Die Netzebenen streuen bei Fasersymmetrie rotationssymmetrisch, d.h. sie liegen auf Schnittlinien der Ewaldkugel. Wenn die c_0 -Kante der Zelle parallel zur Faserrichtung orientiert ist, gilt für die Reflexe der nullten Schnittlinie (Äquator) $l = 0$, der ersten $l = 1$ usw.. Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung (Gl.8) kann man aus den Netzebenenabständen die Gitterkonstanten bestimmen. Die Reflexe einer Netzebene werden durch systematisches Probieren indiziert.

2.4.3 MAXS: Röntgenstreuung an Schichtstrukturen

Aus Schichtreflexen, die im mittleren Winkelbereich ($2\Theta = 2 - 8^\circ$) erscheinen, können mit Hilfe der Braggschen Bedingung (Gl.8), die mittleren Schwerpunktsabstände der Schichtebenen berechnet werden. Die gemessenen Abstände d_{001} entsprechen dann näherungsweise der Ausdehnung der Monomereinheiten in Kettenrichtung. Weichen die Abstände von den theoretischen Moleküllängen⁶⁹ ab, kann die Ursache in der Verkippung der Mesogene in Bezug auf die Schichtebennormale liegen. Die **Abb.10** skizziert die Staffelung bzw. Verkippung der Mesogene.

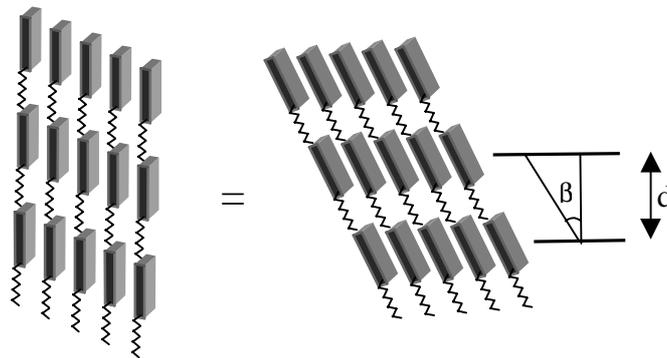


Abb. 10: Berechnung des Kippwinkels β aus der Lage der verkippten Mesogene

Abb. 11 zeigt schematisch einige bei teilkristallinen häufig auftretenden Strukturen und die dazugehörigen Streudiagramme.

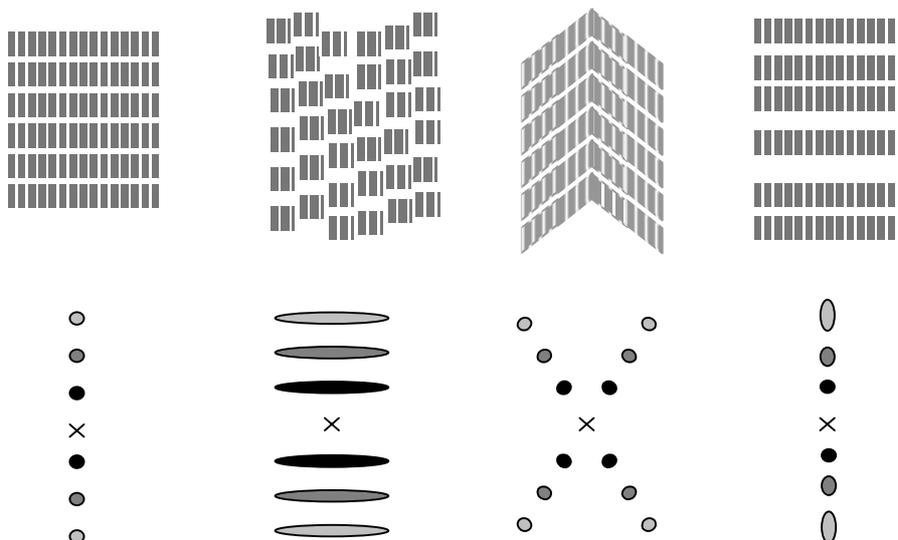


Abb. 11: Röntgenklein- (bzw. Mittel-)winkelstreuung orientierter Polymere (schematisch); Struktur (oben) und dazugehöriges Streudiagramm (unten)⁶⁶

Ideale, äquidistante Lamellensystem ergeben scharfe Reflexpunkte, deren Intensität mit steigender Ordnung abnimmt. Fibrilläre Strukturen mit Lamellen quer zur Fibrillenachse zeigen "Schichtlinien", deren Länge umgekehrt proportional zur Fibrillendicke ist. Geneigte Lamellen rufen sogenannte „Vierpunktdiagramme“ hervor. Parakristalline Abstandschwankungen der Lamellen führen zu einer Verbreiterung der Reflexe, die proportional zum Quadrat der Reflexordnung ist.

Mit Hilfe der einfachen geometrischen Überlegung aus **Gl.18** kann der Kippwinkel auch dann ermittelt werden, wenn keine zweidimensionalen Streubilder vorhanden sind. Man benötigt die mittlere Monomerlänge d_{th} , die meist unter Annahme der tg-Konformation des Spacers sowie der cisoiden Konformation des Mesogens errechnet wird.

$$d_{001} = d_{th,ges} \cdot \cos \beta \quad \text{Gl. 18}$$

2.4.4 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) ($2\theta < 1^\circ$) wird durch die Elektronendichtedifferenz zwischen verschiedenen Phasen innerhalb der Probe verursacht. Sie erfasst Überstrukturen, deren Abmessungen größer als 5 nm sind⁷⁰.

Die meisten Polymere kristallisieren unter Ausbildung eines Zweiphasensystems, bestehend aus amorphen und kristallinen Bereichen, die alternierend in Lamellenstapeln (lamellare Überstruktur) angeordnet sind. Da die Kettensegmenten in den kristallinen Lamellen dichter gepackt sind als in den amorphen Schichten, ist die Elektronendichte in der kristallinen Phase größer als in der amorphen Phase, auch wenn die Elektronendichte in jeder realen Probe innerhalb der Phasen eine gewisse Schwankung (Dichtefluktuat) aufweist. Ist die Elektronendichte ρ_C der kristallinen Phase und die Elektronendichte ρ_A der amorphen Phase konstant, und ferner der Übergang der Elektronendichte an der Phasengrenze sprunghaft, so liegt ein ideales Zweiphasensystem vor, dessen Elektronendichteverteilung sich gemäß **Abb. 12** skizzieren läßt.

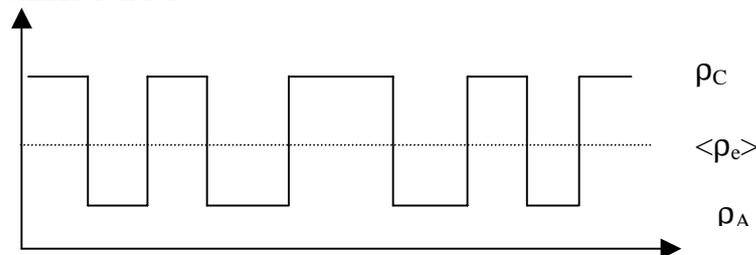


Abb. 12: Elektronendichteverteilung entlang eines Schnittes durch ein ideales Zweiphasensystem

Die SAXS setzt sich aus einem diffusen und einem diskreten Anteil zusammen. Die diffuse Streuung wird durch die Fluktuation der Elektronendichte innerhalb der jeweiligen Phase hervorgerufen. Die diskrete Streuung erfolgt durch alternierende Elektronendichtedifferenzen. Unter der Voraussetzung, daß die Abstandsverteilung der Lamellenschwerpunkte nicht zu breit ist, ergibt sich aus der Lage des ersten Maximums der lorentzkorrigierten, d.h. der mit dem Quadrat des Streuvektors multiplizierten, Streukurve $I s^2$, die Langperiode L .

$$L = \frac{1}{s_{\max}} \quad \text{Gl. 19}$$

Dabei ist s_{\max} der Streuvektor am Intensitätsmaximum. Die Langperiode L ist die Summe der mittleren Schichtdicken der amorphen und kristallinen Phase. Um die Streukraft Q der Probe zu erhalten, wird über den gesamten reziproken Raum integriert.

$$Q = 4\pi \int_0^{\infty} I(s) s^2 ds \quad \text{Gl. 20}$$

Die Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuung ermöglicht es, weitergehende Informationen zum Aufbau der lamellaren Überstrukturen zu erhalten. Die Grundlagen zur Analyse der RWKS mit verschiedenen Methoden und deren Interpretation sind eingehend von zahlreichen Autoren^{71,72,73} beschrieben worden, und werden hier nicht weiter aufgeführt.

2.5 Orientierung

Orientierung ist die Beziehung von molekularer Ausrichtungen zu einem äußerem Bezugsrahmen. Durch äußere Krafteinwirkung (Zug, Dehnung, Scheren) kann eine makroskopische Orientierung von Molekülen und damit von kristallographischen Netzebenen erwirkt werden; es erfolgt eine Ausrichtung der Molekülketten in eine Vorzugsrichtung. Vorzugsorientierungen können aber auch ohne direkte Krafteinwirkung entstehen, z.B. durch Kristallisation, die von Keimen ausgeht, oder durch Aneinanderlagerung von Makromolekülen durch Domänenbildung. Eine Vorzugsorientierung bedingt die Anisotropie optischer und elektronischer Eigenschaften.

2.5.1 Orientierung in Fasern

Fasersymmetrie besteht, wenn die Moleküle rotationssymmetrisch um eine Symmetrieachse angeordnet sind. Die Lage der Symmetrieachse ist bei Fasern parallel zur Faserachse. Die Reflexe der 001-Netzebene, deren Normale in Richtung der Molekülketten zeigt, können bei senkrechter Durchstrahlrichtung einer Faser im Normalfall nicht beobachtet werden, sie können erst durch Kippen der Faser sichtbar gemacht werden.

2.5.2 Orientierung in LC-Domänen

In einem Flüssigkristall gibt es eine Richtung, in der die Moleküle, zumindest lokal, bevorzugt ausgerichtet sind. Der Einheitsvektor \mathbf{n} beschreibt diese Richtung. Bei Rotationssymmetrie der Orientierungsverteilung, ist der Direktor die Rotationsachse. Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie kann der Direktor als eine der Auslöschungsrichtungen identifiziert werden. Die Richtung des Direktors ist nur innerhalb einer Domäne konstant. An Defekten findet eine Änderung der Orientierung statt⁷⁴. Man unterscheidet grundsätzlich zwei Typen von Defekten, die Distorsion und die Disklination⁷⁵. In Distorsionen findet die Richtungsänderung kontinuierlich, in Disklinationen sprunghaft statt. Eine Defektvernichtung kann durch Aufeinandertreffen von Defekten entgegengesetzten Vorzeichens geschehen. Man spricht dann von einem "Ausheilen" der Disklinationsgrenzen. Das Modell von Rieger⁷⁶ zeigt, daß - analog zu Diffusionsreaktionen - eine logarithmische Abhängigkeit der Auslöschung von der Zeit besteht. Die Defektvernichtung ist außerdem temperaturabhängig⁷⁷.

2.5.2.1 Distorsionen

Eine Distorsion ist die seitliche Verschiebung der Vektorspitze in Richtung X- oder Y-Achse als Funktion der Translation in die Raumrichtungen x , y und z . Spreizung (engl.: spread), Torsion (engl.: twist) und Biegung (engl.: bend) sind die drei Distorsionstypen. Die Spreizung besitzt die höchste Energie.

2.5.2.2 Disklinationen

Bei Disklinationen handelt es sich hingegen um sprunghafte Änderungen (Versetzungen) der Vorzugsorientierung (bzw. des Direktors). Die verschiedenen Typen von Disklinationen unterscheidet man entsprechend ihrer Geometrie mit Hilfe der topologischen Stärke (Singularität) s und der Winkelverteilung des Direktors ϕ . Dabei ist s gekoppelt mit der, im Polarisationsmikroskop beobachtbaren, Anzahl der Arme der Disklination.

$$|s| = \frac{\text{Anzahl der Arme}}{4}$$

Gl. 21

Die **Abb. 13** zeigt schematisch Disklinationenmuster mit verschiedenen Singularitäten.

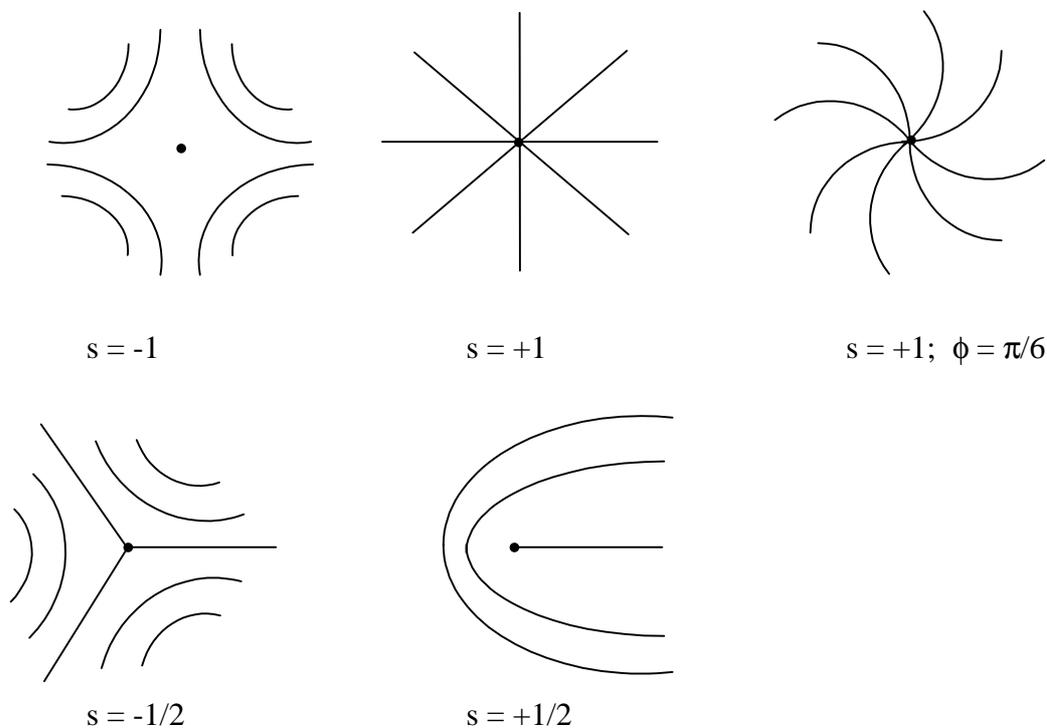


Abb. 13: Disklinationen verschiedener Singularitäten (topologischer Stärken) s

2.5.3 Röntgenstreuung an orientierten Polymeren

Bei richtungsorientierter Anordnung der Kristallite wird die Röntgenweitwinkelstreuung zur Bestimmung des Grades der Orientierung herangezogen. Röntgenbeugung an den Netzebenen der Kristallite in Polymeren erzeugt auf einer photographischen Platte oder einem zweidimensionalen Detektor eine Folge von konzentrischen Kreisen (Debye-Kreise), die bei zufälliger Orientierung geschlossen, bei maximaler Orientierung punktförmig erscheinen, und bei unvollständiger Vorzugsorientierung zu Reflexsieheln entarten. Zur Beschreibung der Güte der Orientierung in flüssigkristallinen Phasen kann, analog zur Hermans'schen Orientierungsfunktion f ^{78,79,80}, der Ordnungsparameter S verwendet werden. Er ist ein Maß für die Verteilung der lokalen Direktoren um eine Vorzugsrichtung.

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad \text{Gl. 22}$$

Für quantitative Aussagen über den Grad der Orientierung ist es oft ausreichend, die Güte der Orientierung mit Hilfe der azimutalen Halbwertsbreite von Röntgenreflexintensitäten zu ermitteln. In dieser Arbeit steht die räumliche Änderung des Direktors im Vordergrund, so daß bzgl. der Orientierungsquantität auf diese vereinfachte Methode zurückgegriffen wird.

3 Das Experiment

3.1 Synchrotronstrahlung

Im Speicherring werden Elektronen oder Positronen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn geführt. Diese geben bei einer Ablenkung im Magnetfeld tangential zur Umlaufbahn eine starke elektromagnetische Strahlung ab, die Synchrotronstrahlung. Die Synchrotronstrahlung ist um ein Vielfaches intensiver als die Röntgenstrahlung herkömmlicher Quellen und eignet sich deshalb zur Untersuchung kinetischer Prozesse, so daß, trotz der nötigen kurzen Akkumulationszeiten bei zeitaufgelösten Messungen, eine ausreichende Streuintensität gewährleistet wird. Eine Einführung in die Nutzung von Synchrotronstrahlung in der Polymerforschung geben Elsner et al.⁸¹.

Die Experimente werden an der Polymermeßstrecke A2 des Hamburger Synchrotron Labors (HASYLAB) am DESY und an der Mikrofokusmeßstrecke ID13 des European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) durchgeführt.

3.1.1 Polymermeßstrecke A2 / HASYLAB

An der Polymermeßstrecke A2 können Röntgenbeugungsexperimente vom Kleinwinkelbereich (max. Auflösung 50 nm) bis zum Weitwinkelbereich durchgeführt werden. Der Photonenfluß am Probenort beträgt 100 Phot/sec. Es werden maximale Teilchenströme von 120mA erreicht. Die Quelle des Strahls A2 wird durch einen Dipol-Ablenkmagneten erzeugt. Eine genaue Beschreibung der Meßstrecke findet man unter⁸².

Der Primärstrahl wird auf den Detektorort fokussiert und ist in seiner Ausdehnung am Probenort etwa 1 mm hoch und 2 mm breit. Die gesamte Strecke von der Strahlungsquelle über Probenort bis kurz vor den Detektor wird evakuiert. Hierzu werden ein Vakuumrezipientensystem mit integrierter Heizvorrichtung und Vakuumrohre verwendet. Ein semitransparenter Primärstrahlfänger absorbiert den Primärstrahl, läßt aber den verbleibenden (s.o.) Anteil an dritter Ordnung des Röntgenlichtes hindurch, so daß die Primärstrahlposition (Nulllage) auf dem Detektor angezeigt wird.

Zur Ermittlung der Primärstrahlintensität (auf die bei der Auswertung der Streudaten normiert werden muß) dient eine Ionisationskammer zwischen optischen Elementen und Probe. Eine weitere Ionisationskammer hinter der Probe gestattet es, die Intensität des Primärstrahls nach Transmission zu ermitteln.

Abb. 14 verdeutlicht schematisch den Aufbau der Simultan-Experimente WAXS / MAXS und WAXS / SAXS. Detektor II erfaßt simultan zur Röntgenweitwinkelstreuung (Detektor I) die Röntgenmittelwinkelstreuung und läßt sich in seinem Abstand zur Probe so variieren, daß entweder die Streuung von Schichtstrukturen (MAXS) oder die Streuung von lamellaren oder fibrillären Überstrukturen (SAXS) untersucht werden können.

Zur Detektion der gestreuten Strahlung werden gasdurchströmte eindimensionale Gabrielzähler verwendet. Die Probe wird mit Hilfe der von R. Döhrmann entwickelten Heizvorrichtung unter Verwendung einer Ofensteuerung der Firma Eurotherm im Ölpumpen-Vakuum (10^{-3} bar) aufgeheizt bzw. abgekühlt. Zur Untersuchung orientierter Proben (Fasern) werden die zweidimensionalen Streubilder mit Hilfe von Imaging Plates aufgezeichnet. (siehe Kap. 3.2.2.3)

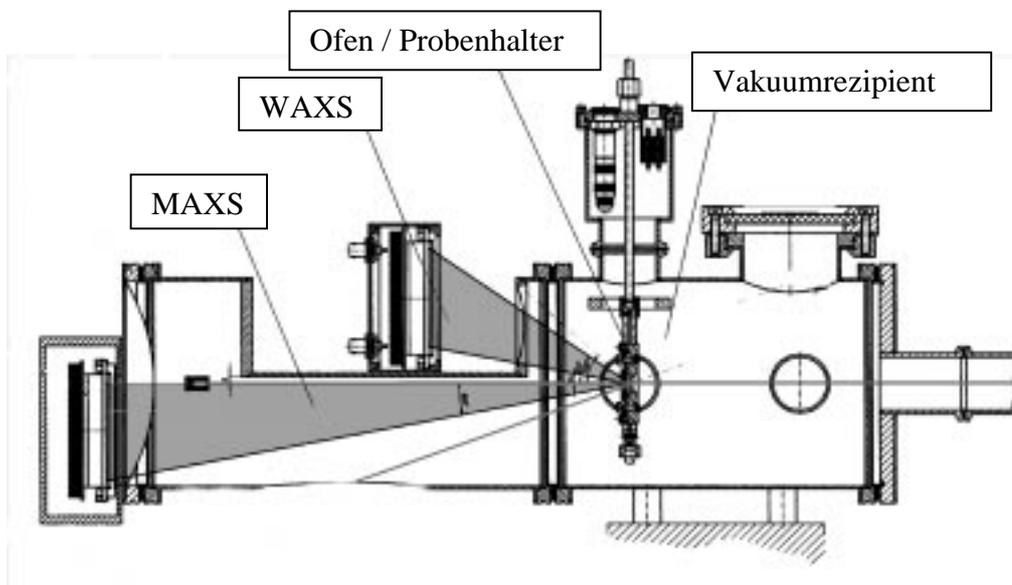


Abb. 14: Apparatur zur simultanen Messung der temperaturabhängigen Röntgenstreuung

3.1.2 Mikrofokusmeßstrecke ID13 / ESRF

Zur Ermittlung der Orientierung in kleineren Probenbereichen werden Mikrofokusuntersuchungen an der Beamline ID13 am ESRF durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Meßstrecke findet sich unter ⁸³. Hier werden maximale Teilchenströme von bis zu 200mA erreicht. Der Röntgenstrahl wird mit Hilfe eines Kollimatorsystems 7 μm (Durchmesser) FWHM fokussiert und mit Hilfe einer totalreflektierenden Glaskapillare weiter eingengt. Der kleinste erreichbare Strahldurchmesser beträgt 2.3 μm . Der Strahl hat durch die Kapillaroptik eine Divergenz von $0.233 \times 0.043 \text{ mrad}^2$ FWHM, so daß sich am Probenort, je nach Abstand der Probe von der Kapillaröffnung, der Fokusbereich erhöht. Die Akkumulation der gestreuten Intensität erfolgt mit einer CCD-Kamera der Firma Photonic Science bzw. einem gekühlten Mar-CCD-Detektor der Firma X-ray research GmbH (siehe Kap 3.3.1).

Der markierte Probenbereich (siehe Kap 3.5.1) wurde mittig hinter der Kapillare (Durchmesser der Kapillaröffnung = 2 μm) im Synchrotronstrahlengang plaziert. Die Probe, auf einem schrittmotorregelbaren Goniometerkopf fixiert (*Abb. 15*), wird in bis zu 1 μm kleinen Schritten untersucht, indem sie vor der Kapillare in x-y-Richtung senkrecht zur Ebene des einfallenden Strahls bewegt wird.

Am Probenort:

- Strahldurchmesser 2 μm
- Fluß 10^{10} ph/s (bei 13keV)

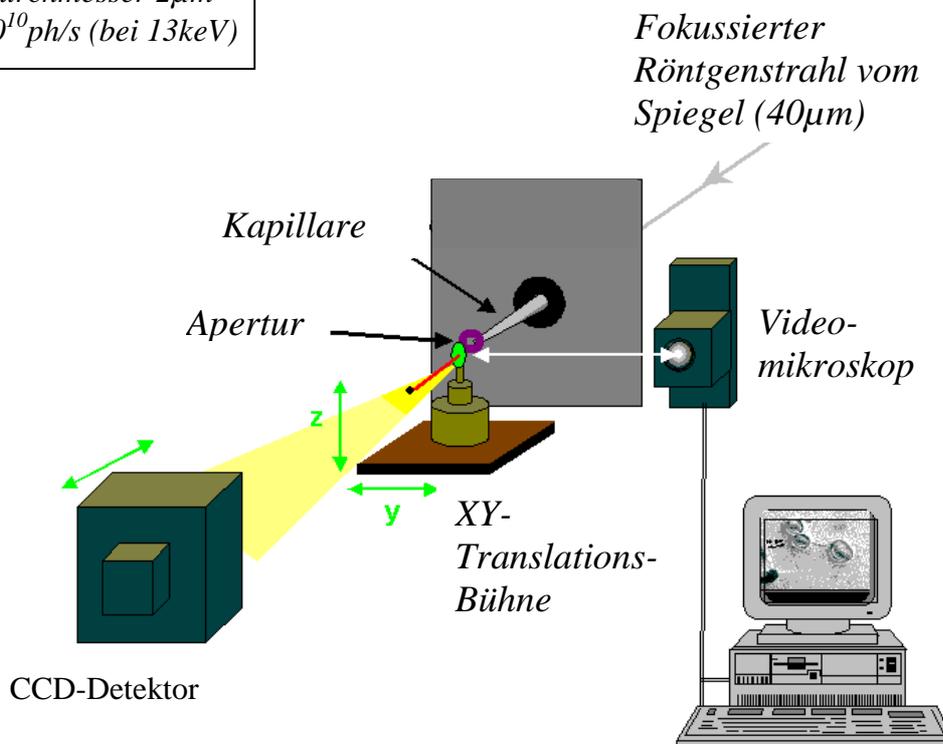


Abb. 15: Schematische Darstellung des Mikrofokusexperimentes⁸⁴

3.2 Detektoren und Ausleseverfahren

3.2.1 Eindimensionale Detektoren

Bei den Simultanmessungen an der A2 werden ausschließlich eindimensionale Proportionalzähler verwendet. Es handelt sich dabei um ortsempfindliche gasgefüllte Drahtzähler nach Gabriel⁸⁵ und Döhrmann⁸⁶. Die in dieser Arbeit verwendeten Detektoren reduzieren den Totbereich der simultanen SAXS / WAXS und besitzen eine Auflösung von 560 μm FWHM.

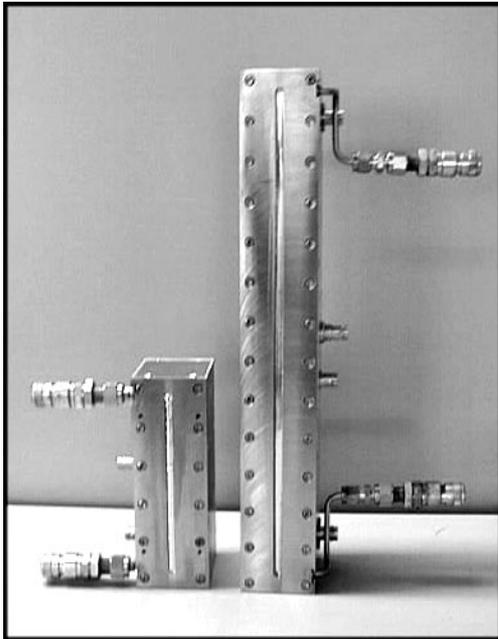


Abb.16: *Neue eindimensionale Detek nach Döhrmann*

100 μm FWHM. Der neue Mar-CCD-Detektor der Firma X-ray-Research GmbH⁸⁸ wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, und bietet außerdem den Vorteil, daß durch eine neue Technik die Verzerrung des Bildes aufgehoben wird.

3.2.2 Zweidimensionale Detektoren

3.2.2.1 CCD-Detektor

An der ID13 wird mit einem CCD-Detektor der Firma Photonic Science⁸⁷ gemessen. Ein röntgensensitive Fluoreszenzbildschirm mit einem Durchmesser von 100 mm liefert 756 x 581 Bildpunkte. Sie liefert eine Auflösung von etwa



Abb. 17: *CCD-Detektor der Firma Photonic Science*

3.2.2.3 Imaging Plates

Imaging Plates sind röntgensensitive Phosphor-Bildspeicherplatten mit einer aktiven Fläche von 20-25 cm^2 . Der Molecular Dynamics PhosphorImager⁸⁹ SI liest die röntgensensitiven Imaging Plates mit Hilfe eines Lasers aus. Ein Pixel des digitalisierten Bildes entspricht einer Fläche von 176*176 μm^2 . Diese Methode zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit und hohe Linearität über einen weiten dynamischen Bereich aus. Die Röntgenstreuintensitäten der Probe werden - bei einem Probenabstand von etwa 20 cm - mit einem maximalen Beugungswinkel 2Θ von 30° detektiert.

3.3 Analysenmethoden

3.3.1 Polarisationsmikroskopie

Optische Beobachtungen von Phasenzuständen und -übergängen der Proben werden mit Hilfe eines Durchlicht-Polarisationsmikroskopes der Fa. Leitz Ortolux unternommen. Es stehen dazu Abstandsobjektive (Nikon) mit bis zu 40facher Vergrößerung zur Verfügung. Ein Maßstab wird mit Hilfe eines Objektmikrometers für das verwendete Objektiv kalibriert.

Die Temperatur wird mit Hilfe einer Mikroskop-Heiztischsteuerung TMS 90 der Firma Linkham geregelt. Zur Ermittlung von Übergangstemperaturen werden die Proben mit 10°C / min erwärmt bzw. abgekühlt. Zur Bestimmung des Vorzeichens der Doppelbrechung wird ein $\lambda/2$ -Plättchen im Winkel von 45° zum Analysator in den Strahlengang gebracht.

3.3.2 Lichtstreuung

Mit der in Lichtstreuapparat werden zwischen gekreuzten Polarisierungen H_V -Lichtstreubilder (vgl. **Kap. 2.3.2**) aufgenommen. Eine exakte Beschreibung der Lichtstreuapparat ist bei Olbrich⁷⁷ nachzulesen. Als Lichtquelle dient ein He-Ne Laser der Firma Melles-Griot (Typ 05 LHP 121) mit einer Leistung von 2 mW. Die emittierte Wellenlänge beträgt 632.8 nm und ist linear polarisiert. Die Probe wird horizontal in den Strahlengang gebracht. Die Abbildung des Streubildes erfolgt auf einem Transparentschild resp. Milchglasscheibe und wird von einer CCD-Kamera der Firma Scan-Vision aufgezeichnet und als digitalisiertes Bild ausgewertet. Zur Kalibration dient ein Strichgitter, dessen Gitterabstand 10 μm beträgt.

3.3.3 Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Thermogramme werden mit einem Perkin-Elmer, DSC-4-Gerät erhalten, welches mit Indium geeicht wurde. Es werden etwa 10 mg Probensubstanz genau abgewogen und in einem Aluminiumpfännchen verschlossen. Mit konstanten Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten (10°C, 20°C, 40°C oder 80°C/min) wird die Probe erhitzt bzw. abgekühlt. Die Kühlung der Apparatur erfolgt mit flüssigem Stickstoff. Eine Basislinie (zur Referenz dient ein leeres Probenpfännchen) wird für jede Heiz- bzw. Kühlrate aufgenommen und von der Thermogrammkurve der Proben subtrahiert. Die Übergangstemperaturen werden unter Verwendung der Extremwerte der Endo- bzw. Exothermen angegeben.

3.4 Untersuchte Proben

Polyesterimide sind Polymere, deren Wiederholungseinheit sowohl durch eine Ester- als auch durch Imidgruppen verbunden sind. Zur Synthese von Polyesterimiden gibt es folgende Möglichkeiten: Zum einen setzt man Monomere ein, die Estergruppen enthalten, so daß bei der Polykondensation die Imidgruppe gebildet wird, zum anderen können Monomere eingesetzt werden, die eine Imidgruppe enthalten. Dann bildet sich bei der Kondensation (z.B. mit einem Diol) die Estergruppe.

Aromatische Polyesterimide besitzen aufgrund ihrer planaren Struktur und hohen Polarität der Imidbausteine extrem hohe Schmelzpunkte. Sind die Imidmonomere symmetrisch, liegen die Schmelzpunkte häufig oberhalb der Degradationstemperatur. Trotzdem finden auch nicht schmelzbare und unlösliche vollaromatische Polyesterimide wie z.B. von Polyesterimide auf Trimellitimid-Basis als Copolykondensate mit paraverknüpften Phenylen mit p-Hydroxybenzoesäure eine Anwendung, da sie nadelförmige Kristalle (Whisker) bilden, die als verstärkende Füllstoffe in Kompositwerkstoffen dienen⁹⁰.

Die Schmelzpunkte von Polyesterimiden können durch den Einbau flexibler Spacer zwischen die Mesogene der Hauptkette erniedrigt werden.

3.4.1 Unsymmetrische Polyesterimide

3.4.1.1 Serie PEI

Diese Gruppe von Polyesterimiden wird in zwei isomere Klassen (*Abb. 18a* und *b*) unterteilt^{17,24}. Die Klasse, die auf einem Imiddiphenol basiert, zeigt hohe Kristallinität, jedoch eine nematische Schmelze, die isomere Gruppe bildet hingegen flüssigkristalline und kristalline smektische Phasen.

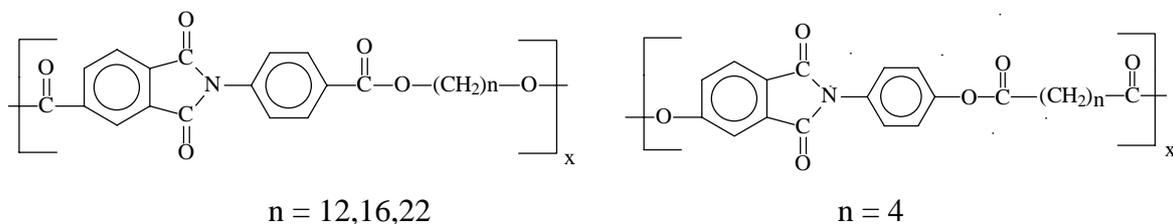
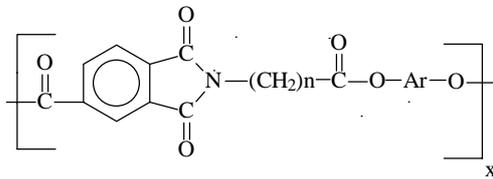


Abb. 18: links: Struktur des PEI aus Trimellitsäureanhydrid + Aminbenzoesäure + α, ω -Dihydroxyalkan rechts: Struktur des PEI-4 aus Imiddiphenol

3.4.1.2 Serie PEI-AC

Ein weiteres asymmetrisches Polymer besteht aus Trimellitsäureanhydrid, einer ω -Aminosäure sowie einem acetylierten aromatischen Diol und bildet ebenfalls smektische Mesophasen⁹¹ mit einer Granulat- oder Fächer- oder Bâtonnet-Textur.



$$n = 10, 11$$

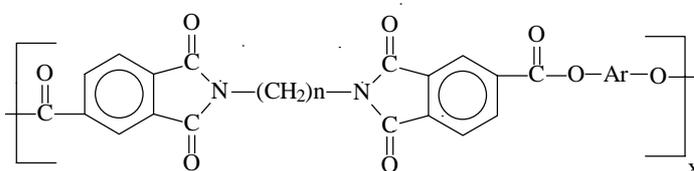
Abb. 19: Struktur des PEI-AC Trimellitsäureanhydrid + ω -Aminosäure + acetyliertes aromatisches Diol

3.4.2 Symmetrische Polyesterimide

Polyesterimide mit symmetrisch angeordneten Trimellit-Mesogenen (PI) zeichnen sich durch breite enantiotrope Mesophasen aus¹⁸, die im Polarisationsmikroskop charakteristische Bâtonnetexturen aufzeigen. Semiflexible Polyesterimide mit symmetrischen Imidbausteinen, wie z.B. Pyromellitimid (PS), sind in der Regel nicht flüssigkristallin sondern häufig sogar hochkristallin. Sie sind isotrop schmelzend und kristallisieren aus der isothermen Schmelze in sphärolithischen Überstrukturen⁹².

3.4.2.1 Serie PI

Die Polymere der Serie PI werden aus zwei Trimellitsäureanhydriden einem α,ω -Diamin und einem acetylierten aromatischen Diol durch Polykondensation gewonnen. Bei Verwendung von p-Hydroxybenzoesäure führt die Reaktion zu Polymeren, die im festen Zustand eine annähernd hexagonale Packung der Molekülketten aufweisen, Biphenyl und Naphthylkomponenten bilden orthorhombische Modifikationen und kristallisieren teilweise in sphärolithischen Überstrukturen.



$$n = 8-12$$

Ar = Phenyl,
Biphenyl,
Naphthyl

Abb. 20: Struktur des PI(Ar)-n aus PI 2 Trimellitsäureanhydrid + α,ω -Diamin + acetyliertes aromatisches oder aliphatisches Diol

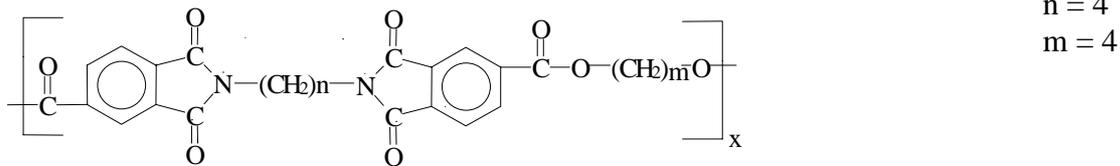


Abb. 21: Struktur des PI-4¹⁰¹ aus α,ω -Diaminobutanbis(trimellitimid) und 1,4-Butandiol durch katalytische Polymerisation

3.4.2.2 Serie PS

Die Serie PS bildet keine echten LC-Phasen, sondern sind isotrop schmelzend und kristallisiert aus der isotropen Schmelze, von Keimen ausgehend, in sphärolithischen Überstrukturen. Die Polymere werden aus Pyromellitsäureanhydrid, einer ω -Aminosäure und einem acetylierten aromatischen Diol dargestellt. Sie weisen eine sehr geringe Schmelzviskosität auf, so daß es nicht gelang, Fasern aus der Schmelze zu ziehen.

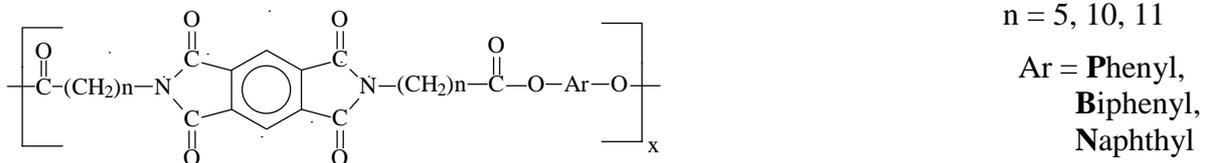


Abb. 22: Struktur des PS aus Pyromellitsäureanhydrid + ω -Aminosäure + acetyliertes aromatische Diol

3.4.2.3 Serie PEI-A und PEI-B

Abb.23 zeigt die von Gieseler² untersuchte Serie PEI-A, die Methylenheiten von $n_{\text{ges}} = 7-16$ besitzt, sowie die Serie PEI-B (maximale Anzahl von Methylenheiten $n_{\text{ges}} = 36$), welche aus regelmäßigen Sequenzen von steifen Mesogenbausteinen (Biphenyltetracarbonsäureanhydrid + ω -Aminobenzoesäure) und flexiblen langkettigen Alkanspacern besteht. Der PEI-B- Spacer besteht aus 2 mal 10 CH_2 -Gruppen, welche über Carbonylgruppen mit einem weiteren Spacerelement mit variabler Anzahl der CH_2 -Gruppen ($n = 2 - 16$) verbunden sind.

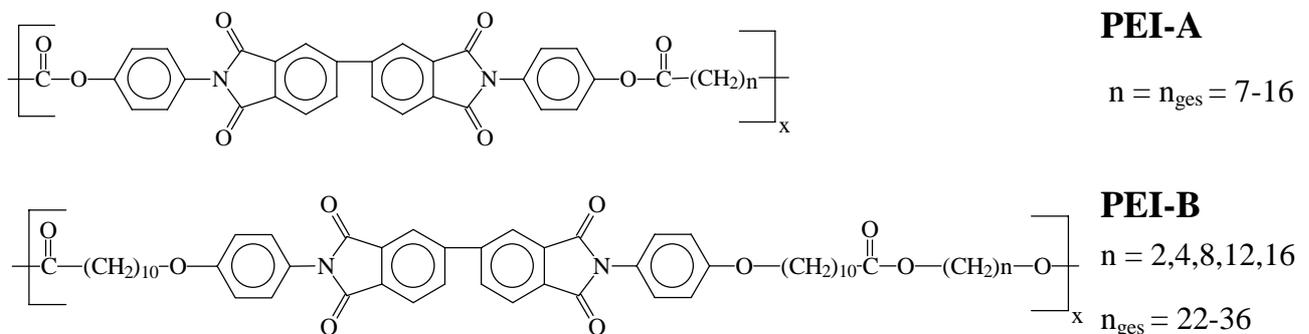


Abb. 23: Struktur des PEI-A und PEI-B (letzteres in dieser Arbeit untersucht, aus Biphenyltetracarbonsäureanhydrid + ω -Aminobenzoesäure + α,ω -Diol)

3.5 Probenpräparation

3.5.1 Proben für die Röntgenmessungen an der Polymermeßstrecke A2

Zur Folienherstellung wurde mit einer Heizpressenvorrichtung wie bei Chen⁹³ beschrieben gearbeitet. Das Polymerpulver oder -granulat wird, um ein ausreichendes Probenvolumen zu gewährleisten, so eingewogen, daß die Proben ca. 150 µm Dicke erreichen. Zwischen zwei Stahlfolien wird die Substanz in einem Aluminiumrahmen der gewünschten Foliendicke eine Minute unter etwa 20°C oberhalb von T_m geschmolzen und eine Minute bei 50 bar gepreßt.

Etwa 0,5 cm² große Probenstücke werden mit 12 µm starker Kaptonfolie oder 12 µm starker Aluminiumfolie umhüllt und so im beheizbaren Probenhalter eingespannt.

Die Herstellung der Fasern erfolgt durch manuellen Zug mit Hilfe einer Glaskapillare aus einer auf einen Objektdeckglaschen aufliegenden Probenschmelze. Die Temperatur wird mit dem gleichen Ofenregler gesteuert, der auch für die Mikroskopieexperimente verwendet wird.

Das Tempern von Proben erfolgte in einem thermostatisierten Trockenschrank der Firma Heraeus.

3.5.2 Proben für die Mikrofokussmessungen (ID13)

Zur Präparation der Proben für die Mikrofokussmessungen werden 5-20 µm dünne Polymerfilme erzeugt, indem zwischen zwei 7µm starken Kaptonfolien eine kleine Menge Substanz aufgeschmolzen wird. Diese wird unter Druck so gepreßt, daß ein möglichst dünner Probenfilm entsteht. Aus diesem Film werden die zu untersuchenden Überstrukturen (Dendrite, Sphärolithe, flüssigkristalline Phasen), bei der mit Hilfe des Mikroskopheiztisches gewählten Temperatur, erzeugt. Die zu untersuchende Phase wird „eingefroren“, indem die Probe, durch schnelles Abkühlen in flüssigem Stickstoff, auf eine Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur gebracht wird. Die Textur der sehr dünnen Filme ist zwischen den Kaptonfolien geschützt, und kann, ohne zu zerbrechen, auf dem Probenhalter (Aluminiumring) aufgebracht werden. Bei schwach streuenden Proben wird die Kaptonfolie, zur Verminderung des Streuuntergrundes, vorsichtig entfernt.

Auf den Probenfilmen werden die für Mikrofokussmessungen interessanten Bereiche markiert. Zur genauen Ortsmarkierung eignet sich ein sehr dünner Wolframdraht, der auf die Probe aufgebracht wird und später, bei der Mikrofokussmessung, eine Auslöschung der Streuintensität erzeugt, so daß der markierte Ort angezeigt wird.

3.6 Auswertung der Streukurven und Streubilder

3.6.1 Auswertung der WAXS-Streukurven

Bei der Berechnung des Kristallisationsgrades aus der Weitwinkelstreuurve einer isotrop streuenden Probe sind zunächst folgende Korrekturen und Normierungen der Streukurve erforderlich⁹⁴

- Normierung auf die Primärstrahlintensität
- Normierung auf den Detektoruntergrund
- Absorptionskorrektur
- Abzug der Luftstreuung (Leerstreuung)
- Polarisationskorrektur
- Lorentzkorrektur
- Abzug der Comptonstreuung

Aus der korrigierten Streukurve kann, nach Abzug des amorphen Halos, der **Kristallisationsgrad x_c** bestimmt werden.

Aufgrund des hohen Aufwandes bei der Bestimmung des absoluten Kristallisationsgrades wurden Polarisations- und Lorentzfaktor, die Absorption und die Comptonstreuung vernachlässigt. Die angegebenen Näherungen sind vertretbar, weil in dieser Arbeit nur relative Änderungen des Kristallisationsgrades betrachtet werden. Für die Auswertung wurde folgendermaßen vorgegangen: Die mit dem eindimensional ortsempfindlichen Detektor gemessene Streukurve wurde auf die Primärstrahlintensität und den Detektoruntergrund normiert. Die Luftstreuung wurde abgezogen. Nun wurde die in gleicher Weise korrigierte Kurve des amorphen Halos angepaßt. Damit konnte der Kristallisationsgrad berechnet werden.

3.6.2 Auswertung der SAXS-Streukurven

Für die Auswertung der Kleinwinkelstreuungsmessungen sind folgende Korrekturen und Normierungen erforderlich^{95,96}:

- Normierung auf die Primärstrahlintensität
- Normierung auf den Detektoruntergrund
- Normierung auf das Streuvolumen
- Absorptionskorrektur
- Abzug der Luftstreuung (Leerstreuung)
- Lorentzkorrektur
- Abzug eines Fluktuationsuntergrundes

Bei den zeitaufgelösten temperaturabhängigen Messungen der Röntgenstreuung ändert sich das streuende Volumen mit der Temperatur. Die Normierung wurde mit Hilfe des Gesamtintegrals der simultan gemessenen Röntgenweitwinkelstreuung durchgeführt. Die Untergrundstreuung, die durch lokale Dichtefluktuationen hervorgerufen wird, wird näherungsweise durch den Abzug einer Streukurve der isotropen Schmelze von den übrigen Streukurven eliminiert.

3.6.3 Auswertung der zweidimensionalen Streubilder

Orientierte Proben zeigen Streudiagramme mit charakteristischen Unterschieden, so daß sich die Struktur auch ohne quantitative Auswertung sehr gut beurteilen läßt. Bei der Auswertung der Streubilder von Proben mit fasersymmetrischer Orientierungsverteilung wurde neben den genannten Näherungen noch die sog. „Tangentenplannäherung“⁹⁷ angewendet. Die Tatsache, daß die Streuung auf einen planaren Film und nicht eine gewölbte Kugel auftrifft, führt in der Weitwinkelstreuung zu einem systematischen Fehler.

Eine Erfassung der meßtechnisch bedingten blinden Zonen am Meridian des Streudiagramms hätte einen sehr hohen experimentellen Aufwand zur Folge (Messung unter Variation des Kippwinkels der Faser). Ferner müßten mathematische Verfahren zur Extrapolation in einem zweidimensionalen Datenfeld angewendet werden⁹⁸.

4 Ergebnisse

Die Mikrofokustechnik bietet eine neuartige Methode zur Untersuchung der räumlichen Änderung der Struktur und der Orientierung in Überstrukturen von Polymeren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie smektische Schichtstrukturen bilden. Die untersuchten Polymere dienen als Mustersubstanzen, deren Untersuchungsergebnisse sich hervorragend zur Interpretation der Schichtstruktur in verschiedenen Texturen eignen. Im folgenden Kapitel 4.1 werden die Polymere, nach Stoffklassen getrennt, vorgestellt und charakterisiert. Die Ergebnisse, die mit Hilfe der Mikrofokuskamera erzielt wurden, werden in Kapitel 4.2 gezeigt.

4.1 Eigenschaften der untersuchten Polyesterimid-Serien

4.1.1 Eigenschaften der Serie PEI-B

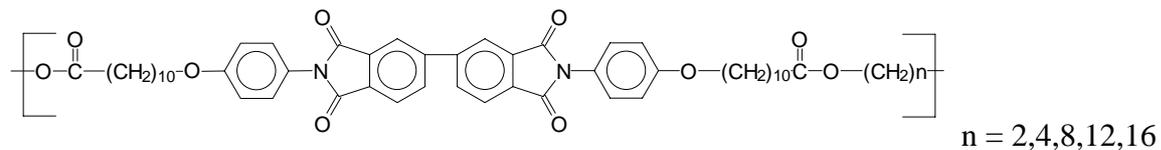


Abb. 24: Strukturformel des Poly(ester-imid)s PEI-B

Die Proben der Serie PEI-B wurden, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, durch ein schnelles Abschrecken aus der isotropen Schmelze hergestellt. Sie lassen sich mit bloßem Auge bereits in zwei Gruppen einteilen: Die Probenfilme mit Spacer $n = 12$ und $n = 16$ erscheinen glasartig durchsichtig, solche mit kürzeren Spacern trübe. Unter dem Mikroskop betrachtet, weisen die Polymere dieser Serie beim Aufheizen bzw. Abkühlen folgende Eigenschaften auf:

4.1.1.1 Mikroskopische Beobachtungen

Bei den kürzeren Spacern ($n = 2$ bis 8) tritt, in bestimmten Temperaturfenstern, eine flüssig-kristalline Mesophase auf, die bei $n = 2$ und 4 enantiotrop, bei $n = 8$ monotrop ist. Die LC-Phasen zeigen unter dem Polarisationsmikroskop typische Fächer- oder Bâtonnettexturen. Beim schnellen Abkühlen aus der isotropen Schmelze auf die Temperatur der LC-Phase bildet sich zunächst spontan eine Schlieren-Textur (**Abb. 28a**), die nach längerem Tempern in die flüssigkristalline Fächertextur ausheilt. Beim schnellen

Abschrecken auf 30°C entsteht ebenfalls eine Schlieren-Textur, die jedoch glasartig eingefroren, also in fester Form vorliegt (**Abb. 28b**). Beim langsamen Abkühlen aus der isotropen Schmelze bis kurz unterhalb des Schmelzpunktes entstehen bei den Proben mit $n = 2, 4$ und 8 Bâtonnets, die im Polarisationsmikroskop als stäbchenförmige anisotrope Gebilde erscheinen (siehe **Abb. 25b**). Außerdem wurde eine Ausdehnung von Bâtonnets aus der isotropen Schmelze beobachtet, so daß der Anschein entsteht, die Bâtonnets würden wachsen. Das Verhältnis von lateraler zur vertikaler Ausdehnung bei diesem „Wachstum“ beträgt 5:1.

Die Phasengrenzen der Bâtonnets koaleszieren (verschmelzen) beim weiteren Abkühlen bis die Fächertextur entsteht. Die Fächertextur (**Abb. 27a**) wandelt sich, beim erneuten Aufheizen kurz unterhalb des Schmelzpunktes, in eine Bâtonnettextur (**Abb. 27b**) um. Bei der Bildung der Bâtonnets scheint die Fächer- oder Schlierentextur, durch die Entstehung von dunklen (isotropen) Bereichen, langsam „aufzureißen“ (**Abb. 25**). Dieses „Aufreißen der Textur“ vollzieht sich weiter, bis schließlich die Bâtonnettextur vorhanden ist. Erst bei Erreichen der Isotropisierungstemperatur „schmelzen“ auch die Bâtonnets auf und die Probe erscheint völlig klar. Die paramorphe Textur einer höher-geordneten Mesophase bildet sich beim Abkühlen spontan aus der isotropen Schmelze, wenn die Spacer besonders lang sind ($n = 12, 16$). Diese Phase ist nicht flüssigkristallin sondern fest, was durch Drücken der Probe unter dem Polarisationsmikroskop sichtbar wird. Beim weiteren Abkühlen ist dann eine Aufhellung des Gesichtsfeldes zu verzeichnen, die Textur ändert sich nicht merklich.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Temperaturen der Phasenübergänge, welche beim Aufheizen bzw. Abkühlen der Proben mit 20°C/min, unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet wurden sowie die dabei auftretenden Texturen, aufgelistet. Dabei wird T_{m1} als die Temperatur bezeichnet, bei der die anisotrope Schmelze vorliegt und T_{m1} als diejenige, bei der die Probe vollständig isotrop ist.

Tabelle 3: Übergangstemperaturen, und Textur der Serie PEI-B

n	Aufheizen (20°C/min)		Abkühlen (20°C/min)		Textur
	T_{m1}	T_{m2}	T_{c1}	T_{c2}	
2	254	287	260	n.b.	enantiotrope LC: Fächer, Bâtonnets; paramorphe Textur
4	246	260	244	n.b.	enantiotrope LC: Fächer, Bâtonnets; paramorphe Textur
8	241	246	234	222	enantiotrope LC: Bâtonnets; paramorphe Textur
12	237	-	227	n.b.	paramorphe Textur
16	230	-	216	n.b.	paramorphe Textur

n.b.: unter dem Mikroskop nicht bestimmbar

- : Phasenübergang nicht vorhanden

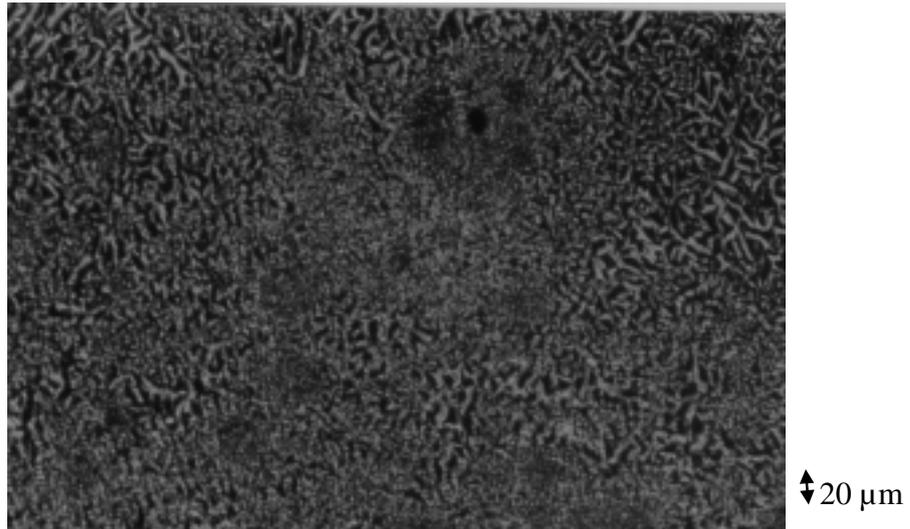


Abb. 25: *Polarisationsmikroskopische Aufnahme von PEI-B8 bei $T = 238^{\circ}\text{C}$ beim Aufheizen: Die LC-Textur reißt auf und es entstehen Bâtonnets;*

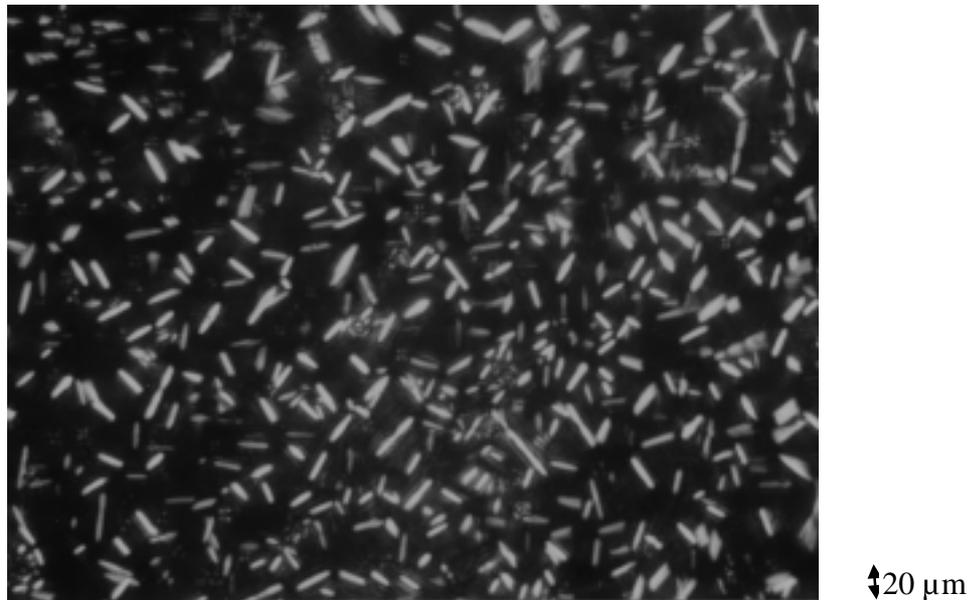


Abb. 26: *Polarisationsmikroskopische Aufnahme von PEI-B8-Bâtonnets nach 5 min. bei $T = 243^{\circ}\text{C}$; Abkühlen aus der isotropen Schmelze*

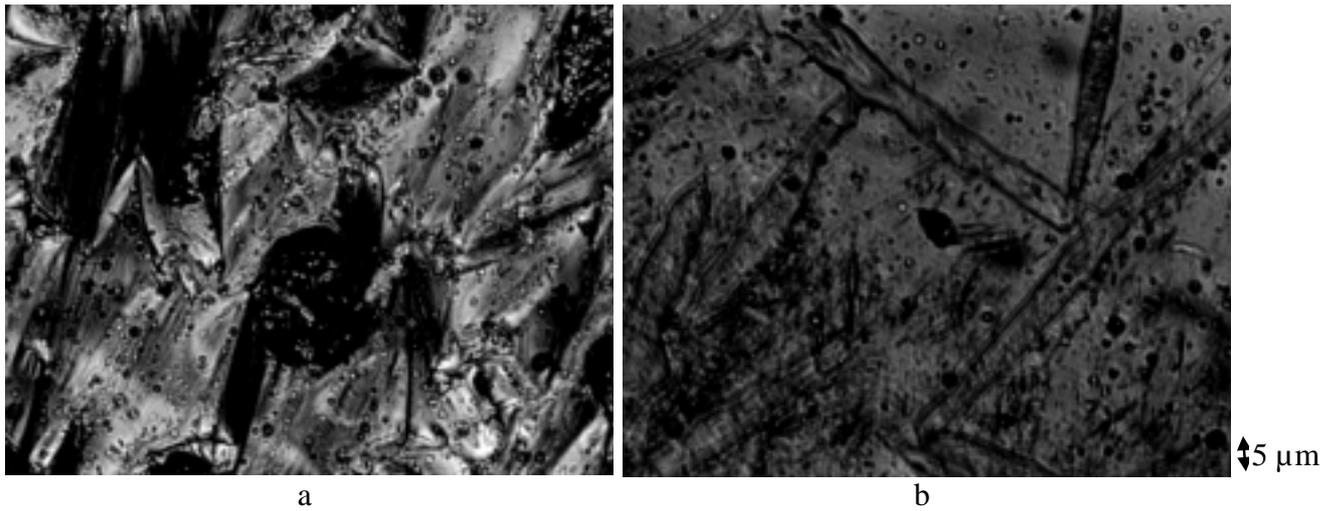


Abb. 27: *Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von PEI-B4 (a) während des Aufheizens bei 250°C (Fächertextur) und (b) während des Aufheizens bei 260°C (Bâtonnets)*

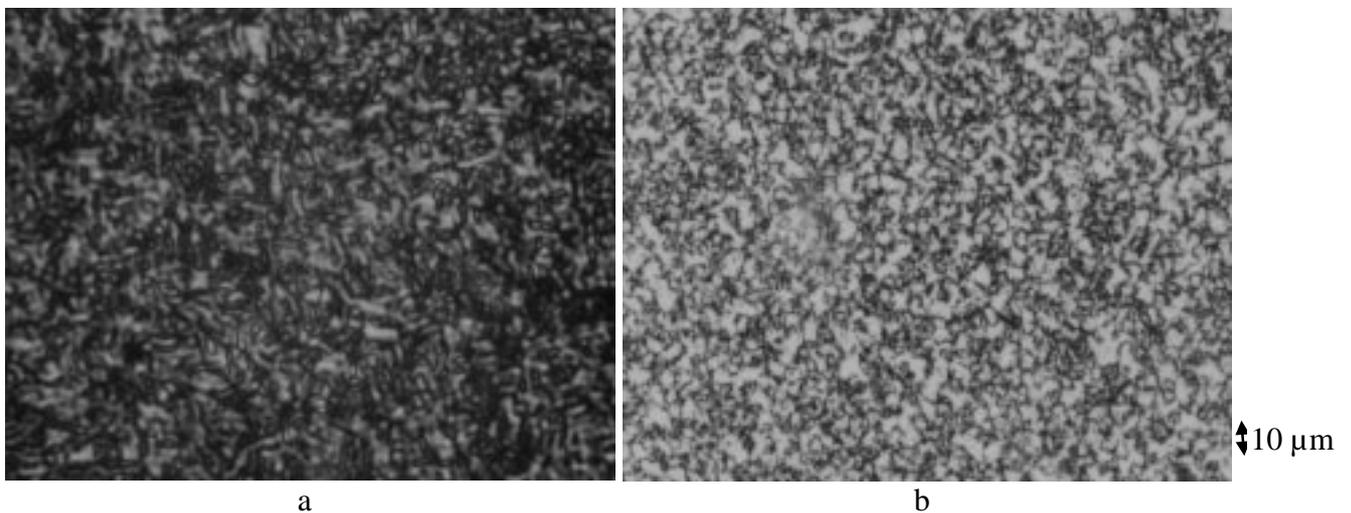


Abb. 28: *Polarisationsmikroskopische Aufnahmen (a) beim Abkühlen (20°C/min) von PEI-B4 bei $T = 242^{\circ}\text{C}$, LC-Schlierentextur und (b) aus der isotropen Schmelze auf Raumtemperatur abgeschreckte Probe von PEI-B8, LC-Glas*

4.1.1.2 Lichtstreuung

Zur erweiterten Untersuchung von Texturen der Serie PEI-B, insbesondere in der Mesophase, wurden Lichtstremessungen durchgeführt. Eine Probe PEI-B4 wird in der LC-Phase (durch Verschieben des oberen Objektglasträgers) geschert. Diese Probe zeigt in der H_V -Lichtstreuung ein Streubild, das auf eine starke Vorzugsorientierung hinweist. **Abb. 29a** zeigt eine H_V -Aufnahme einer in der LC-Phase ($T = 245^\circ\text{C}$) in Pfeilrichtung gescherten PEI-B4-Probe. Es sind Streumaxima bis zur 4. Ordnung zu erkennen, deren Maxima parallel zur Scherrichtung liegen. Beim Tempern der Probe verschiebt sich das Maximum zu kleineren Streuwinkeln und es treten weitere höhere Ordnungen auf (**Abb. 29b**). Die **Abb. 30** zeigt die polarisationsmikroskopische Aufnahme einer gescherten Probe von PEI-B8.

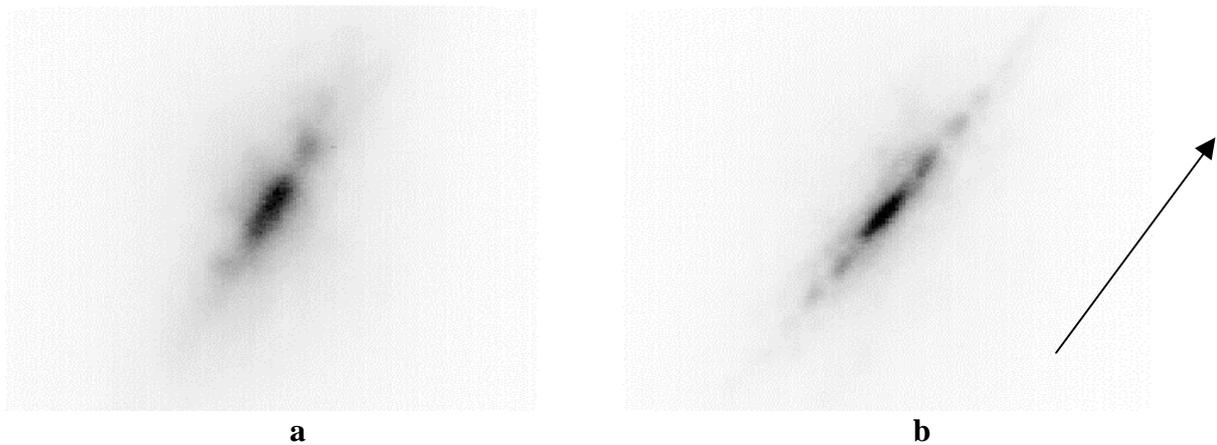
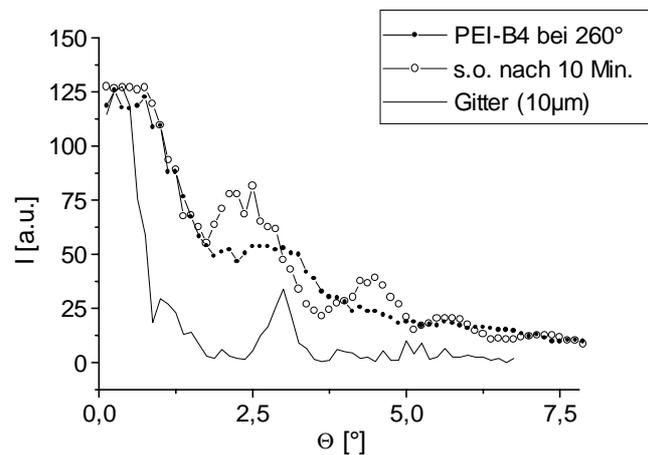


Abb. 29: Lichtstreubilder der gescherten Probe PEI-B4 (**a**) und danach 10 Minuten bei $T = 245^\circ\text{C}$ getempert (**b**). Pfeil = Scherrichtung

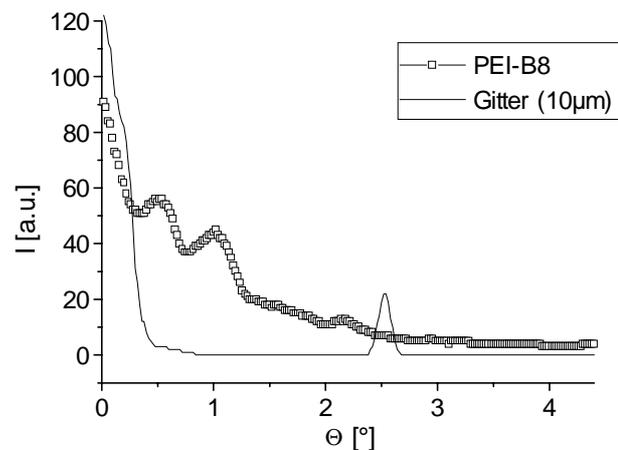
Abb. 30: Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer Probe PEI-B4, die aus der isotropen Schmelze auf $T = 245^\circ\text{C}$ abgekühlt und in durch den Pfeil angedeutete Richtung geschert wurde.

Eine weitere Probe der Serie PEI-B ($n = 8$) wurde aus der isotropen Schmelze auf die Temperatur kurz unterhalb des Schmelzpunktes ($T_i = 260^\circ\text{C}$) gebracht. Wie die mikroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, entstehen dabei Bâtonnets, die durch Tempern zu einer Größe von $100\mu\text{m}$ (siehe **Abb. 27b**) anwachsen. Die H_V -Lichtstreuung an der abgeschreckten Bâtonnetprobe zeigt eine analoge diskrete Streuung wie bei der gescherten PEI-B4-Probe (nicht abgebildet).

Radiale Schnitte durch die maximale Streuung der Streubilder einer gescherten PEI-B4-Probe und einer PEI-B8-Bâtonnetprobe (bei einem Azimutwinkel von 45°) ergeben die in **Abb. 31b** gezeigten Profile. Die diskrete Formstreuung ist bei beiden Proben hier deutlich zu erkennen. Ein Maximum der gescherten Probe PEI-B4 ist bei $\Theta = 2.7^\circ$, was Abständen von $10\mu\text{m}$ entspricht, zu sehen. Nach 10 Minuten bei 260° ist die Streuung intensiver und die zweite Ordnung wird sichtbar (**Abb. 31a**). Die Maxima der Bâtonnetprobe (**Abb. 31b**) liegen bei deutlich kleineren Streuwinkeln.



a



b

Abb. 31: Radialschnitte durch die maximalen Streuintensität der H_V -Lichtstreuung von (a) der gescherten Probe PEI-B4 bei $T = 245^\circ$ und nach 10 minütigem Tempern und (b) der Bâtonnetprobe PEI-B8 bei $T = 258^\circ\text{C}$ nach 30 min.

Eine weitere, durch schnelles Abschrecken aus der isotropen Schmelze erzeugte, wenige μm dünne PEI-B4-Probe, zeigt nach 10 Minuten bei der Raumtemperatur eine Formstreuung, die in **Abb. 32b** und **c** gezeigt ist. Die Lage und Position der Maxima variieren in der Probe. Mikroskopisch wurde in dieser Probe eine netzartige Struktur von hellen (doppelbrechenden) und dunklen (isotropen) Bereichen beobachtet.

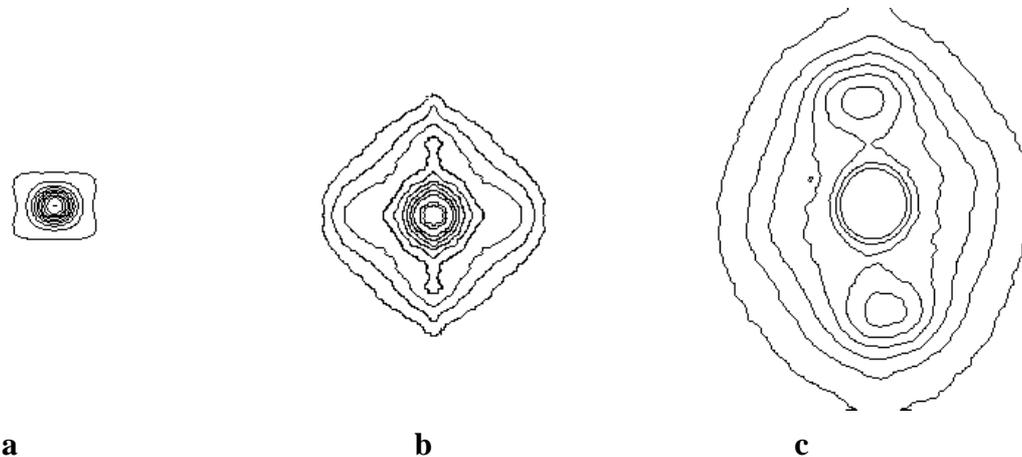


Abb. 32: Konturliniendiagramme der H_V -Lichtstreuung der **a:** abgeschreckten LC-Phase von PEI-B4 bei RT **b,c:** nach 10Min an verschiedenen Probenorten

Kühlt man PEI-B4 aber langsam aus der isotropen Schmelze mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ab, so ist eine Erhöhung der diffusen Intensität (**Abb. 34a-d**) zu verzeichnen. Bei $T = 244^\circ\text{C}$ entsteht spontan ein kleeblattförmiges Streubild (**Abb. 34e**), dessen Maxima ($\Theta = 5^\circ$) bei ganzen Vielfachen des Azimutwinkels von $\phi = 45^\circ$ liegen. Bei beim weiteren Abkühlen wandelt es sich wieder in ein diffuses Streubild (**Abb. 34f-h**). Die Schlierentextur, die beim Abkühlen entsteht, wird in Kap. 4.2.1 mit Hilfe der Mikrofokusbildmethode untersucht. In **Abb. 33** sind die Radialschnitte der H_V -Streuung aus **Abb. 32c** und **Abb. 34e** entlang der maximalen Intensität dargestellt. Nach Gl.4 liegen die Disklinationsabstände bei $1\ \mu\text{m}$ (**Abb. 32c**) und $2.3\ \mu\text{m}$ (**Abb. 34e**).

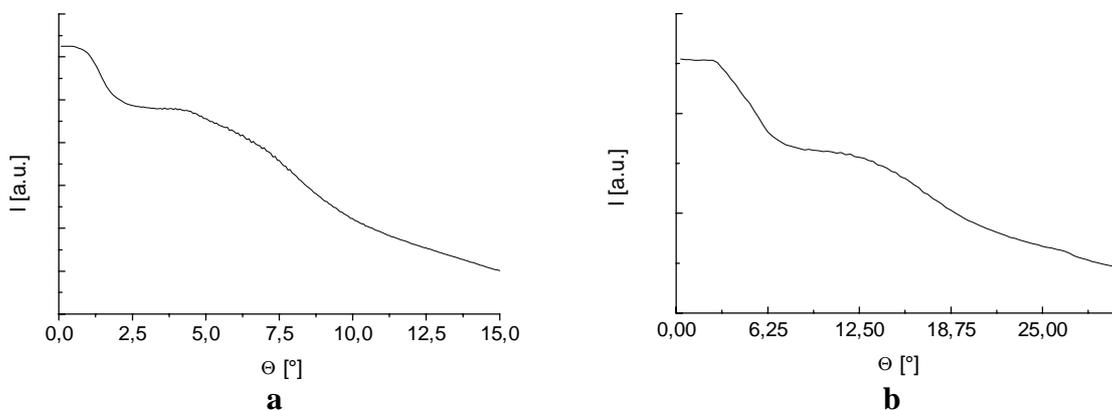


Abb. 33: Radialschnitt durch die maximalen Streuintensität **a:** des kleeblattförmigen Streubildes von PEI-B4 bei 244°C (siehe **Abb. 34e**) und **b:** der abgeschreckten Probe von PEI-B4 (siehe **Abb. 32c**)

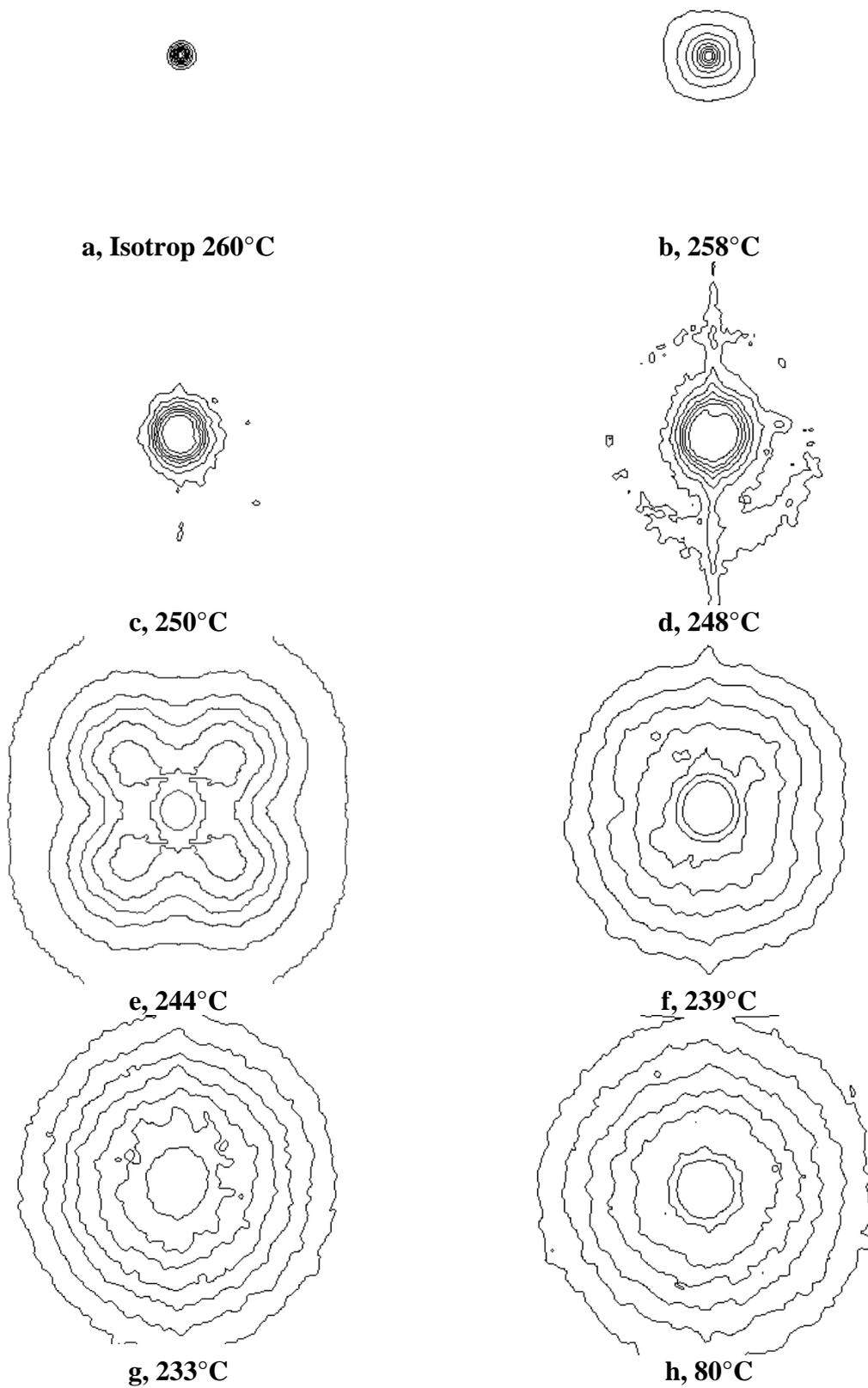


Abb. 34: Konturliniendiagramme der H_V -Lichtstreuung von PEI-B4 während des Abkühlens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$

4.1.1.3 DSC

Phasenübergänge: Die mit Hilfe der DSC ermittelten Phasenübergangstemperaturen stehen in guter Übereinstimmung mit den aus den polarisationsmikroskopischen Beobachtungen ermittelten Werten in Tabelle 3 sowie mit den DSC-Untersuchungen der Serie PEI-B von Rabenstein¹. Die **Abb. 35** zeigt exemplarisch DSC-Kurven des PEI-B16 und des PEI-B8 beim Aufheizen bzw. Abkühlen mit 20°C/min. Für beide Polymere zeigen die Diagramme beim Abkühlen zwei Exotherme. Beim Aufheizen entsteht PEI-B16 im Gegensatz zum PEI-B8 hingegen nur einen Schmelzendothem.

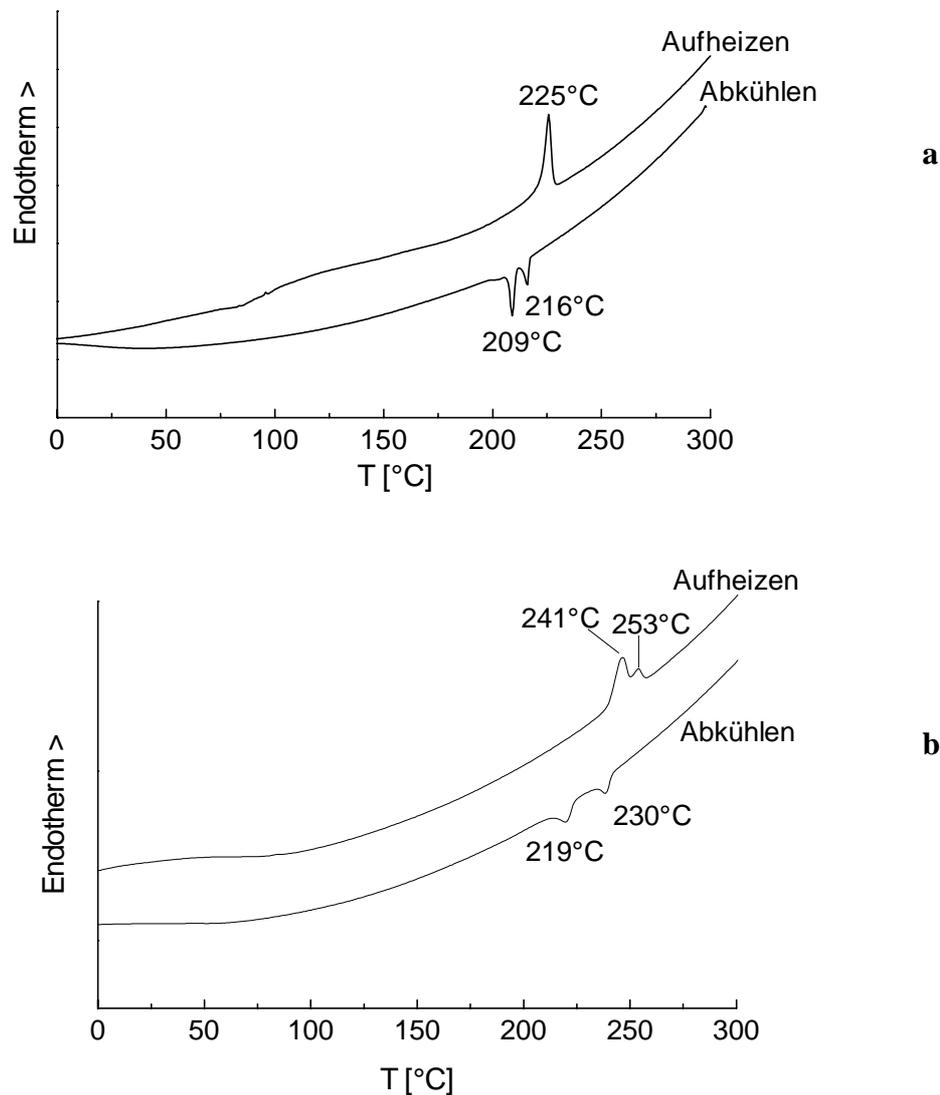


Abb. 35: DSC-Kurven des PEI-B16 (a) und PEI-B8 (b) während des Abkühlens und des 2. Aufheizens mit 20°C/min

Die **Tabelle 4** zeigt die Übergangstemperaturen, die mit Hilfe der DSC-Diagramme ermittelt wurden. Die Polymere der Serie PEI-B haben die Tendenz zu geringeren Übergangstemperaturen mit wachsender Spacerlänge. Bei PEI-B12 und PEI-B16 tritt beim Aufheizen jeweils nur ein Phasenübergangsexotherm auf.

Bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten (80°C/min) verschieben sich bei den Proben mit $n = 12$ und $n = 16$ die Maxima beider Exothermen deutlich zu tieferen Temperaturen, was als Unterkühlungseffekt bezeichnet wird. Für $n = 2, 4$ und 8 ist dies nur für die Exotherme der Phasenübergänge T_{C1} bei tieferen Temperaturen der Fall. Bei den T_{C2} -Übergängen handelt es sich demnach für $n = 2, 4$ und 8 um Übergänge in die flüssigkristalline Phase.

Die T_g der Serie PEI-B konnten mit Hilfe der DSC nicht ermittelt werden. Auch bei tieferen Temperaturen bis hin zu -50°C tritt kein Phasenübergang 2. Ordnung auf.

Tabelle 4: Übergangstemperaturen (Endo- bzw. Exothermmaxima) der Serie PEI-B

n	Aufheizen (20°C/min)		1. Abkühlen (20°C/min)		2. Abkühlen (80°C/min)	
	T_{m1}	T_{m2}	T_{c1}	T_{c2}	T_{c1}	T_{c2}
2	248	286	265	218	262	211
4	242	261	244	222	244	215
8	241	253	230	219	229	207
12	233	-	228	218	222	209
16	225	-	216	209	210	202

„-“ = Übergang nicht vorhanden;

Weitere Phasenübergänge: Beim PEI-B2 wurde eine Probenmenge von 6.4 mg mit 80°C/min aufgeheizt bzw. abgekühlt. Neben den bekannten Phasenübergängen wird ein weiterer Endotherm mit geringer Enthalpie bei tieferen Temperaturen beobachtet, dessen Phasenübergangstemperatur beim Aufheizen $T_m = 207^\circ\text{C}$ beträgt (**Abb. 36**). Beim Abkühlen ist dieser Phasenübergang nur noch schwach bei ca. 150°C zu erkennen. Spätere Röntgenuntersuchungen (Kap. 4.1.1.3, S.56) zeigen, daß auch für die Polymere mit höherer Spacerlänge ein Phasenübergang bei tiefen Temperaturen (150°C – 200°C) stattfindet. Diese sind in der DSC jedoch weder beim Aufheizen mit 10°C/min noch mit 80°C/min als endotherme Übergänge erkennbar.

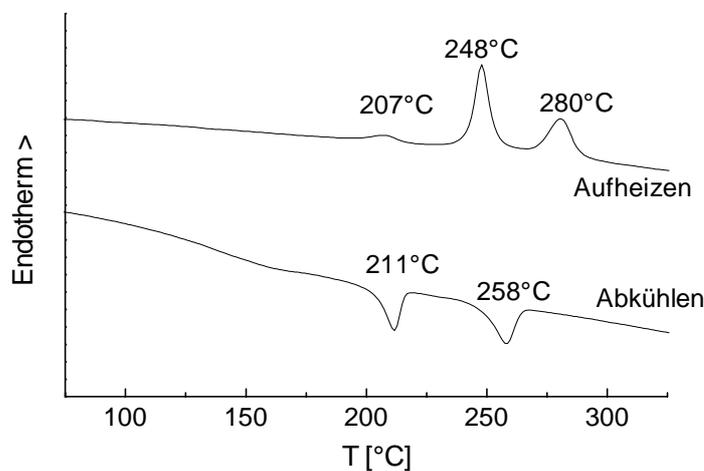


Abb. 36: DSC-Diagramm von PEI-B2, Aufheiz- bzw. Abkühlrate: 80°C/min, die obere Kurve zeigt das Aufheizen, die untere das Abkühlen

Tempern der Proben: Die Proben der Serie PEI-B wurden mehrere Tage bei 150° getempert und durch rasches Abkühlen in Eiswasser abgeschreckt. Aus der Tabelle 4 wird anhand der Phasenübergangstemperaturen beim 1. Aufheizen deutlich, daß bei langen Spacern ein Phasenübergang erst bei höheren Temperaturen auftritt, als es bei den ungetemperten Proben der Fall ist. Die **Abb. 37** zeigt die DSC-Diagramme einer getemperten Probe des PEI-B12 während des ersten Aufheizens, des ersten Abkühlens sowie des zweiten Aufheizens mit 20°C/min.

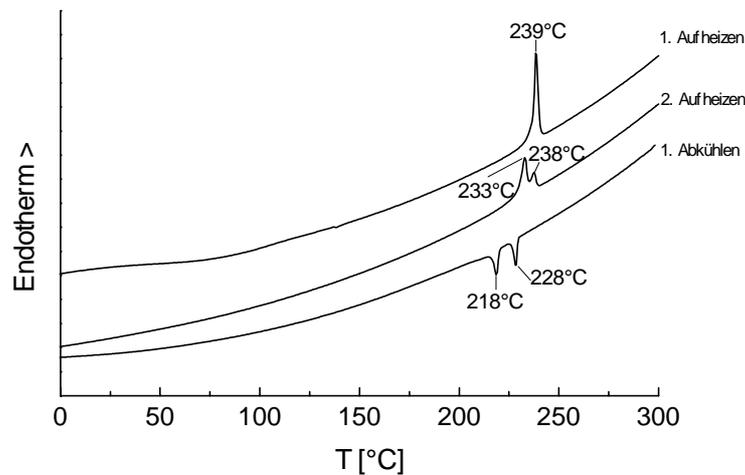


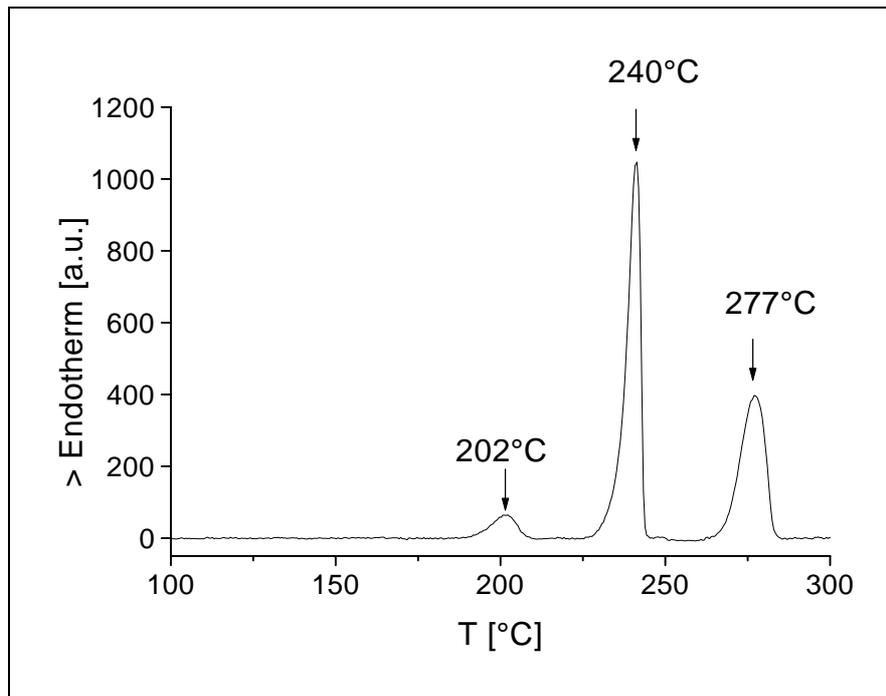
Abb. 37: DSC-Kurven Probe von PEI-B12, die für 6 Tage bei $T = 150^{\circ}\text{C}$ getempert wurde, während des Aufheizens bzw. Abkühlens ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Während des Abkühlens entstehen zwei Exotherme. Beim Vergleich der Aufheizkurven des ersten und des zweiten Aufheizens wird der Einfluß der Temperung auf die Probe sichtbar: Das Endothermmaximum tritt beim ersten Aufheizen bei einer höheren Temperatur von 239°C auf. Nachdem die Probe mit $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ abgekühlt wurde (um eine vergleichende Messung zur ungetemperten Probe zu erhalten) ist neben dem üblichen Endotherm bei $T = 233^{\circ}\text{C}$ wieder der diskrete Phasenübergang bei $T = 238^{\circ}\text{C}$, jedoch mit geringer Schmelzenthalpie, zu beobachten.

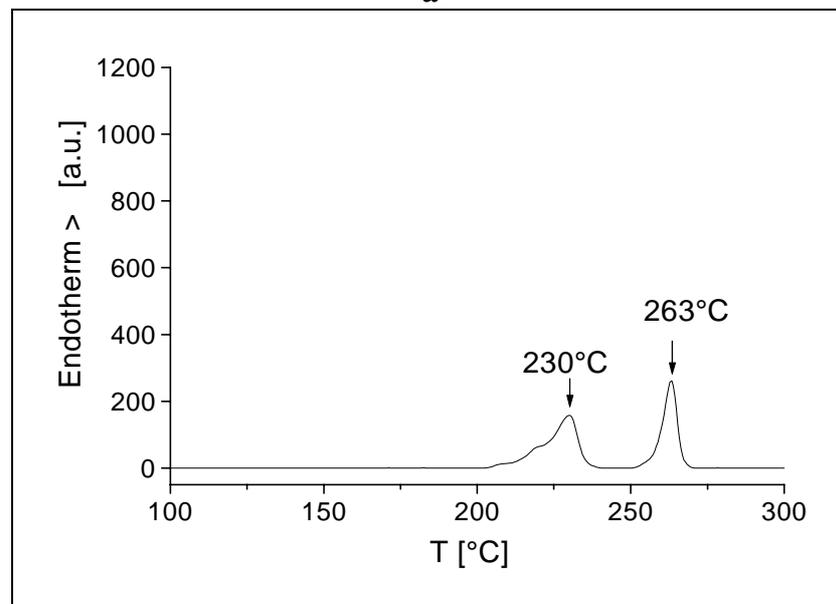
Tabelle 5: Schmelzübergangstemperaturen (Endothermmaxima) der getemperten Serie PEI-B

n	1. Aufheizen der getemp. Probe ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	
	T_{m1}	T_{m2}
2	249	286
4	246	267
8	245	254
12	-	239
16	-	228

Kristallinität: Zur Untersuchung der Kristallinität in Proben der Serie PEI-B bei tiefen Temperaturen wurden DSC-Aufheizkurven des PEI-B2 mit Aufheizraten von jeweils $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgenommen. Zuvor wurden die Proben, entweder mit 10°C oder mit $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$, von 350°C auf 30°C abgekühlt. Die DSC-Kurven unterscheiden sich in den integralen Intensitäten und Lagen der Endotherme: Bei vorhergehendem raschen Abkühlen sind die Schmelzenthalpie größer und die Endothermmaxima liegen bei etwas höheren Temperaturen. Der zusätzlich Phasenübergang bei tiefen Temperaturen ist nicht vorhanden.



a



b

Abb. 38: DSC-Kurven des PEI-B2 während des Aufheizens mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nach Abzug der Basislinie **a:** zuvor mit $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ abgekühlt **b:** zuvor mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ abgekühlt

4.1.1.4 Röntgenstreuung der Serie PEI-B

Die **Abb. 39** zeigt vergleichend vier Weitwinkelstreudiagramme der smektisch kristallinen Phasen des PEI-B2, -B8, -B12 und -B16 bei einer Temperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ (während des Abkühlens mit 10°C aus der Schmelze). Die Reflexlagen der Polymere verschiedener Spacerlängen sind nahezu identisch. Die Kristallinität wird mit zunehmender Spacerlänge jedoch deutlich geringer. Besonders deutlich zeigt sich dieser Sachverhalt am Reflex bei $2\Theta = 16.1^\circ$, der bei $n = 16$ nahezu vollständig in den amorphen Halo übergeht.

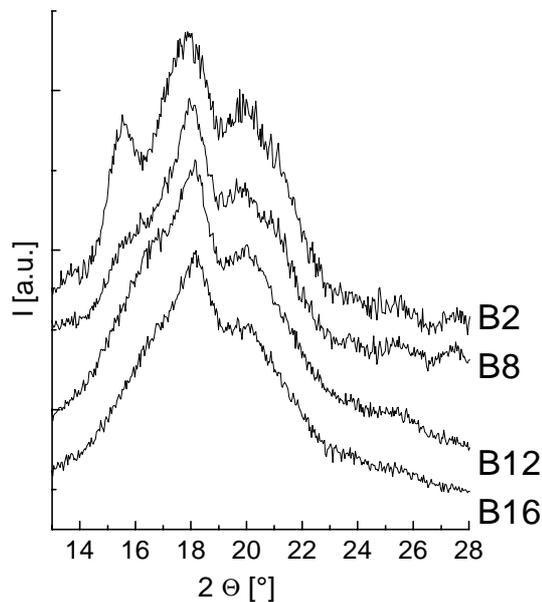


Abb. 39: WAXS-Streudiagramme von PEI-B2, 8, 12 und 16 bei $T = 200^\circ\text{C}$ (Probe aus der Schmelze mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ abgekühlt)

4.1.1.5 Simultane Erfassung der temperaturabhängigen Röntgenstreuung in zwei Winkelbereichen

Die Polymerserie PEI-B wurde mit Hilfe der Röntgenstreuung bezüglich ihres Phasenverhaltens untersucht. Dabei führten temperaturabhängige simultane Messungen in jeweils zwei Winkelbereichen – MAXS/WAXS, SAXS/WAXS und MAXS/SAXS – zu den folgenden Ergebnissen.

4.1.1.5a MAXS/WAXS

Abb. 40 a und **b** zeigen den Verlauf der Röntgenstreuung in den zwei Winkelbereichen der MAXS (a) und der WAXS (b) der abgeschreckten ($d = 4.4$ nm) Probe PEI-B2 während des Aufheizens und anschließenden Abkühlens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

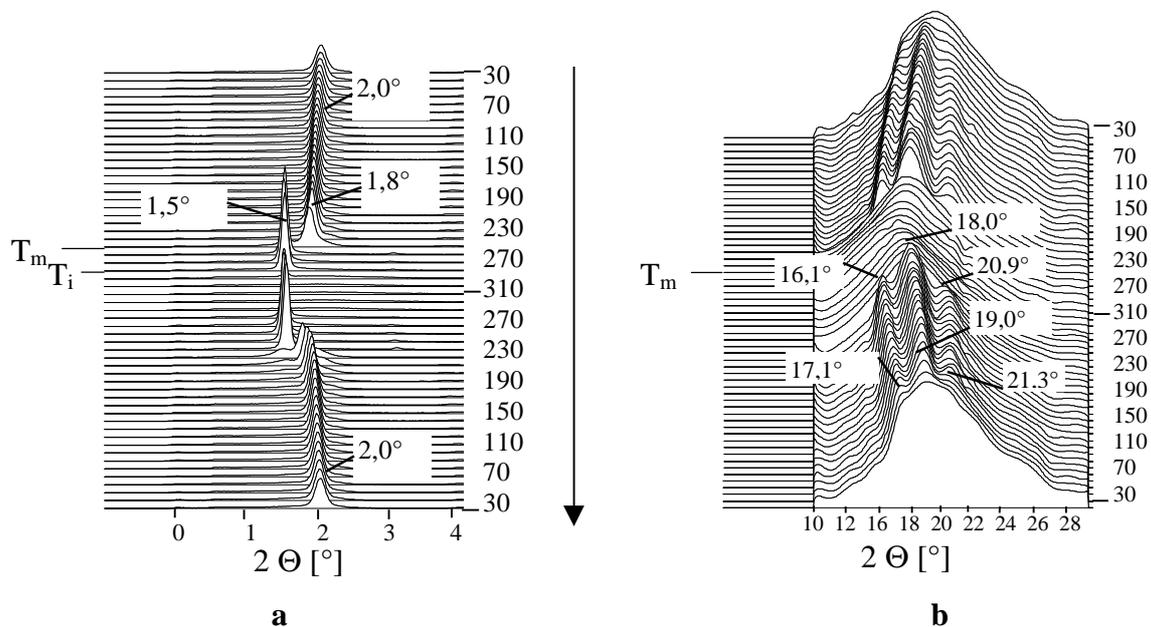


Abb. 40: Änderung der MAXS- (a) und WAXS (b) - Streukurven einer Probe von PEI-B2 während des Aufheizens bzw. Abkühlens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$

In **Abb. 40a** ist zu sehen, daß schon bei Raumtemperatur ein Schichtreflex I bei $2\Theta = 2.0^\circ$ ($d = 4.4$ nm) vorhanden ist. Beim Aufheizen beobachtet man ein Verschieben des Reflexmaximums zu kleineren Winkeln. Bei Erreichen der Phasenumwandlungstemperatur $T_m = 255^\circ\text{C}$ sinkt die Reflexintensität. Dabei entsteht ein neuer scharfer Reflex II geringer Halbwertsbreite bei $2\Theta = 1.5^\circ$ ($d = 5.7$ nm), der aufgrund seiner Reflexform und –lage der flüssigkristallinen Phase S_A zugeordnet werden kann (siehe Tab.6). Die integralen Intensitäten der beiden Reflexe haben die gleiche Größenordnung. In **Abb. 41** sind die Einzelintensitäten der beiden Reflexe sowie das Gesamtintegral der (auf das Weitwinkelintegral normierten)

MAXS, während des ersten Aufheizens, des ersten Abkühlens und des zweiten Aufheizens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgetragen. Beim Entstehen des LC-Reflexes II während des Aufheizens nimmt die Intensität des Reflexes I deutlich ab.

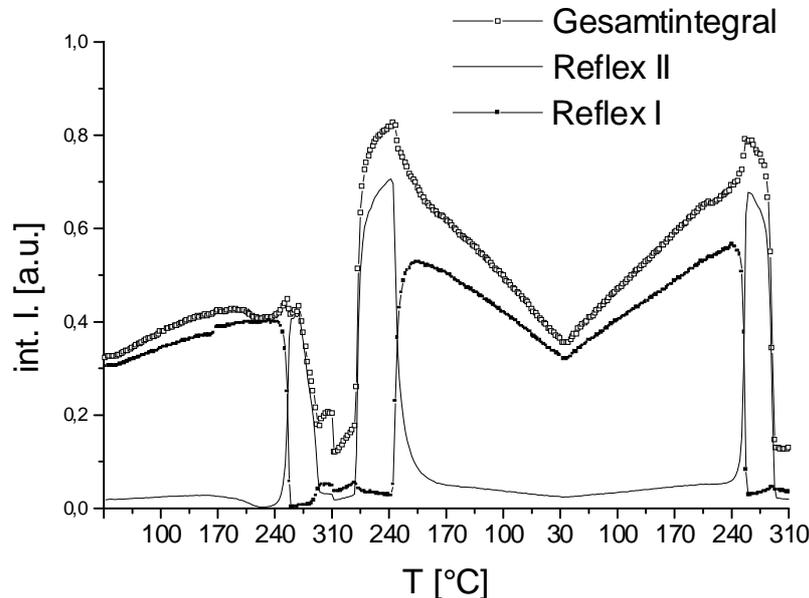


Abb. 41: Verlauf der integralen Intensitäten (MAXS von PEI-B2) der einzelnen Reflexe sowie der Gesamtstreuung während des ersten Aufheizens, ersten Abkühlens und zweiten Aufheizens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Der scharfe Reflex II verschwindet im weiteren Verlauf bei $T_{m2,ende} = 290^\circ\text{C}$. (Anm.: Der Unterschied zum Wert von $T_{m2} = 277^\circ\text{C}$ aus der DSC-Messung in **Abb. 38.a** ergibt sich aus der Tatsache, daß dort das Endothermmaximum als Schmelzpunkt angegeben wurde.) Während des Abkühlens entsteht dieser Reflex erneut bei $T_{C1} = 285^\circ\text{C}$. Beim weiteren Abkühlen bildet sich bei $T_{C2} = 235^\circ\text{C}$ erneut der Schichtreflex I bei $2\Theta = 1.8^\circ$ ($d = 4.8 \text{ nm}$). Die Temperatur $T = 227^\circ\text{C}$, bei der die Kurve des Reflexes II die des Reflexes I schneidet, wird im Folgenden als $T_{\ddot{U}2}$ bezeichnet (siehe **Tabelle 6** auf S.73). Beim weiteren Abkühlen verschiebt sich das Reflexmaximum reversibel zu höheren Winkeln bis zu $2\Theta = 2.0^\circ$.

Die simultan erfaßten Weitwinkelstreuendiagramme zeigen zwischen T_{m1} und T_{m2} , also im Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase S_A , einen amorpher Halo (**Abb. 40b**). Das Maximum des Halos wandert im weiteren Verlauf zu kleineren Winkeln und erreicht in der Schmelze einen Wert von $2\Theta = 17^\circ$. Im Temperaturbereich der höher-geordneten smektischen Phase bilden sich in der WAXS bei $T_{C2} = 235^\circ\text{C}$ drei Braggreflexe bei $2\Theta = 16.1^\circ$, 18.0° und 20.9° deutlich aus. Dabei wird angenommen, daß die Verschiebung der Reflexmaxima zu kleineren Winkeln ($\Delta 2\Theta = 1^\circ$) auf die Änderung des darunterliegenden amorphen Halo zurückzuführen ist.

Die **Abb. 42** zeigt den Verlauf der Weitwinkelstreuung des PEI-B2 (**a**) und PEI-B12 (**b**) während des Abkühlens mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Zum Vergleich sind in **Abb. 42c** und **d** jeweils zwei Einzelstreubilder der smektisch kristallinen Phase bei 240°C und bei 30°C dargestellt.

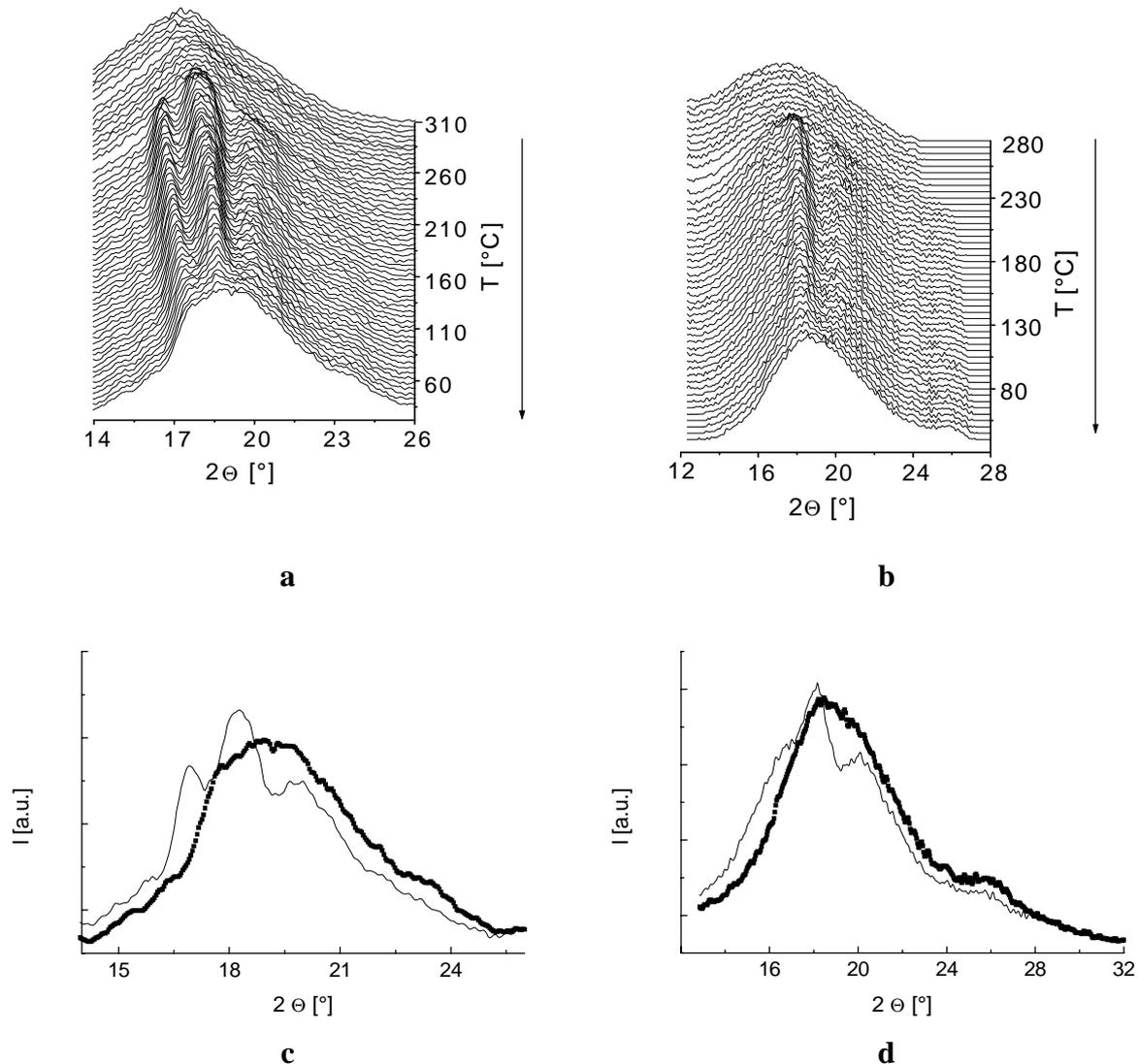


Abb. 42: Änderung der WAXS – Streukurven des PEI-B2 (**a**) und PEI-B12 (**b**) während des Abkühlens mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sowie (**c,d**) jeweils der Vergleich zweier WAXS-Streubilder bei $T = 240^{\circ}$ (---) und $T = 30^{\circ}$ (-.-)

Für beide Proben tritt eine merkliche Änderung der WAXS-Streukurven auf: Die Intensität der Weitwinkelreflexe nimmt beim Abkühlen auf Raumtemperatur stark ab. Diese Intensitätsabnahme findet man auch bei den anderen Polymeren der Serie PEI-B. Durch die vergleichenden Streukurven bei 240°C als auch bei 30°C wird deutlich, daß die Reflexe bei Raumtemperatur im Weitwinkelstreubild kaum noch vorhanden sind; vielmehr erscheint die Weitwinkelstreuung nahezu als ein amorpher Halo.

Eine genauere Betrachtung der WAXS am Beispiel PEI-B4 zeigt folgende Phasenübergänge: Die **Abb. 43** zeigt die reversible Bildung dreier Phasen des PEI-B4 während des Abkühlens und Aufheizens. Bei $T = 250^\circ\text{C}$ entsteht die LC-Phase aus der isotropen Schmelze, was sich durch einen verschmälerten amorphen Halo andeutet (5. Streukurve). Bei einsetzender Kristallisation der Phase I (bei $T = 220^\circ\text{C}$) zeigt die WAXS vier, bei Umwandlung in die Phase II (bei $T = 160^\circ\text{C}$) nur noch drei Maxima. In der Phase III (ab $T = 40^\circ\text{C}$) liegt nahezu ein amorpher Halo vor. Beim erneuten Aufheizen entsteht dann bei $T = 70^\circ\text{C}$ wieder die Phase II, bei $T = 200^\circ\text{C}$ die Phase I und bei $T = 260^\circ\text{C}$ die flüssigkristalline Phase. Die Probe ist bei $T = 290^\circ\text{C}$ isotrop. Hier ist eine reversible Verschiebung des amorphen Halos von $2\Theta = 18^\circ$ auf 17.5° mit zunehmender Temperatur zu verzeichnen.

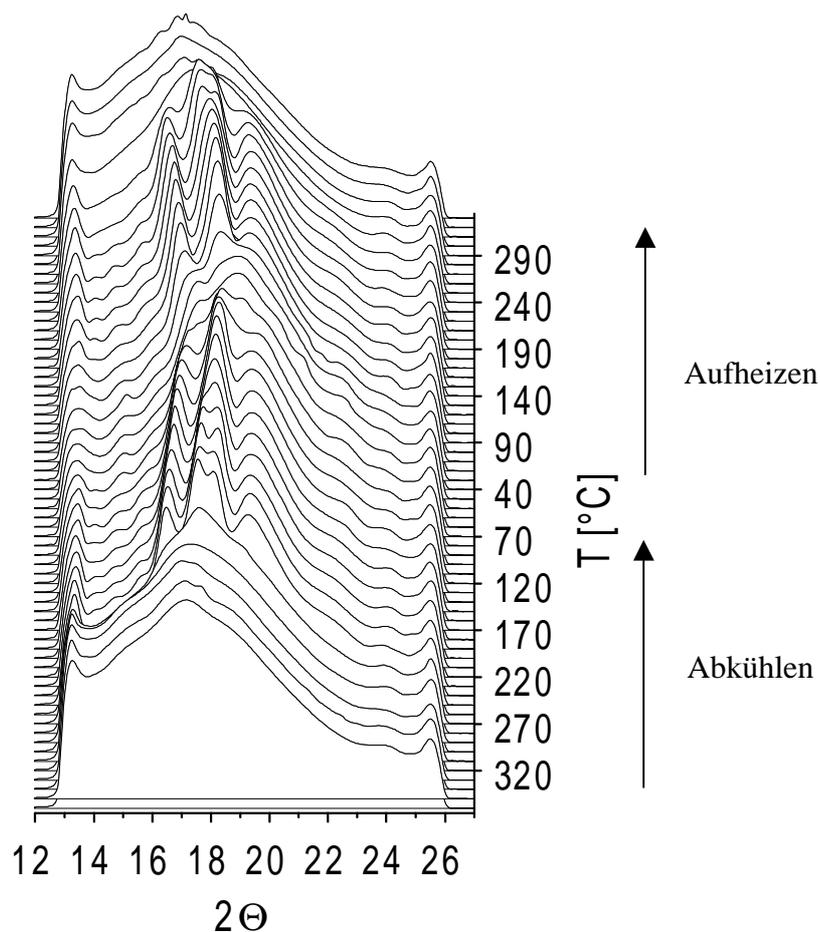


Abb. 43: Verlauf der WAXS von PEI-B4 während des Abkühlens und erneuten Aufheizens mit $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Die **Abb. 44** vergleicht den Verlauf der MAXS während des Abkühlens einer PEI-B4 und einer PEI-B12 Probe mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Bei $T=250^\circ\text{C}$ entsteht nach Abkühlen der Probe mit $n = 4$ aus der isotropen Schmelze ein scharfer Reflex, der der LC-Phase zuzuordnen ist. Wenn diese kristallisiert (Übergang S_A nach S_H), tritt ein Reflex bei größeren Winkeln auf, d.h. der mittlere Schichtabstand verkürzt sich von $d_1 = 6.0 \text{ nm}$ auf $d_2 = 5.1 \text{ nm}$ um $\Delta d = 0.9 \text{ nm}$. Beim weiteren Abkühlen sinkt der Abstand kontinuierlich um insgesamt 0.6 nm auf $d_3 = 4.5 \text{ nm}$.

Die **Abb. 44b** zeigt, daß in der MAXS während des Abkühlens des PEI-B12 im Gegensatz zu PEI-B4 kein so scharfer Reflex (flüssigkristalline Phase) auftritt, es entsteht direkt die ein breiter Reflex, der einem Schichtabstand von $d = 6.3 \text{ nm}$ entspricht. Die integrale Intensität des relativ breiten Schichtreflexes nimmt bei abnehmender Temperatur zunächst zu, beim weiteren Abkühlen jedoch wieder leicht ab. Das Maximum wandert zu größeren Streuwinkeln. Es existiert ein Reflex zweiter Ordnung.

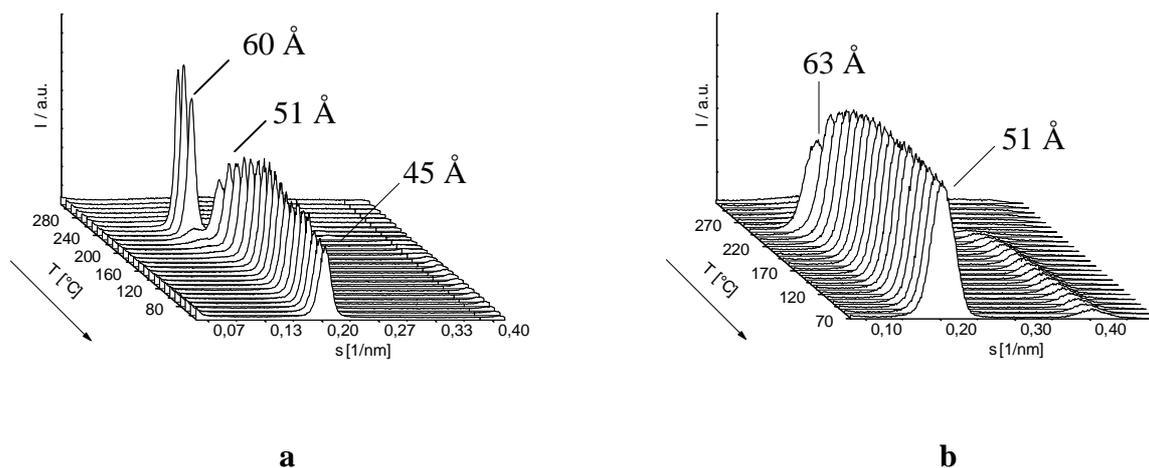


Abb. 44: MAXS von PEI-B4 (a) und PEI-B12 (b) beim Abkühlen mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Durch einen anders gewählten Ausschnitt des Winkelbereiches (Detektorabstand 75 cm) konnten die Schichtreflexe in der zweiten Ordnung besser aufgelöst werden.

Die **Abb. 45** zeigt die Änderung der MAXS-Diagramme des PEI-B4 (a) und PEI-B12 (b) während des Abkühlens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$. In **Abb. 45a** entsteht bei $T = 265^\circ\text{C}$ ein Reflex zweiter Ordnung – die erste Ordnung ist bei dem gewählten Winkelbereich nicht detektierbar und deshalb nicht abgebildet –, der einem Schichtabstand von $d/2 = 3 \text{ nm}$ entspricht. Da der o.g. Schichtabstand dem theoretischen mittleren Schwerpunktsabstand der gestreckten Monomere entspricht, wird dieser der S_A -Phase zugeordnet (siehe **Tabelle 7**). Bei $T = 230^\circ\text{C}$ entsteht dann ein intensitätsstarker Schichtreflex erster Ordnung ($d = 4.5 \text{ nm}$), der einer höhergeordneten smektischen Phase zuzuordnen ist. Beim weiteren Abkühlen tritt eine zusätzliche Änderung des Streubildes auf, die auf eine nicht kontinuierliche Phasenumwandlung deutet:

Während in bestimmten Temperaturbereichen zwei Reflexmaxima (der zweiten Ordnung) vorhanden sind, ist bei Raumtemperatur nur noch eine Reflexion zu beobachten. Die beiden smektischen Phasen des PEI-B4 besitzen also Schichtabstände von $d = 4.8 \text{ nm}$ und $d = 4.4 \text{ nm}$. Bei Raumtemperatur ist nur noch der Schichtabstand von $d = 4.4 \text{ nm}$ existent.

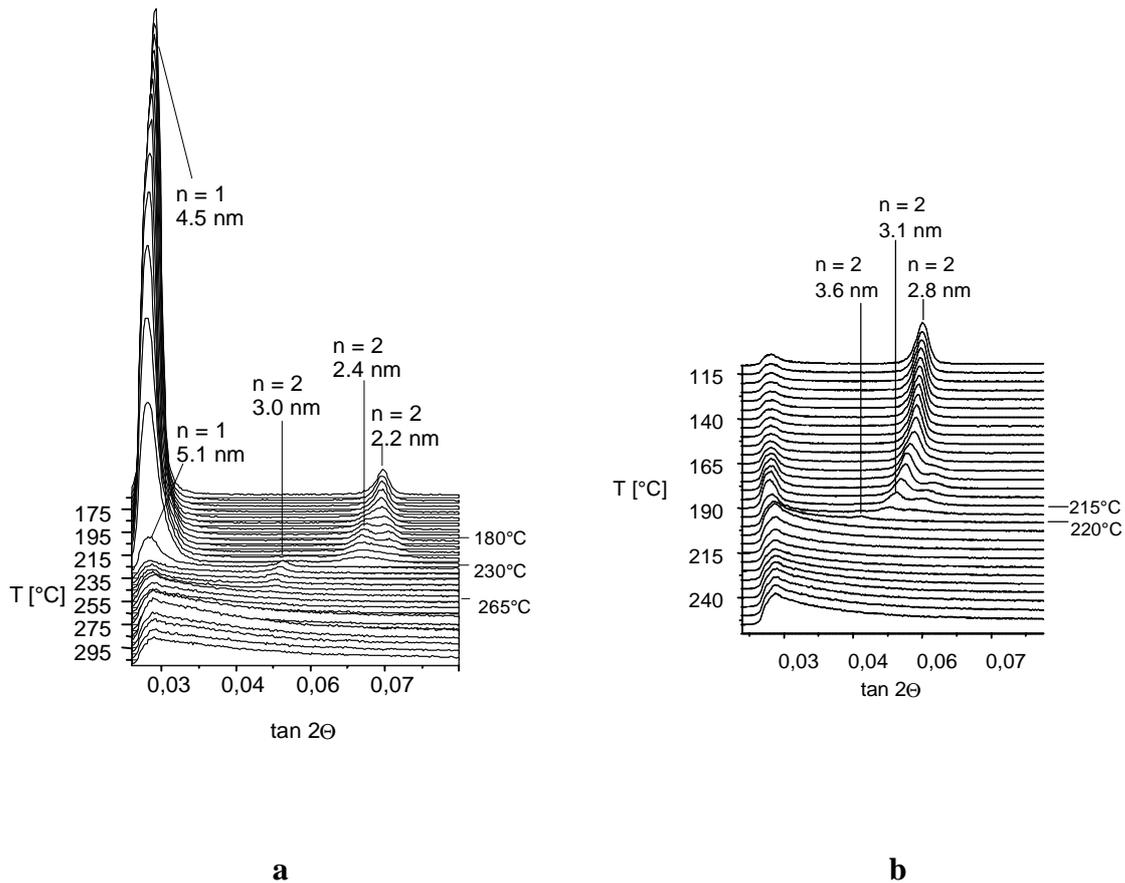


Abb. 45: MAXS von PEI-B4 (a) und PEI-B12 (b), Abkühlen mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, der Abstand von Detektor zur Probe betrug 75cm

Beim PEI-B12 (**Abb. 45b**) deutet eine Schichtreflexion zweiter Ordnung bei $d/2 = 3.6 \text{ nm}$ eine kurzlebige flüssigkristalline S_A -Phase an (die theoretische Länge des gestreckten Moleküls beträgt 7.0 nm). Die höher-geordnete Phase entsteht bei $T = 220^{\circ}\text{C}$ mit einem breiten Reflex, der einem d -Wert von 6.3 nm entspricht und dessen Maximum zu tieferen Temperaturen zu größeren Streuwinkeln wandert. Im Bereich zwischen $T = 230^{\circ}\text{C}$ und 165°C tritt ein zusätzlicher Reflex bei $2\theta = 3.15^{\circ}$ ($d = 5.6 \text{ nm}$) auf, der sich im weiteren Verlauf ebenfalls zu größeren Winkeln ($d = 5.4 \text{ nm}$) verschiebt und dann, bei 165°C wieder verschwindet.

Die **Abb. 46** und **Abb. 47** zeigen den Verlauf der gesamten integralen Mittelwinkelstreuung, die zuvor auf das Weitwinkelintegral bzgl. des Probenvolumens korrigiert bzw. normiert wurde, für $n = 2$ und $n = 12$. In der **Abb. 46** zeigt ein stark ausgeprägten Anstieg der integralen Intensität, während des Aufheizens, bei $T_{m2} = 245^{\circ}\text{C}$ den

Übergang in die LC-Phase an (vgl. **Abb. 41**). Ab $T = 260^\circ\text{C}$ fällt die Intensität ab, bis sie bei $T_i = 290^\circ\text{C}$ Null beträgt. Bei Temperaturen um $T \approx 200^\circ\text{C}$ weisen die Kurvenverläufe Unstetigkeiten auf, die auf den Übergang $T_{\text{Ü}2}$ (Tab.6) zurückzuführen sind.

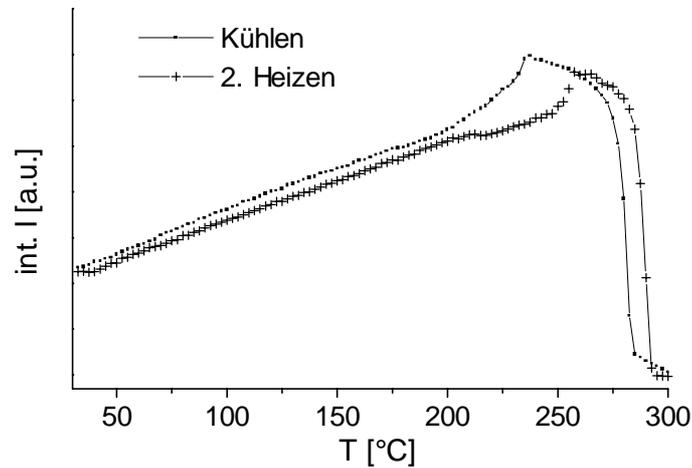


Abb. 46: Verlauf der integralen MAXS-Intensitäten einer abgeschreckten Probe des PEI-B2 während des 1. und 2. Aufheizens, sowie des 1. Abkühlens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Der Verlauf der integralen MAXS für PEI-B12 während des Aufheizens und Abkühlens, der in **Abb. 47** gezeigt ist, ist durch gleichmäßige Steigungen bis zum Phasenübergang Fest/Flüssig gekennzeichnet.

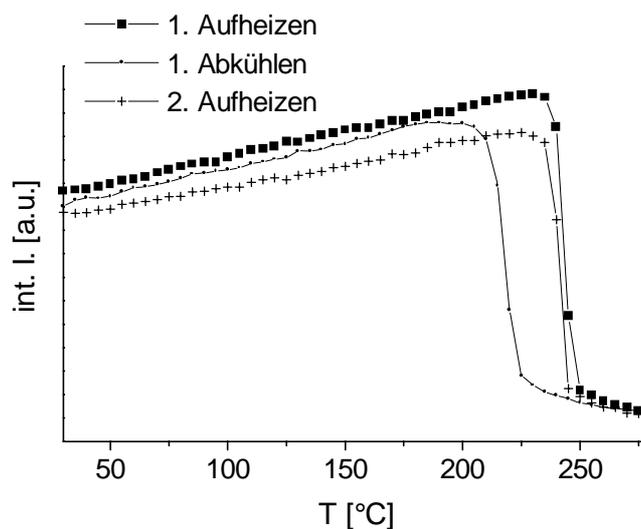
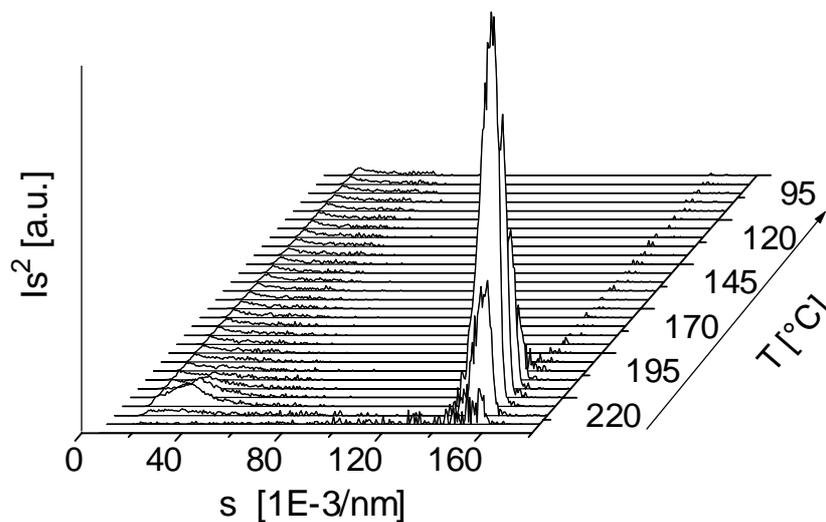


Abb. 47: Verlauf der integralen MAXS-Intensitäten einer abgeschreckten Probe des PEI-B12 während des 1. und 2. Aufheizens, sowie des 1. Abkühlens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$

4.1.1.5b SAXS/MAXS:

Mit Hilfe der simultanen SAXS/MAXS Messungen ist es möglich, den Zusammenhang einer auftretenden Kleinwinkelstreuung mit der entstehenden LC-Phase zu untersuchen. Die SAXS des untersuchten PEI-B12 zeigt sowohl eine diffuse Streuung als auch einen Langperiodenreflex bei $d = 42$ nm. **Abb. 48** zeigt den Verlauf der lorentz- und untergrundkorrigierten SAXS während des Abkühlens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Bei hohen Winkeln ist der Schichtreflex der flüssigkristallinen Phase (S_A) zu sehen, der einem Schichtabstand von $d = 7.1$ nm entspricht.



b

Abb. 48: Verlauf der SAXS während des Abkühlens von PEI-B12 mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Zum Vergleich wurden die integralen Intensitäten der korrigierten MAXS und SAXS in **Abb. 49** dargestellt. Dabei entspricht die MAXS-Kurve in der integralen Intensität des Reflexes 2. Ordnung der höher-geordneten Phase bei $2\Theta = 3.4^\circ$ ($d = 5.1$ nm, vgl. **Abb. 44b**). Die Streudiagramme zeigen, daß eine diskrete SAXS, nur kurzzeitig, in der LC-Phase vorhanden ist. In der höher-geordnete Phase ist nur noch eine diffuse SAXS vorhanden,

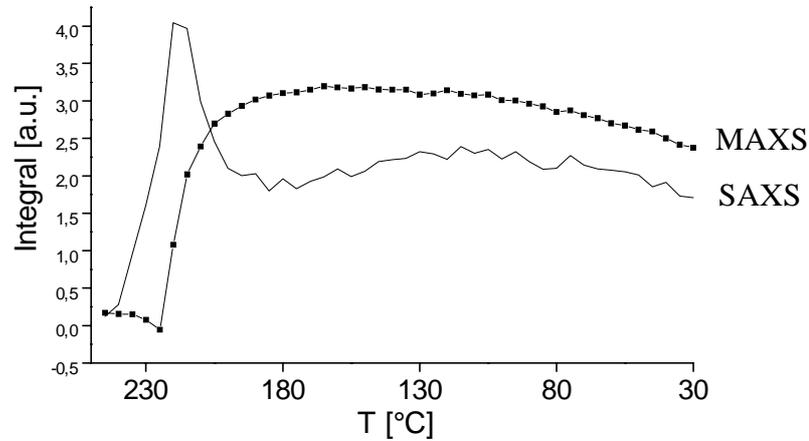


Abb. 49: Verlauf integralen Intensität der simultan gemessenen SAXS und MAXS des PEI-B12 (MAXS-Reflex der höher-geordneten Phase) beim Abkühlen mit $10\text{ °C}/\text{min}$

Nach dem Auftreten des Langperiodenreflexes mit $L = 42\text{ nm}$ zwischen $T = 230\text{ °C}$ und 215 °C , erkennt man im weiteren Verlauf, daß die diffuse Kleinwinkelstreuung zunächst ansteigt, beim Abkühlen zur Raumtemperatur jedoch wieder absinkt.

4.1.1.5c SAXS/WAXS:

Ergänzend wurden simultane SAXS/WAXS-Messungen des PEI-B unternommen. Die SAXS zeigte einen wie in 4.1.1.5c beschriebenen Verlauf. Auch für die PEI-B mit kurzen n tritt eine erhöhte SAXS kurzzeitig auf, jedoch noch bevor die Phasenumwandlung von flüssigkristalliner nach höher-geordneter Phase erfolgt. Die **Abb. 50** zeigt exemplarisch den Verlauf der SAXS-Intensität (ohne Korrekturen) des PEI-B4 gegen die Temperatur während des Abkühlens von 330°C auf 30°C und erneuten Aufheizens auf 330°C, sowie die vergleichende WAXS.

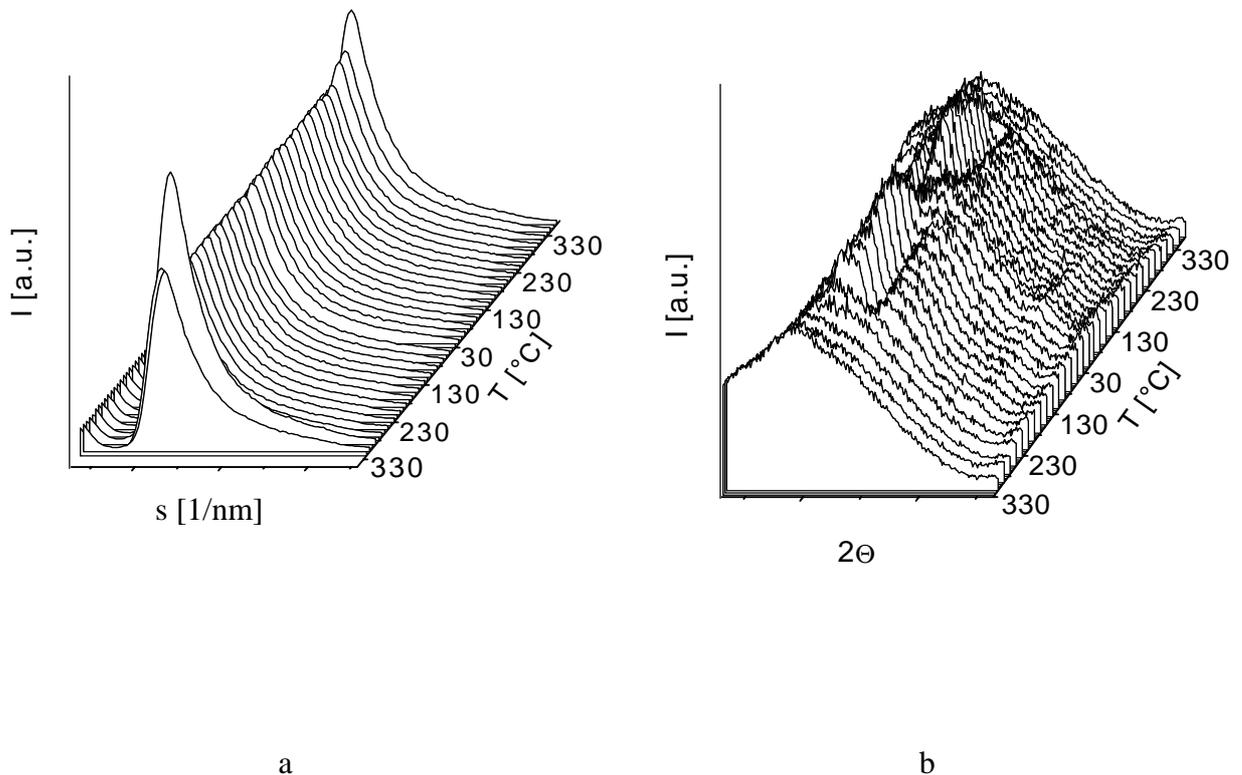


Abb. 50: Verlauf der SAXS (a) und WAXS (b) von PEI-B4 während des Abkühlens und erneuten Aufheizens (ohne Korrekturen).

4.1.1.5d Phasenübergangstemperaturen der Serie PEI-B

In **Abb. 51** ist beispielhaft der Verlauf der Phasenübergänge des PEI-B2 beim Aufheizen und Abkühlen mit 10°C/min dargestellt, um die Bezeichnung der Übergangstemperaturen (T_{mi} , T_{Ci}) zu veranschaulichen. Zusammenfassend zeigt die Tabelle 1 die anhand der zeitaufgelösten Röntgenstreuendiagramme der Serie PEI-B ermittelten Phasenübergangstemperaturen. Dabei wurden T_{m1} und T_{C4} aus den integralen Intensitätskurve der WAXS-Reflexe, die anderen Übergangstemperaturen aus den MAXS-Kurven beim Aufheizen (T_{m2} , T_{m3} , T_{m4}) bzw. Abkühlen (T_{C3} , T_{C2} , T_{C1}) ermittelt.

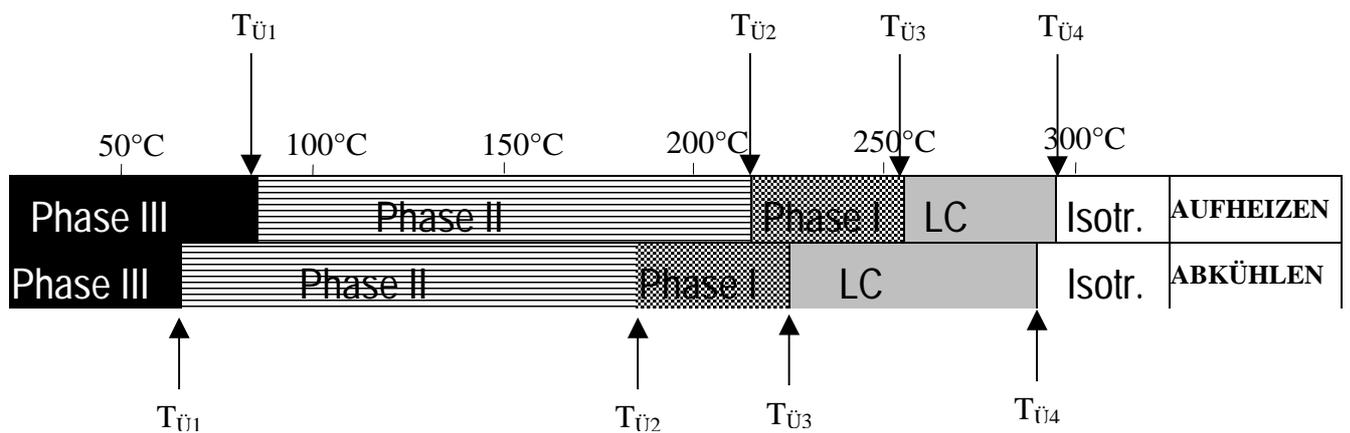


Abb. 51: Skizzierter Phasenübergänge des PEI-B2 beim Aufheizen und Abkühlen 10°C/min

Die Tabelle 6 zeigt die mit Hilfe der Röntgenuntersuchungen gefundenen Übergangstemperaturen der Serie PEI-B. Dabei sind die Übergangstemperaturen $T_{Ü1}$ des Phasenübergangs I dadurch gekennzeichnet, daß bei tieferen Temperaturen in der Weitwinkelstreuung keine Reflexe mehr auftreten und die Streuung als amorpher Halo zu erkennen ist (vgl. **Abb. 42**). Zwischen $T_{Ü2}$ und $T_{Ü3}$ findet eine Veränderung der MAXS-Reflexion statt, die auf eine weitere Phasenumwandlung hinweist (vgl. **Abb. 45**). Oberhalb von $T_{Ü3}$ liegt die flüssigkristalline S_A - bzw. S_C -Phase vor, die sich durch den scharfe MAXS-Reflex auszeichnet. $T_{Ü3}$ ist der Schnittpunkt der integralen Intensitäten der beiden Schichtreflexe (siehe **Abb. 41**). Oberhalb von $T_{Ü4}$ liegen die Proben in der isotropen Schmelze vor, weder in der WAXS noch in der SAXS sind Reflexe vorhanden.

Tabelle 6: Übergangstemperaturen der Serie PEI-B aus der Röntgenstreuung

n	Phasenübergangstemperaturen beim Aufheizen mit 10°C/min				Phasenübergangstemperaturen beim Abkühlen mit 10°C/min			
	$T_{Ü1}$	$T_{Ü2}$	$T_{Ü3}$	$T_{Ü4}$	$T_{Ü4}$	$T_{Ü3}$	$T_{Ü2}$	$T_{Ü1}$
2	85	215	255	290	285	227	185	65
4	70	200	260	290	265	230	165	40
8	75	260	-	-	240	230	175	55
12	90	250	-	-	225	220	165	50
16	95	240	-	-	-	215	140	55

Wie bereits aus den DSC-Messungen in Tabelle 4 bekannt, besteht eine abnehmende Tendenz der Phasenübergangstemperaturen beim Abkühlen mit zunehmender Spacerlänge. Desweiteren erhält man, mit zunehmender Gesamtspaceerlänge, eine Verkleinerung des Temperaturfensters zwischen $T_{Ü3}$ und $T_{Ü4}$, in dem die LC-Phase auftritt.

Die **Abb. 52** ist skizzenhaft die Übersicht der Phasenübergänge aller Polymere der Serie PEI-B während des Aufheizens und Abkühlens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ illustriert. Bei der Serie PEI-B wurden zwei höher-geordnete smektische Phasen S_H mit unterschiedlichen d-Werten gefunden. Bei den Proben mit langen Spacern ($n = 8, 12$ und 16) bildet sich die Phase I nur beim Abkühlen, nicht aber beim Aufheizen aus (monotropes Verhalten). Die Übergangstemperaturen der quasikristallinen Phasen haben die gleiche abnehmende Tendenz mit zunehmender Spacerlänge, wie die der flüssigkristallinen Phasen.

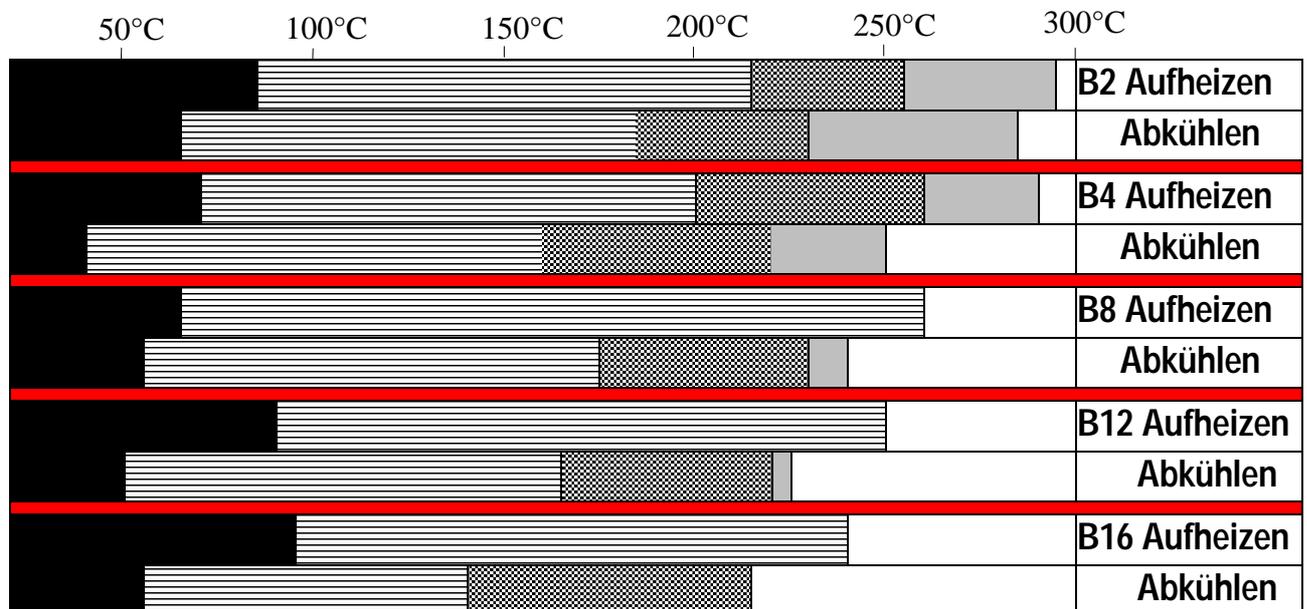


Abb. 52: Phasenverhalten der Serien PEI-B beim Aufheizen und Abkühlen mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$; weiß: isotrope Schmelze, hellgrau: LC-Phase (S_A, S_C), dunkelgrau: höhergeordnete S_H , gestreift: höhergeordnete S_{HII} , schwarz: Phase III

Während sich die LC-Phase bei $n = 2$ und 4 sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufheizen bildet (enantiotrop), entsteht sie bei $n = 8$ und 12 nur beim Abkühlen der Probe (monotrop). Bei $n = 12$ ist die LC-Phase nur kurzlebig und nur mit extrem guter Zeit- und Reflexauflösung sichtbar. Für $n = 16$ kann keine LC-Phase mehr nachgewiesen werden. Beim Abkühlen entsteht die höhergeordnete smektische Phase direkt aus der isotropen Schmelze.

4.1.1.5e Schichtreflexlagen und –verlauf der Serie PEI-B

Aus der Lage der Mittelwinkelreflexe wurden die Schichtabstände (d-Werte in nm) verschiedener Phasen während der temperaturabhängigen Messungen der Serie PEI-B bestimmt. Diese experimentellen d-Werte sowie die theoretischen Längen d_{th} der Wiederholungseinheit (Monomer) sind in Tabelle 6 im einzelnen aufgeführt. $d_{th,min}$ wurde unter Annahme der tg-Konformation der CH_2 -Gruppen und der cisoiden Konformation des Mesogens berechnet. Für die maximalen Länge $d_{th,max}$ wurde die transoide Konformation des Mesogens und die tt-Konformation des Spacers zugrundegelegt⁶⁹. Die d-Werte der, beim Abkühlen zuerst entstehenden, flüssigkristallinen Phase entsprechen einer gestreckten Konformation der Monomere. Es handelt sich also um eine S_A -Phase. Die bei tieferen Temperaturen entstehenden smektisch-kristallinen Festphasen weisen niedrigere d-Werte auf, was auf eine Staffelung der Mesogene in der höher-geordneten Phase zurückzuführen ist: Die kleinsten Schichtabstände wurden bei Raumtemperatur gefunden und sind für alle Polymere der Serie PEI-B kleiner als $d_{th,min}$, es muß eine deutliche Neigung der Mesogene zur Schichtebennormalen vorliegen.

Die Berechnung der Kippwinkel β mit Hilfe der Formel $\cos \beta = d / d_{th}$ (Gl.16) ergibt Werte um $\beta = 45^\circ$, die in guter Übereinstimmung mit den aus den Faserdiagrammen erhaltenen Werten (siehe Kap. 4.1.1.7) stehen.

Tabelle 7: Schichtabstände der Phasen von Serie PEI-B und theoretische Moleküllängen

n	d_1 [nm] in der LC- Phase	d_{Anfang} [nm] der Phase S_{H1} (bei $T_{Ü3}$)	d_{Ende} [nm] der Phase III (bei RT)	theoretische Länge $d_{th,max/min}$	Phasen
2	5.7	4.9	4.4	(5.7 nm) _{max} (5.2 nm) _{min}	Enantiotrope flüssigkristalline und höher-geordnete smektische Phasen
4	6.0	5.1	4.5	(6.0 nm) _{max} (5.4 nm) _{min}	Enantiotrope flüssigkristalline und höher-geordnete smektische Phasen
8	6.4	5.6	4.7	(6.5 nm) _{max} (5.5 nm) _{min}	Monotrope LC und höher-geordnete smektische Phasen S_H
12	7.1	6.3	5.1	(7.0 nm) _{max} (6.3nm) _{min}	Kurzlebige monotrope LC und höher-geordnete smektische Phasen S_H
16	-	6.7	5.4	(7.5 nm) _{max} (6.3 nm) _{min}	höher-geordnete smektische Phasen

Der Verlauf der, aus der Reflexlage bestimmten, Schichtabstände der Probe PEI-B2 während der Aufheiz- und Abkühlzyklen ist **Abb. 53** gezeigt.

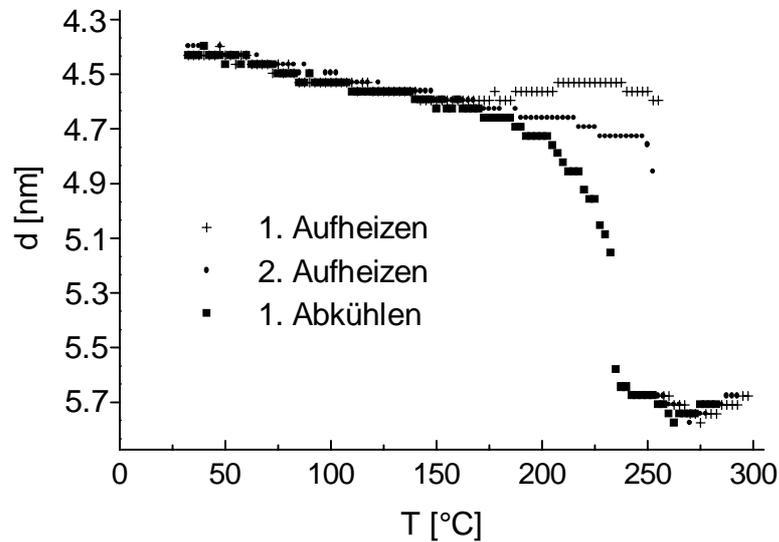


Abb. 53: Änderung der aus den MAXS-Reflexmaxima ermittelten Schichtabstände einer abgeschreckten Probe des PEI-B2 während des 1. und 2. Aufheizens, sowie des 1. Abkühlens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Zwischen $T = 30^\circ\text{C}$ und $T = 165^\circ\text{C}$ zeigen die drei Kurven die reversible Zunahme des Schichtabstandes. Der Schichtabstand verschiebt sich beim 2. Aufheizen kontinuierlich zu größeren Werten von $d = 4.4 \text{ nm}$ bis hin zu $d = 4.7 \text{ nm}$ (bei $T = 250^\circ\text{C}$). Bei Überschreiten der Temperatur von $T_{\text{Ü}3} = 255^\circ\text{C}$ findet, während des Aufheizens, der Übergang zu großen d -Werten von ca. $d = 5.7$ (LC-Übergang in die S_A -Phase) innerhalb einer relativ kurzen Zeit statt. Beim Abkühlen hingegen ist zwischen 255°C und 230°C zunächst ein Anstieg von $d = 5.7 \text{ nm}$ bis $d = 5.6 \text{ nm}$ und dann zwischen $T = 230^\circ\text{C}$ und 185°C ein Anstieg von $d = 5.4 \text{ nm}$ bis 4.7 nm zu verzeichnen. Die Steigung nimmt ab $T = 185^\circ\text{C}$ einen geringeren Wert an. Die genannten Temperaturen korrelieren mit den Übergangstemperaturen in **Tabelle 6**.

4.1.1.6 Simultane MAXS/WAXS während der Kristallisation von PEI-B

Zur eingehenden Untersuchung der smektischen Phasen werden die Proben aus der isotropen Schmelze auf eine bestimmte Kristallisiertemperatur T_K gebracht und dabei die WAXS und MAXS simultan detektiert. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze auf die gewählte Temperatur T_K entsteht bei PEI-B2 und PEI-B4 spontan die flüssigkristalline Phase mit einem scharfen Schichtreflex in der MAXS. Beim weiteren Tempern unter isothermen Bedingungen ist die Phasenumwandlung aus der LC-Phase in die höher-geordnete smektische Phase S_H zu beobachten, bei der ein Schichtreflex bei größeren Winkeln entsteht (**Abb. 54 a**). Gleichzeitig entstehen in der WAXS aus dem verschmälerten Halo die Braggreflexe bei $2\Theta = 16.2^\circ, 18.6^\circ, 21.4^\circ$ (**Abb. 54 b**).

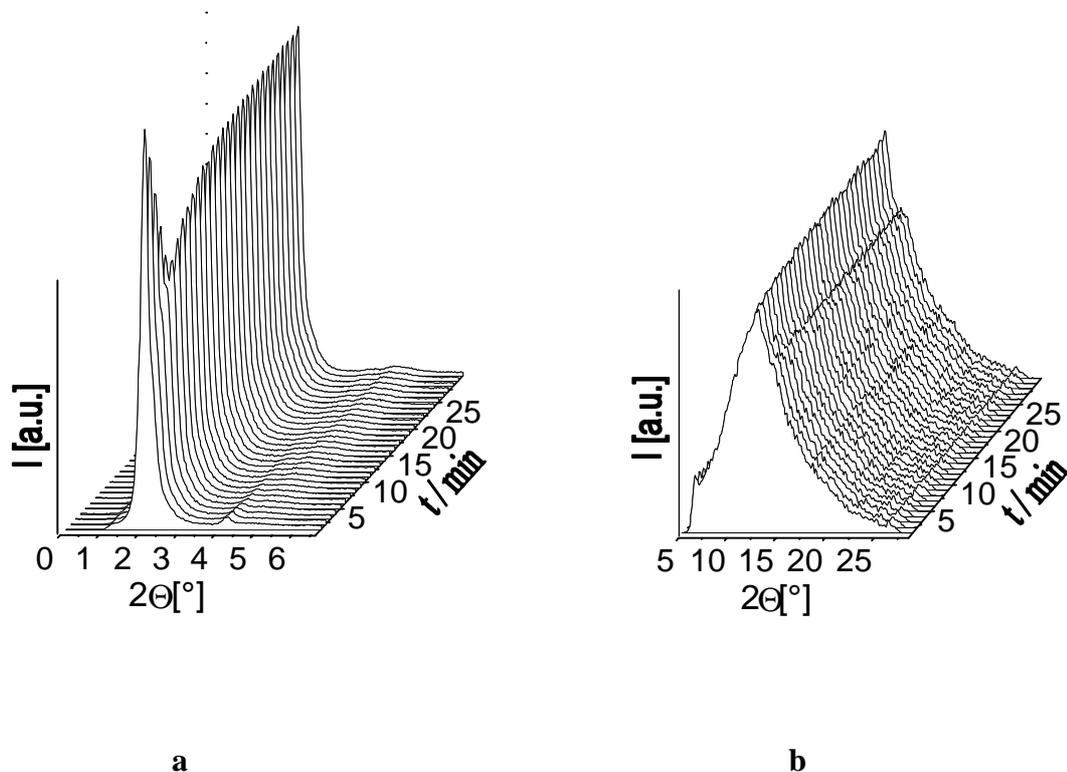


Abb. 54: Verlauf der MAXS (**a**) und WAXS (**b**) bei der isothermen Kristallisation des PEI-B2 aus der LC-Phase bei $T_K = 245^\circ\text{C}$

Da die MAXS-Reflexe erster Ordnung stark überlappen, werden die Reflexe der zweiten Ordnung betrachtet, die sich relativ gut voneinander trennen lassen. Die folgende **Abb. 55** zeigt einen Ausschnitt der MAXS-Streukurven des PEI-B2, bei großen Streuwinkeln (2. Reflexordnung), zu verschiedenen Zeitpunkten der isothermen Kristallisation bei $T_K = 250^\circ\text{C}$.

Aus der isotropen Phase entsteht spontan die LC-Phase, die sich durch eine geringe Reflexbreite und einen Schichtabstand von $d = 4.3$ nm auszeichnet. Darauf bildet sich die höher-geordnete Phase S_H : Nach einigen Minuten weist die MAXS-Streukurve zwei Reflexmaxima auf. Das eine Maximum entspricht einem Schichtabstand von 4.0 nm, das andere einem d -Wert von 3.5 nm. Nach 60 Minuten hingegen, also wenn die Kristallisation fast vollständig abgeschlossen ist, ist zum größten Teil der Reflex der höher-geordnete smektische Phase mit dem relativ kleinem Schichtabstand von $d = 3.5$ nm vorhanden, die Intensität des LC-Reflexes sinkt jedoch nicht ganz auf Null ab, was im weiteren Text näher beschrieben wird.

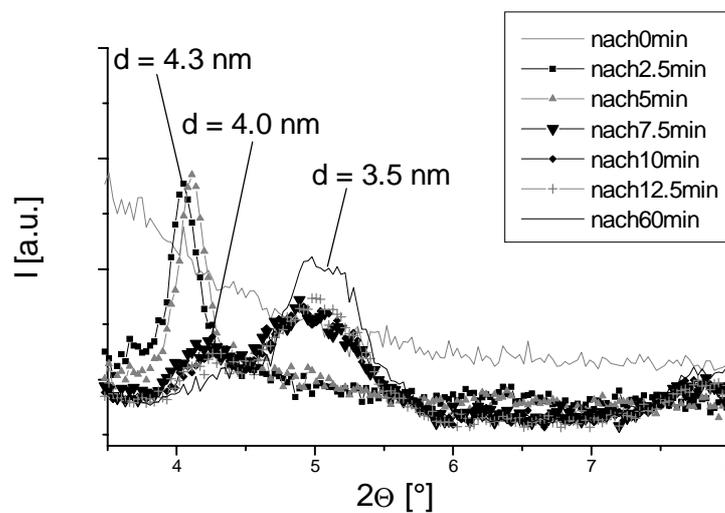


Abb. 55: MAXS-Reflexe der zweiten Ordnung während der isothermen Kristallisation des PEI-B2 bei $T = 250^\circ\text{C}$.

Die integralen Intensitäten der MAXS-Reflexe zweiter Ordnung wurden, getrennt voneinander, gegen die Zeit aufgetragen (**Abb. 56**). Die Intensität Reflexes I ($d = 3.8 - 4.5$ nm) nimmt mit der Zeit ab, die des Reflexes II ($d = 4.5 - 6$ nm) hingegen zu. Es findet eine Kristallisation aus der LC-Phase statt. Die Intensität des Reflexes I sinkt jedoch nicht ganz auf Null: Nach 60 min ist die integrale Intensität des Reflex I auf 10% ihres ursprünglichen Wertes abgefallen.

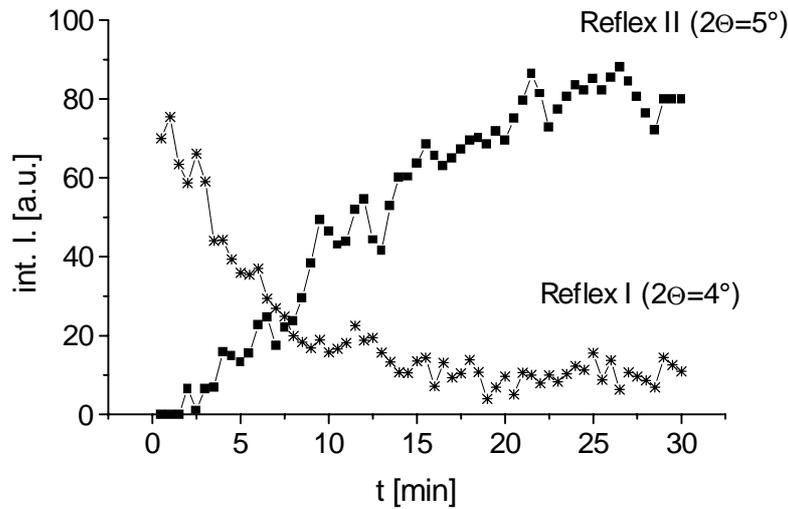


Abb. 56: Entwicklung der integralen Intensität beider MAXS-Reflexe des PEI-B2 während der isothermen Kristallisation bei $T_K = 245^\circ\text{C}$

Die Avramiauswertung des Reflex II (siehe), welche in **Abb. 57** gezeigt ist, ergibt einen Koeffizienten von $n = 1.83$.

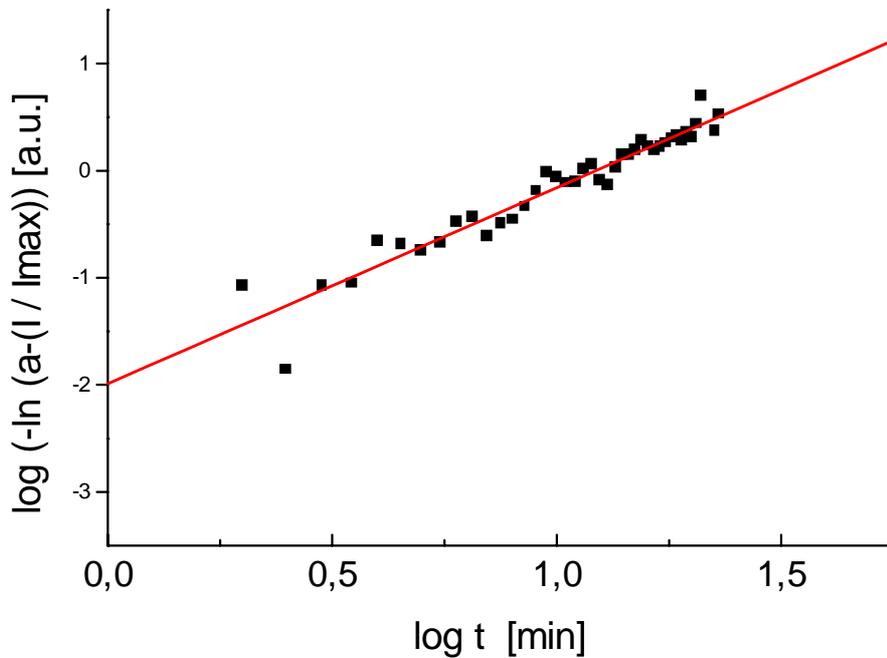


Abb. 57: Avramiauswertung des Verlaufes der MAXS v. Reflex II (siehe **Abb. 56**), $n = 1.83$

Kristallisiert man die Probe hingegen bei 180°C , entsteht innerhalb der ersten Minute ein scharfer Reflex, dessen Maximum einem mittleren Schichtabstand von $d = 3.4 \text{ nm}$ entspricht. Die LC-Phase wird dabei offenbar nicht durchlaufen. Außerdem wird ein weiteres Maximum bei kleineren Winkeln ($d = 3.2 \text{ nm}$) beobachtet. Nach 60 Minuten ist ausschließlich ein Reflexmaximum ($d = 3.3 \text{ nm}$) existent (**Abb. 58a**). Die dazugehörige Weitwinkelstreuung (**Abb. 58b**) zeigt während der isothermen Kristallisation bei 180°C nur eine geringe Änderung der Reflexlagen. Ein weiteres Experiment bei $T = 80^\circ\text{C}$, zeigt hingegen eine deutliche Abnahme der WAXS (**Abb. 59b**). Gleichzeitig nehmen mit der Zeit die d -Werte leicht ab (**Abb. 59a**). Der MAXS-Reflex wird schwächer und breiter.

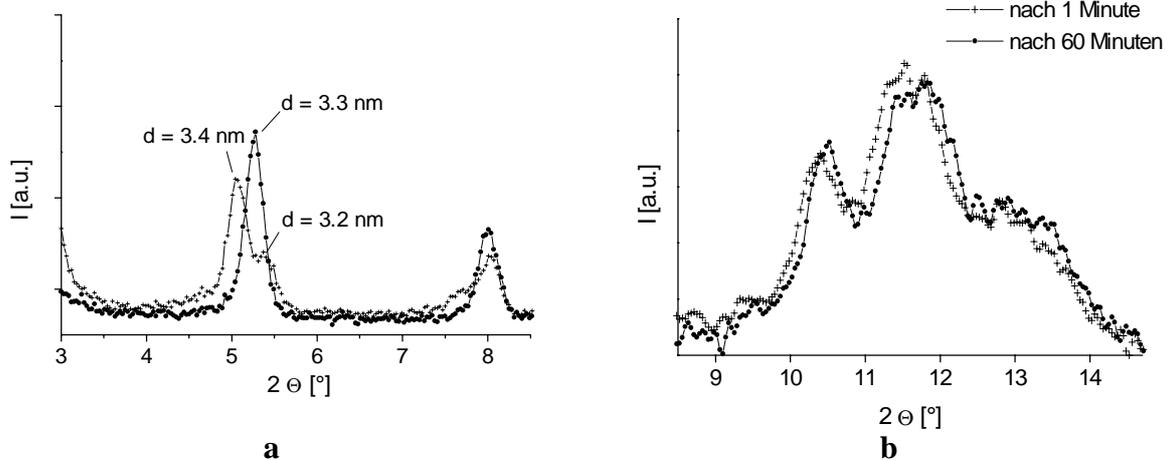


Abb. 58: MAXS- und WAXS-Streukurven der Phase I und II von PEI-B2 bei isothermer Kristallisation ($T_K = 180^\circ\text{C}$)

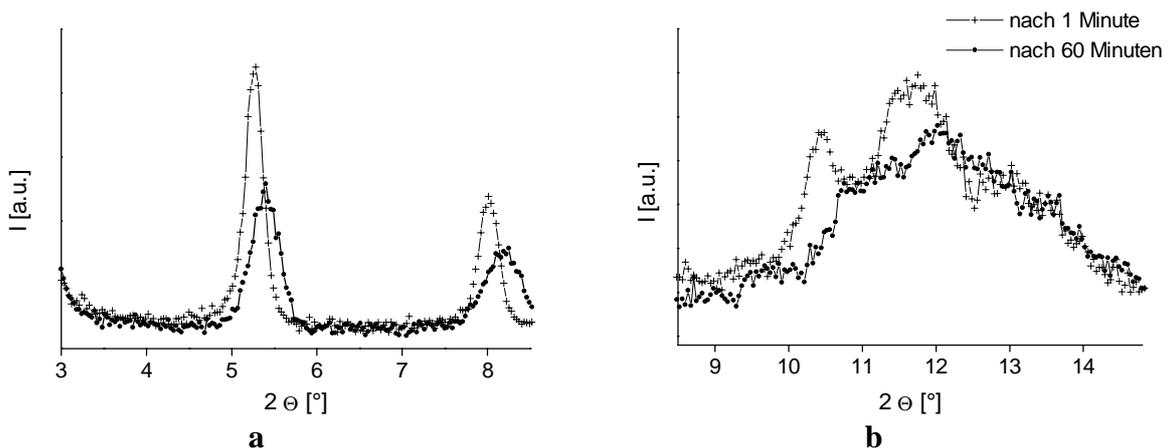
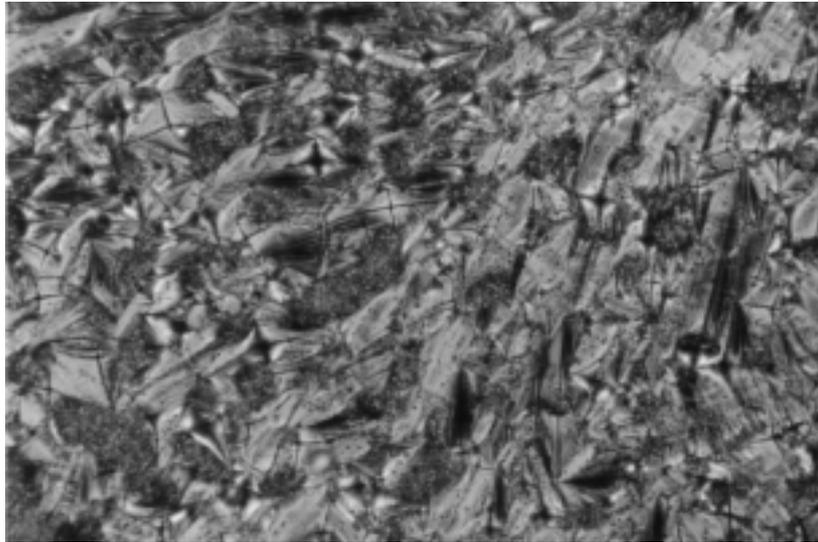


Abb. 59: MAXS- und WAXS-Streukurven der Phase II und III von PEI-B2 bei isothermer Kristallisation ($T_K = 80^\circ\text{C}$)

Abb. 60 zeigt die mikroskopische Textur des PEI-B2 bei der Entstehung der Phase I aus der LC-Phase während der Kristallisation aus der LC-Phase bei $T = 250^\circ\text{C}$ nach 10 min. Man sieht die Fächertextur, in der Domänen von paramorpher Textur Bei der Beobachtung unter dem Polarisationsmikroskop fällt auf, daß sich Domänen von paramorpher Textur (höhergeordnete smektische Phase) bilden. Dabei wurde keine örtlich bevorzugte Bildung, z.B. an Disklinationsgrenzen oder -zentren, beobachtet.



a

b

Abb. 60: *Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Entstehung der Phase S_{H1} (Granulare Textur) aus der flüssigkristallinen Fächertextur des PEI-B2 nach 10 Min. bei 250°C und (b) Entstehung der S_{H2} aus S_{H1} , PEI-B8 nach 130 Min. bei 230°C*

Die **Abb. 61** zeigt den Verlauf der Kristallinitäten, die nach Normierung der Daten auf Primärstrahlintensität und streuendes Volumen, aus dem Verhältnis der integralen WAXS-Reflexintensitäten zur Gesamtintensität ermittelt wurden, während der isothermen Kristallisation von PEI-B2 und PEI-B4 bei verschiedenen Kristallisiertemperaturen T_K . Die Kristallisation aus der LC-Phase führt mit zunehmender Temperatur zu geringeren Kristallinitätsgraden. Die Halbwertszeit bleibt konstant bei ca. 3 min.

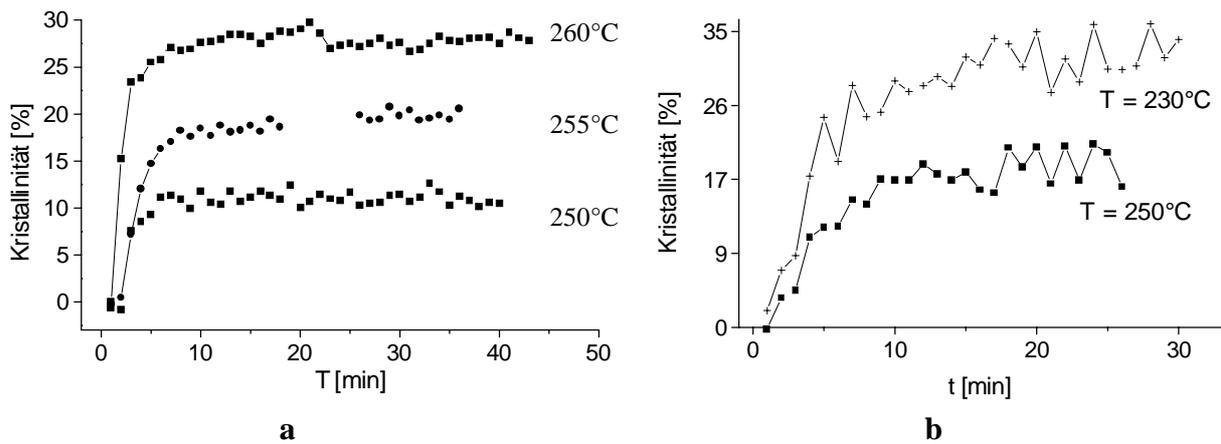


Abb. 61: Verlauf der WAXS (int.Intensität des Reflexes bei $2\Theta = 16.2^\circ$) in Abhängigkeit von der Zeit; isotherme Kristallisation von (a) PEI-B4 bei $T_K = 250^\circ\text{C}$, 255°C und 260°C bzw. (b) des PEI-B2 bei $T_K = 230^\circ\text{C}$ und 250°C .

4.1.1.7 PEI-B Fasern aus der isotropen und aus der anisotropen Schmelze

Es sollen Fasern der Polymere PEI-B untersucht werden, die aus verschiedenen Aggregatzuständen hergestellt wurden. Die Fasern wurden entweder aus der isotropen oder aus der anisotropen Schmelze, durch Ziehen mit einer Glaskapillare, erzeugt. Dann wurden zweidimensionale Streudiagramme aufgenommen, um neben der Reflexlage und Breite auch die azimutale Intensitätsverteilung und damit Informationen über die Orientierung der Faser zu erhalten.

Das Streudiagramm PEI-B4 und B12 in **Abb. 62** zeigen einen, auf dem Äquator orientierten, amorphen Halo im Weitwinkelbereich. PEI-B4 weist einen meridionalen Schichtreflex im Mittelwinkelbereich auf. In der Faser liegt also eine eingefrorene smektische Phase S_A vor. Beim PEI-B12 hingegen liegt die MAXS als Vierpunktdiagramm vor, es handelt sich also smektische Phase mit verkippten Schichtebennormalen (S_C, S_H).

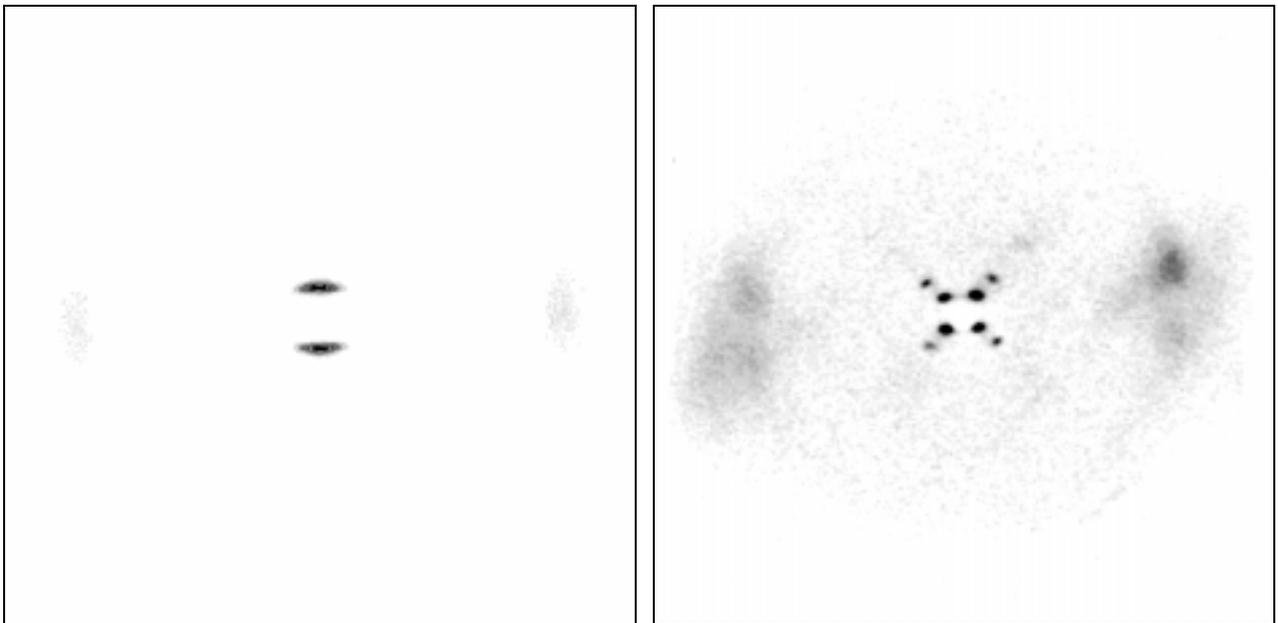
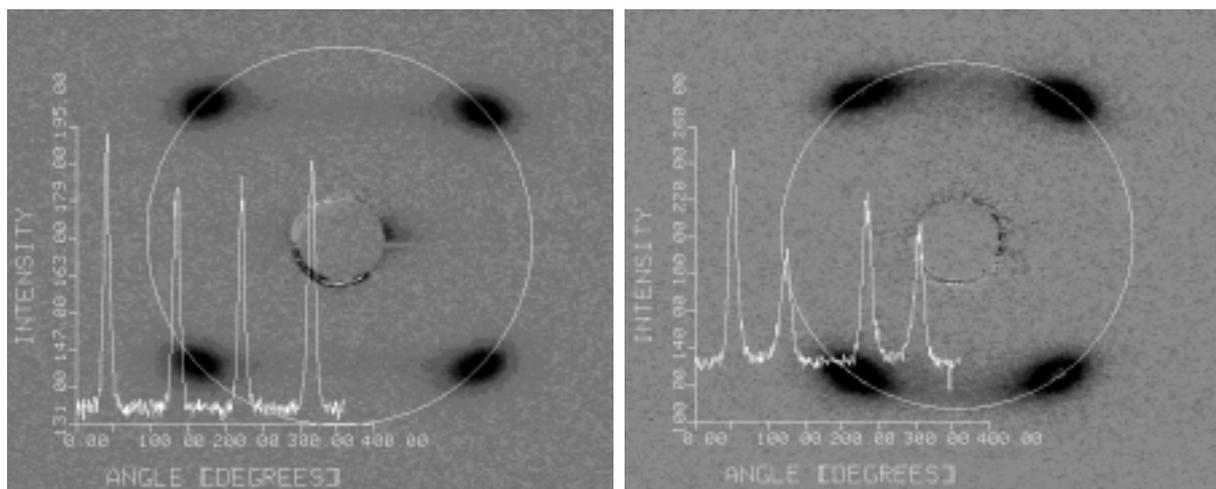


Abb. 62: WAXS-Faserdiagramm von (a) PEI-B4- und (b) PEI-B12-Fasern, die aus der isotropen Schmelze gezogen wurden

Die **Abb. 63** zeigt die MAXS-Streudiagramme von jeweils einer einzelnen Faser des PEI-B12 und des PEI-B16, die mit der Mikrofokuskamera bei einem Detektorabstand von 45 cm aufgenommen wurden. Hier liegen die Schichtebennormalen ebenfalls verkippt zur Faserachse vor. Man erkennt die Schichtreflexe erster Ordnung der smektischen Phase als Vierpunktdiagramm, mit Maxima bei Azimutwinkeln von $\phi = 48^\circ, 132^\circ, 228^\circ$ und 312° (für $n = 16$) bzw. $\phi = 41^\circ, 139^\circ, 221^\circ$ und 319° (für $n = 12$). Daraus ergeben sich die Neigungswinkel $\beta = 42^\circ$ ($n = 16$) bzw. $\beta = 49^\circ$ ($n = 12$) der Schichtnormalen zur Faserachse, unter der Voraussetzung daß die WAXS equatorial ist.

Man erkennt an der, im Vergleich zu den späteren Messungen an der A2 (mit 1*2 mm Fokus), relativ geringen azimuthalen Halbwertsbreite, daß die smektischen Schichten in einer einzelnen Faser sehr gut orientiert sind. Mit dem feinen Fokus wird nur ein kleiner Anteil der Faser erfaßt, mit dem großen Fokus hingegen entsteht eine, über die Orientierung der ganzen Faser, resp. mehrerer Fasern, gemittelte Streuung.

Die azimuthale Halbwertsbreite der Reflexe des PEI-B12 sowie des PEI-B16 beträgt $\Delta\Phi = 11 \pm 2^\circ$. In der **Abb. 63** ist weiterhin zu sehen, daß die Reflexeinhüllenden nicht ideal auf dem Debyekreis liegen: Hier besteht eine, wenn auch geringe, Tendenz zur Liniendiagrammform.



n=12, $\beta = 49^\circ$

n=16, $\beta = 42^\circ$

Abb. 63: MAXS-Diagramme von Einzelfasern des PEI-B12 und -B16, Det.-abstand 45cm.

Die nachfolgenden Messungen wurden am DESY mit einem relativ großen Strahlprofil (2mm*1mm) aufgenommen. Dabei wurden ein bis drei Fasern vermessen. Die aus der isotropen Schmelze bei $T = 290^\circ\text{C}$ gezogenen Fasern von PEI-B2 zeigen im mittleren Winkelbereich der Röntgenstreuung (MAXS) bei Raumtemperatur eine Aufteilung der Schichtreflexe in ein Vierpunktdiagramm. So ein Vierpunktdiagramm wird für die Polymere PEI-B2, PEI-B12 und PEI-B8 beobachtet, wenn die Faser aus der isotropen Schmelze gezogen wird. Die Fasern des PEI-B4 und 8 zeigen eine isotrope Verteilung der MAXS.

Bei der aus der isotropen Schmelze von PEI-B2 gezogenen Fasern zeigt die MAXS ein Vierpunktdiagramm. Die sichelförmig entarteten Reflexe liegen auf dem Debye-Kreis bei einem Winkel von $2\Theta = 2.58^\circ$ ($d = 3.4 \text{ nm}$). Sie schließen mit dem Meridian den Winkel $\beta = 48^\circ$ ein (**Abb. 64b**). Der Azimutalschnitt entlang des Reflexmaximums zeigt einen gaussförmigen Verlauf und eine azimutale Halbwertsbreite des Reflexes von $\Delta\Phi = 34^\circ$.

Tabelle 8 zeigt die Aufspaltungswinkel aus jeweils zwei Messungen der PEI-B-Fasern, die aus der isotropen Schmelze gezogen wurden. Es ist anzumerken, daß die Herstellungsbedingungen der Fasern nur eingeschränkt reduzierbar sind, so daß sich von Faser zu Faser Abweichungen bzgl. der Aufspaltungswinkel von bis zu 4° ergeben.

Tabelle 8: Aufspaltungswinkel β der Fasern von PEI-B, gezogen aus der isotr. Schmelze

n	2	4	8	12	16
$\beta_1 [^\circ]$	48	-	-	49	42
$\beta_2 [^\circ]$	44	-	-	47	38

Die aus der isotropen Schmelze hergestellten Fasern PEI-B2 wurden mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ erhitzt und bzgl. der Veränderung der MAXS-Faserdiagramme (beim Detektorabstand von 43 cm) untersucht. **Abb. 64** zeigt die MAXS-Faserdiagramme des PEI-B2 während des Aufheizens, bei verschiedenen Temperaturen. Zunächst besteht ein Vierpunktdiagramm, was dafür spricht, daß beim Herstellen der Probe nicht die flüssigkristalline S_A -Phase, sondern vielmehr eine Phase, bei der die Schichtebennormalen verkippt in Bezug auf die Faserachse vorliegen, also die flüssigkristalline S_C -Phase oder die höher-geordnete S_H -Phase, eingefroren wurde..

Beim Aufheizen der Faserprobe findet bis 250°C keine Änderung der Reflexlagen im Vierpunktdiagramm statt. Die Reflexe werden jedoch schärfer und die zweite Ordnung deutlicher, d.h. die longitudinale und die laterale Ordnung innerhalb der Schichten nimmt zu. Der Wert des mittleren Mesogenabstandes bleibt konstant. Bei 250°C tritt ein zusätzlicher gaussförmiger Reflex der flüssigkristallinen Phase am Meridian auf, dessen azimutale

Halbwertsbreite $\Delta\Phi = 38^\circ$ beträgt. Der Übergang in die isotrope Schmelze findet zwischen 290°C und 300°C (nicht abgebildet) statt.

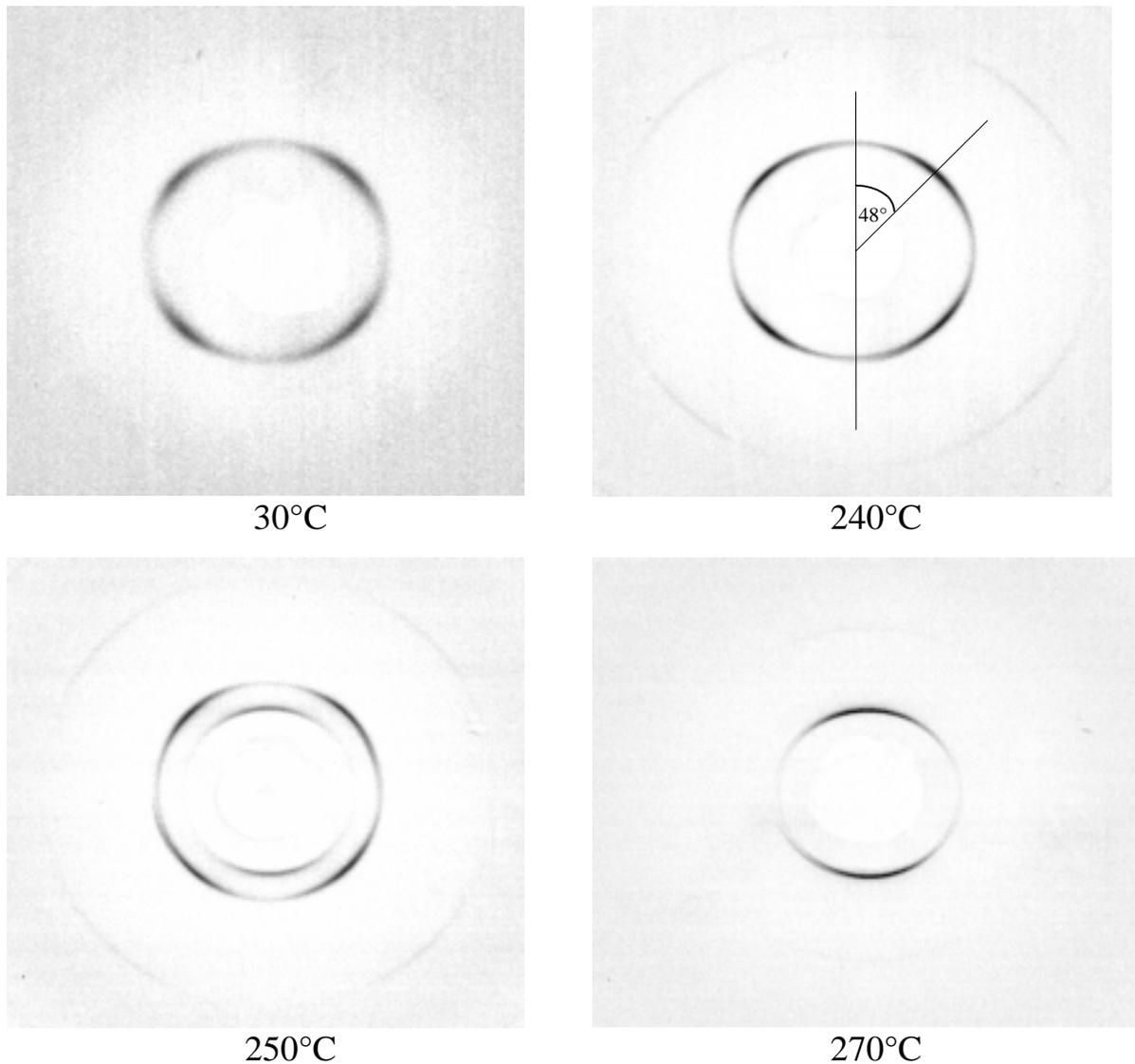


Abb. 64: MAXS-Diagramm von PEI-B2-Fasern, die aus der isotropen Schmelze erhalten wurden, bei verschiedenen Temperaturen während des Aufheizens

Desweiteren wurden Fasern untersucht, die aus dem gleichen Probenmaterial, jedoch aus der anisotropen Schmelze bei $T = 250^\circ\text{C}$ gezogen wurden. Diese Fasern zeigen ein ganz anderes Streubild: Hier liegen die Maxima der Schichtreflexe auf dem Äquator. **Abb. 65** zeigt die Streubilder der Faser PEI-B2 bei Raumtemperatur und bei verschiedenen Temperaturen während des Aufheizens. Bis 100°C existiert ein äquatorialer Schichtreflex bei einem Streuwinkel von $2\Theta = 2.6^\circ$ ($d = 3.4 \text{ nm}$). Bei Temperaturen oberhalb von 150°C wird dieser schärfer und die zweite Ordnung tritt auf. Die höheren Ordnungen sind aufgrund des gewählten Detektorabstandes hier nicht detektiert.

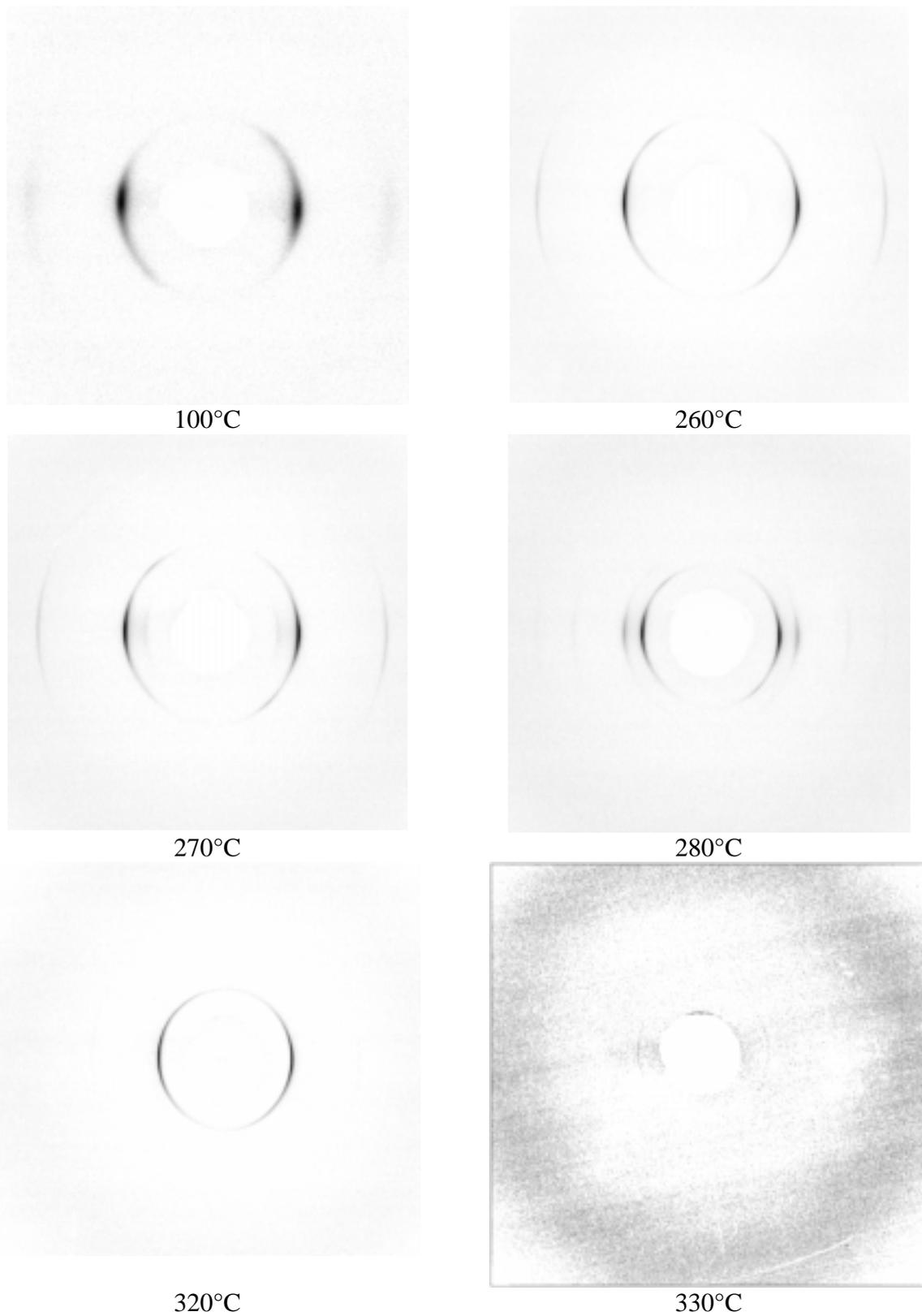


Abb. 65: MAXS-Diagramm von PEI-B2-Fasern, die aus der flüssigkristallinen Schmelze erzeugt wurden; bei verschiedenen Temperaturen.

Der mittlere Mesogenabstand von $d = 3.4 \text{ nm}$ entspricht dem der höher geordneten smektischen Phase. In diesem Fall tritt jedoch keine Aufspaltung der Reflexe in ein Vierpunktdiagramm auf. Die flüssigkristalline Phase, in der der mittlere Schichtabstand $d = 4.4 \text{ nm}$ ($2\Theta = 2.0^\circ$) beträgt, bildet sich hier erst bei 270°C aus. Bei 320°C liegt nur noch die flüssigkristalline Phase vor. Der Reflex dieser flüssigkristallinen Phase liegt ebenfalls auf dem Äquator. Beim weiteren Erhitzen auf 330°C findet eine totale Isotropisierung statt, d.h. der Schichtreflex der flüssigkristallinen Phase verschwindet.

Die *Abb. 66*, *Abb. 67* und *Abb. 68* zeigen die WAXS/MAXS-Faserdiagramme (aufgenommen mit großem Fokus $1 \times 2 \text{ mm}$) des PEI-B2 und veranschaulichen den Unterschied zwischen den Fasern, die aus einer isotropen bzw. anisotropen Schmelze gezogen wurden. Die aus der isotropen Schmelze gewonnene und dann bei 180°C getemperte Faser (*Abb. 66b*) zeigt ein Vierpunktdiagramm der Schichtreflexe im mittleren Winkelbereich und die äquatorialen Maxima der drei intensivsten Weitwinkelreflexe. Während bei der abgeschreckten Faser, die 2. und 3. Ordnung stark, die dritte nur noch schwach zu erkennen ist, ist bei der getemperten Probe die 4., 5. und 6. Ordnung noch zu sehen (Anm.: Die niedrigen Ordnungen werden vom Beamstop abgedeckt).

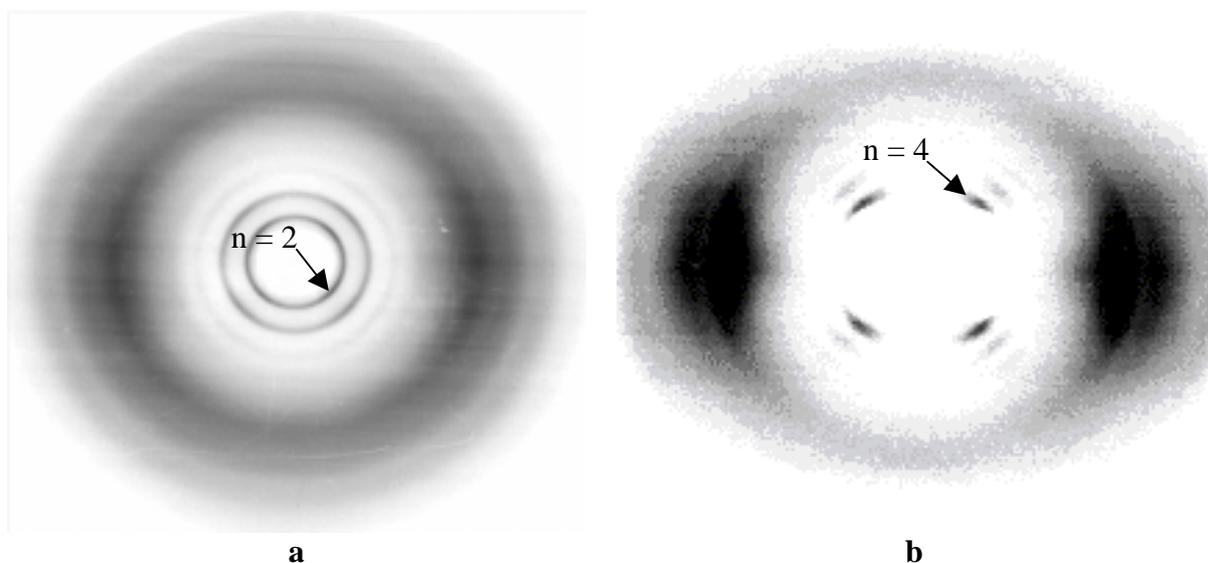


Abb. 66: WAXS/MAXS der PEI-B2-Faser, aus der isotropen Schmelze gezogen, bei 30°C (a) und getempert bei 180°C (b)

Eine aus der anisotropen Schmelze gewonnene Faser hingegen (*Abb. 67*), zeigt seinen äußersten Weitwinkelreflex am Meridian. Die beiden inneren Weitwinkelreflexe sind in ein Vierfachdiagramm aufgespalten. Die Schichtreflexe liegen am Äquator. Bei den Fasern ist, ebenso wie bei den Filmproben, zu beobachten, daß die Reflexe bei Raumtemperatur weniger scharf ausgeprägt sind, als bei einer Temperung der Faser bei $T = 180^\circ\text{C}$.

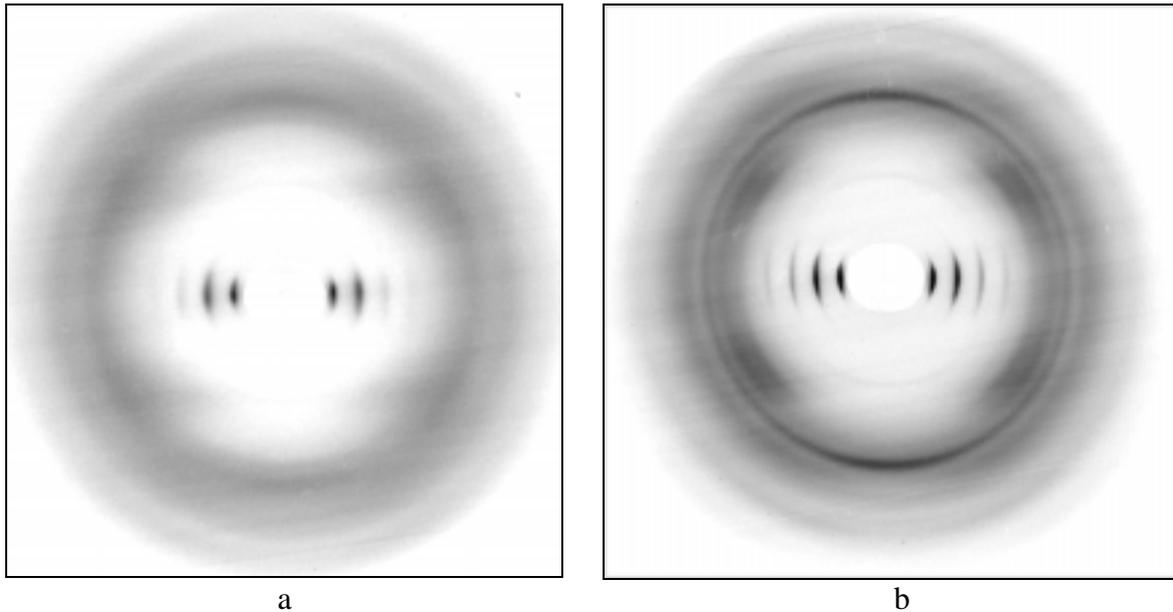


Abb. 67: WAXS/MAXS der PEI-B2-Faser, aus der anisotropen Schmelze gezogen, gemessen bei 30°C (a) bzw. bei 180°C (b)

Kühlt man die Faser nun aus diesem Zustand wieder auf 30°C ab, so tritt ebenfalls (vgl. Kap. 4.1.1.4a) der Effekt auf, daß die Reflexe breiter bzw. diffuser werden (**Abb. 68**). In der **Abb. 68** ist links das (halbe) Streubild bei 230°C und rechts das (halbe) Streubild nach dem Abkühlen auf 30°C gezeigt wird. Nach 30 Minuten bei 30°C nimmt die Halbwertsbreite der Reflexe deutlich ab. Außerdem sind nur noch die 2. und 3. MAXS-Reflexordnung zu sehen. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, daß auch während des langsamen Abkühlens der Faser eine Verringerung der Kristallinität stattfindet.

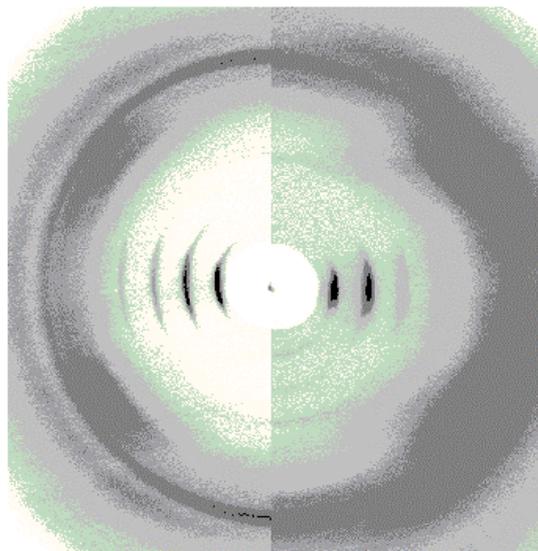


Abb. 68: WAXS/MAXS-Diagramme (hälftig) der, aus der isotropen Schmelze gezogenen, Faser von PEI-B2; **links:** bei 230°C für 30 Minuten getempert, **rechts:** erneut auf 30°C abgekühlt (nach 30 Minuten)

4.1.2 Serie PEI-AC

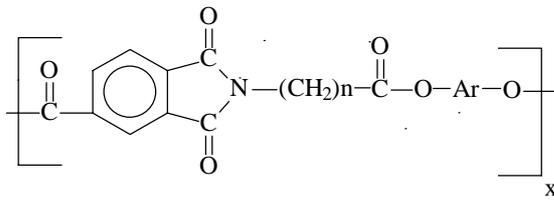


Abb. 69: Strukturformel der Serie PEI-AC

Im Vergleich zur Serie PEI-B wurde die Serie PEI-AC hinsichtlich ihrer Bâtonnetausbildung untersucht. **Tabelle 9** zeigt die Übergangstemperaturen der Phasenübergänge, die mit Hilfe der DSC beim Aufheizen und Abkühlen mit 20°C/min gefunden wurden.

Tabelle 9: Phasenübergangstemperaturen von PEI-AC

Ar	n	Aufheizen ^{a)} (20°C/min)			1.Abkühlen ^{b)} (10°C/min)	
		T _g	T _{m1}	T _{m2}	T _{c1}	T _{c2}
B	10	48	170	180	160	140
BP	10	61	230	298	273	263

a) aus DSC-Messungen⁹¹

b) beobachtet mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes

Desweiteren zeigt die **Tabelle 9** die, mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes beobachteten, Übergangstemperaturen beim Abkühlen mit 10°C/min. Beim Abkühlen des PEI-AC-B10 entsteht bei T_C = 160°C aus der Schmelze spontan die Bâtonnettextur, die dann in eine Fächertextur übergeht. Bei T = 140°C beobachtet man die Entstehung der Granulattextur. Im Temperaturbereich dazwischen ist, wie beim PEI-B, die Probe inhomogen, d.h. es werden mehrere Texturen gleichzeitig beobachtet. Die genannten Texturen bilden sich auch beim Aufheizen.

Beim Aufheizen des PEI-AC-BP10 „wachsen“ die Bâtonnets in ihrer Länge bis zu 1/2 mm an, erst bei 310°C erscheint die Probe unter dem Polarisationsmikroskop völlig isotrop. Beim Abkühlen entstehen bei T_c = 273°C LC-Droplets aus der isotropen Matrix. Nach 5 Minuten halten bei 263°C entwickelt sich die Bâtonnettextur.

Röntgenuntersuchungen im mittleren Winkelbereich (MAXS) während der isothermen Kristallisation von PEI-AC-B10 aus der Schmelze zeigen, daß sich bei der isothermen Kristallisation aus der Schmelze schon bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 175^\circ\text{C}$ eine smektisch kristalline Modifikation, die schon in vorangehenden Untersuchungen⁹¹ als hexagonal identifiziert wurde, ausbildet. MAXS und SAXS bilden sich gleichzeitig aus. Der aus der MAXS erhaltene mittlere Schichtabstand beträgt dabei $d = 3.5 \text{ nm}$. Die SAXS-Langperiode sinkt mit der Zeit zu geringfügig kleineren Werten von $L = 33 \text{ nm}$ (nach 5 min), bis zu $L = 31 \text{ nm}$ (nach 30 Minuten).

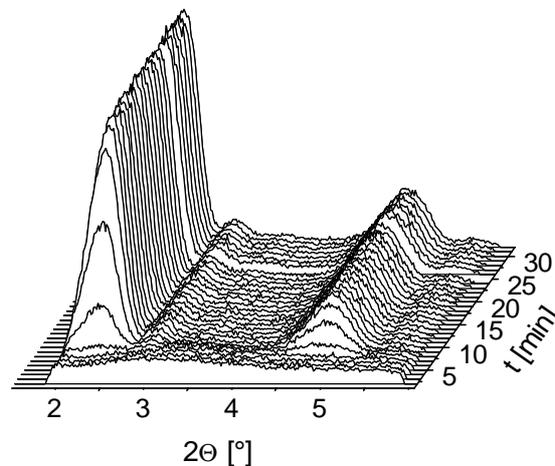


Abb. 70: Verlauf der MAXS von PEI-AC-B10 während der isothermen Kristallisation bei $T_K = 175^\circ\text{C}$

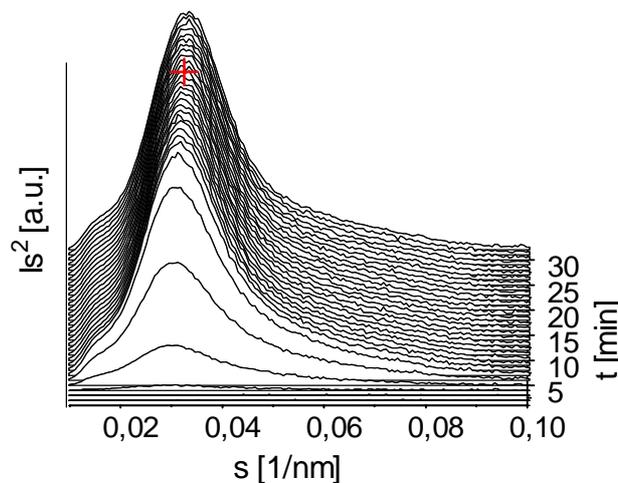


Abb. 71: Verlauf der SAXS von PEI-AC-B10 während der isothermen Kristallisation bei $T_K = 175^\circ\text{C}$

4.1.3 Serie PS

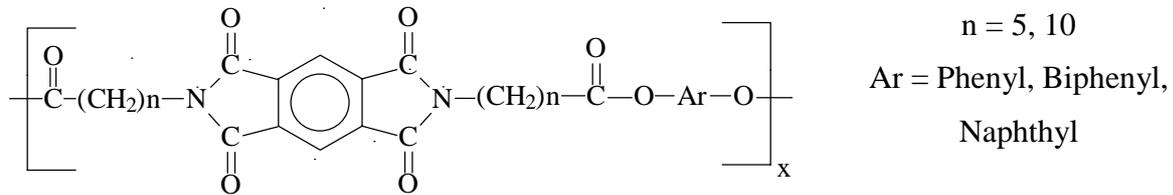


Abb. 72: Strukturformel der Serie PS

4.1.3.1 Mikroskopische Beobachtungen

Die Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop zeigen, daß PS beim Abkühlen keine LC-Phase bildet. Statt dessen wachsen Sphärolithe aus der isotropen Schmelze. Die **Abb. 73** zeigt zwei Sphärolithe von PS-P5 mit einem Durchmesser von jeweils $70\mu\text{m}$, die nebeneinander in derselben Probe, beim Kristallisieren aus einer unterkühlten isotropen Schmelze bei 243°C , gewachsen sind. Der rechte Sphärolith besitzt eine ungeordnete Textur, der linke weist eine geordnete Struktur mit einem ausgeprägten Malteserkreuz auf. Diese Textur zeichnet sich deutlich durch ihr feines ringförmiges Auslöschungsmuster aus, das auf eine Torsion der Lamellen zurückzuführen ist⁹⁹. Der Abstand zwischen zwei Torsionsringen beträgt jeweils $1\mu\text{m}$. Das heißt, daß die Lamelle pro $1\mu\text{m}$ eine halbe Windung vollzieht. Auch im rechten Sphärolithen liegt eine Torsion von Lamellen vor, was anhand des groben und zerfransten Ringmuster zu erkennen ist.

Mit Hilfe des $\lambda/2$ -Plättchens wird deutlich, daß der linke Sphärolith eine negative Doppelbrechung, der rechte hingegen eine positive Doppelbrechung erzeugt. Die beiden Quadranten links oben und rechts unten erscheinen beim linken Sphärolithen gelb, die anderen beiden blau. Bei dem rechts abgebildeten Sphärolithen erscheinen die Anordnung der Farben genau anders herum. Desweiteren fällt auf, daß beide Sphärolithe (sowie die anderen Sphärolithe in der Probe) die gleiche Größe besitzen, also gleichzeitig von Keimen ausgehend mit konstanter Geschwindigkeit gewachsen sind.

Auch im Polymer PS-N10 wurde die Entstehung zweier, von der Temperatur abhängigen, Sphärolith-Arten beobachtet³⁵. Bei hohen Temperaturen ist die Entstehung der geordneten Sphärolithe bevorzugt. **Abb. 74** zeigt die bei $T = 243^\circ\text{C}$ kristallisierte Probe des PS-N10. Hier bilden sich bevorzugt die Sphärolithe mit einem ausgeprägten Malteserkreuz.

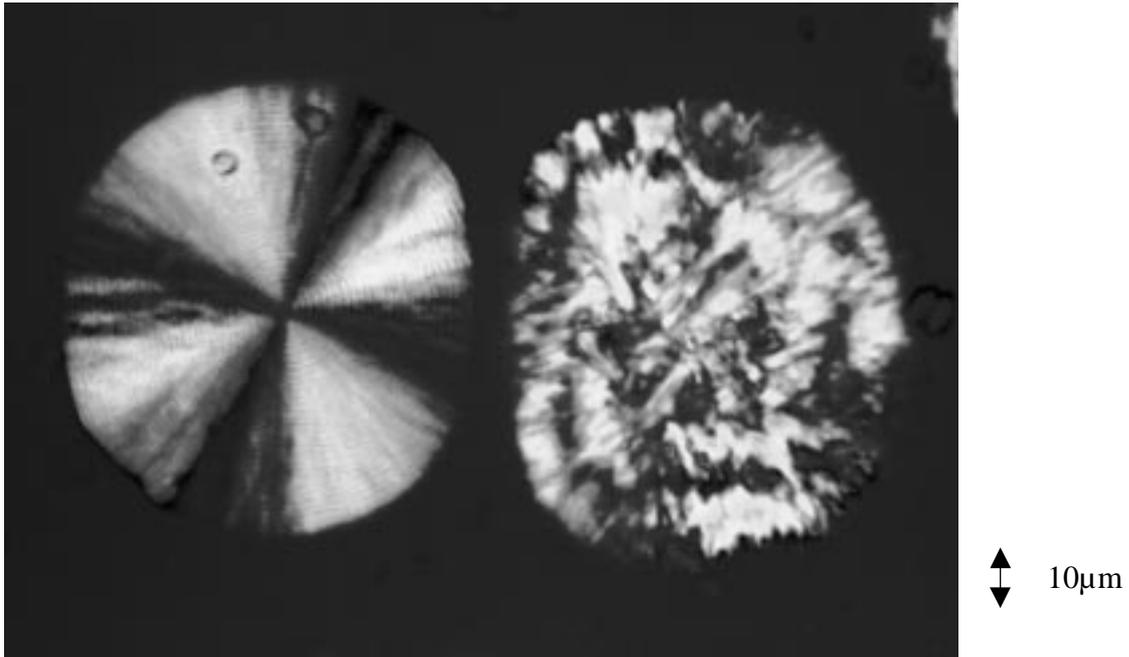


Abb. 73: Sphärolithe von PS-P5 mit Torsionsmuster, aus der isotropen Schmelze bei 243°C, nach 5 Minuten in Eiswasser abgeschreckt.

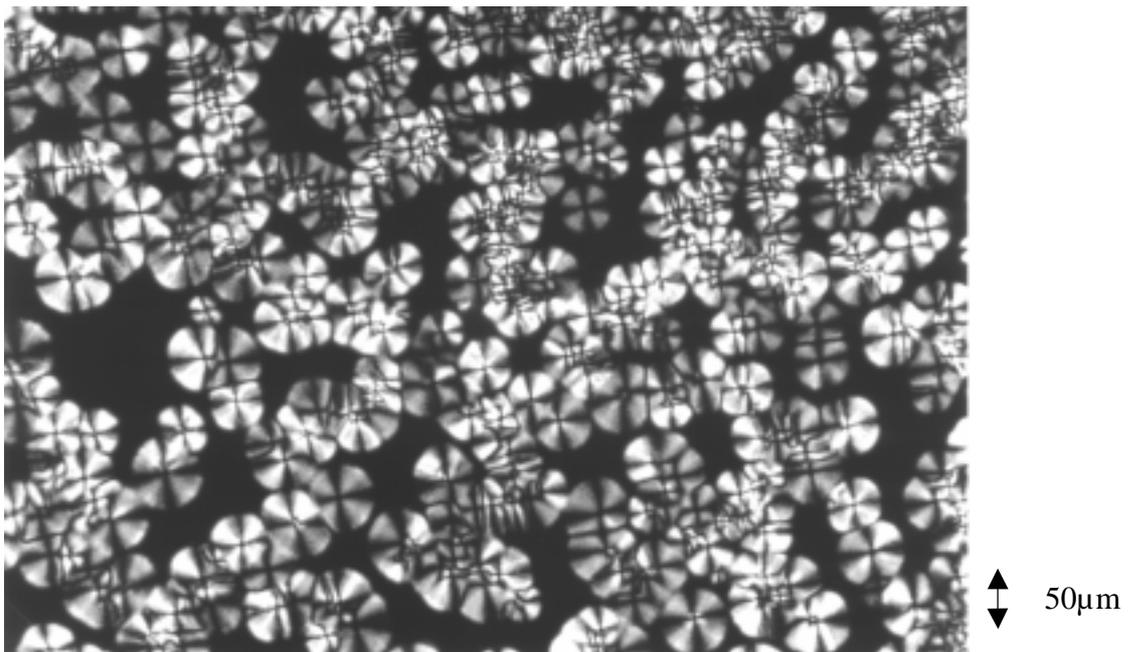


Abb. 74: Sphärolithe von PS-N10 aus der isotropen Schmelze bei 200 °C, nach 50 Minuten in Eiswasser abgeschreckt.

4.1.3.2 DSC

Die **Abb. 75** zeigt die DSC-Kurven des PS-N10 beim Abkühlen bzw. Aufheizen mit $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Bei der ersten Heizkurve der Pulverprobe erkennt man einen breiten endothermen Schmelzpeak mit einem Minimum bei 210°C , gefolgt von einer Schulter. Der nominelle Schmelzpunkt liegt bei $T_{m,Ende} = 223,4^\circ\text{C}$. Der Übergang entspricht einer Schmelzenthalpie von 48 J/g .

Beim Abkühlen setzt die Kristallisation nach einer Unterkühlung von ca. 50°C ein, was durch die Exotherme mit einer Kristallisationsenthalpie von $-33,5 \text{ J/g}$ und einem Peakmaximum von 166°C angezeigt wird. Aufgrund der starken Unterkühlung kann man das Durchlaufen einer LC-Phase ausschließen. Vielmehr findet eine direkte Kristallisation aus der isotropen Schmelze statt. Das zweite Aufschmelzen ergab eine Schmelzenthalpie von $36,4 \text{ J/g}$ und einen Schmelzpunkt von $T_{m,Ende} = 221,2^\circ\text{C}$. Die Glasübergangstemperatur T_g kann aus der ersten Heizkurve bei 64°C entnommen werden.

Die DSC-Kurven des PS-P10, welches an Stelle der Naphthyleinheit eine Phenyleinheit trägt, zeigen einen ähnlichen Verlauf.

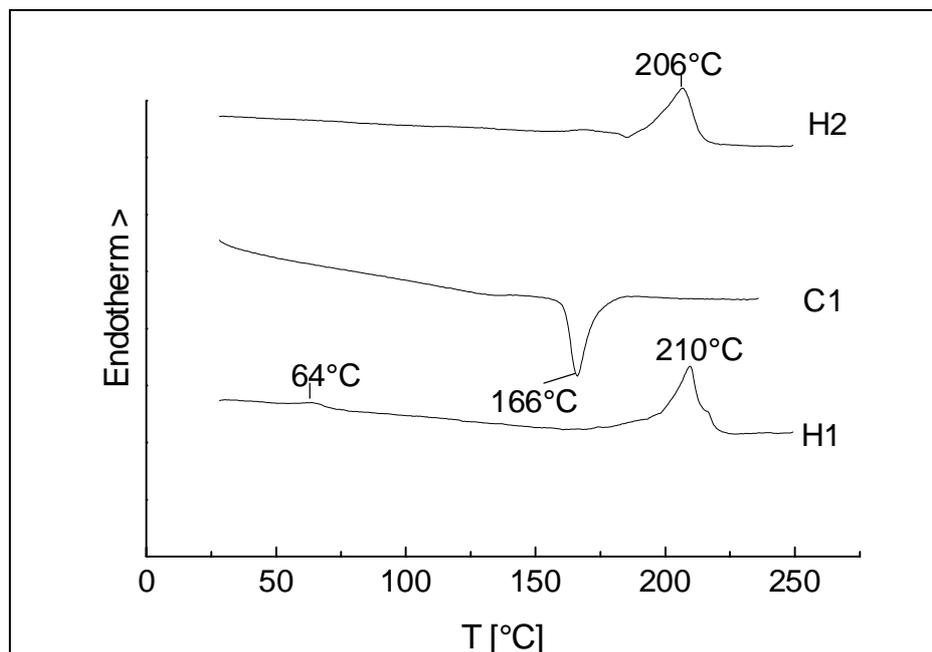


Abb. 75: DSC-Kurven von PSN-10 bei Heiz-, bzw. Abkühlraten von $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Ein ganz anderes Phasenverhalten weist das Polymer auf, wenn der Aromat aus einer Biphenyleinheit besteht (PS-BP10). Beim Abkühlen und Aufheizen mit $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ wird die Mesophase sowohl beim Heizen, als auch beim Abkühlen durchlaufen. Beim Abkühlen setzt der Phasenübergang nach einer Unterkühlung von nur wenigen Grad bei 231°C ein. Der T_g wurde der Literatur¹⁰⁰ entnommen und liegt bei 65.5°C .

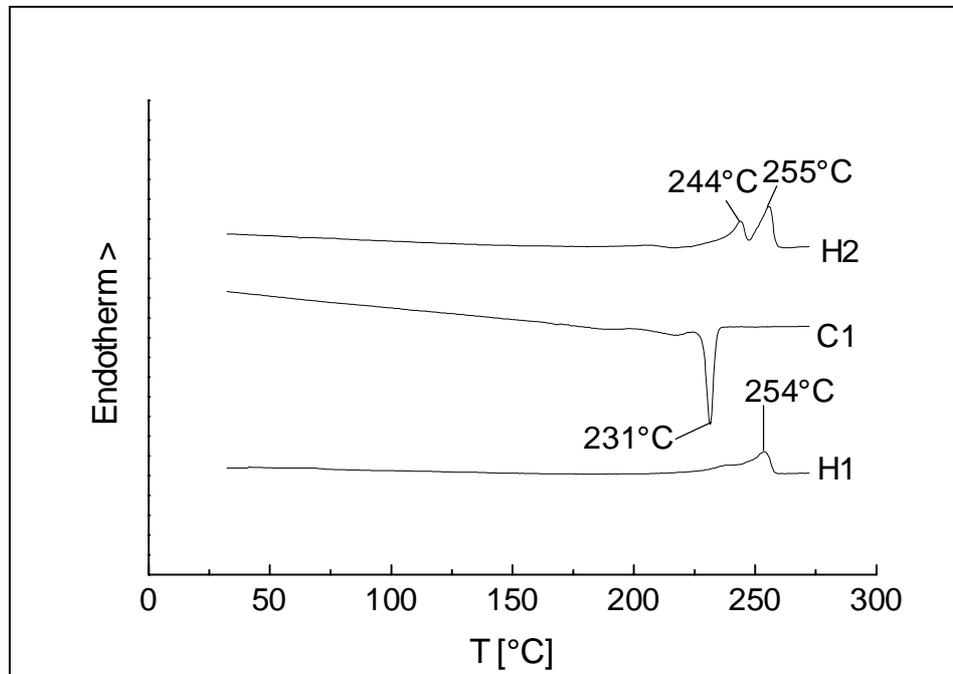


Abb. 76: DSC-Kurven des PS-BP10 aufgenommen mit Heiz-, bzw. Abkühlraten von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabelle 8 zeigt die mit Hilfe der DSC ermittelten Übergangstemperaturen der Serie PS. Während PS-BP10 und PS-P5 keine LC-Phase bilden, tritt bei PS-BP10 eine entantiotrope Mesophase auf.

Tabelle 10: Übergangstemperaturen (Endo- bzw. Exothermmaxima) der Serie PS

Ar	n	$T_g^{\text{a)}$	1.Aufheizen ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)		2.Aufheizen ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)		1.Abkühlen ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	
			T_{m1}	T_{m2}	T_{m1}	T_{m2}	T_{c1}	T_{c2}
N	10	64°C	210		206		166	
P	5	78°C	234		231		168	
BP	10	66°C	(243)	254	244	255	231	217

^{a)} aus Literatur¹⁰⁰

4.1.3.3 Röntgenuntersuchungen

WAXS: Beim PS-P5 entstehen beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze im Weitwinkelbereich drei Reflexe mit Maxima bei $2\Theta = 17^\circ$, 19° und 25° . **Abb. 77** zeigt die WAXS-Diagramme des Bei PS-BP10 und des PS-P5 im Vergleich.

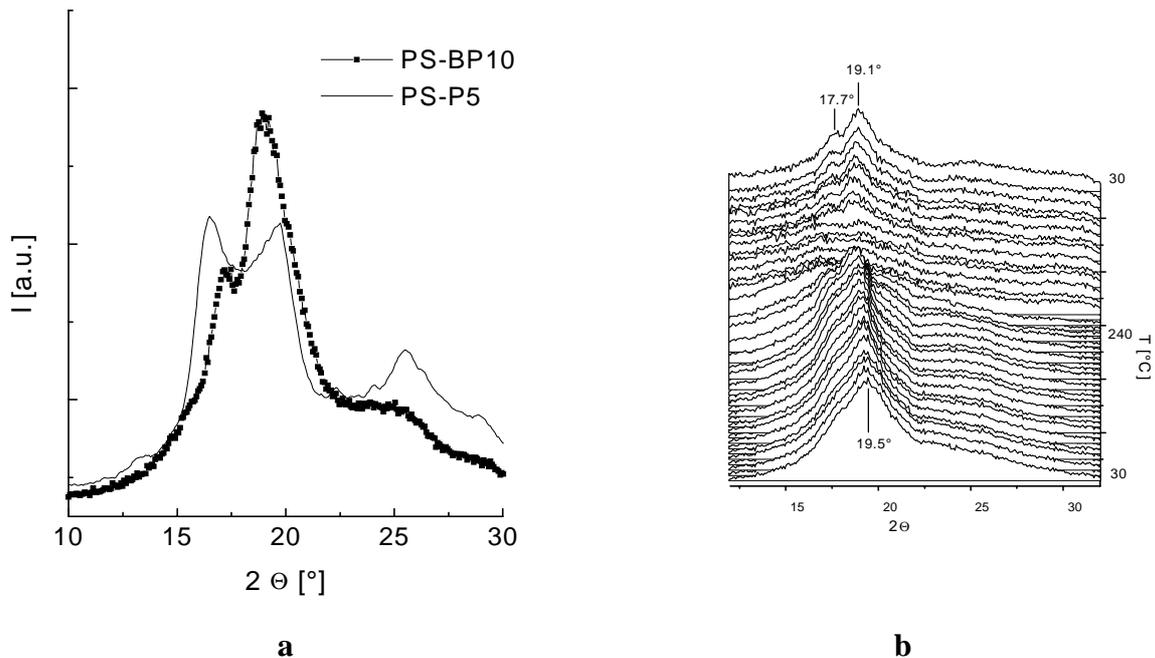


Abb. 77: WAXS - Diagramme der Serie PS (**a**) und Verlauf der WAXS des PS-N10 während des Aufheizens von 30°C bis 240°C und des Abkühlen bis 30°C mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (**b**)

Die **Abb. 77b** zeigt den Verlauf der WAXS des PS-N10 während des ersten Aufheizens und des Abkühlens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$. In der WAXS erkennt man, daß aus der abgeschreckten Probe, die einen amorphen Halo zeigt, oberhalb von T_g die oben genannten Kristallreflexe entstehen und dann, bei Erreichen des Schmelzpunktes, wieder verschwinden. Beim Kristallisieren wächst ihre Intensität, bis zum Erreichen der Raumtemperatur, kontinuierlich an.

MAXS: Die Serie PS weist ebenfalls eine Schichtstruktur auf, welche in der MAXS zu intensiven Reflexen führt. Die **Abb. 78** zeigt den Verlauf der Mittelwinkelstreuung beim zweiten Aufheizen einer Probe von PS-P5 mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Die beiden Reflexmaxima ($2\Theta = 2.05^\circ$ und 4.1°) entsprechen den Schichtabständen von $d = 2.15$ bzw. $d = 4.3$. Anhand der Reflexintensitäten fällt auf, daß es sich nicht um die erste und zweite Ordnung eines Schichtreflexes handelt. Während des Aufheizens gehen bei $T_i = 275^\circ\text{C}$ die Intensitäten der Reflexe (sowohl in der MAXS, als auch in der WAXS) verloren. Schon vorher jedoch, ist eine Abnahme der Reflexintensitäten zu verzeichnen. Die **Abb. 78b** zeigt den Verlauf der integralen Intensität von $2\Theta = 1.8$ bis 2.2° und illustriert das partielle Schmelzen des PS-P5.

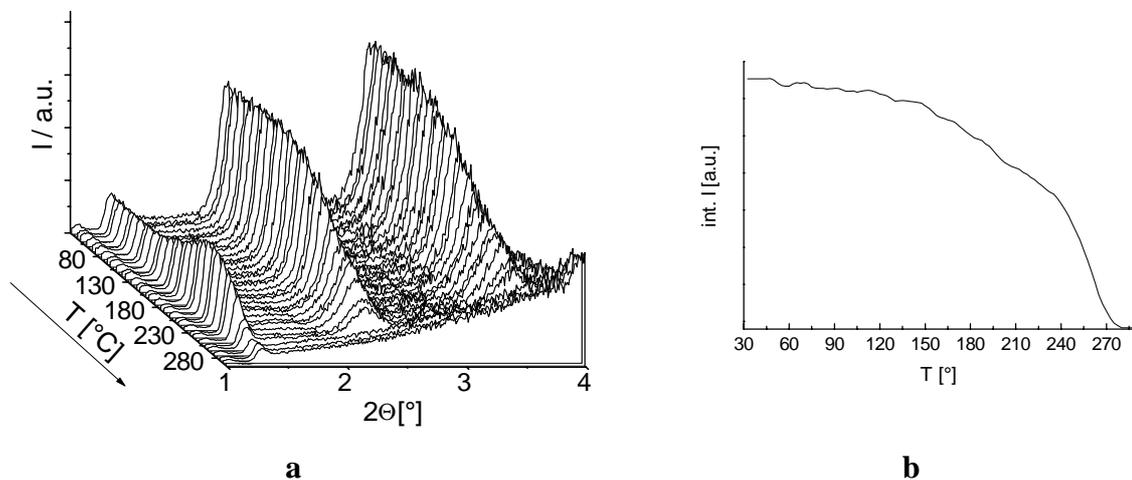


Abb. 78: (a) Verlauf der MAXS-Intensität von PS-P5 in Abhängigkeit von der Temperatur während des Aufheizens mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ von 30 bis 300°C und (b) integrale Intensität des Mittelwinkelreflexes von $2\Theta = 1.8$ bis 2.2°

Die **Abb. 79** zeigt das lorentzkorrigierte MAXS-Streudiagramm von PS-N10. Obwohl sich aus den Reflexlagen der MAXS ein ganzzahliges Vielfaches des Schichtabstandes ergibt, handelt es sich wie bei PS-P5 (s.o.) nicht um erste und zweite Ordnung eines mittleren Mesogenabstandes, sondern um zwei Korrelationen. Die Reflexintensität des kleineren Mesogenabstandes von $d = 1.8$ nm ist im PS-N10 viel größer als diejenige des Reflexes bei kleinerem Streuwinkel.

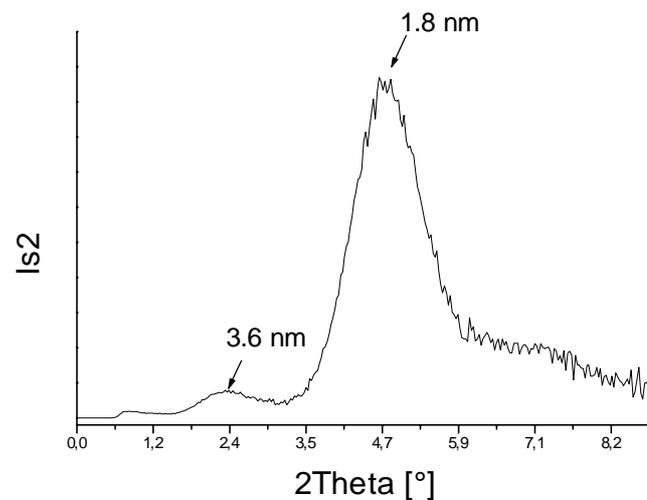


Abb. 79: MAXS-Reflexion von PS-N10

SAXS: Die simultan zur MAXS erfasste SAXS zeigt, während des Aufheizens und Abkühlens mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, in der kristallinen Phase eine diskrete Streuung. Beim Abkühlen, bildet sich die SAXS, simultan mit der Entstehung der MAXS-Reflektion, bei Ausbildung der höher-geordneten smektischen Phase (**Abb. 80**). In der SAXS verschiebt sich der Langperiodenreflex beim Aufschmelzen zu kleineren, beim Abkühlen wieder zu größeren Streuwinkeln. Die Streukraft der Probe PSN10 geht bei $T_i = 233^{\circ}\text{C}$ verloren und wächst beim Abkühlen (ab 154°C) wieder an. Gleichzeitig entwickeln sich beim Abkühlen in der MAXS kontinuierlich zwei Schichtreflexe.

Die **Tabelle 11** zeigt die Lage der Braggreflexe in der WAXS, die d-Werte der mittleren Mesogenabstände (MAXS). Diese ändern sich im Verlauf der Temperatureinflüsse nicht wesentlich. Außerdem sind die, aus der SAXS ermittelten, Langperioden für PS-N10 und PS-P5 bei Raumtemperatur und kurz unterhalb des Schmelzpunktes aufgelistet. Desweiteren sind die bei Heiz- bzw. Abkühlraten von 10°C anhand der temperaturabhängigen Röntgenstreuung (bei Verschwinden bzw. Entstehen der Reflexe) ermittelten Phasenübergangstemperaturen aufgezeigt. (Anm.: Abweichungen zu den DSC-Daten ergeben sich daraus, daß bei der DSC das Endothermmaximum bzw. Minimum, bei der Röntgenstreuung der Zeitpunkt der Entstehung und des Verschwindens der Reflexe als Schmelzpunkt bezeichnet wird und die Polymere der Serie PS einen sehr weiten Schmelzbereich aufweisen).

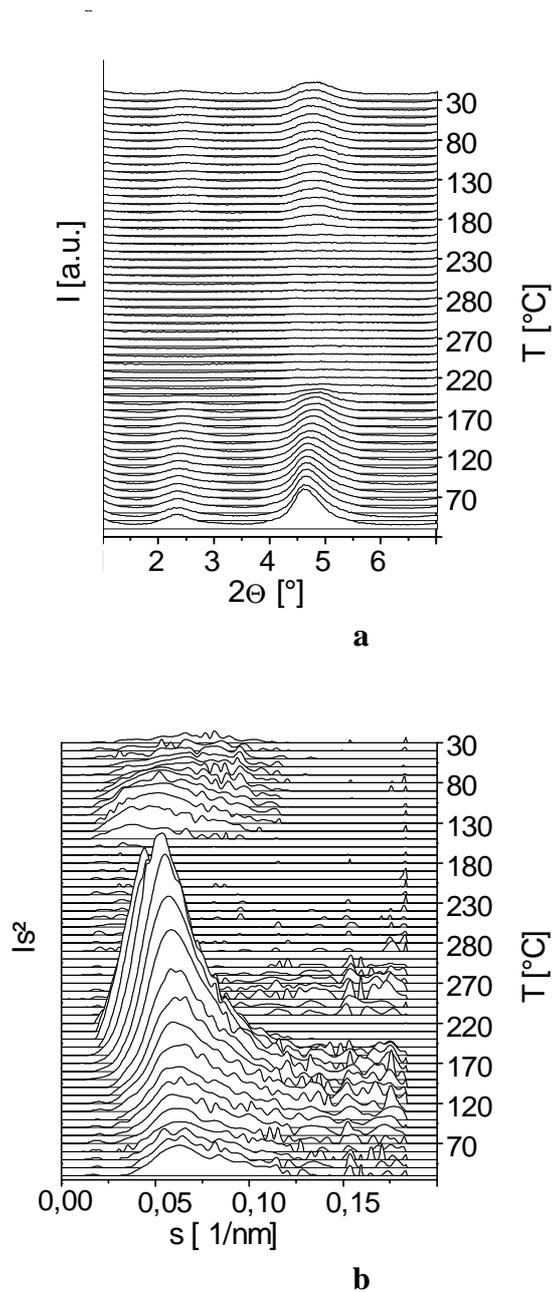
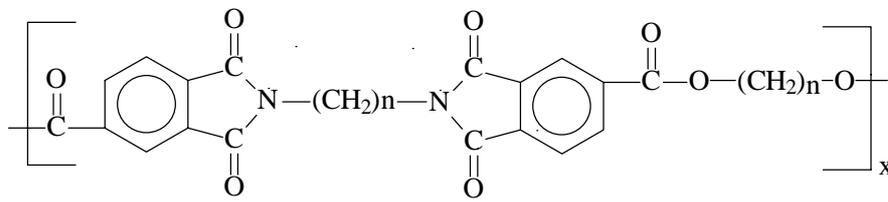


Abb. 80: Verlauf der MAXS (a) und SAXS (b) von PS-N10 beim Aufheizen und Abkühlen mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

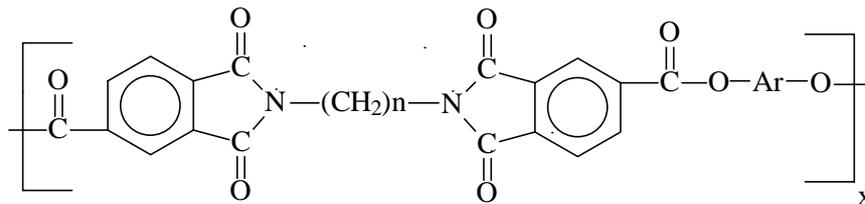
Tabelle 11: Korrelationsabstände und Phasenübergangstemperaturen der Serie PS (aus der Röntgenstreuung)

	WAXS			MAXS		SAXS		Phasenübergang	
	2θ [°]	2θ [°]	2θ [°]	d_1 [nm]	d_2 [nm]	L_{\min} [nm]	L_{\max} [nm]	T_i [°C]	T_c [°C]
PS-N10	17.7	19.1	25	1.8	3.6	17	27	233	154
PS-P5	16.8	19.5	25.7	1.2	2.4	12	25	275	180

4.1.4 Serie PI

PI-4¹⁰¹

n = 4



PI-(Ar)-n

n = 8-12

Ar = Phenyl,

Biphenyl,

Naphthyl

Eine weitere Serie von Polyesterimiden, die sich durch eine hohe Symmetrie auszeichnet, wurde bezüglich der Phasenübergänge und der Schichtstruktur untersucht.

4.1.4.1 Mikroskopische Beobachtungen

Analog zu der Serie PS, bilden die Polymere der Serie PI, bei der isothermen Kristallisation aus der unterkühlten Schmelze, radialsymmetrische teilkristalline Gebilde. **Abb. 81** und **Abb. 82** zeigen solche Sphärolithe von PI-N12 ($T_K = 280^\circ\text{C}$) und PI-4 ($T_K = 250^\circ\text{C}$). In den Sphärolithen dieser Serie konnte unter dem Polarisationsmikroskop kein ausgeprägtes Malterkreuz beobachtet werden.

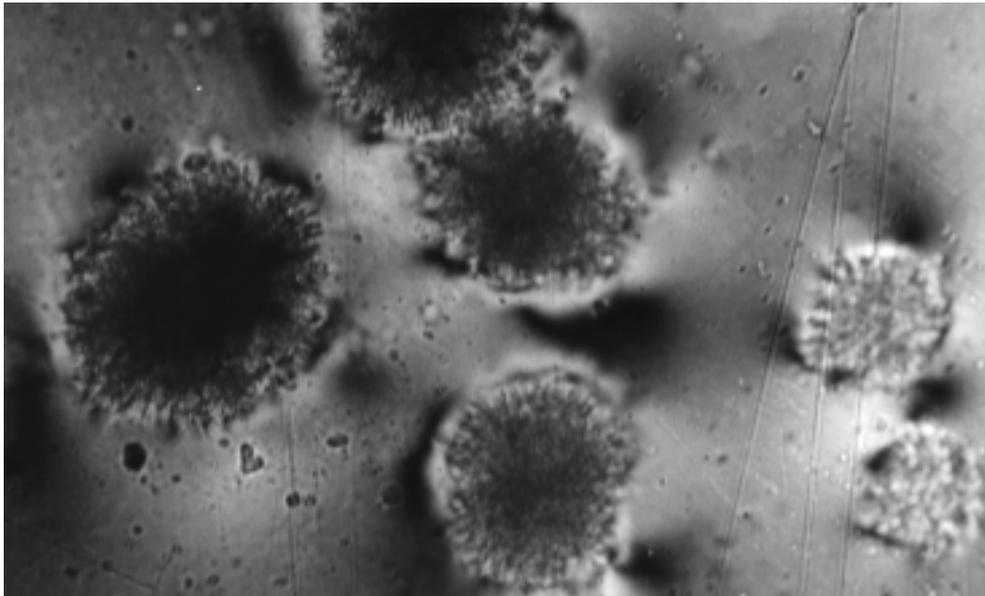


Abb. 81: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von PI-N12, das bei $T = 280^{\circ}\text{C}$ für 2 h kristallisiert wurde: radialsymmetrische Gebilde \varnothing bis zu $100\mu\text{m}$; Probe zwischen Kapton

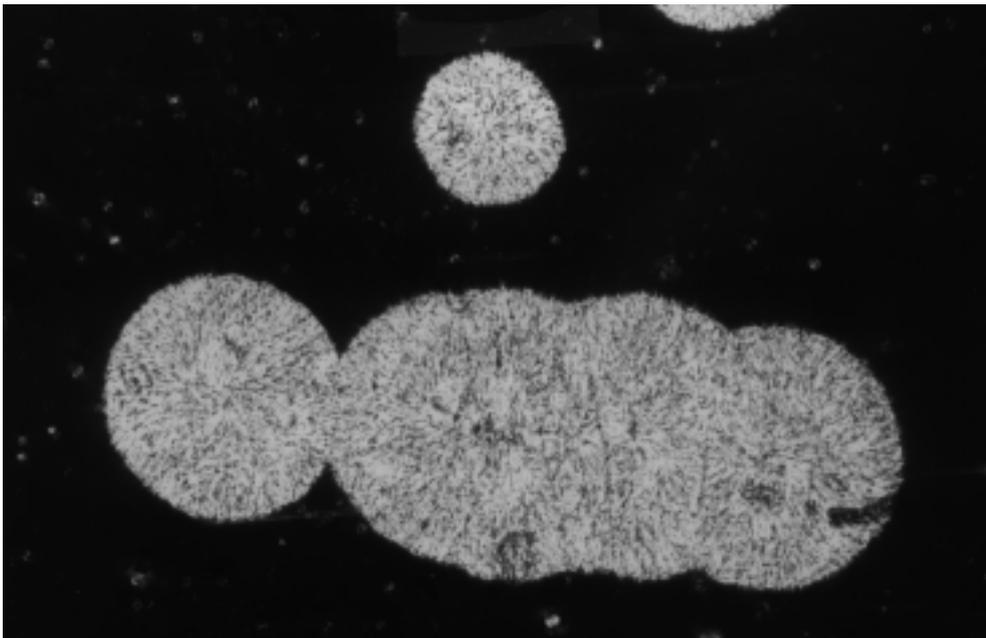


Abb. 82: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von PI-4, bei $T = 250^{\circ}\text{C}$ kristallisiert: radialsymmetrische Gebilde; \varnothing bis zu $200\mu\text{m}$; Probe zwischen Objektträgergläschen

4.1.4.2 DSC

Die DSC-Kurven (Aufheiz- bzw. Abkühlrate 20°C/min) der im folgenden Kapitel untersuchten Polymere PI-BP10 und PI-N12 zeigen stets zwei Endotherme beim Aufheizen und zwei Exotherme beim Abkühlen. Tabelle 12 zeigt eine Übersicht der z.T. der Literatur entnommenen DSC-Daten der untersuchten Polymere.

Tabelle 12: DSC-Übergangstemperaturen (Endo- bzw. Exothermmaxima) der Serie PI

Ar	n	LC-Phase ^{c)} [°C]	T _g [°C]	2.Aufheizen (20°C/min)		1.Abkühlen (20°C/min)	
				T _{m1}	T _{m2}	T _{c1}	T _{c2}
BP	10	300-350	106	282	351	254	241
BP^{a)}	12	300-386	-	266	287	227	227
N^{b)}	12	240-300	95	247	262	239	158
B^{b)}	10	277-282	-	271	285	245	217
B^{b)}	12	232-262	-	242	266	241	n.u.
-	4	244-258	-	n.u.		n.u.	

a) : Literatur¹⁸

b) : Literatur²³

c) : unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet

n.u.: nicht untersucht

- : Übergang nicht vorhanden

4.1.4.3 Röntgenstreuung

Zur Klassifizierung der gebildeten Phasen wurden MAXS-/WAXS-Faserdiagramme aufgenommen, die in **Abb. 83** dargestellt sind. Alle Faserdiagramme (PI-BP10, PI-N12, PI-B12 und PI-4) zeigen eine äquatoriale WAXS, aus der man auf eine bevorzugte Orientierung der Molekülketten in Faserrichtung schließen kann. Außerdem zeigen alle Streublätter jeweils Serien von MAXS-Reflexen am Meridian, d.h. daß es sich bei allen um aufrechte bzw. orthogonale smektische Phasen handelt.

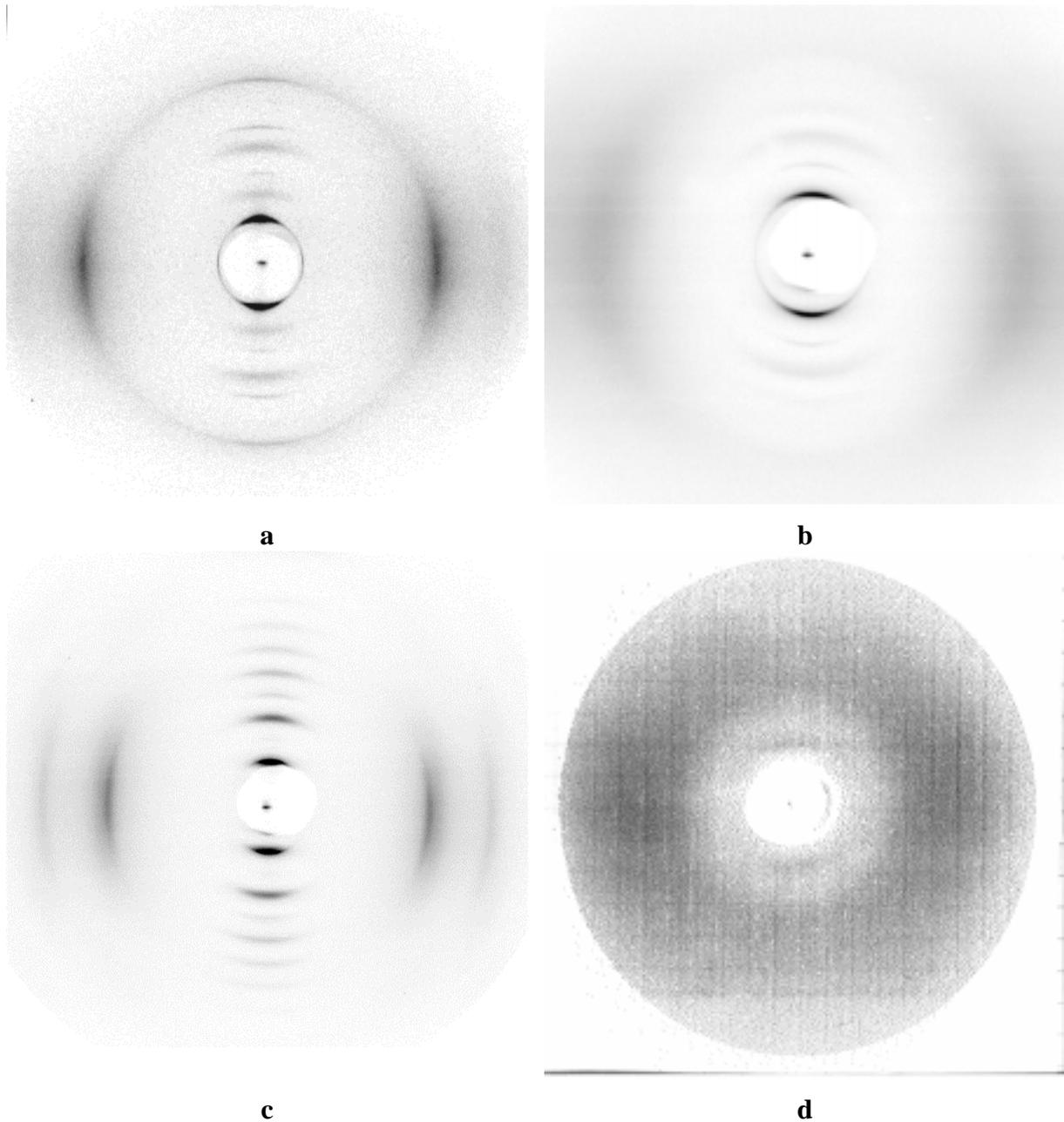


Abb. 83: WAXS-Diagramme aus der isotropen Schmelze gezogene Fasern von PI-BP10 (a), PI-N12 (b), PI-B12 (c) und PI-4 (d)

Während bei PI-N12 (*Abb. 83b*) und PI-4 (*Abb. 83d*) der amorphe Halo in der WAXS auf eine eingefrorene LC-Phase (S_A) schließen läßt, zeigen die scharfen WAXS-Reflexe im Fall von PI-BP10 (*Abb. 83a*) und PI-B12 (*Abb. 83c*) höher-geordnete smektische Phasen an. Ein scharfer Reflex auf dem amorphen Halo des PI-BP10 bei $2\Theta = 20.2^\circ$ ($2\Theta = 19.1^\circ$ für PI-B12) zeigt an, daß es sich um eine hexagonale Phase (S_B) handelt. Ein weiterer schwacher WAXS-Reflex liegt für PI-BP10 bei $2\Theta = 26.0^\circ$ (PI-B12 bei $2\Theta = 25,9^\circ$). Bei kleinen Winkeln sind im PI-B12 (*Abb. 83c*) sieben LC-Reflexe mit ganzzahligen Vielfachen von $2\Theta = 2.5^\circ$ zu sehen (die erste Ordnung wird von Beamstop verdeckt). Dabei sind die Intensitäten der geraden Ordnungen stärker ausgeprägt als die der ungeraden. Beim PI-BP10 (*Abb. 83a*) sind auch mehrere Reflexe (bei $2\Theta = 4.8^\circ, 7.5^\circ, 9.6^\circ, 12.6^\circ, 14.7^\circ$ und 19.6°) zu sehen, die nicht dem ganzzahligen Vielfachen einer Korrelation entsprechen. Die Abstände der Reflexmaxima betragen $\Delta\Theta = 2.7^\circ$ und 2.1° . Auch bei den anderen Proben, die zusätzliche Aromaten in der Molekülkette enthalten, sind die Lagen der Reflexmaxima nicht äquidistant. Dies wird durch einen größeren Detektorabstand und damit bessere Auflösung im mittleren Winkelbereich deutlich. In der *Abb. 84* sind die Radialschnitte am Meridian einiger MAXS-Faserdiagramme im Vergleich gezeigt. Der Unterschied der Systeme wird deutlich: In der Kurve des PI-N12 bei 320°C treten zwei Reflexe bei $2\Theta = 2.6^\circ$ und 5.2° auf, wobei der Reflex bei größeren Streuwinkeln eine geringere Intensität besitzt (es handelt sich um erste und zweite Ordnung). Bei PI-BP10 (sowie im Vgl. PS-N10) treten zwar auch zwei Reflexe auf, jedoch ist hier die Intensität der Reflexe bei höheren Ordnungen größer, und es handelt sich auch vom Abstand her nicht um erste und zweite Ordnung.

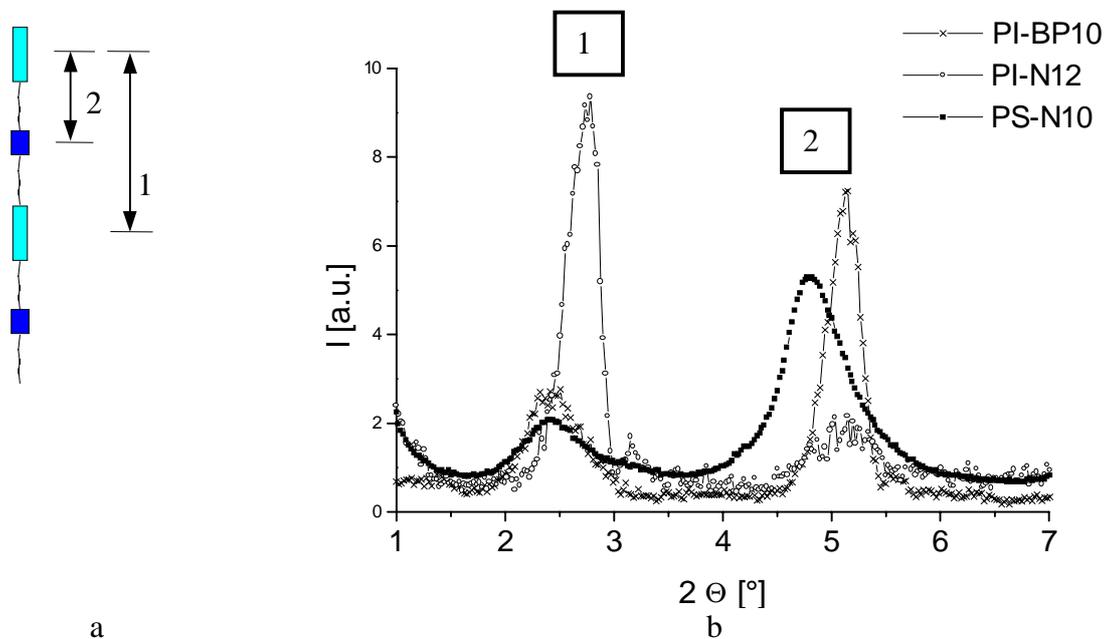


Abb. 84: Meridionalschnitte der Faserdiagramme von PI-N12 (- o -), PI-BP10 (- x -) und PS-N10 (- ■ -)

Für temperaturabhängige Faseruntersuchungen wurden die Diagramme im mittleren Winkelbereich bei einem Detektorabstand von 45cm aufgenommen. So konnte auch die erste Reflexordnung detektiert und eine bessere Auflösung erzielt werden. In **Abb. 85** sind die MAXS-Faserdiagramme des PI-BP10, beim Übergang von der flüssigkristallinen in die smektisch kristalline Phase S_B , gezeigt. Bei 30°C liegt in dieser Faser die flüssigkristalline Phase glasartig erstarrt vor, was durch den scharfen Reflex bei $2\Theta = 5^\circ$ gekennzeichnet ist. Nach Überschreiten des T_g findet die Kristallisation aus dem LC-Glas statt: Bei 320°C (**Abb. 85**) entstehen, neben dem noch zu vorhandenen scharfen Reflex der LC-Phase, zwei neue, breitere Reflexe bei ganzzahligen Vielfachen von $2\Theta = 2.4^\circ$. Beim weiteren Aufheizen ist bei 320°C nur noch die höher-geordnete Phase vorhanden. Bei 380°C liegt dann die flüssigkristalline Phase S_A vor: Erneut existiert nur ein Reflex bei $2\Theta = 5^\circ$.

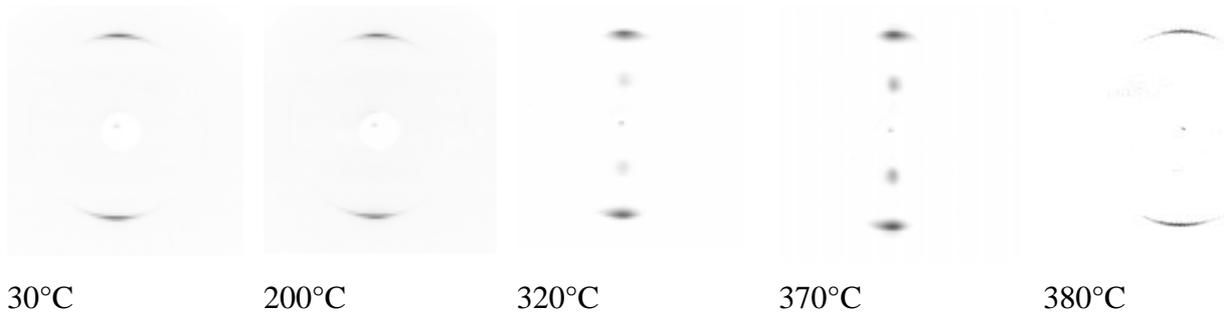


Abb. 85: MAXS einer abgeschreckten LC-Faser von PI-BP10 beim Aufheizen bis 380°C

Im Gegensatz zu PI-BP10 ist beim PI-N12, sowohl in der LC-Phase, als auch in der höher-geordneten Phase, ein Reflex bei kleineren Winkeln vorhanden. Dieser ist deutlich intensiver als der äußere Reflex. Beim Aufheizen der Faser (eingefrorene LC) findet, wie bei dem PI-BP10, der Übergang in die höher-geordnete smektische Phase S_B (Reflexe bei kleineren Winkeln) und schließlich in die LC-Phase S_A statt.

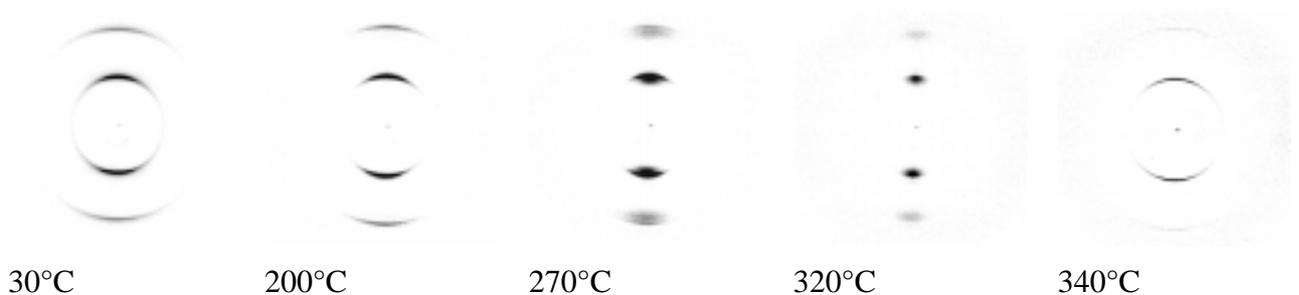


Abb. 86: MAXS-Diagramme einer abgeschreckten LC-Faser von PI-N12 beim Aufheizen

In *Abb. 87* ist der Verlauf der simultan erfassten Röntgenmittel- und Röntgenkleinwinkelstreuung des PI-B12, während der isothermen Kristallisation aus der unterkühlten Schmelze bei 245°C , in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Nach dem Erreichen der Kristallisationstemperatur entsteht spontan ein scharfer MAXS-Reflex und dessen zweite Ordnung. Beim weiteren Tempern findet dann die Umwandlung aus der flüssigkristallinen Phase S_A in die höher-geordnete S_B -Phase statt. In der SAXS entsteht dabei ein Langperiodenreflex mit $L = 20$ nm.

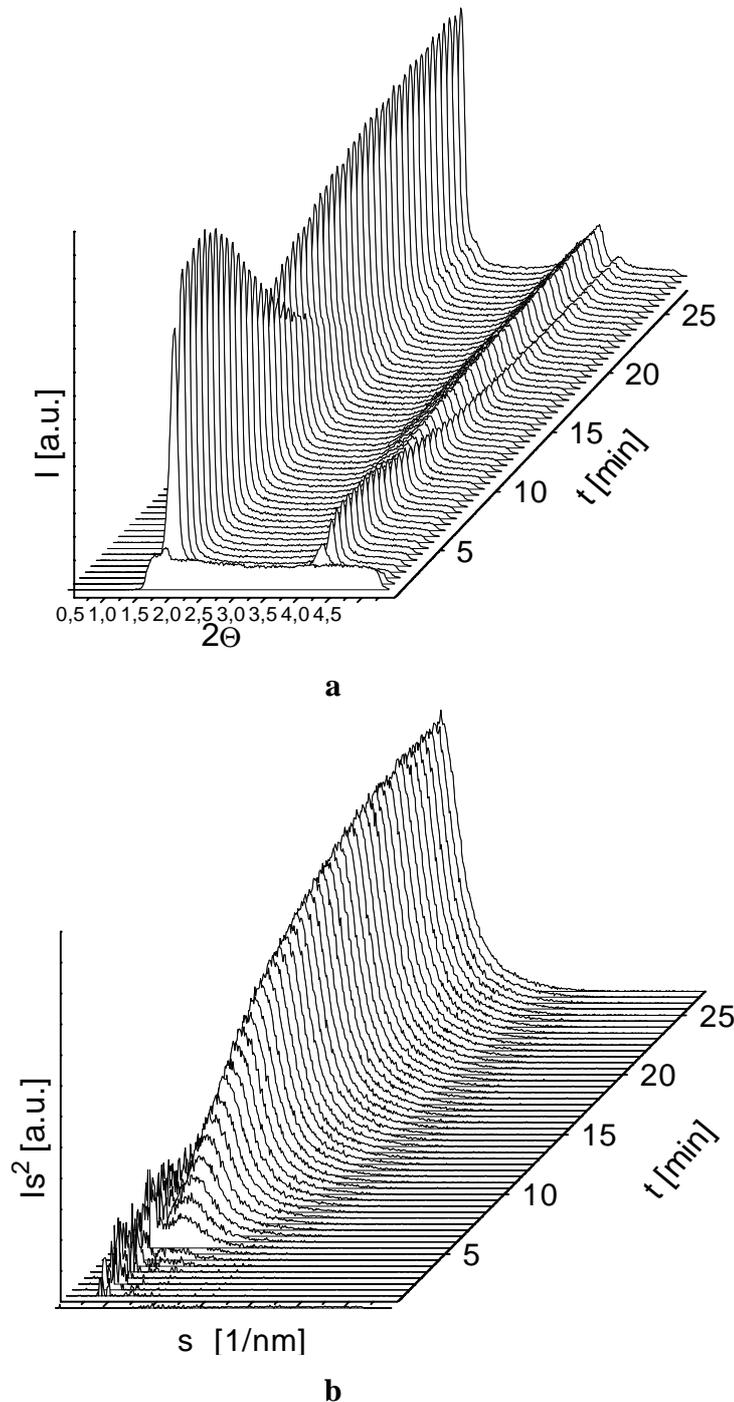


Abb. 87: Änderung der simultanen MAXS- (a) und SAXS (b) von PI-B12 in Abhängigkeit von der Zeit bei der isothermen Kristallisation Schmelze bei $T_K = 245^\circ\text{C}$

Die **Abb. 88** zeigt vergleichend zwei der MAXS-Streukurven aus **Abb. 87** nach 3 und 60 Minuten während der isothermen Kristallisation bei $T_K = 260^\circ\text{C}$. In der Mittelwinkelstreuung entsteht beim Kristallisieren zwei sich überlagernde MAXS Reflexe der höher-geordneten Phase S_B bei $2\Theta = 3.9^\circ$ und 4.1° , deren integrales Verhältnis nach 60 min 3:1 beträgt, wie mit Hilfe eines Multippeak-Gaussfits in **Abb. 89** berechnen läßt.

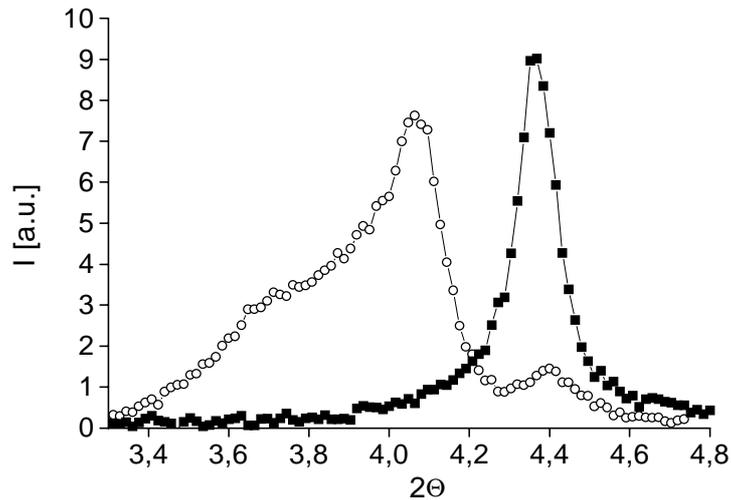


Abb. 88: MAXS-Reflexe (2.Ordnung) des PI-B12 während der isothermen Kristallisation $T = 260^\circ\text{C}$ nach 3 Minuten (\blacksquare) und 60 Minuten (\circ).

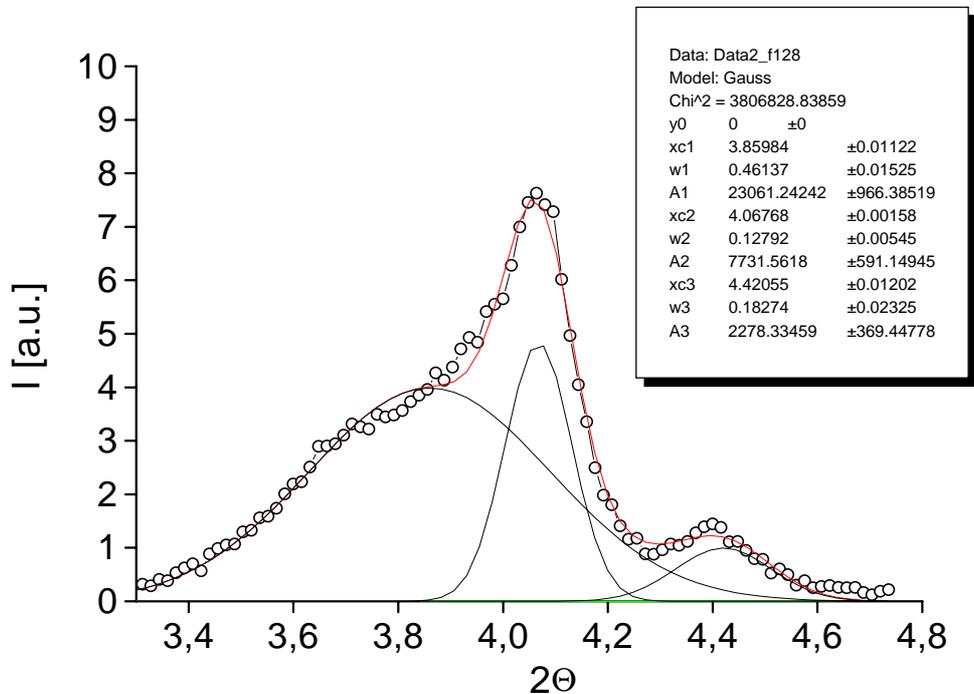


Abb. 89: Gaussfit der Reflexe des PI-B12 nach 60min. Kristallisation bei $T = 260^\circ\text{C}$

Auffällig ist, daß auch nach langer Kristallisation die Reflexintensität der flüssigkristallinen Phase bei $2\Theta = 4.4^\circ$ nicht auf Null absinkt.

Die isotherme Kristallisation aus der Schmelze wurde bei $T = 255^\circ\text{C}$ und 260°C untersucht. Es wurde jeweils die integrale Reflexintensität des Reflexes mit dem Maximum bei $4,4^\circ$ bestimmt und deren Verlauf während der isothermen Kristallisation in **Abb. 90** dargestellt. Nach 60 Minuten Kristallisation bei $T = 260^\circ\text{C}$ beträgt die integrale Intensität noch ca. 10 % ihres ursprünglichen Wertes, obwohl die Hauptkristallisation längst abgeschlossen ist. Bei beiden Temperaturen stellt sich ein konstanter Endwert der integralen Intensität ein.

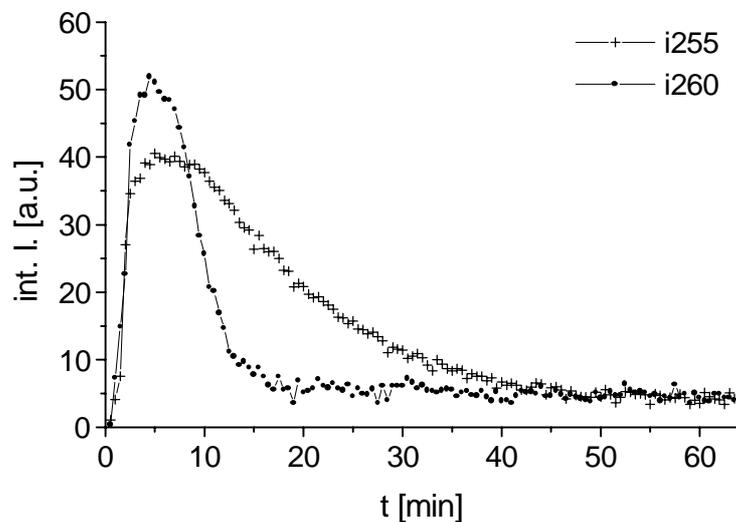


Abb. 90: Verlauf der integralen Intensität des MAXS-Reflexes 2.Ordnung ($2\Theta = 4.4^\circ$) der flüssigkristallinen Phase von PI-B12 während der isothermen Kristallisation aus der isotropen Schmelze bei $T_K = 255^\circ\text{C}$ und $T_K = 260^\circ\text{C}$

In **Abb. 91** ist die integrale Intensität des MAXS-Reflexes der smektisch kristallinen Phase bei $2\Theta = 3.4^\circ - 4.2^\circ$ und die Streukraft der korrigierten SAXS gegen die Zeit aufgetragen. Aus dem Verlauf der MAXS-Kurve wurde der Avrami-Exponent ermittelt und ergab einen Wert von $n = 2$ für die Bildung der höher-geordneten smektischen Phase des PI-B12 aus der anisotropen Schmelze.

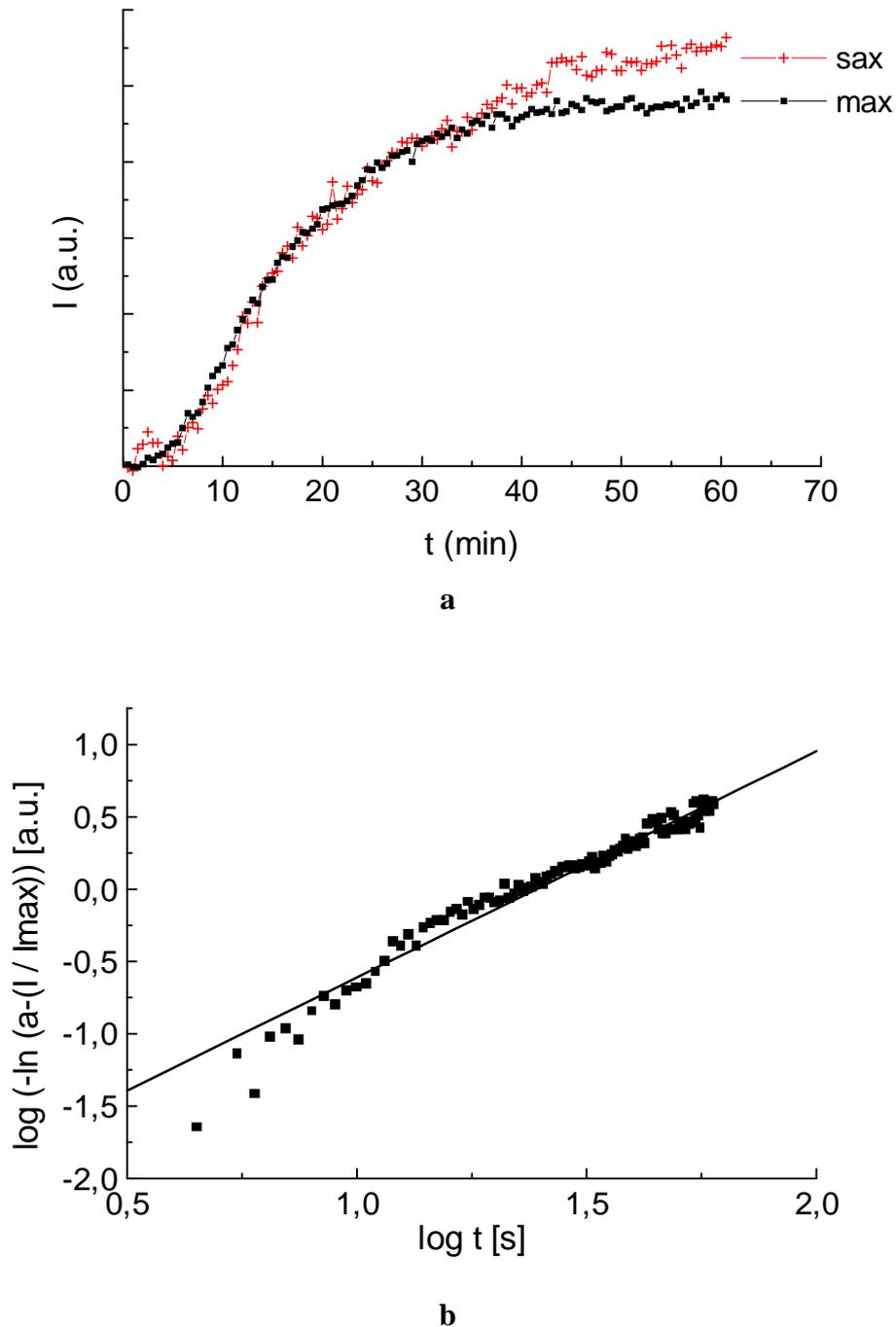


Abb. 91a: Verlauf der integralen MAXS-Intensitäten (Reflex der kristallinen Phase bei $2\Theta = 3.2^\circ - 4.2^\circ$) und der Streukraft (SAXS) während der isothermen Kristallisation von PI-B12 bei $T = 260^\circ\text{C}$; **b:** Avrami-Plot $n = 2$

4.2 Röntgen-Mikrofokus Untersuchungen

4.2.1 Mikrofokus-Untersuchungen an Bâtonnets von PEI-B8

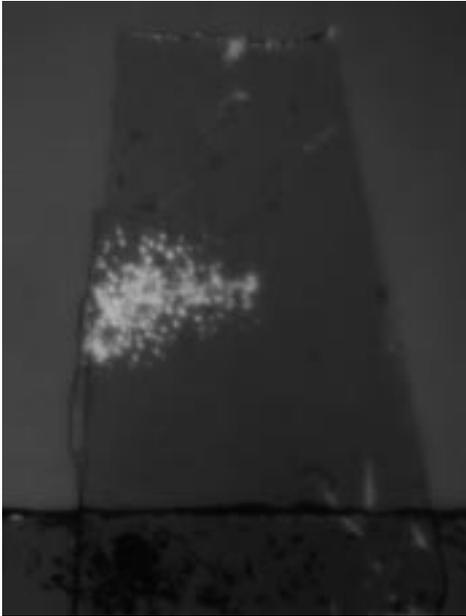


Abb. 92: Probe zur Untersuchung eines Bâtonnets der Probe PEI-B8

Um die molekulare Ordnung der Bâtonnets zu analysieren, wurde eine Probe mit isolierten (d.h. sich von der Matrix deutlich abgrenzenden) Bâtonnets von PEI-B8 untersucht. Diese wurde erzeugt, indem die Probe bei einer Temperatur, kurz unterhalb des Schmelzpunktes, lange getempert und dann abgeschreckt wurde. An dieser Probe wurde ein Mikrofokus-Scanning-Experiment durchgeführt, welches mit Hilfe einer auf $2\mu\text{m}$ fokussierten Röntgenstrahlung, die Röntgenstreuendiagramme an verschiedenen Punkten entlang der gesamten Ausdehnung eines einzelnen Bâtonnets sowie der umgebenden Matrix liefert. **Abb. 92** zeigt die polarisationsmikroskopische Aufnahme der untersuchten Probe in 5facher Vergrößerung. Die Probe ist größtenteils amorph, weist aber einen Bereich auf, in der anisotrope Bereiche in Form von

Bâtonnets und Droplets vorliegen. Die **Abb. 93a** zeigt die mikroskopischen Abbildung unter dem Polarisationsmikroskop mit 40-facher Vergrößerung und die **Abb. 93b** einen Thermoprint des Phasenkontrastmikroskopes am Experiment. Hier sieht man, daß sich ein Bâtonnet mit einer Länge von $90 \times 10\mu\text{m}$ in der Probe befindet, welches im Folgenden genauer untersucht werden soll. Es ist in der **Abb. 93** mit einem Pfeil markiert.

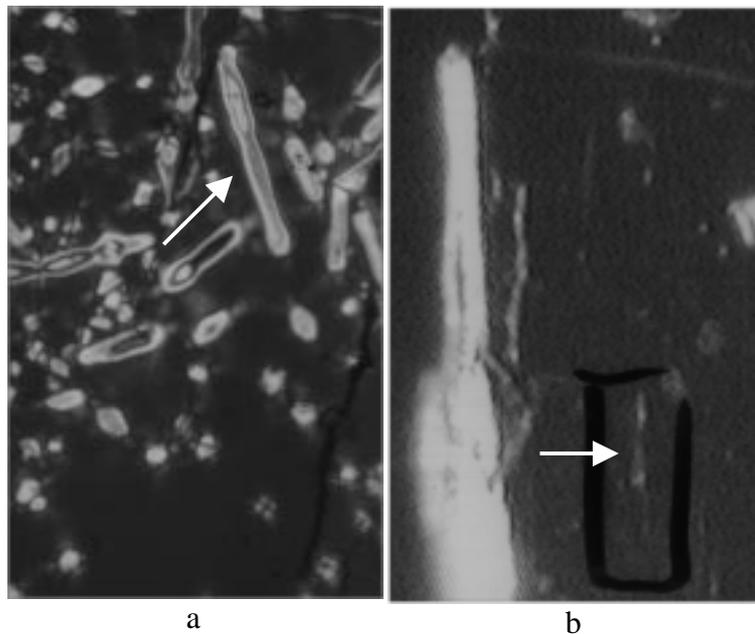


Abb. 93: Mikroskopische Aufnahmen der Bâtonnetprobe von PEI-B8, **a:** Polarisationsmikroskop mit $\lambda/2$ -Plättchen; **b:** Phasenkontrastmikr. am Exp.

Das Probenmaterial, welches das Bâtonnet umgibt, erscheint unter dem Polarisationsmikroskop isotrop, zeigt jedoch in der Röntgenstreuung einen intensiven, aber unorientierten, Schichtreflex im mittleren Winkelbereich ($d = 6$ nm). Im Weitwinkelbereich zeigt sich ein unorientierter amorpher Halo. Erfasst man mit dem Mikrofokusröntgenstrahl den Bereich eines Bâtonnets, so zeigt das Streubild einen, zum Vierpunktdiagramm entarteten, Schichtreflex. **Abb. 94** zeigt zwei Röntgenweitwinkeldiagramme der PEI-B8-Probe, die gleichzeitig den Reflex im Mittelwinkelbereich erfassen. Die MAXS ist (als Ausschnitt) vergrößert dargestellt. Im Bereich der feinen, submikroskopischen Textur (unterm Polmik isotrop) zeigt sich eine isotrope Streuung in der WAXS und MAXS. Wird ein Bâtonnet vom Synchrotronstrahl erfasst, so tritt in der MAXS ein Vierpunktdiagramm des Schichtreflexes bei $2\Theta = 1.4^\circ$ ($d = 6$ nm) auf. In der Weitwinkelstreuung sieht man einen orientierter Halo, dessen Maximum am Äquator liegt.

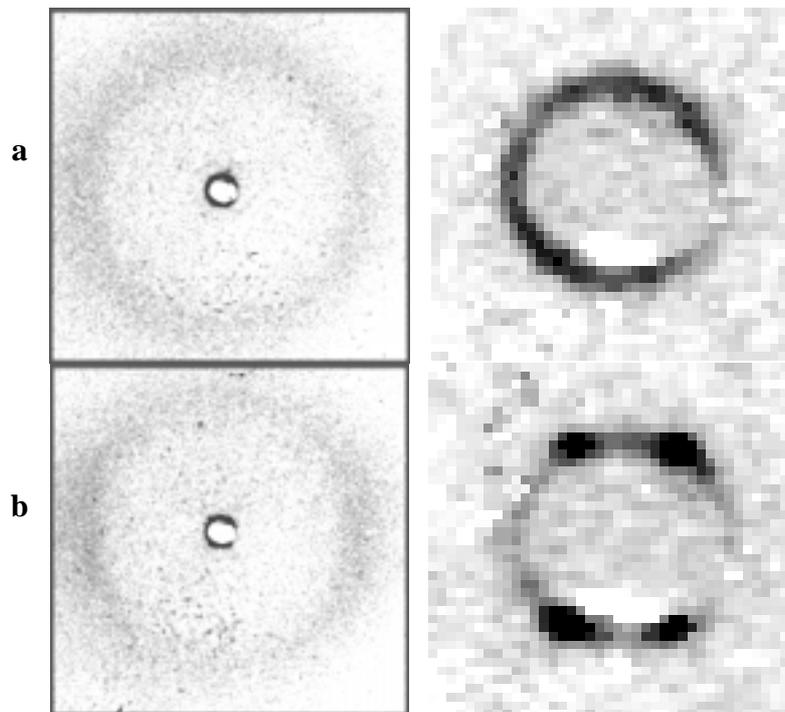


Abb. 94: WAXS- und MAXS-Diagramme einer PEI-B8 Probe (a): isotrope Streuung im Bereich der einen, submikroskopischen Textur (b): anisotrope Streuung von einem Bâtonnet

Abb. 95 zeigt die Streubilder des Mikrofokus-Scanning-Experimentes der PEI-B8-Probe. Die Ergebnisse dieses Experiments sind im Folgenden aufgeführt:

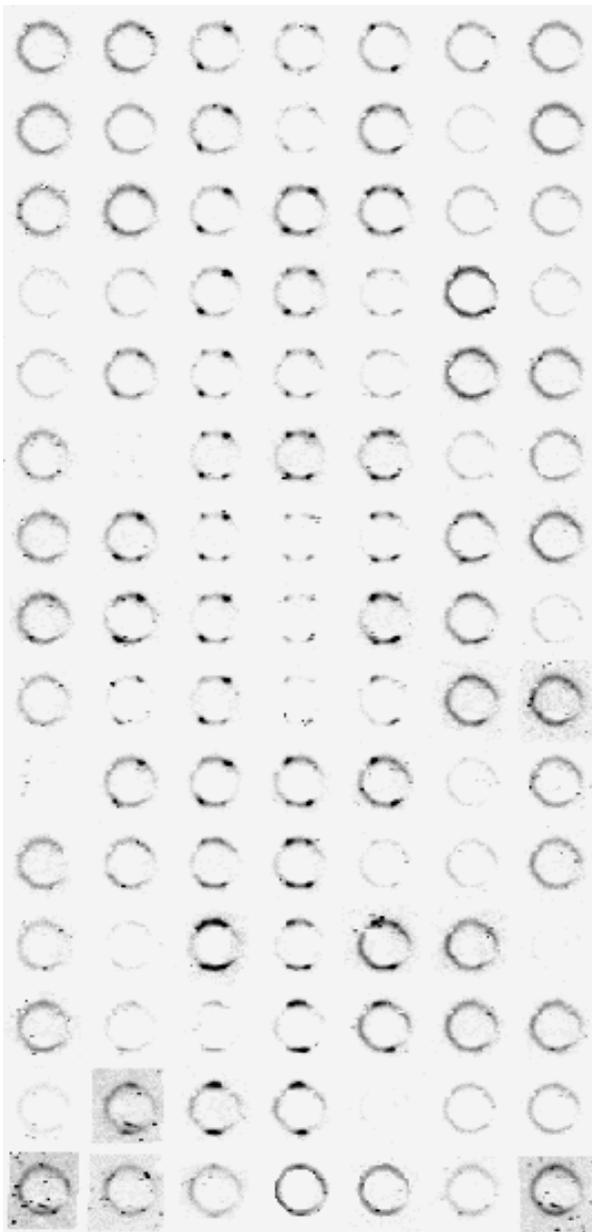


Abb. 95: Rasterplot einer Bâtonnetprobe mit Schrittweite von $2\mu\text{m}$; MAXS

- Die Bâtonnets des PEI-B8 liegen als eingefrorene smektische Phase (S_C) vor, in der die Schichtebennormalen zur Bezugsachse (= Längsachse des Bâtonnets) geneigt sind. Die Streubilder zeigen das Vierpunktdiagramm eines Schichtreflexes.
 - Am Rand des Bâtonnets wird die Intensitätsverteilung des Vierpunktdiagrammes asymmetrisch.
 - An den Spitzen des Bâtonnets liegt eine S_A -Phase vor, in der die Schichtebennormalen parallel zur Bezugsachse liegen. So entsteht ein Zweipunktdiagramm des Schichtreflexes am Meridian.
 - die umgebende Matrix zeigt ebenfalls eine smektische Schichtstruktur, es herrscht jedoch, bezogen auf das erfaßte Streuvolumen, keine Vorzugsorientierung.
- der WAXS-Halo (siehe **Abb. 94**) ist orientiert und hat sein Maximum am Äquator: die Moleküllängsachsen liegen parallel zur Bâtonnet-Achse.

Eine weitere Region der oben beschriebenen Probe (*Abb. 92*) wurde mit der gleichen Methode untersucht. In dieser Region liegt - neben dem untersuchten Bâtonnet - ein „Droplet“ vor, welches unter dem Polarisationsmikroskop als ein anisotroper Tropfen in einer optisch isotropen Matrix erscheint. Das Scanning-Experiment ergibt folgendes Feld von Streubildern:

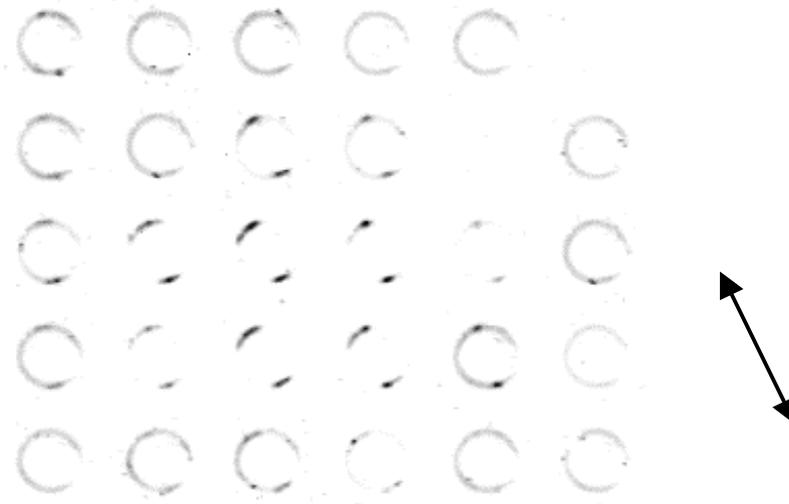


Abb. 96: MAXS-Rasterplot mit Schrittweiten von $2\mu\text{m}$ einer Probe von PEI-B8, in der ein Droplet vorliegt; Pfeil zeigt die Vorzugsorientierung der Schichtebennormalen an.

Hier ist eine Vorzugsorientierung der Schichtebennormalen innerhalb des Droplets anhand der Schichtreflexion zu erkennen. Diese weist vornehmlich in eine Richtung, welche in *Abb. 96* durch den Pfeil angedeutet ist.

4.2.2 Mikrofokusuntersuchungen an Schlierentexturen von PEI-B4 u. 8

4.2.2.1 Untersuchung der abgeschreckten LC-Phasen von PEI-B4 und PEI-B8

Aus der Schmelze abgeschreckte LC-Texturen von PEI-B4 und PEI-B8 wurden mit Hilfe der Mikrofokus-Röntgenstreuung bzgl. ihrer ortsabhängigen Änderung des Direktors untersucht. Bei den Messungen mit Hilfe der Mikrofokuskamera zeigt sich in der WAXS ein amorpher Halo und eine intensive anisotrope Streuung in der MAXS. *Abb. 97* zeigt die domänenartige Schlierentextur der untersuchten Probe von PEI-B4, die aus der isotropen Schmelze in Eiswasser abgeschreckt wurde, unter dem Polarisationsmikroskop.

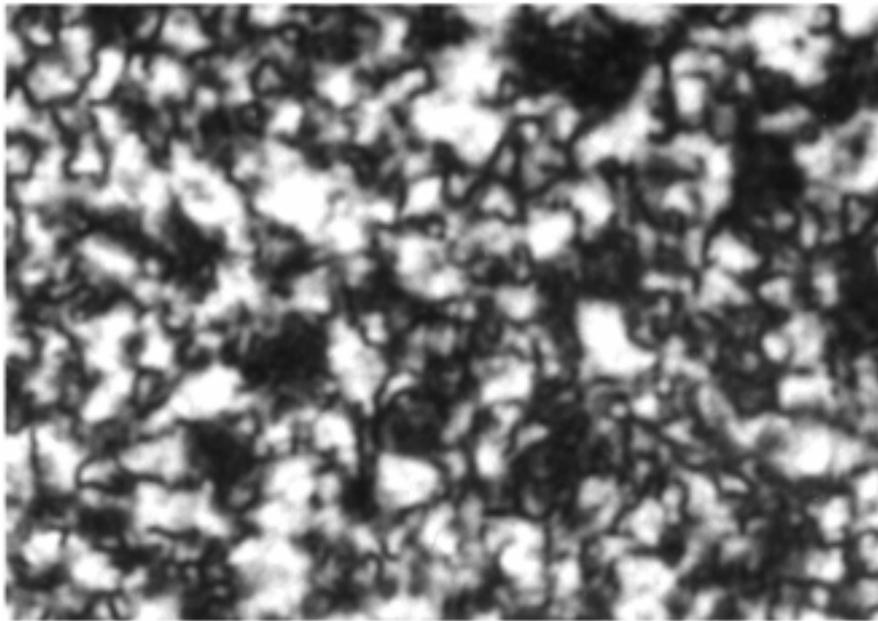


Abb. 97: Domänentextur von PEI-B4; 10 μ m dünne Probe, die aus der isotropen Schmelze sehr schnell abgeschreckt wurde

In der folgenden **Abb. 98** sind exemplarisch einige Mittelwinkelstreubilder der o.g. Probe aufgezeigt. Es ist zu erkennen, daß die Orientierung der Mesogenen sehr stark ausgeprägt ist, so daß die Schichtreflexe als punktförmig entartete Streuung zu erkennen sind. Ergibt die hohe Qualität der Vorzugsorientierung (Halbwertsbreiten von $\Delta\Phi = 20^\circ$) innerhalb des LC-Feldes einen einzigen scharfen MAXS-Reflex, erfaßt der durchstrahlten Bereiche eine Monodomäne. Häufig treten jedoch mehr als zwei Punkte auf.

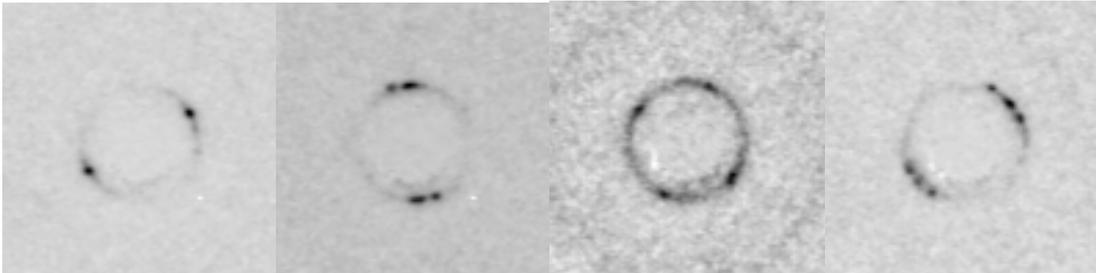


Abb. 98: MAXS-Streubilder innerhalb einer flüssigkristallin erstarrten Probe von PEI-B4, die aus der isotropen Schmelze in Eiswasser abgeschreckt wurde.

Die **Abb. 99** zeigt alle über eine Probenfläche von $40 * 40 \mu\text{m}$ erfaßten Streubilder, die im Abstand von jeweils $8 \mu\text{m}$ aufgezeichnet wurden. Die Bezugsrichtung ist die z-Richtung der Probe, senkrecht zur Ebene des einfallenden Strahls. Der Direktor in der x-z-Ebene der Probe läßt sich anhand der Lagen der Intensitätsmaxima eines Azimutalschnittes entlang des Schichtreflexes bestimmen. Die Azimutalschnitte der einzelnen Streubilder werden gegen die Strahlposition in x-z-Ebene (Bewegungsrichtungen der Probe mit Hubtischen, welche in **Abb. 99** angedeutet sind) aufgetragen. So läßt sich der relative Direktorwechsel innerhalb der untersuchten Probenfläche, anhand des Azimutwinkelgradienten des Intensitätsmaximums entlang des Weges bestimmen. Die Güte der Orientierung läßt sich aus der Halbwertsbreite der azimutalen Reflexmaxima abschätzen und wird in **Abb. 99** durch die Länge des Pfeils angezeigt. Die Pfeilrichtung beschreibt den Direktor der smektischen Schichtebennormalen.

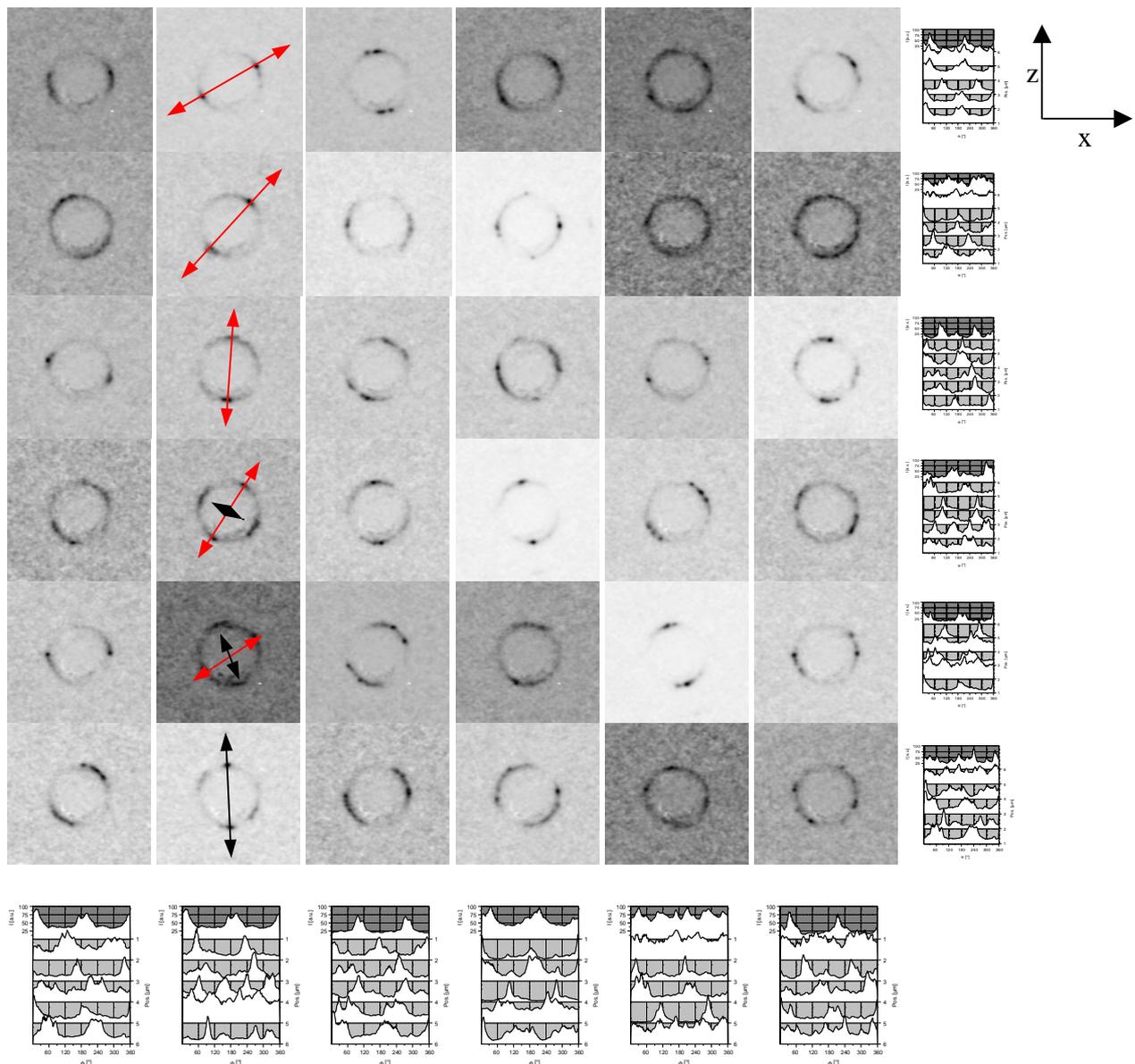


Abb. 99: Scanning – Experiment am smektischen LC-Glas des PEI-B8; Probe bei 230°C für 40 Minuten getempert, untersuchte Fläche: 40*40 μm , Schrittweite 8 μm ; der Pfeil deutet die Vorzugsrichtung der Schichtebennormalen an

Die **Abb. 100a** und **b** zeigen exemplarisch die oben genannte Auftragung an zwei y-Positionen der gleichen Probe von PEI-B8, die diesmal mit Schrittgrößen von 2 μm untersucht wurde.

Entlang des Weges in z-Richtung zeigt sich eine kontinuierliche aber geringfügige Direktoränderung als Folge von Distorsionen (Biegung, Spreizung), deren Größenordnung sich durch diese Auftragung direkt bestimmen läßt.

Weiterhin erkennt man einen über mehrere Positionen (Azimutalschnitte der Streubilder) erstreckenden Disklinationsbereich, in dem die azimutale Intensitätsverteilung isotrop erscheint, und zwar daran, daß die Kurven keine deutlichen Maxima aufweisen. In **Abb. 100b** folgt daraufhin ein Direktorwechsel. Es handelt sich folglich um Domänengrenzflächen, deren Dicke dadurch bestimmbar wird, indem man sie über die Anzahl der „anisotropen“ Azimutalschnitte und über die Schrittweite berechnet. Außerdem läßt sich die mittlere Disklinationsdichte bestimmen. Dazu wird der gesamte Scanning-Plot betrachtet und die Disklinationsstellen untersucht. Der Distorsionsgradient läßt sich an der Verschiebung der azimutalen Maxima $\Delta\Phi$ entlang der gemessenen Strecke ablesen.

Außerdem erkennt man in **Abb. 100**, daß die Güte der Vorzugsorientierung zum Domänenzentrum hin zunimmt: Zur Grenzfläche hin nimmt die Halbwertsbreite der azimutalen Reflexintensitäten deutlich zu.

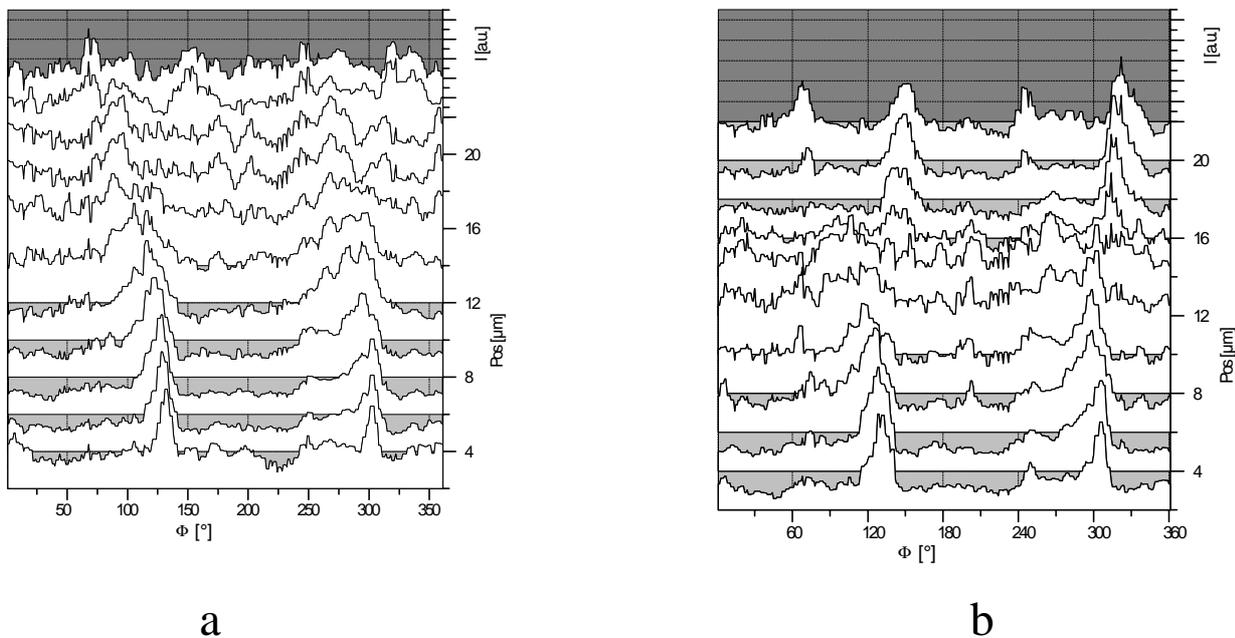


Abb. 100: Scanning – Experiment am LC-Glas des PEI-B8 untersuchte Fläche: $20 \times 20 \mu\text{m}$, Schrittweite $2 \mu\text{m}$; Auftragung der azimutalen Reflexintensitäten gegen die Probenposition z für zwei verschiedene y -Positionen (**a**) = $0 \mu\text{m}$ und (**b**) = $4 \mu\text{m}$.

- Der Distorsionsgradient der Probe beträgt an der Position $y = 0$:
 $\Delta\phi = 3^\circ \text{ pro } \mu\text{m}$ in z -Richtung.
- Die Stärke der Domänengrenzfläche beträgt bei Position $y = 4$: $4\text{-}5 \mu\text{m}$.
- Die mittlere Disklinationsdichte beträgt $2.5 \text{ E-}3 \mu\text{m}^{-2}$

4.2.2.2 Kristallisation aus dem LC-Glas von PEI-B8

Das LC-Glas der Probe PEI-B8, die bei 250°C für zehn Minuten in der LC-Phase gehalten und dann in Eiswasser abgeschreckt wurde, wurde für weitere sechs Minuten bei 150°C kristallisiert. **Abb. 101** zeigt die Streubilder der Ursprungs- und der kristallisierten Probe im mittleren Winkelbereich.

Die **Abb. 101a** zeigt den Übergang zweier Domänen mit Hilfe der ortsaufgelösten Mittelwinkelstreuung. Links sieht man die erste Domäne, in der der Schichtreflex als sehr scharfes Zweipunktdiagramm zu erkennen ist. Im mittleren Streubild ist die Domänengrenze erfaßt, in der beide Vorzugsorientierungen (sowohl die der Domäne 1, als auch die der Domäne 2) im dem Probenvolumen, das vom Strahl durchleuchtet wird, vorliegen. **Abb. 101 a**, rechts zeigt das Streubild der Domäne 2. Nach der Kristallisation (**Abb. 101b**) erscheint die Streuung über die ganze Probe unorientiert. Auch bei kürzerer Temperdauer und anderen Temperaturen wurden keine abweichenden Ergebnisse erhalten.

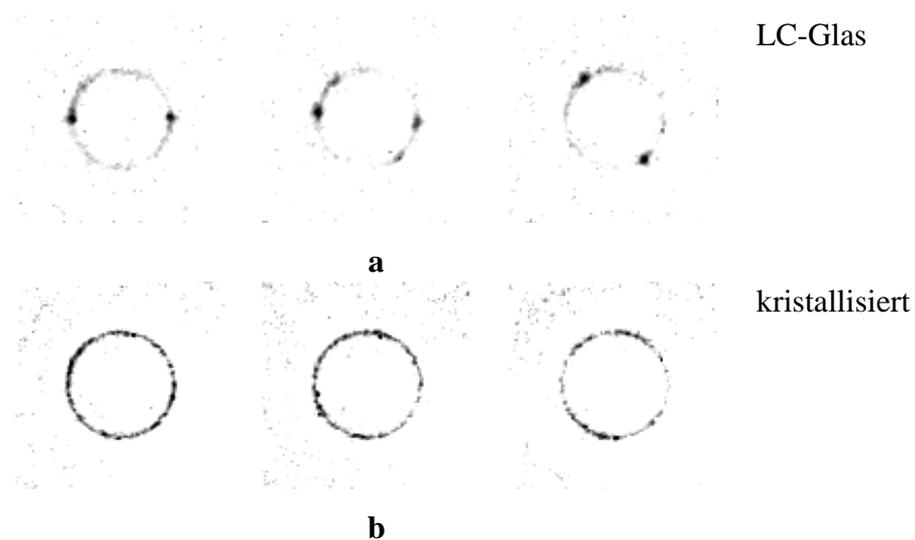


Abb. 101: Mikrofokus- MAXS Streubilder von PEI-B8, die für zehn Minuten in der flüssigkristallinen Phase bei 250°C gehalten und dann in Eiswasser abgeschreckt wurde; vor (**a**) und nach (**b**) dem Kristallisieren für 6 Minuten bei 150°C, im Abstand von 2µm aufgezeichnet,

4.2.3 Mikrofokus-Untersuchungen an Sphärolithen der Serien PS und PI

4.2.3.1 Sphärolith von PS-N10

Bei der Kristallisation aus der isotropen Schmelze wachsen beim Tempern kurz unterhalb des Schmelzpunktes teilkristalline Sphärolithe. Eine PS-N10 Probe wurde bei $T = 215^{\circ}\text{C}$ aus der isotropen Schmelze kristallisiert und danach abgeschreckt. Mit der Mikrofokuskamera werden, in diesem Experiment, Reflexintensitäten sowohl in der Weitwinkel- als auch in der Mittelwinkelstreuung erfasst. Die **Abb. 102** zeigt die WAXS/MAXS-Röntgenstreubilder eines PS-N10-Sphärolithen (nah am Zentrum) und seiner Umgebung. In **Abb. 102a** ist der Weitwinkelreflex stark ausgeprägt und sowohl WAXS als auch MAXS weisen eine, zueinander orthogonale, Vorzugsorientierung auf. In **Abb. 102b** hingegen ist die MAXS stärker ausgeprägt, aber die WAXS und MAXS-Intensitäten sind anisotrop. Möglicherweise liegt eine mikrokristalline Struktur vor, deren Größenordnung unterhalb des, mit dem Mikrofokusstrahl möglichen, Auflösungsvermögens liegt.

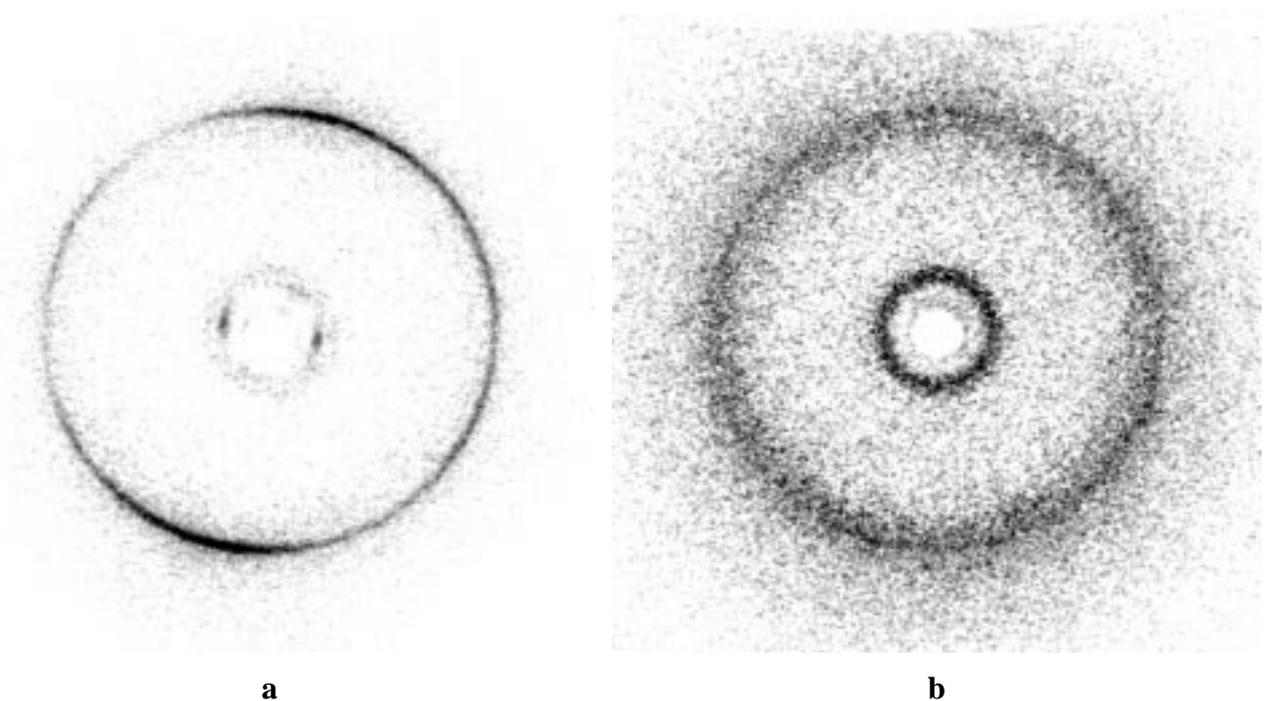


Abb. 102: WAXS-Diagramme von PS-N10 (**a**) innerhalb eines smektischen Sphärolithen und (**b**) in der umgebenden Matrix

Die Mittelung der Radialschnitte über das jeweilige Streubild (**Abb. 103a**) zeigt, daß die Kristallinität der umgebenden Matrix nicht Null ist, was für die, oben erwähnte, mikrokristalline Struktur spricht. Sie ist jedoch weitaus geringer als die Kristallinität innerhalb des Sphärolithen (Reflex bei $2\Theta = 24^\circ$). Hier ist dafür die Intensität des Schichtreflexes im mittleren Winkelbereich ($2\Theta = 5^\circ$) deutlich niedriger. Beim Abschrecken muß innerhalb der isotropen Schmelze, die den Sphärolithen umgab, eine schnelle aber schlechte Kristallisation stattgefunden haben.

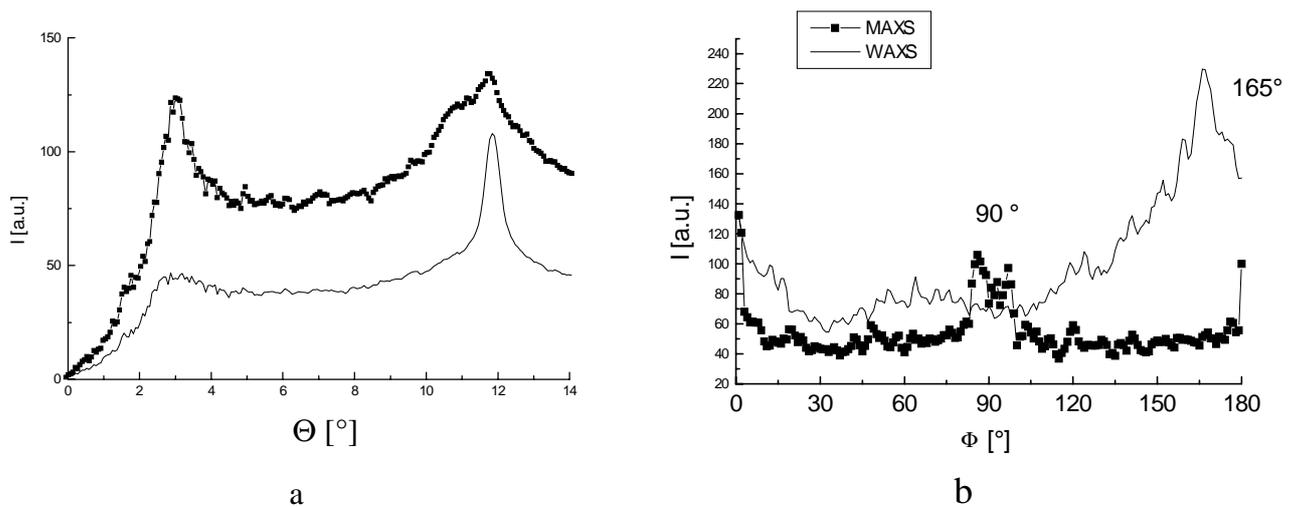


Abb. 103: (a) Radial gemittelte Intensitäten der PS-N10-Streubilder des Sphärolithen aus **Abb. 102a** (-) und umgebender Matrix **Abb. 102b** (-■-); (b) Azimuthalschnitt durch die 001 (MAXS) und des 100 (WAXS) des Streubildes **Abb. 102a**

Vom Streubild im Sphärolithen (**Abb. 102a**) wurden die azimuthalen Reflexintensitäten der WAXS- und MAXS-Reflexe aufgetragen. Die azimuthalen Maxima ergeben eine Lagedifferenz von $\Delta\phi = 75^\circ$, wie in **Abb. 103b** zu sehen ist. Das heißt, man findet eine Abweichung um $\Delta\phi = 15^\circ$ von der angenommenen Orthogonalitätsbeziehung zwischen WAXS- und MAXS-Reflex.

4.2.3.2 Sphärolith von PS-P5

Wie die Ergebnisse in **Kap. 4.1.3** gezeigt haben, bildet PS-P5 bei der isothermen Kristallisation kurz unterhalb des Schmelzpunktes eine smektisch-kristalline Phase mit sphärolithischer Überstruktur. Die Sphärolithe liegen in einer isotropen Matrix vor und lassen sich durch Abschrecken in diesem Zustand einfrieren. In der Röntgenstreuung zeichnen sie sich durch die intensiven Schichtreflexe in der MAXS aus. Sie besitzen also ebenfalls eine smektische Schichtstruktur.

Abb. **104** zeigt Röntgendiagramme eines PS-P5-Sphärolithen im mittleren Winkelbereich mit den Reflexlagen bei $2\Theta = 2.04^\circ$ und 4.08° . Die Anordnung der Streubilder in einem zweidimensionalen Feld visualisiert die Orientierung der smektischen Schichten innerhalb des Sphärolithen. Dazu wurden $14 * 14$ Streubilder abgebildet, die mit einer Schrittweite von $9\mu\text{m}$ pro Frame aufgenommen wurden. Die Kreislinie symbolisiert den Umriß des Sphärolithen. Die Streubilder außerhalb dieser Kreislinie entsprechen der umgebenden Matrix des Sphärolithen. Hier ist die smektische Textur submikroskopisch klein ($<1\mu\text{m}$). Dadurch wird im ausgeleuchteten Volumen über verschiedene Orientierungen gemittelt und die entsprechende MAXS erscheint isotrop. Innerhalb des Sphärolithen weist die Schichtstruktur eine Vorzugsorientierung auf, was an der Sichelform der Reflexe deutlich wird.

Die Orientierung der MAXS-Reflexe zeigt, daß die Schichtebennormalen senkrecht zur radialen Wachstumsrichtung des Sphärolithen verlaufen. Dieser Sachverhalt deckt sich mit den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen, wenn die Mesogene parallel zur Normalen der smektischen Schichten liegen.

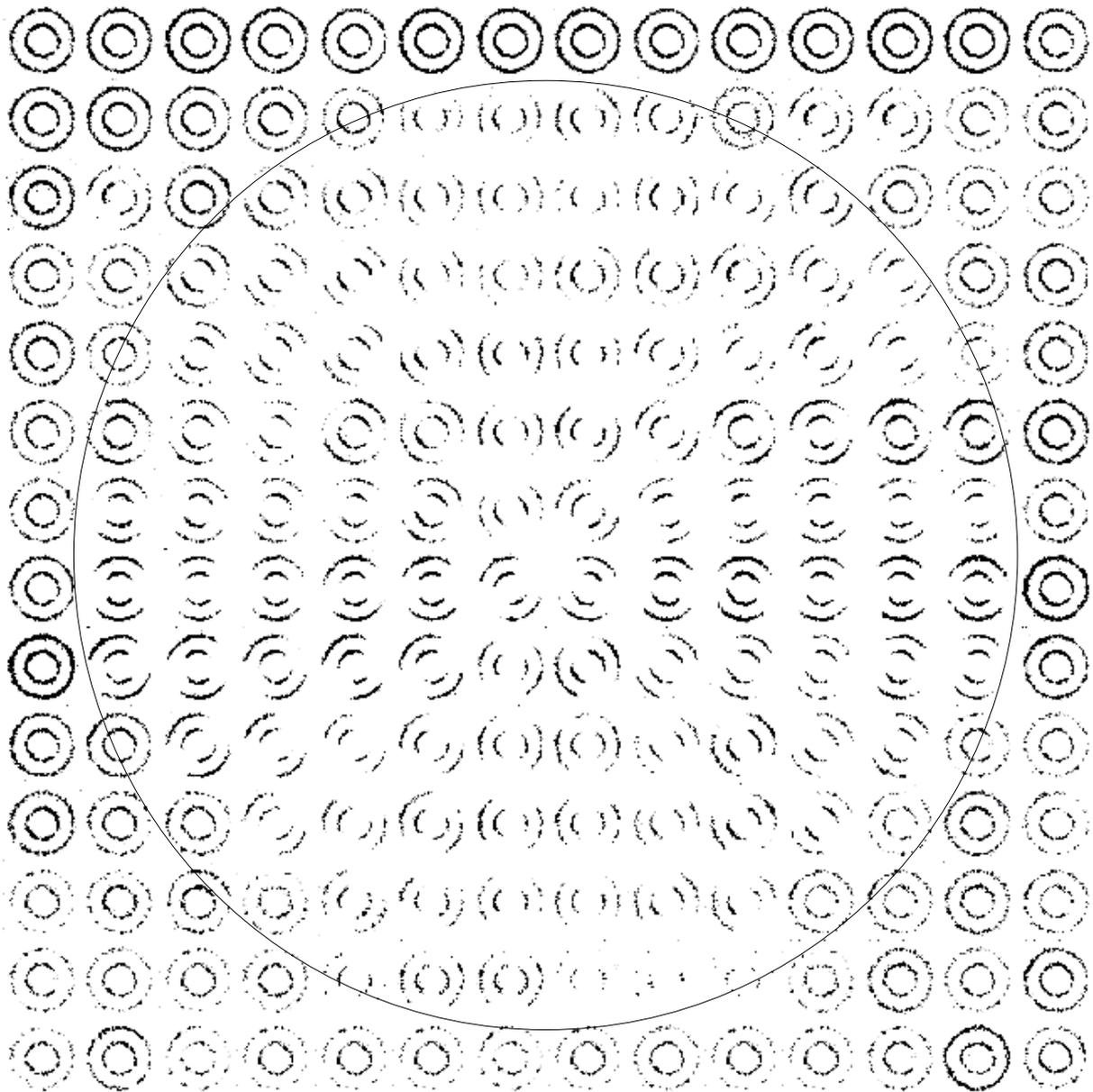


Abb. 104: *Mikrofokus-Scanning eines Smektischen Sphärolithen von PS-P5 (14*14 MAXS-Streubilder mit Schrittweite von $9\mu\text{m}$), Probe bei $T = 243^\circ\text{C}$ aus der isotropen Schmelze kristallisiert; die Kreislinie symbolisiert den Umriss des Smektischen Sphärolithen*

Die **Abb. 105** zeigt ein Feld von $7 * 7$ MAXS-Diagrammen (Schrittweite $2\mu\text{m}$) im Zentrum des selben Sphärolithen. Auch hier sieht man den radialsymmetrischen Verlauf des Wachstums anhand der wechselnden Orientierung. Das zentrale Streubild zeigt jedoch eine Isotropie, was darauf hinweist, daß im Nukleus keine einheitliche Orientierung vorliegt.

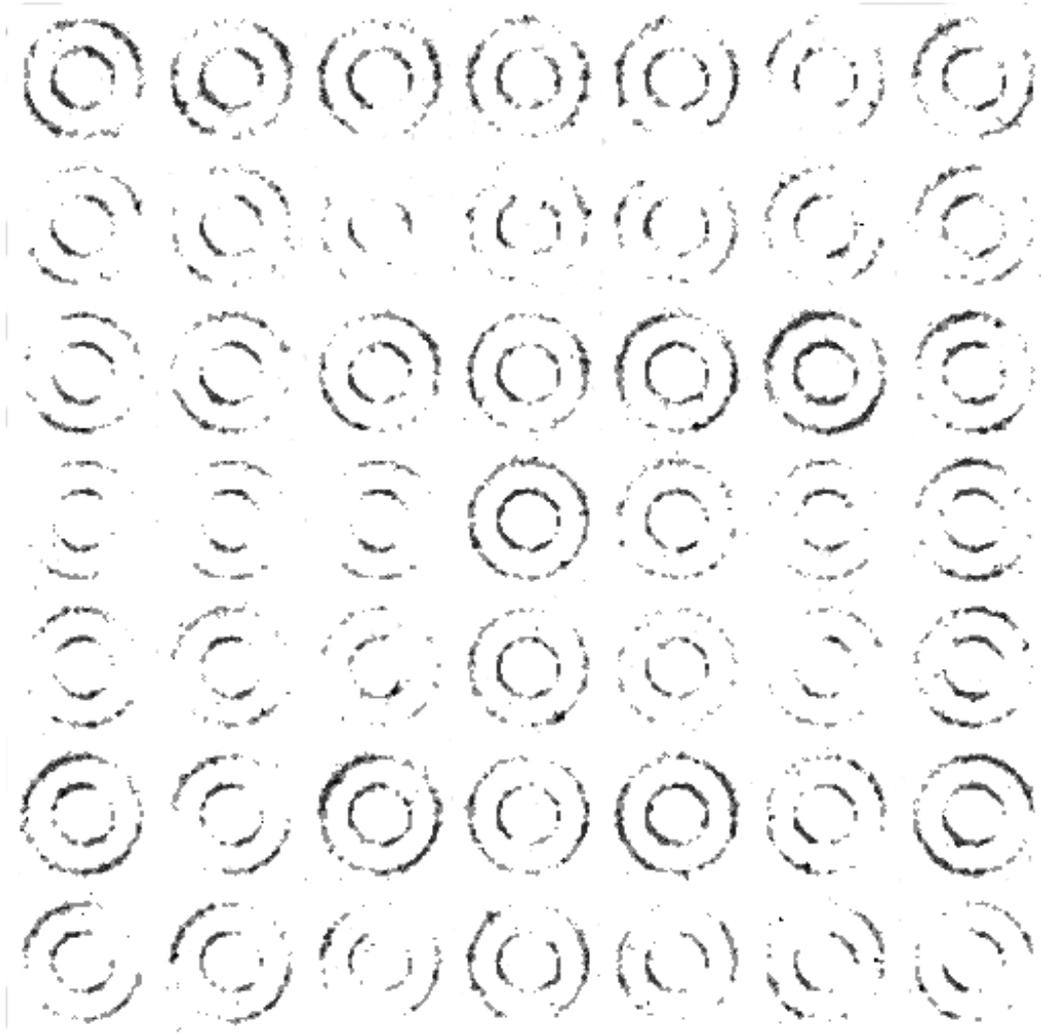
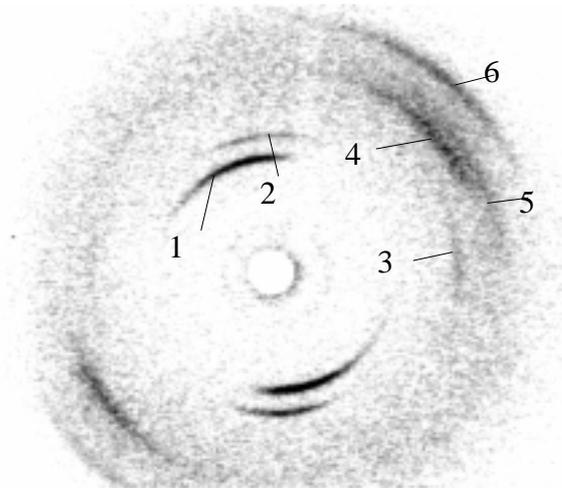


Abb. 105: *Feld der MAXS-Streubilder im Mittelpunkt des Smektischen Sphärolithen von PS-P5, die Schrittweite beträgt $3\mu\text{m}$ pro frame*

4.2.3.3 Sphärolithe von PI-4

PI-4-Sphärolithe, mit Durchmessern bis zu $200\mu\text{m}$, wurden durch isotherme Kristallisation bei 210°C (90 Minuten) aus der isotropen Schmelze ($T_m = 244\text{-}258^\circ\text{C}$) hergestellt. **Abb. 106** zeigt ein WAXS/MAXS-Streubild innerhalb eines solchen Sphärolithen, das mit Hilfe der Mikrofokuskamera (Fokus $2\mu\text{m}$) aufgenommen wurde. In der Tabelle 13 sind die Streuwinkel, die dazugehörigen d-Werte und die Azimutalwinkel der Maxima gezeigt.

Tabelle 13: Reflexlagen und d-Werte von PI-4



Reflex	2Θ	d
1	12.7°	6.8 \AA
2	15.2°	5.7 \AA
3	19.8°	4.3 \AA
4	22.7°	3.8 \AA
5	24.5°	3.5 \AA
6	27.2°	3.2 \AA

Abb. 106: Mikrofokus-WAXS im PI-4-Sphärolithen

In einem Bereich, der vom $2\mu\text{m}$ -Röntgenstrahl erfaßt wird, herrscht eine Vorzugsorientierung der Molekülketten. Das zweidimensionale Streubild zeigt zwei intensive MAXS-Reflexe (1,2), die den smektischen Schichten zuzuordnen sind. Da der Spacer in diesem Fall sehr kurz ($n = 4$) ist, erscheinen die Schichtreflexe bei relativ hohen Winkeln. In der WAXS existieren vier Kristallreflexe (3 bis 6). Diese stammen von kristallartig lateral gepackten Netzebenen, die parallel zur c-Achse der Elementarzelle bzw. leicht geneigt dazu liegen.

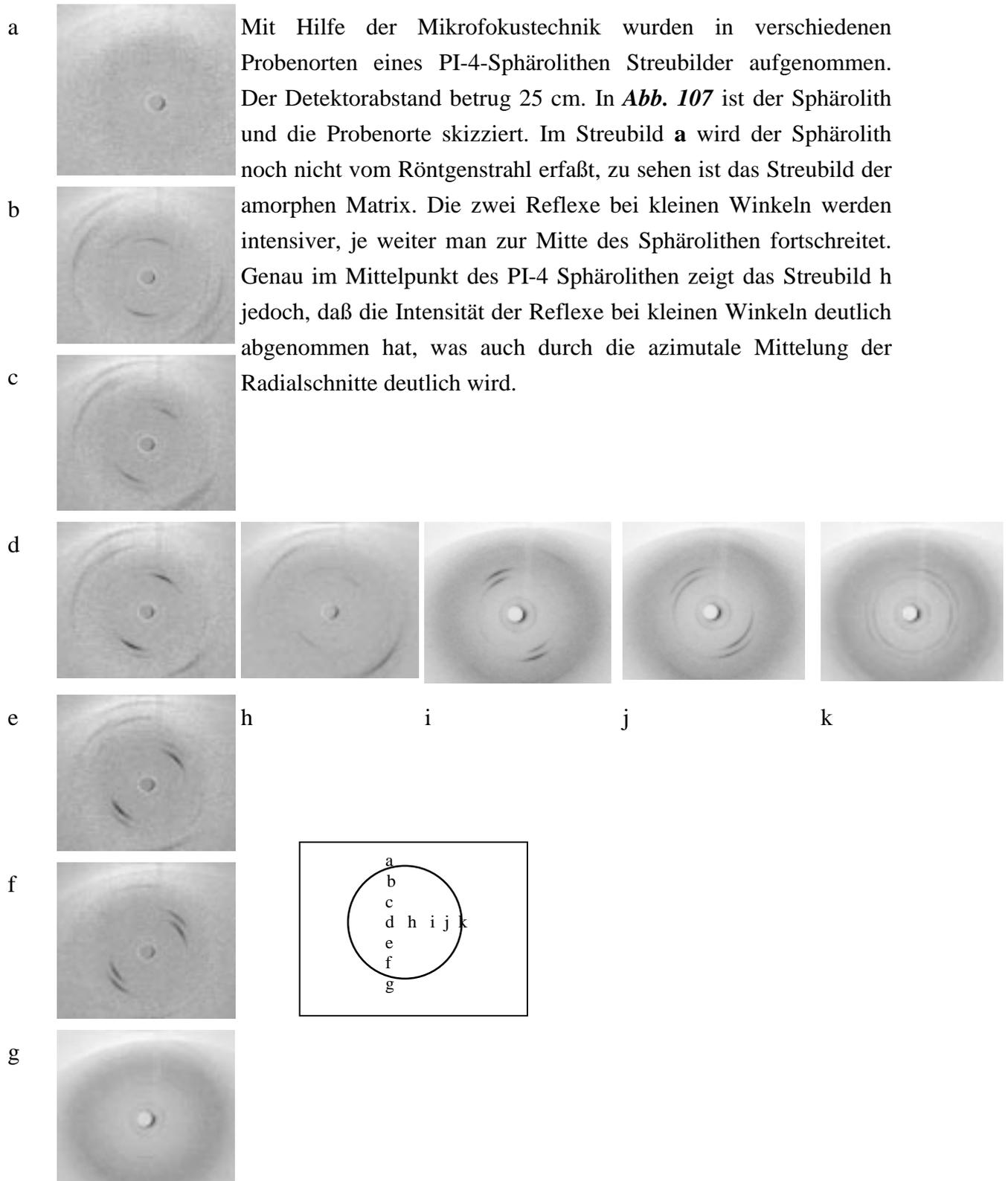


Abb. 107: Zweidimensionale Mikrofokus-WAXS/MAXS-Diagramme eines PEI-4-Sphärolithen in Abständen von $10\ \mu\text{m}$

4.2.3.4 Sphärolithe von PI-B12

Auch die Serie PI weist eine starke Streuung im mittleren Winkelbereich auf. Mikrofokusuntersuchungen an einer sphärolithischen PI-B12-Probe, die bei 256°C aus der isotropen Schmelze kristallisiert wurde, zeigten Vorzugsorientierungen in WAXS und MAXS. Die Reflexlagen und d-Werte sind in der Tabelle 14 aufgeführt. In **Abb. 108** ist das zugehörige Streubild eines PI-B12-Sphärolithen und eine denkbare Elementarzelle abgebildet, die aus den Reflexlagen resp. den d-Werten theoretisch konstruiert wurde. Der Schwerpunktsabstand der mesogenen Wiederholungseinheit beträgt 44 Å, was in etwa der theoretischen Monomerlänge entspricht.

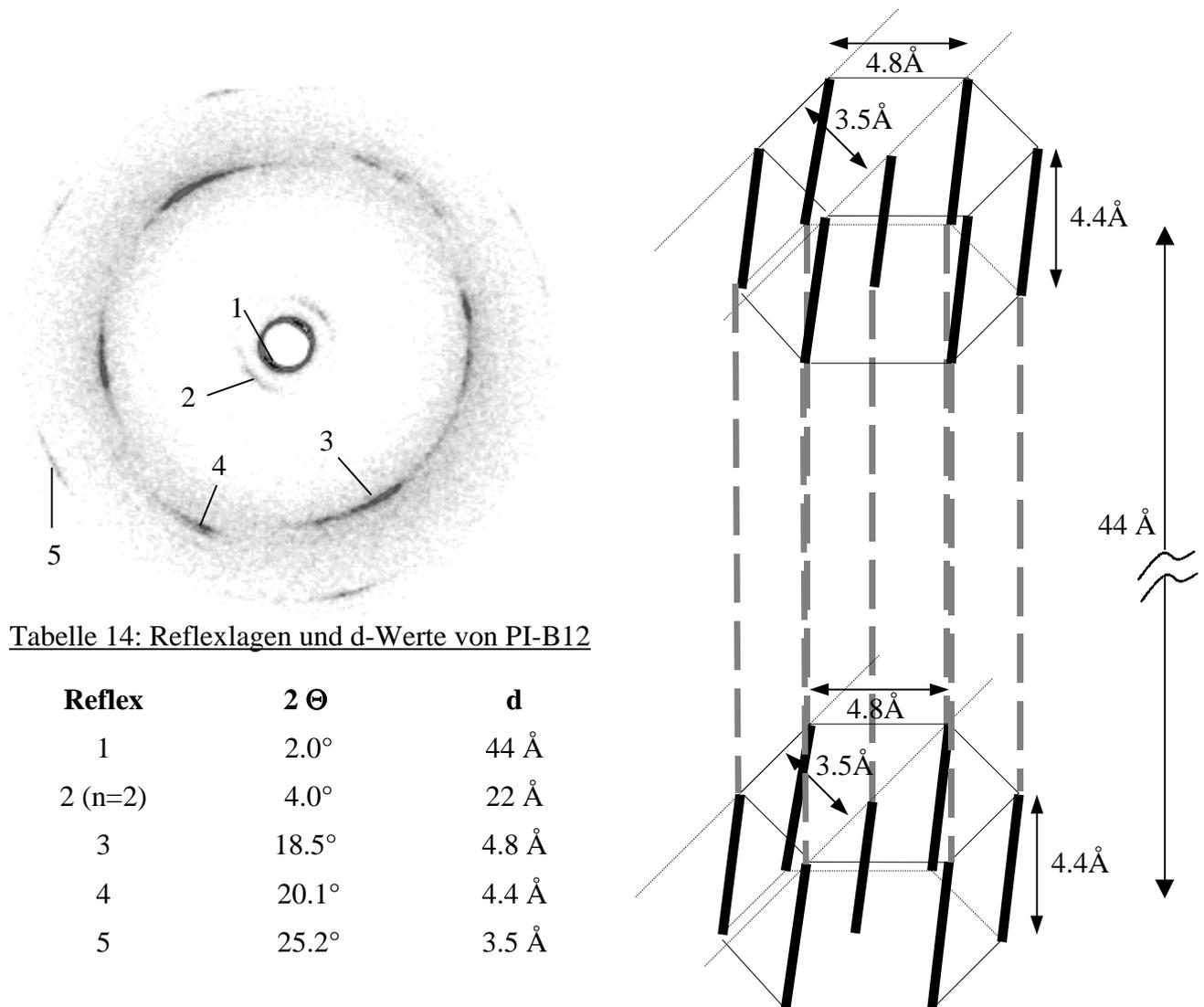


Abb. 108: Mikrofokus-Streubild im PI-B12-Sphärolithen; denkbare Anordnung der Mesogene in einer monoklinen Elementarzelle. Die Spacer sind mit gestrichelter Linie skizziert.

4.2.4 Axialite

Die Vorstufe der Sphärolithe bei der Kristallisation sind Axialite. Die **Abb. 109** zeigt eine polarisationsmikroskopische Aufnahme, in der drei Entwicklungsstadien eines smektischen Sphärolithen von PI-B12 zu sehen sind. Zuerst bilden sich federnartige Keime, die dann zu Büscheln heranwachsen (**Abb. 109_1** und **_2**). Nach einer gewissen Zeit krümmt sich die Wachstumsrichtung und der Axialit wächst zu einem Sphärolithen (**Abb. 109_3**) zusammen. Wie auch spätere Mikrofokusuntersuchung zeigte, sind die Formgrenzen in smektischen Sphärolithen oft schlecht ausgeprägt und ragen weit in die isotrope Matrix hinein (vgl. **Abb. 115**).

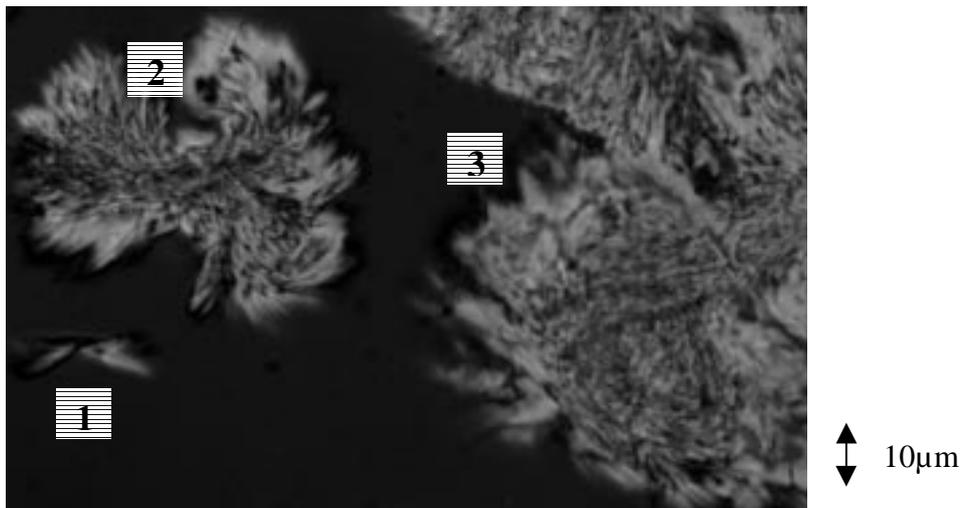


Abb. 109: Ein Axialit (1) von PI-B12 entwickelt sich über einen Dendriten (2) zum ungeordneten Sphärolithen (3)

Eine Probe von PS-N10 wurde, analog zur Vorgehensweise beim Sphärolithen in **Kap. 4.2.3.1**, aus der isotropen Schmelze kristallisiert, jedoch in einem früheren Stadium abgeschreckt.

Bei der folgenden Röntgenmikrofokus-Messung am Axialiten von PS-N10 wurde, aufgrund eines kleinen Beamstops, neben dem Reflex bei $2\Theta = 5^\circ$ ($d = 1.8$ nm) noch die MAXS-Reflexion bei $2\Theta = 2.5^\circ$ ($d = 3.6$ nm) erfaßt. Im Weitwinkelbereich ist wieder ein scharfer Braggreflex, der einem mittlerem Molekülabstand von 0.37 nm entspricht, zu sehen (**Abb. 110a**).

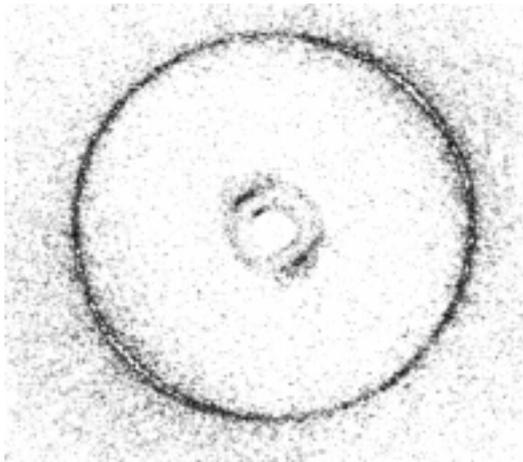
**a** WAXS + MAXS**b** MAXS

Abb. 110: 2D-Röntgendiagramme von PS-N10, d (Schicht) = 1,8 nm and 3,6 nm, g (Bragg) = 3,7 Å

Die nachfolgende **Abb. 111** zeigt ein Feld von Mikrofokus-Streubildern, die entlang der Probe, in der sich ein Axialit von PS-N10 befand, aufgenommen wurden und hier, der Probenaufsicht entsprechend, angeordnet sind. Die Reflexe weisen auf eine deutliche Vorzugsorientierung der Schichtebennormalen zur Längsausrichtung des Axialiten. Außerhalb des Axialiten sieht man nur eine schwache isotrope MAXS.

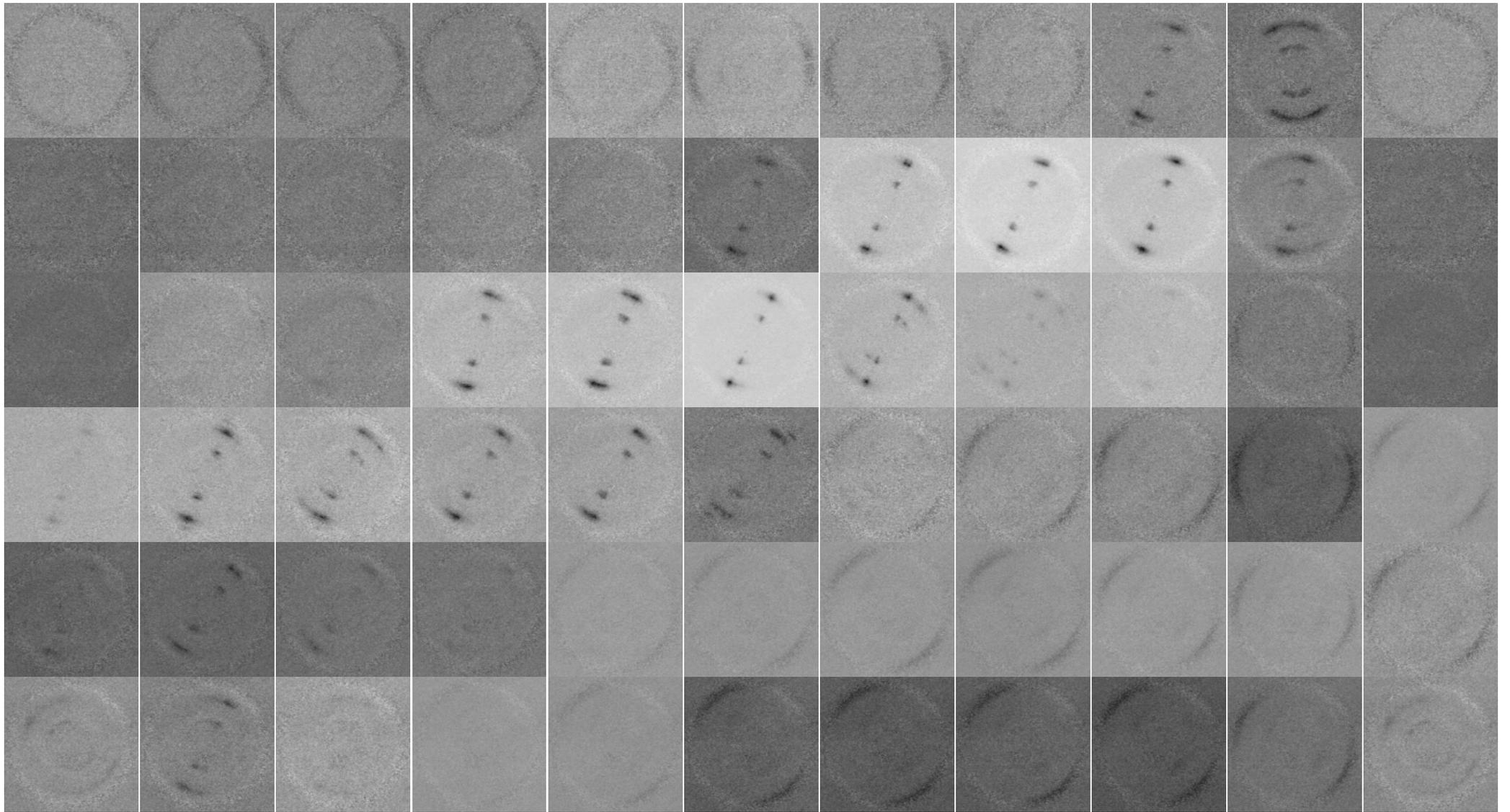


Abb. 111: *Scanning Experiment: MAXS-Streubilder eines PS-NiO Axialiten.*

4.2.5 Smektische Sphärolithe PEI

4.2.5.1 Sphärolithe von PEI-22

In verschiedenen Arbeiten^{27,49} wurde das Phasenverhalten der Polymerreihe PEI-n eingehend untersucht. Die Polymere bilden, abhängig von der Spacerlänge und Temperatur, monotrope flüssigkristalline Phasen aus. Bei hohen Spacerlängen wurde außerdem die Bildung von smektischen Sphärolithen beobachtet, die keine LC-Phase durchlaufen, aber dennoch eine Schichtstruktur aufweisen²⁷. Mit Hilfe der Mikrofokustechnik wurde nun ein smektischer Sphärolith von PEI-22 untersucht, der aus der unterkühlten isotropen Schmelze bei $T = 151^\circ\text{C}$ nach 130 min zu einem Durchmesser von $50\mu\text{m}$ gewachsen war. In der Mittelwinkelstreuung entsteht ein Schichtreflex bei $2\Theta = 2.6^\circ$, der einem Schichtebenenabstand von $d = 3.4\text{ nm}$ entspricht. Dieser Schichtreflex ist innerhalb des Sphärolithen sichelförmig orientiert, außerhalb isotrop. Bei der Kristallisation der Serie PEI neigen die Lamellen stark dazu um ihre Achse zu tordieren. Es entsteht eine „Sonnenräder“-Textur, bei der die Arme des Malteserkreuzes bogenförmig entarten (**Abb. 112**). Teilweise ist gar kein Malteserkreuz mehr zu erkennen. Die Textur innerhalb der Sphärolithe ist dann ungeordnet und auch die Grenzen zur umgebenden Matrix sind stark gestört. In sehr dünnen Probenbereichen erinnert die Textur an eine schlierenartige LC-Textur. In **Kap. 4.2.5** zeigen, daß kein radialsymmetrisches Wachstum vorliegt, sondern eine Kumulation von Schichten zur Keimbildung führt. Hier ist als Ursache ebenfalls eine Phasenseparation anzunehmen.

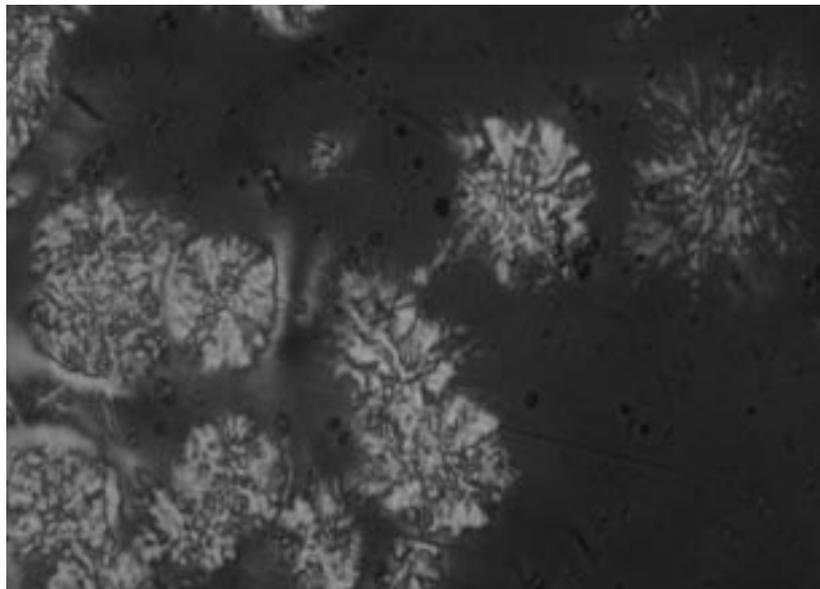


Abb. 112: Smektische Sphärolithe von PEI-22

Die **Abb. 113** zeigt 12 Streubilder an verschiedenen Orten des Sphärolithen (anhand der Buchstaben skizziert), die im Abstand von jeweils $10\mu\text{m}$ aufgenommen wurden. Anhand der azimuthalen Reflexbreite ist eine Abnahme der Orientierung zu den Rändern des Sphärolithen zu erkennen.

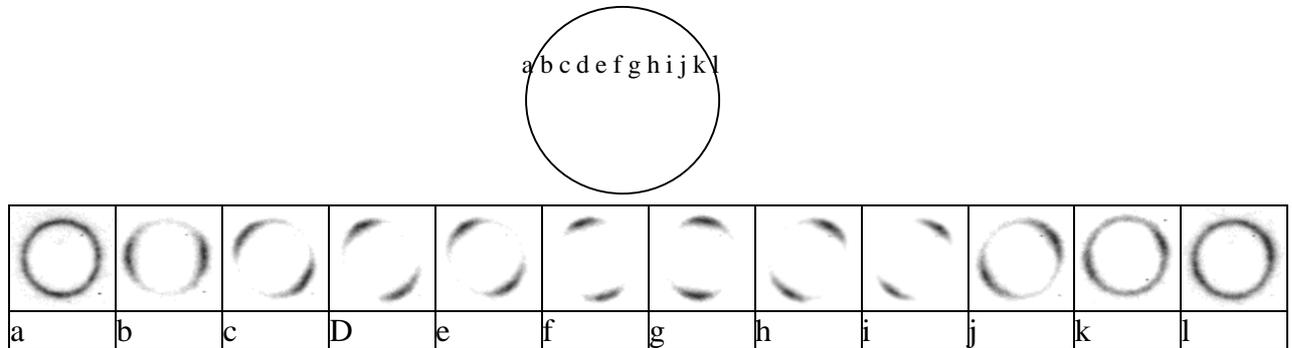


Abb. 113: MAXS-Streubilder eines PEI-22 Sphärolithen, aus der isotropen Schmelze bei 151°C ; Skizze der Meßpunkte im Sphärolith

Die WAXS zeigt vier schwache Kristallreflexe, deren azimuthale Maxima näherungsweise senkrecht zur Schichtebene liegen. Das deutet darauf hin, daß eine orthorombische, smektisch kristalline Phase S_E vorliegt.

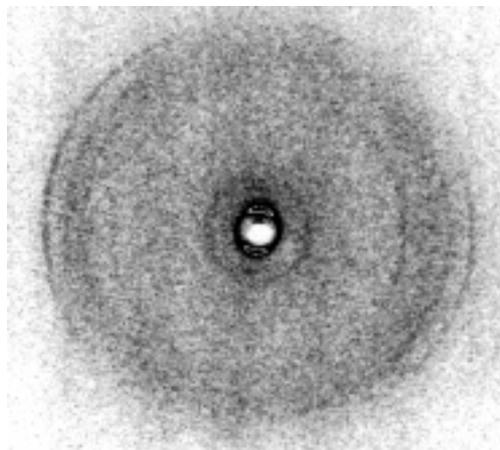


Abb. 114: WAXS/MAXS-Diagramm am Ort g des Sphärolithen von PEI-22

4.2.5.2 Smektische Sphärolithe PEI-16

Auch das PEI-16 bildet bei der Kristallisation aus der isotropen Schmelze eine smektisch kristalline S_E -Phase mit einer sphärolithischen Überstruktur aus. Das Mikrofokus-Scanning-Experiment an einem der Sphärolithe mit „Sonnenrad“-Textur ergibt das in **Abb. 115** dargestellte Muster von Streubildern. Im Gegensatz zu dem in Kap. 4.2.3.3 untersuchten Sphärolithen von PS-P5, existieren, auch in Bereichen außerhalb des skizzierten Sphärolithenumfangs, Streubilder mit deutlicher Vorzugsorientierung. Das liegt daran, daß die PEI-n Sphärolithe nicht so klare Abgrenzungen aufweisen und eher eine dendritische Charakteristik besitzen. Auch eine Radialsymmetrie ist, anhand des Verlaufes des Direktors in den Streubildern, nicht zu erkennen. Stattdessen sieht man eine kontinuierliche Änderung der Orientierung.

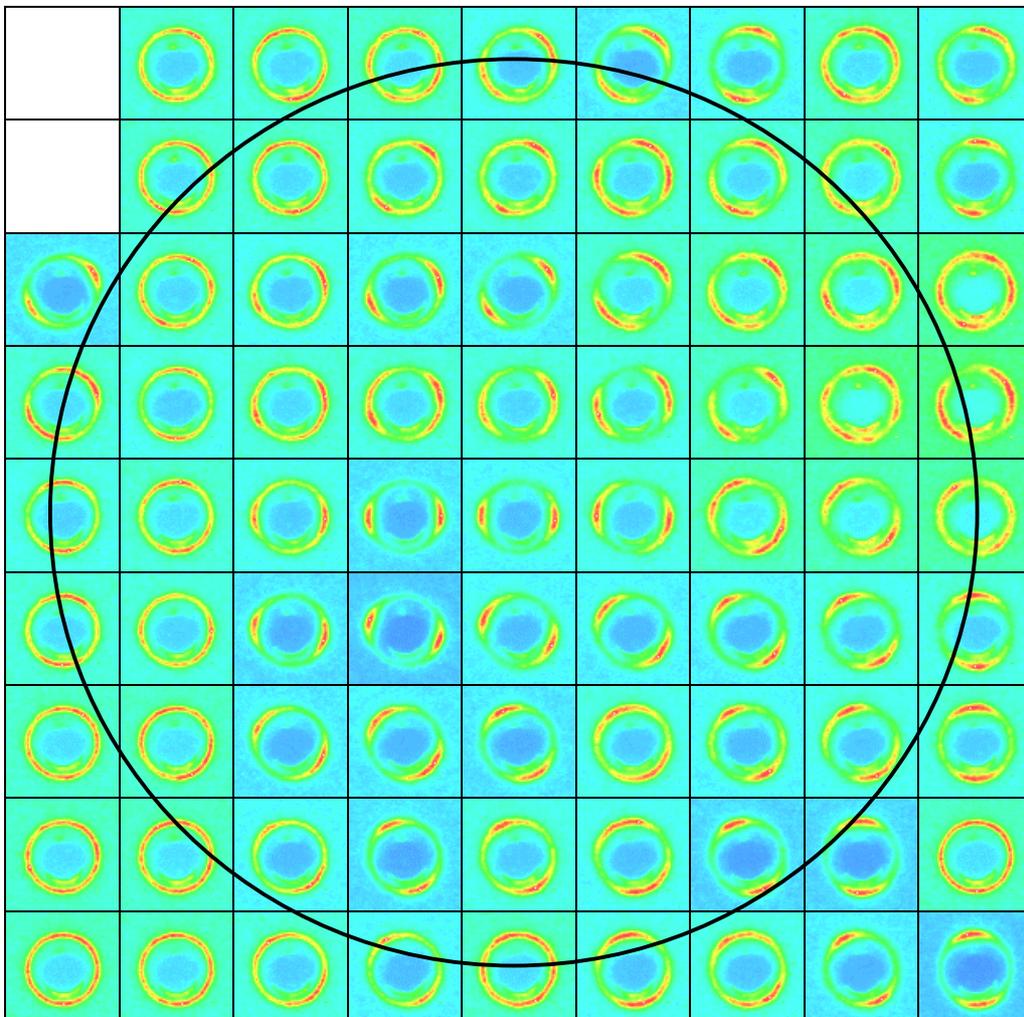


Abb. 115: Streubilder eines Pei16-Sphärolithen; 30 *30 μm mit Schrittweite von 3.75 μm

5 Diskussion

5.1 Phasenverhalten der Serie PEI-B

Die Synthese der Polymere PEI-B von Kricheldorf et al. hatte das Ziel, die bisher maximal erreichte Länge der einheitlichen Alkylspacer von $-(\text{CH}_2)_{22}$ zu überschreiten. Durch Esterkopplung ist diese Verlängerung um Spacereinheit um bis zu 16 CH_2 -Gruppen erreicht worden¹. Das Phasenverhalten der Polymere vom Typ PEI-B mit verschiedenen Spacerlängen wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie, der DSC und der zeitaufgelösten Röntgenstreuung ausführlich untersucht. Die Ergebnisse sind in Kap. 4.1.1 dargestellt. Im Folgenden wird auf das Phasenverhalten der Serie PEI-B im Detail eingegangen.

5.1.1. LC-Phasen der Polymerserie PEI-B

Die von Kricheldorf et al.¹ synthetisierte Serie PEI-B bildet in Abhängigkeit von der Spacerlänge z.T. flüssigkristalline Phasen aus. Diese Phasen wurden mit Hilfe der DSC, der Polarisationsmikroskopie und der Röntgenstreuung bzgl. Phasenübergangstemperaturen und Schichtabstände charakterisiert. Auf die Ergebnisse, die im **Kap. 4.1.1 (Tab. 6 und Tab. 7)** aufgeführt sind, wird im folgenden eingegangen.

5.1.1.1. Tendenzen der flüssigkristallinen Mesophasen von PEI-B

Mit Hilfe der DSC (**Kap. 4.1.1.3**) wurde herausgefunden, daß die entstehenden Mesophasen der Serie PEI-B für $n = 2$ und 4 enantiotrop, für $n = 8$ und 12 monotrop sind. Für $n = 2, 4$ und 8 wurden die Mesophasen als flüssigkristallin identifiziert. Das Polymer PEI-B16 mit der längsten Spacereinheit (insgesamt 36 CH_2 -Einheiten) bildet überhaupt keine flüssigkristallinen Phasen aus.

Mit Hilfe der zeitaufgelösten Synchrotron-Röntgenstreuung (**Kap. 4.1.1.5a**) während des Abkühlens konnte gezeigt werden, daß auch das PEI-B12 beim Abkühlen eine flüssigkristalline Phase bildet. Für $n = 2, 4, 8$ und 12 liegen die Monomere kurz unterhalb des Schmelzpunktes in total gestreckter Form vor: Die ermittelten d -Werte entsprechen den theoretischen mittleren Schichtabständen $d_{\text{th,max}}$ für den Fall, daß das Mesogen die transoide Konformation, und die Spacer die *tt*-Konformation besitzt^{102,103}. Es handelt sich also um die flüssigkristalline smektische Phase S_A .

Eine Besonderheit fiel bei den SAXS-Untersuchungen in **Kap. 4.1.1.5b** auf. In **Abb. 48-Abb. 51** wird beschrieben, daß auch durch die LC-Phase eine diskrete SAXS existieren kann. Es ist anzunehmen, daß die diskrete Streuung von den, beim Abkühlen entstehenden Bâtonnets durch Dichtefluktuationen, erzeugt wird. Im Polarisationsmikroskop wurden in dem Temperaturbereich, in dem die SAXS auftritt, die Entstehung der Bâtonnets beobachtet.

Auf die molekulare Struktur innerhalb der Bâtonnets wird im **Kap. 5.4.1** näher eingegangen. Eine weitere, mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie beobachtete LC-Textur ist die Schlieren-Textur (S_C), die sich durch Abschrecken in Eiswasser einfrieren läßt. Diese Textur wurde mit Hilfe der Mikrofokussmethode untersucht. Die Ergebnisse sind im **Kap. 4.2.2.2** dargestellt und werden in **Kap. 5.4.2** diskutiert.

5.1.1.2 Stabilität der flüssigkristallinen Phase in Abhängigkeit vom Verhältnis Mesogen- zu Spacerlänge

Die Serie PEI-B zeigt ein, aus anderen Poly(ester imiden) bekanntes, Verhalten der Mesophasenbildung in Abhängigkeit von der Spacerlänge¹⁰⁴: Die Tendenz zur (enantiotropen) LC-Phasenbildung nimmt, mit zunehmender Anzahl der C-Atome des aliphatischen Spacers, ab. Die Größe der Temperaturfenster, in dem die Mesophasen stabil sind, nehmen mit zunehmender Spacerlänge ab.

Die maximale Anzahl von Methyleneinheiten betrug bei der Serie PEI-B $n_{\text{ges}} = 36$. Eine von Gieseler² untersuchten Serie PEI-A, die eine geringere Anzahl an Methyleneinheiten von $n_{\text{ges}} = 7-16$ besitzt, ist in **Abb. 116** gezeigt.

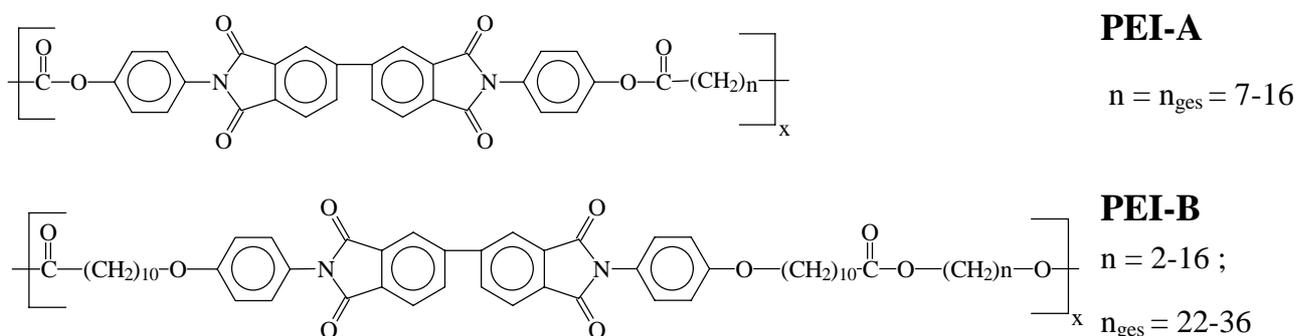


Abb. 116: Strukturformeln der Serien PEI-A und PEI-B

Trotz der Einheitlichkeit der mesogenen Gruppe, zeigt im Vergleich zum PEI-B das PEI-A bezüglich des Phasenverhaltens der flüssigkristallinen Phase einen entgegengesetzten Effekt: Mit zunehmender Spacerlänge wird hier die Tendenz der enantiotropen LC-Bildung größer³.

Der Vergleich der beiden Serien verdeutlicht, daß die Bildung der Mesophasen nicht einzig von der Mesogenlänge, sondern vielmehr vom Verhältnis der Spacerlänge zur Mesogenlänge abhängt, was in **Abb. 117** gezeigt wird. Hier sind die Übergangstemperaturen beim Abkühlen der Serien PEI-B und PEI-A gegen das Verhältnis von Spacer- zu Mesogenlänge aufgetragen. Auffällig ist, daß aufgrund der z.T. extremen Spacerlängen, das Verhältnis von Spacer- zu Mesogenlänge Werte bis zu 2 erreicht. Die Kurvenschnittmenge beschreibt dann den Bereich, in dem die LC-Phase stabil ist. Wird das Verhältnis von Spacer- zu Mesogenlänge besonders groß resp. besonders klein, findet der Übergang in die smektisch-kristalline Festphase direkt beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze statt, ohne daß eine LC-Phase durchlaufen wird.

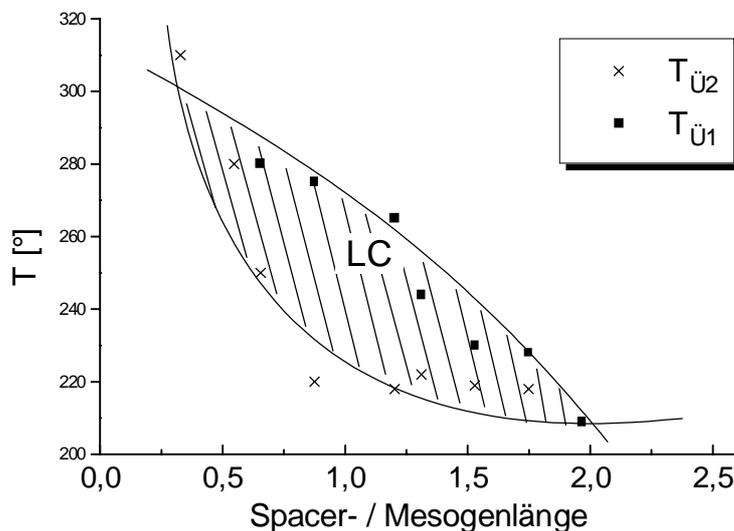


Abb. 117: Phasenumwandlungstemperatur der Serie PEI-A/B¹ in Abhängigkeit vom Verhältnis der Spacerlänge zur Mesogenlänge während des Aufheizens

Ein solches Verhalten konnte in der Serie PI nicht gefunden werden, hier wurden aber auch nur Polymere bis $n = 12$ untersucht. Die von Kricheldorf et al.¹⁸ gefundenen Werte für das Polymer PI-BP mit geraden n in gleicher Weise aufgetragen. Hier ist der Verlauf der beiden Übergangstemperaturen nahezu linear. Die $T_{\text{Ü}}$ nehmen mit zunehmenden Verhältnis von Spacer- zu Mesogenlänge kontinuierlich ab.

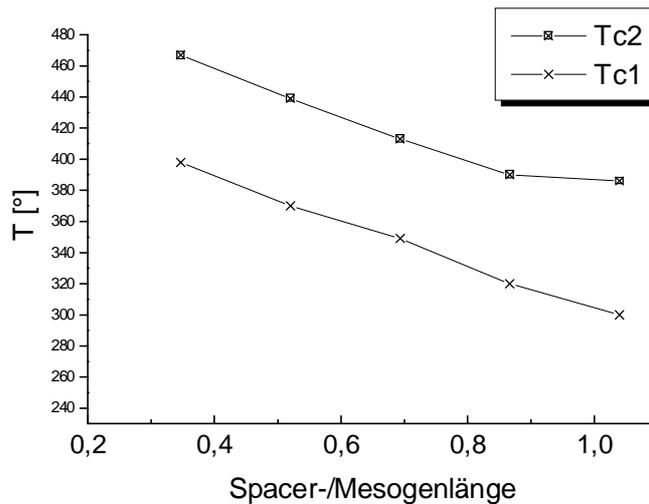


Abb. 118: Phasenumwandlungstemperatur des $PI-BP^{18}$ in Abhängigkeit vom Verhältnis der Spacerlänge zur Mesogenlänge während des Aufheizens

Die Serie PEI (Mesogen aus Aminobenzoesäuretrimellitimid Struktur (siehe **Kap. 3.4.1.1**) mit Spacerlängen von $n = 4$ bis 22 zeigte ein ähnliches Verhalten, wie die oben genannten Serien PEI-A/B ($n = 7$ bis 36). In **Abb. 119** sind die Werte für PEI aus Lit.^{24,35} in der gleichen Weise aufgetragen. Auch hier ist die Abhängigkeit vom Mesogen- zu Spacerlänge auffällig. In einem Bereich zwischen 0.5 und 1.5 ist die LC-Phase stabil, bei großen Werten entsteht keine LC-Phase mehr und zu sehr kleinen Werten laufen die idealisierten Kurven zusammen, so daß anzunehmen ist, daß auch hier keine LC-Phase mehr existiert.

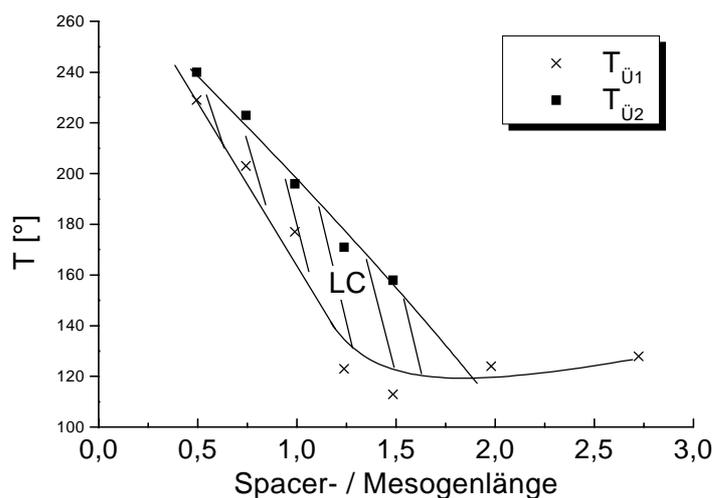


Abb. 119: Phasenumwandlungstemperatur des PEI^{24} in Abhängigkeit vom Verhältnis der Spacerlänge zur Mesogenlänge während des Abkühlens

5.1.2 Höher-geordnete smektische Phasen

Beim Abkühlen bzw. Aufheizen der Polymerserie PEI-B sowie beim Tempern aus der isotropen Schmelze wurden mit Hilfe der Röntgenstreuung (**Kap. 4.1.1.6**) verschiedene S_H -Phasen gefunden. Die von Rabenstein¹ angenommenen Festphasenübergänge der Serie PEI-B wurden hier mit Hilfe der DSC (**Kap. 4.1.1.3**) und der Röntgenstreuung (**Kap. 4.1.1.4**) eingehend untersucht.

5.1.2.1. Kristallinität in den höher-geordneten Mesophasen von PEI-B

Die höher-geordneten S_H -Phase zeigt, wie gewohnt, in der WAXS Kristallreflexe. Die Kristallinität der Polymere PEI-B nimmt aber mit zunehmender Spacerlänge ab (**Abb. 39**). Auch die Mittelwinkelstreuung zeigen die PEI mit längeren Spacern geringere Intensitäten. Die Kristallinität ist auf die Mesogene zurückzuführen, deren relativer Anteil mit zunehmender Spacerlänge geringer wird. Bei der, von Gieseler² untersuchten, Serie PEI-A hingegen, ist die Kristallinität bei sehr kleiner Anzahl von Methylengruppen im Gesamtspacer darauf zurückzuführen, daß die fehlende Beweglichkeit der kurzen Spacer die Kristallisation erschwert. Betrachtet man also die Kristallinität in Abhängigkeit von der Spacerlänge, durchläuft diese ein Maximum.

5.1.2.2 Höher-geordnete smektische Phase S_{HI}

Nach Durchlaufen der flüssigkristallinen S_A -Phase, entsteht beim Abkühlen eine höher-geordnete smektische Phase S_H . Im Ausnahmefall PEI-B16 wird diese direkt aus der isotropen Schmelze gebildet.

Die Phase S_{HI} tritt bei allen Polymeren der Serie PEI-B auf (siehe **Kap. 4.1.1.5**). Dieser ist im Vergleich zu den Schichtreflexen der LC-Phase zu größeren Streuwinkeln verschoben, die Mesogene liegen folglich geneigt zur Schichtebennormalen, was auch durch die Faserdiagramme in **Abb. 64** deutlich wurde. In der Weitwinkelstreuung weist die höher-geordnete Phase mehrerer Bragg-Reflexe auf, so daß davon ausgegangen wird, daß es sich um eine monokline Elementarzelle und somit eine S_H -Phase handelt.

Für lange Spacer ist die Bildung dieser S_{HI} -Phase monotrop, d.h. sie bildet sich nur beim Abkühlen, nicht aber beim Aufheizen aus. Die Phase ist demnach, in Analogie zur S_A -Phase, metastabil (siehe **Kap. 5.1.1**).

5.1.2.2 Höher geordnete smektische Phase S_{H2}

Der bei Rabenstein¹ angedeutete dritte Phasenübergang konnte mit Hilfe der DSC verifiziert werden. Er tritt sowohl beim Aufheizen, als auch beim Abkühlen auf und entspricht dem Phasenübergang $T_{Ü2}$, der mit Hilfe der Röntgenuntersuchung in Kap. 4.1.1.5 beschrieben wurde. Es handelt sich um den Übergang in die höher geordneten smektischen Phase S_{H2} .

Mikroskopische Beobachtungen haben gezeigt, daß aus der smektischen Phase S_{H1} eine, von Keimen ausgehende Kristallisation in die S_{H2} -Phase stattfindet, (**Abb. 60b**). Wenn die Probe bei Temperaturen kurz unterhalb der Phasenübergangstemperatur für lange Zeit und dementsprechend gut kristallisiert, schmilzt die Probe beim erneuten Aufheizen bei höheren Temperaturen. Die DSC-Untersuchungen der bei $T_K = 150^\circ\text{C}$ getemperten Proben von PEI-B12 in **Kap. 4.1.1.3** weisen ebenfalls darauf hin, daß der Übergang in Phase S_{H2} durch eine keiminduzierte Kristallisation stattgefunden hat: Beim Aufheizen der gut kristallisierten S_{H2} schmelzen die Kristalle bei 239° , beim Abkühlen wird die Phase S_{H1} sowie die Phase S_{H2} bis zur Bildung der Phase III durchlaufen. Beim erneuten Aufheizen schmilzt diese bei $T = 233^\circ\text{C}$. Außerdem findet wieder ein Phasenübergang bei 239°C statt, der vermutlich auf einen Memory-Effekt der Sphärolithbildung^{105,106} zurückzuführen ist.

5.1.2.3 Phase III: Der Verlust der Weitwinkelstreuung („Kaltschmelzen“)

Beim isothermen Halten des PEI-B2 bei einer Temperatur von 180°C, also dem Übergang von S_{H1} zu S_{H2} , findet keine merkliche Veränderung der WAXS statt. Beim Abkühlen auf die Raumtemperatur nimmt hingegen, ab einer Temperatur um 100°C, die WAXS-Reflexintensität stark ab (**Kap. 4.1.1.4**).

Der Verlust der Kristallinität deutet auf eine Zerstörung der Kristallite beim Abkühlen hin. Die DSC-Messungen aus **Kap. 4.1.1.3** bestätigt diese Annahme: Beim schnellen Abkühlen wird die Phase II eingefroren, in der die Kristallite noch stabil sind. Beim langsamen Abkühlen hingegen nimmt die Kristallinität ab, was der Vergleich der Schmelzenthalpien beim Aufheizen zeigt. Außerdem fiel beim Kristallisieren aus der isotropen Schmelze (**Abb. 61**) auf, daß die Kristallinität bei tiefen Temperaturen geringere Absolutwerte aufweist.

Zur der Phase, die bei Raumtemperatur vorliegt, gibt es folgende Hinweise: Die in der MAXS der Phase III im Vergleich zur Phase S_{H2} gefundenen engeren Schichtabstände, deuten auf eine Verkürzung der Spacer hin. Vermutlich ist die Elektronendichte im Spacer dadurch sehr stark erhöht, so daß die integrale Intensität der Röntgenstreuung im mittleren Winkelbereich (MAXS) sinkt.

In Analogie zu den Beobachtungen in Folienproben steigt auch bei den Fasern beim Tempern (bei 200°C) die Kristallinität an, während sie beim erneuten Abkühlen in die Phase III reversibel abnimmt (**Abb. 68**).

Beim Übergang in Phase III aus dem Glaszustand (LC-Glas) wurde mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes (50fache Vergrößerung) eine netzartige Struktur von hellen (doppelbrechenden) und dunklen (isotropen) Bereichen beobachtet. Die Ergebnisse der Lichtstreuung (**Kap. 4.1.1.2**) ergab eine Größenordnungen der Wiederholungseinheit von 1µm. Diese wird mit der Röntgenmikrofokusstreuung nicht erfaßt, so daß noch höhere auflösende Methoden (TEM) gefordert sind. Außerdem wird vorgeschlagen, die beobachtete Netzstruktur mit Hilfe der USAXS zu untersuchen.

5.1.3 Kristallisation der Mesophasen

Bei der isothermen Kristallisation von PEI-B2 bei 250°C entsteht die höher-geordnete S_{H1} Phase aus der LC-Phase. Domänen mit granularer Textur entstehen aus der flüssigkristallinen Fächertextur, wie es in **Kap 4.1.1.7** in der **Abb. 60a** gezeigt ist. Wutz¹⁰⁷ zeigte, daß das Wachstum der Kristallite bei bestimmten Polyesterimiden, von eindimensionalen Keimen, den Disklinationszentren der flüssigkristallinen Phase, ausgeht. Ruland et al.¹⁰⁸ nahmen für die Kristallisation aus der LC-Phasen an, daß die Domänengrenzflächen und Disklinationszentren als heterogene Keimbildner auftreten. Die Dimensionalität des Wachstums liegt in dem Fall bei $D = 3 - n = 2$. Obwohl in der flüssigkristallinen Phase schon

eine dreidimensionale Orientierungsfernordnung vorhanden ist, findet die Kristallisation in Domänen (Avrami-Exponent $n = 2$) statt, die vermutlich durch eine Phasenseparation oder thermische Keimbildung induziert ist. Gieseler² beschreibt die Kristallisation aus der LC-Phase als eine von Fransenkeimen ausgehenden Dichteagglomeration. Hierbei entsteht eine diskrete SAXS, die in dieser Arbeit auch schon bei der Bildung der LC-Phase beobachtet wurde (**Kap. 4.1.1.5b und 5.1.1.1**) Auch hier ist eine Art Keimbildung denkbar. Die „Keime“ sind dabei die durch Phasenseparation agglomerierten Fransenbündel, die an bestimmten Orten durch thermische Schwankungen gebildet werden. An dies Bündel können sich weitere Molekülstränge anlagern („Sekundärprozess“) und somit ein „Wachstum“ vorantreiben. Somit wären z.B. Bâtonnets, welche solche höher-geordneten Bereiche ausmachen als Vorstufen der LC-Phasenbildung bei langsamen Abkühlen aus der isotropen Schmelze (z.B. der Fächertextur) zu deuten. Das kristalline Analogon sind die Axialite, als Vorstufe von Sphärolithen. Die Polarisationsmikroskopischen Beobachtungen in **Kap. 4.1.1.1** unterstützen diese Vermutungen. Die Ergebnisse der Mikrofokusexperimente an eingefrorenen Bâtonnets sind in Kap. 4.2.1 gezeigt und werden in **Kap. 5.4.1** diskutiert.

Die Ergebnisse des **Kap. 4.1.1.6** zeigten, daß beim Kristallisieren ein nicht-kristalliner Anteil in der Probe existiert, nachdem die Hauptkristallisation bereits abgeschlossen ist. In diesem nicht-kristallinen Anteil existiert eine Schichtordnung, wie sie aus der LC-Phase bekannt ist. Die Reflexlage ist jedoch, im Vergleich zu dem Beginn der Kristallisation, leicht zu größeren Winkeln verschoben. Das bedeutet, daß eine geringfügige Schichtverkürzung (möglicherweise sogar Erhöhung der Ordnung $S_A \rightarrow S_C$) auch in den nicht-kristallinen Bereichen stattgefunden hat. Vergleiche dazu auch die Ergebnisse der isothermen Kristallisation der Serie PI aus der LC-Phase in **Kap.4.1.4.3**, S. 105-107.

An den Ergebnissen in **Kap. 4.1.1.6** wurde gezeigt, daß sich, während der isothermen Kristallisation aus der isotropen Schmelze bei $T = 180^\circ\text{C}$, die Phase S_{H2} bildet. Hier ist nach Langzeitkristallisation kein zweiter Reflex der nicht-kristallinen Phase mehr zu erkennen.

In **Kap. 4.2.2.2** wurde gezeigt, daß die Keimbildung bei der Kristallisation aus dem smektischen Glaszustand des PEI-B nicht bevorzugt an Disklinationsgrenzen stattfindet. Es wird vielmehr eine homogene Verteilung der Kristallkeime über die gesamte Probe gefunden. Auch mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie wurde nie eine bevorzugte Keimbildung an Domänengrenzen oder -zentren beobachtet. Diese Ergebnisse lassen eine thermische Keimbildung bei der Kristallisation aus der LC-Phase der Serie PEI-B postulieren.

5.2 Faserdiagramme der Serie PEI-B

Wenn Fasern aus der Schmelze des PEI-B2 hergestellt werden, wird die flüssigkristalline Phase (S_A oder S_C) gebildet. Diese wird entweder mit einer hohen Vorzugsorientierung der Molekülketten in Fasersymmetrie eingefroren, oder aber sie wird nur durchlaufen und eine höher geordnete smektische Phase S_H wird gebildet. Die Ausrichtung der molekularen Bausteine beim Faserverzug ist abhängig vom Ausgangszustand, worauf im nachfolgenden Kapitel genauer eingegangen wird.

5.2.1 Orientierung in Fasern aus verschiedenen Aggregatzuständen

Beim Herstellen der Fasern aus unterschiedlichen Ausgangszuständen, nämlich der isotropen Schmelze und der anisotropen flüssigkristallinen Schmelze, fiel in der Serie-PEI-B auf, daß sich die Streubilder in der Lage der Schichtreflexe sowie der Braggreflexe voneinander unterscheiden (**Kap.4.1.1.7**):

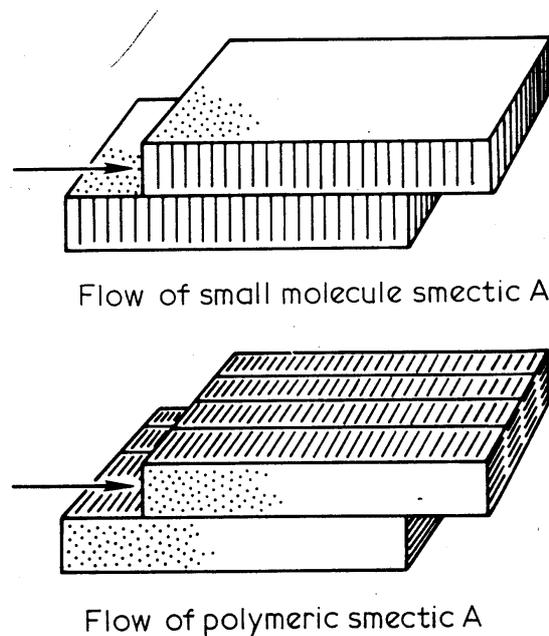


Figure 12 Schematic comparison of the flow of small molecule and smectic S_A phases

Abb. 120: Skizze der Orientierung in nieder- bzw. hochmolekularen Proben¹³²

Wird die Faser aus der isotropen Schmelze gezogen, orientieren sich die Moleküle in Faserrichtung und es findet eine Staffelung der Mesogene statt (S_C -Phase), die zu dem Vierpunktdiagramm führt. Im Falle der Orientierung aus der anisotropen Schmelze erzeugen die, parallel zur Faserrichtung orientierten, Schichten eine äquatoriale MAXS-Reflexion. Solche, am Äquator auftretenden Schichtreflexe, wurden bereits von Kricheldorf²³, Krigbaum¹⁰⁹ und Watanabe¹¹⁰ an smektischen Phasen gezeigt, welche durch Scherung erzeugt worden waren. Krigbaum et al. fanden an niedermolekularen Verbindungen, daß durch Scherung eine Ausrichtung der Schichten entlang des Schergefälles erfolgt (**Abb. 120**). Dieses führte ebenfalls zu einem Schichtreflex am Äquator (vgl. **Abb. 65,67,68**). Bei Polymeren kommt nun die Möglichkeit der Ausrichtung entlang der langen Molekülketten hinzu. Dieses führt zu meridionalen Reflexen bzw. bei gestaffelten Mesogenen smektischer Phasen zu Vierpunktdiagrammen.

Die Mesogene der oben genannten Polymere bestanden stets aus Biphenyleinheiten. Diese besitzen, vermutlich aufgrund ihrer geringen lateralen Wechselwirkung, eine ausgeprägte Fähigkeit der Orientierung entlang des Scherfeldes. Im anisotropen Schmelzzustand ist der Zusammenhalt der bereits vorhandenen Schichtstrukturen bereits so groß, daß hier eine Ausrichtung der Schichten erfolgt. Analog zu den durch Faserverzug aus der anisotropen Schmelze orientierten Schichten, entsteht durch Scheren der Probe PEI-B4 aus der Fächertextur eine, zur Scherrichtung senkrechten, Streifentextur. Diese wird in **Abb. 30** gezeigt und in **Kap. 4.1.1.2** mit Hilfe der Lichtstreuung untersucht (**Kap. 5.4.1**). Es ist denkbar, daß in Analogie zu den von Krigbaum untersuchten Scherprozessen¹¹¹, die Schichten und nicht die einzelnen Moleküle aneinander abgleiten.

Betrachtet man die simultan erfasste Weitwinkelstreuung (**Abb. 66**), sieht man bei der, aus dem isotropen Zustand hergestellten Faser, einen amorphen WAXS-Halo am Meridian. Beim Streubild der kristallisierten Faser, treten zusätzlich drei Kristallreflexe, ebenfalls am Meridian, auf. Dieses zeigt eine parallele Anordnung der Mesogene sowie der c-Achse zur Faserachse. Die aus der anisotropen Schmelze erzeugten Faser zeigt im Gegensatz dazu keine meridionalen WAXS-Reflexe (**Abb. 67**). Der amorphe Halo dieser Faser zeigt eine Aufspaltung zu einem Vierpunktdiagramm, was auf eine zur Faserachse verkippte Anordnung der Mesogene schließen läßt..

Zusammenfassend kann gesagt werden: In Fasern der Serie PEI-B, die aus der isotropen Schmelze erzeugt werden, findet der Übergang in die LC-Phase durch normales Fließverhalten, bei denen aus der anisotropen Schmelze durch anomales Fließverhalten statt. Beim Übergang in die smektisch kristalline Faser (durch Tempern), bleibt die Fließorientierung der LC-Phase erhalten (**Abb. 67**). **Abb. 121** zeigt das Modell der Anordnung der Mesogene und damit der mesogenen Schichten in den beiden Fasern.

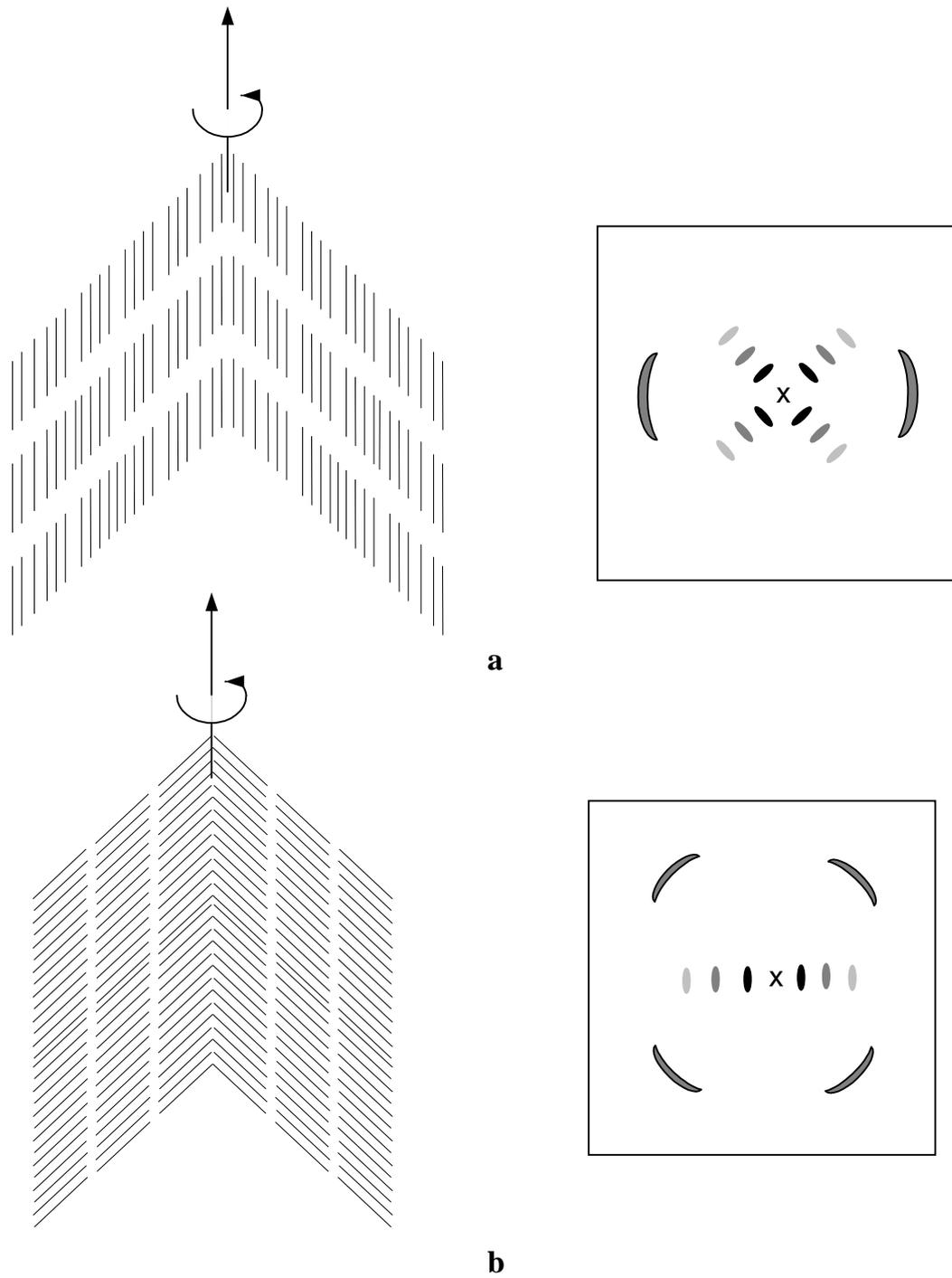


Abb. 121: Schematische Darstellung der Mesogenorientierung der Serie PEI-B und die dazu gehörenden Faserdiagramme (schematisch), bei (a) normaler und (b) anormaler Fließorientierung; Pfeil = Faserachse

5.3 Korrelation durch Struktureinheiten hoher Elektronendichte

Die bei der Serie PI und PS zeigen, neben den üblichen MAXS-Reflexen der mittleren Mesogenschwerpunktsabstände, eine zweite Schichtreflexion, die bzgl. der Lage und Intensität nicht der 2. Ordnung entspricht. Sie wird durch eingebauten aromatischen Einheiten aufgrund bestehender Elektronendichteunterschiede erzeugt. In **Kap. 4.1.4.3** zeigt **Abb. 84** die Streukurven der Polymere.

Von PI-BP10 und PS-N10 wurden die theoretischen d -Werte⁶⁹ berechnet und in der nachfolgenden **Abb. 122** skizziert. Desweiteren anhand des Molekülaufbaus gezeigt, daß die Symmetrie und der Unterschied des molekularen Aufbaus die entscheidende Rolle für die Tatsache spielt, daß z.B. die Reflexmaxima der PSN-10 genau um Faktor 2 voneinander liegen. Der Abstand der Elektronendichteren Molekülbausteine beträgt je 2nm (**Abb. 122b**).

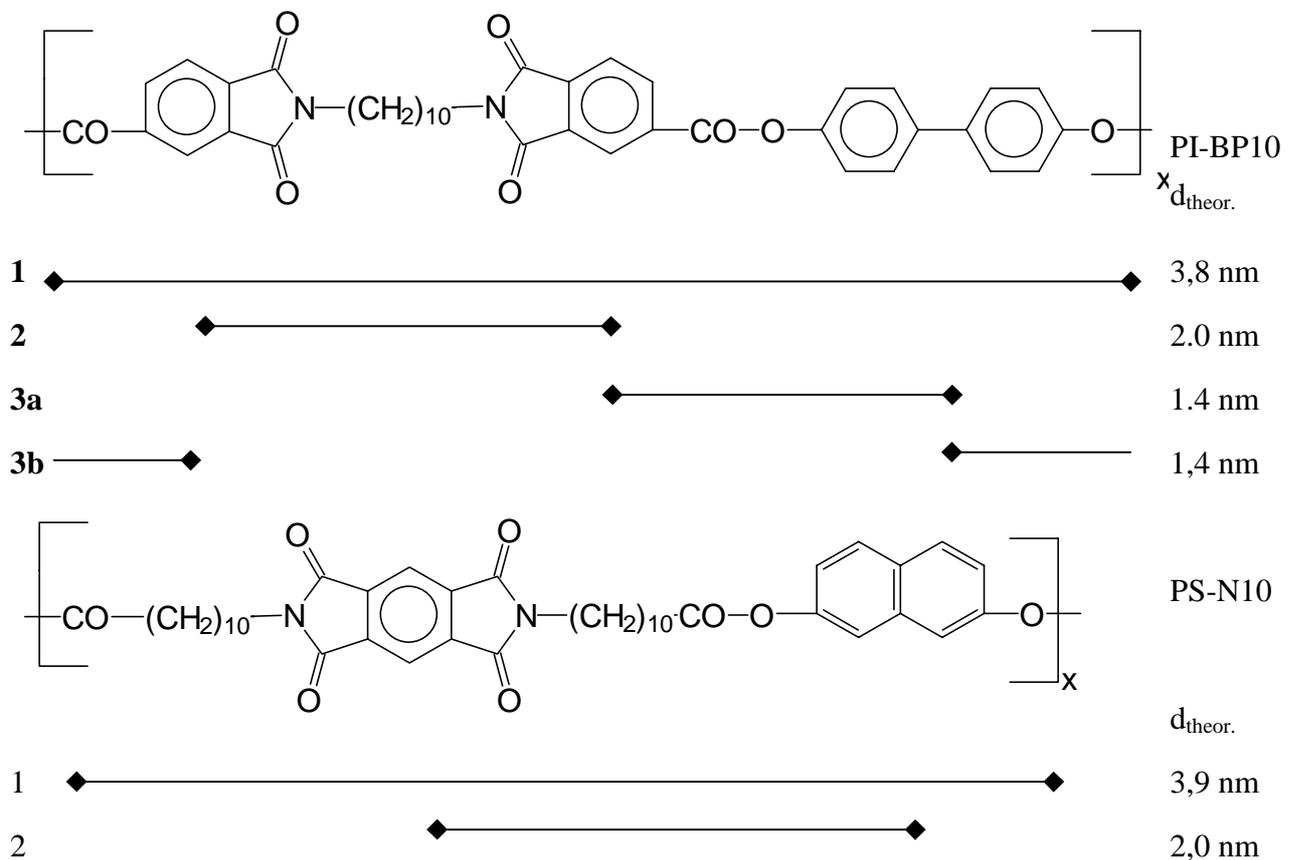


Abb. 122: Molekülstruktur (a) des PI-BP10 und (b) PS-N10; theor. berechnete Abstände

Die Tabelle 8 zeigt am Beispiel PI-BP10, daß die nach dem oben genannten Modell theoretisch ermittelten d -Werte mit den experimentellen Daten übereinstimmen (die konstante Abweichung ist Staffelung der Mesogene zurückzuführen). Auch für PS-N10 stimmen die Werte mit den theoretischen überein.

Tabelle 15: Theoretisch und experimentell ermittelte d-Werte des PI-BP10

Reflex	d (theoretisch) [nm]	d (experimentell) [nm]
1 (Gesamtmesogen)	3,8	3,4
2	2,0	1,7
3	1,4	1,1

Das Verhältnis der integralen Reflexintensitäten je nach der Beschaffenheit der elektronenreichen Molekülbausteine. Das Verhältnis MAXS-Reflexintegrale (Streukraft) - bei Auftragung I_s^2 gegen s - wurde für die drei betrachteten Polymere in **Tabelle 16** aufgelistet.

Tabelle 16: Anteile der Korrelationen

Korrelation	Reflex 1	Reflex 2
PI-BP10	1	8
PI-N12	1	0,7
PS-N10	1	23

In der **Abb. 123** wird nun ein Modell des Elektronendichteprofiles aufgezeigt. Mit „1“ wird der mittleren Schwerpunktsabstände der Mesogene (des gesamten Monomers) bezeichnet. Der Wert „2“ beschreibt den Abstand des Mesogen zur aromatischen Einheit. Auf der x-Achse ist der Ort der Elektronendichte im 2-dimensionalen Maßstab aufgezeigt. Im dreidimensionalen Raum ergibt sich daraus der Schichtabstand. Desweiteren sind a und b die Elektronendichtedifferenzen der elektronendichteren Molekülbestandteile zur Spacergruppe. Die Intensitätsverhältnisse der MAXS-Reflexe sind direkt abhängig von der Größe der Dichtedifferenz zwischen den Molekülbausteinen, was in der **Abb. 123** mit I angedeutet ist.

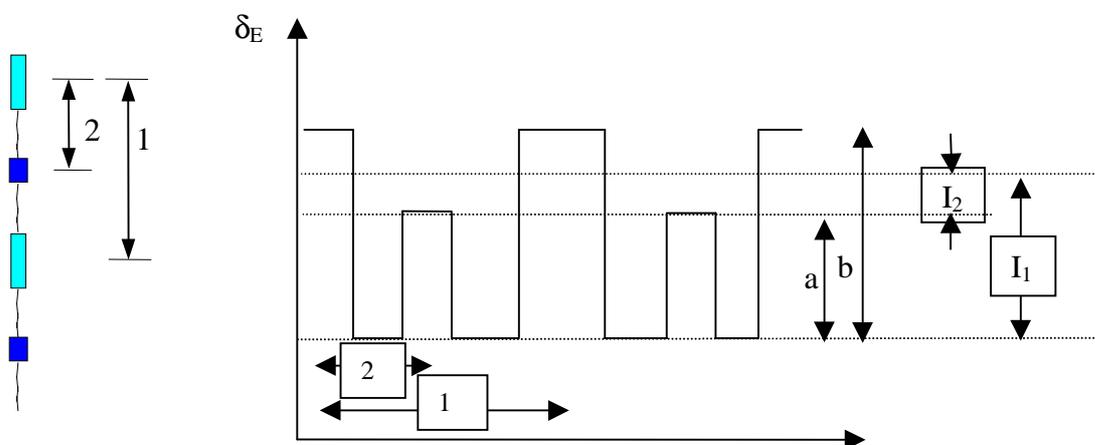


Abb. 123: Modell der zu Schichtreflexen führenden Korrelationen und Vergleich der MAXS-Schichtreflexionen verschiedener Poly(esterimide)

5.4 Struktur der untersuchten Texturen des PEI (Mikrofokus)

5.4.1 Bâtonnets und gescherte LC-Phasen

Flüssigkristalline Bâtonnet-Texturen wurden in der Serie PEI-B (**Kap. 4.1.1**) und in der Serie PEI-AC (**Kap. 4.1.2**), also sowohl bei symmetrischen als auch asymmetrischen Mesogenen, gefunden. In den Polymeren der Serie PI, die zum Teil flüssigkristallin sind, konnte die Bâtonnetbildung hingegen nicht beobachtet werden.

Aus den Beobachtungen in **Kap. 4.1.1.1** wurde deutlich, daß es sich bei den Bâtonnets zwar um eine spezielle Textur, nicht aber um eine eigenständige Phase handelt. Vielmehr entsteht, durch Phasenseparation, ein Zweiphasensystem aus optisch isotroper und optisch anisotroper flüssigkristalliner Phase. Das Zweiphasensystem besteht über einen relativ großen Temperaturbereich. Strupp et al.¹¹² untersuchten solche graduelle Phasenseparation in nematischen LC-Phasen über weite Temperaturspannen und führten sie auf und breite Persistenzlängen- und Molekulargewichtsverteilungen zurück.

Die Röntgenstreuung zeigte beim Übergang von Bâtonnet zu Fächertextur im mittleren Winkelbereich keine Unterschiede der Reflexlagen. In der Lichtstreuung hingegen, zeigte die Bâtonnettextur eine diskrete Streuung. Beim Scheren einer Fächertextur tritt die Streifentextur auf (**Abb. 30**). Als Streuzentren sind die, sich gegenüber der isotropen Phase

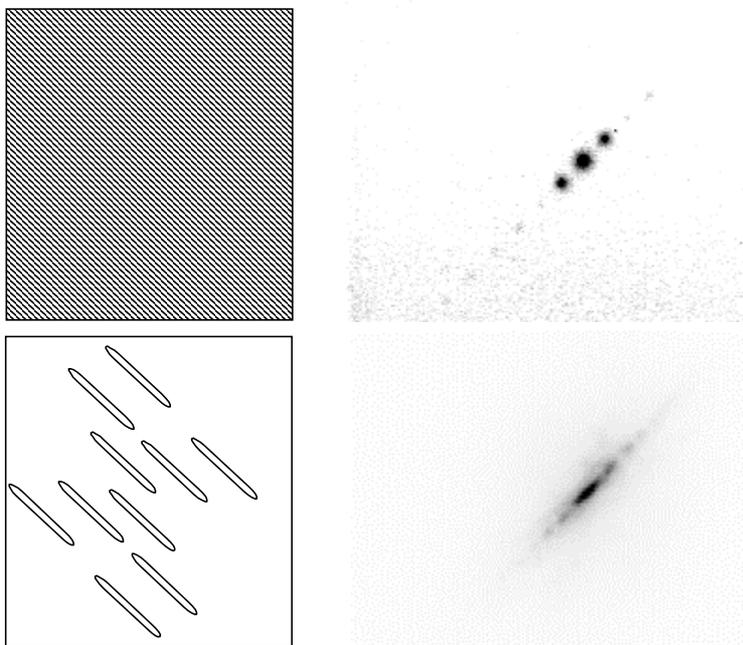


Abb. 124: Streuung von Gitter und Bâtonnets

durch Elektronendichte unterscheidende, stäbchenförmigen anisotropen Bereiche anzunehmen. Deren Abstände sind relativ groß und geben daher Korrelationen in der Lichtstreuung. Analog zur Streuung eines Strichgitters wird bei den Bâtonnets eine diskrete H_V -Streuung beobachtet. Die durch Scheren orientierte Probe weist dabei eine extreme Vorzugsrichtung der Streuung auf. Beim Scheren verschmelzen die Bâtonnets zur Streifentextur, senkrecht zur Scherrichtung. Das

Streumaximum liegt parallel zur Längsachse. Auffällig ist die gute Korrelation im μm -Bereich, die eine starke Periodizität der isotropen und anisotropen Bereiche besagt.

Die Untersuchung der, durch längeres Tempern bis zu 200 μ m herangewachsenen, Bâtonnets mit Hilfe der Mikrofokus-Methode zeigt, daß innerhalb eines eingefrorenen Bâtonnets eine symmetrische Anordnung der mesogenen Schichten vorliegt. Es besteht eine deutliche „Fasersymmetrie“. Zudem zeigt sich, daß das Bâtonnet der Probe PEI-B8 als eine erstarrte smektisch flüssigkristalline Phase S_C vorliegt, in der die Moleküle parallel und die Schichtebennormalen mit einem Neigungswinkel β zur Längsachse des Bâtonnets (Faserachse) vorliegen. Am Rand des Bâtonnets liegen Schichtebenen zwar geneigt, jedoch nur mit einer Vorzugsorientierung vor, wie es in **Abb. 125** veranschaulicht ist. An der Spitze des Bâtonnets hingegen, liegt die Schichtordnung der S_A vor, die durch einen Schichtreflex am Meridian gekennzeichnet ist, also keine Neigung der Schichtebennormalen aufweist.

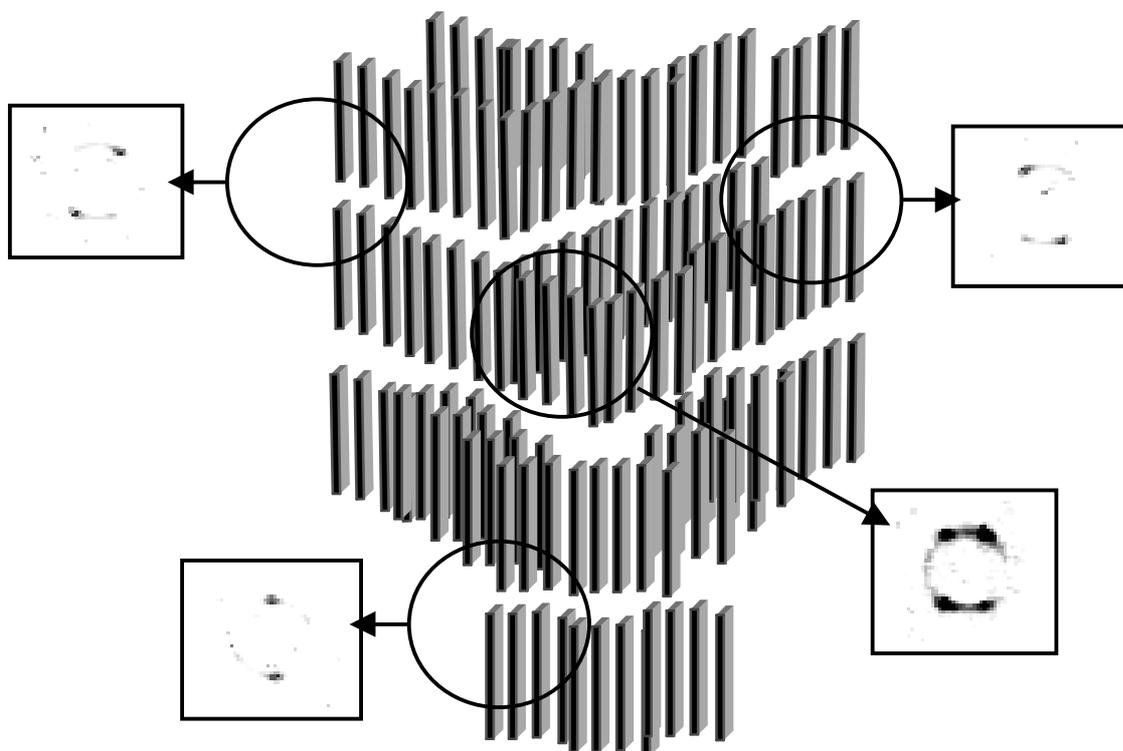


Abb. 125: Schematische Darstellung der Mesogene in der Spitze eines PEI-B8-Bâtonnets und MAXS-Streubilder in verschiedenen Bereichen der Probe

5.4.2 Domänen eines smektischen LC-Glases

Die in **Kap 4.2.2.1** mit Hilfe der Mikrofokussmethode untersuchte LC-Textur, zeigt trotz des geringen Streuvolumens eine stark ausgeprägte Streuung im mittleren Winkelbereich. Ergibt die hohe Qualität der Vorzugsorientierung innerhalb des LC-Feldes einen scharfen MAXS-Reflex (2-Punktendiagramm), so kann man davon ausgehen, daß der, vom fokussierten Strahl durchstrahlte, Bereich eine Monodomäne beinhaltet. Das Auftreten mehrerer Reflexionsmaxima auf einem azimuthalen Kreisschnitt zeigt, daß entweder zwei, sich in der Probenebene überlagernde, Domänen durchstrahlt wurden oder der Strahldurchmesser über mehrere Domänengrenzflächen hinausgeht (**Abb. 126b**). Wenn der Direktorwechsel der beiden durchstrahlten Domänen spontan stattfindet (Disklination) zeigt das Streubild diskrete, zu Punkten entartete, Schichtreflexe. Isotrope Streubilder deuten auf das Vorhandensein einer Disklination, bei der die Moleküle eine statistische Verteilung der Vorzugsorientierung aufweisen (**Abb. 126c**).

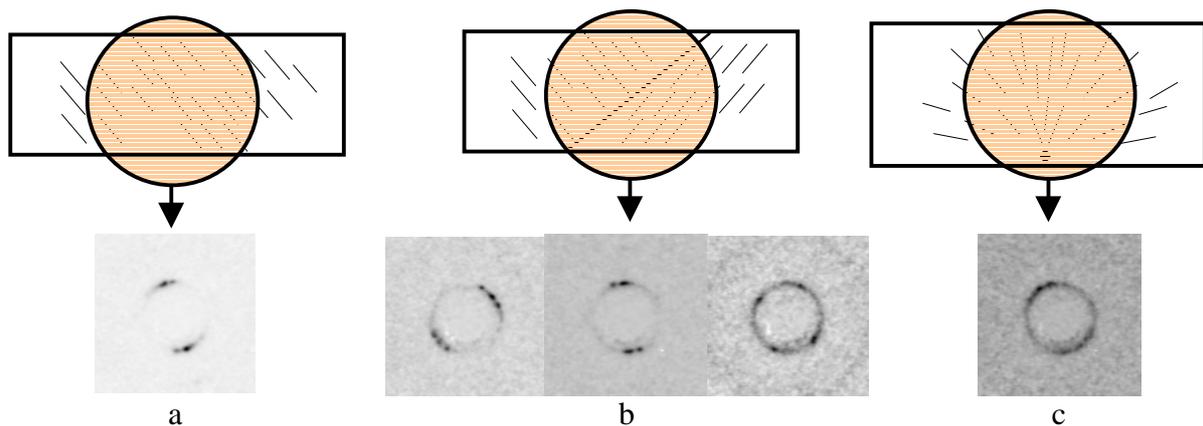


Abb. 126: MAXS-Streubilder innerhalb einer flüssigkristallin erstarren Probe von PEI-B4; der Kreis skizziert das vom Röntgenstrahl durchstrahlte Volumen

Aus den in **Kap. 4.2.2.1** in einer PEI-B8-Probe gewonnenen Streubild-Felder wird in **Abb. 127** über eine Fläche von $20 * 10 \mu\text{m}$ ein Fingerabdruck des Direktors skizziert. Dabei deuten die Linien die Vorzugsorientierung der mesogenen Schichten im untersuchten Probenfeld an. So können Distorsionen (Spreizung, Biegung) und Disklinationen an Domänengrenzflächen veranschaulicht werden.

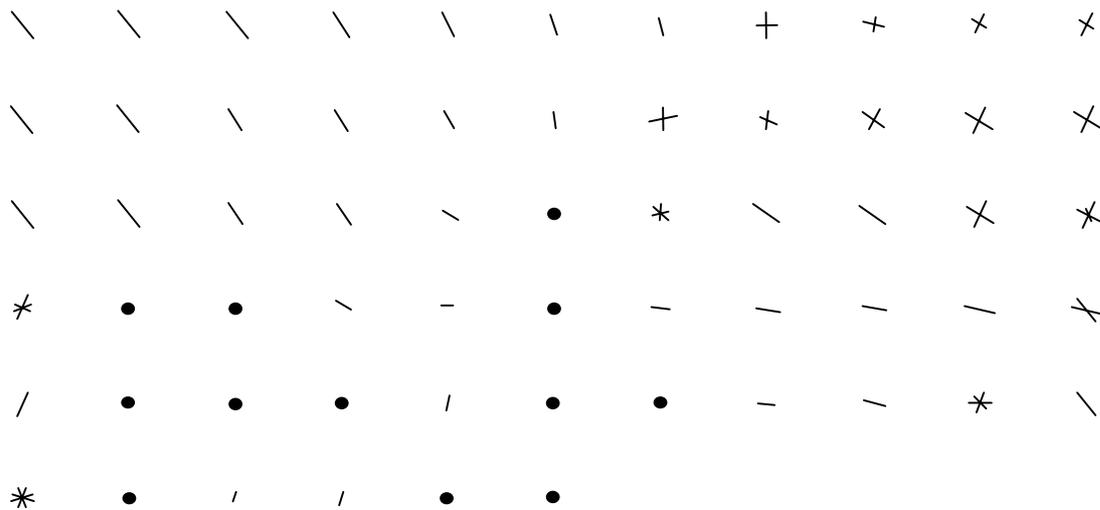


Abb. 127: „Fingerprint“ eines Direktorfeldes erstellt aus den Streubildern des Scanning-Experimentes eines LC-Direktorfeldes von PEI-B8 ($20 \times 10 \mu\text{m}$)

Mit Hilfe einer speziellen Auswertung der Scanning-Experimente mit kleinem Strahldurchmesser (**Kap. 4.2.2.1, Abb. 100**) wurde es möglich, in smektischen Gläsern die folgenden Aspekte zu beleuchten.

- Domänengröße
- Beschaffenheit der Defekte
- Defekt-Dichte (Disklinationen)
- Ortsgradient der Defekte (Distorsionen)
- Dicke der Domänengrenzfläche

Gleichzeitig liefern die Streubilder Informationen über die Güte der Orientierung sowie über die Art der molekulare Schichtanordnung sowie deren Größenordnung (d-Werte). Die Mikrofokus-Methode liefert damit ein interessantes Werkzeug im Bereich smektischer und nematischer Flüssigkristalle. Weiterführende in-situ Messungen mit zusätzlichem Equipment, z.B. Magnetfeldern oder Temperöfen, versprechen interessante Ergebnisse. So könnten z.B. offene Fragen zum Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Struktur der Domänengrenzen geklärt werden.

5.5 Sphärolithische Überstrukturen

Der feine Durchmesser des Röntgenstrahles bei der Mikrofokus-Methode ermöglichte die ortsaufgelöste Untersuchung von Struktur und Ordnung der Molekülketten und deren Schichtanordnung innerhalb der untersuchten Sphärolithe.

Bei der Kristallisation der Serie PEI neigen die Lamellen stark dazu um ihre Achse zu tordieren. Es entsteht eine „Sonnenräder“-Textur, bei der die Arme des Malteserkreuzes bogenförmig entarten (*Abb. 112*). Hier wurde mit Hilfe des Mikrofokusexperimentes eine Vorzugsorientierung in Radialymmetrie gefunden (**Kap. 4.2.5.1**).

Teilweise ist bei den PEI-Sphärolithen gar kein Malteserkreuz mehr zu erkennen. Die Textur innerhalb der Sphärolithe ist dann ungeordnet und auch die Grenzen zur umgebenden Matrix sind stark gestört. In sehr dünnen Probenbereichen erinnert die Textur an eine schlierenartige LC-Textur. Die Mikrofokusergebnisse in **Kap. 4.2.5** zeigen, daß in solchen „Sphärolithen“ kein radialsymmetrisches Wachstum mehr vorliegt, sondern eine Kumulation von Schichten zur Keimbildung führt. Hier ist als Ursache eine Phasenseparation, analog der Bâtonnetbildung (vgl. **Kap. 5.1.3**), anzunehmen.

In der Serie PS und PI wurden zwei Sorten von smektisch kristallinen Sphärolithen untersucht, welche, je nach Temperatur, bevorzugt entstehen: Bei höherer Temperatur wachsen bevorzugt solche mit geordneter Textur (mit ausgeprägtem Malteserkreuz). Bei einer bestimmten Temperatur entstehen beide Sorten gleichzeitig in der Probe, wobei alle Sphärolithe gleiche Durchmesser besitzen (*Abb. 73*). Daraus kann ersehen werden, daß die Sphärolithe die gleichen Wachstumsstadien besitzen, was typisch für eine athermischen Keimbildung ist.

5.6.1 Sphärolithe mit gut ausgeprägten Malteserkreuz

Der Rasterplot des Sphärolithen von PS-P5 in **Kap. 4.2.3.1** zeigt anhand der Änderung der Orientierung, daß die Schichtebennormalen senkrecht zur radialen Wachstumsrichtung des Sphärolithen verlaufen (siehe *Abb. 113*). Dies deckt sich mit den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen, wenn man annimmt, daß die Moleküllängsachse parallel zur Normalen der mesogenen Schichten liegen. Im Zentrum des untersuchten Sphärolithen ist die lokale Orientierung verloren.

5.6.2 Smektische Sphärolithe

In smektischen Sphärolithen koexistieren, wie in den Sphärolithen herkömmlicher Polymere, nicht-kristalline und kristalline Bereiche. Die Größe des Mikrofokusstrahls reicht aber nicht aus, um die Bereiche zwischen den kristallinen Lamellen aufzulösen. Dazu müßte der Strahldurchmesser in der Größenordnung von 10 nm liegen. Die Methode der isothermen Kristallisation aus der isotropen Schmelze, die in **Kap. 5.1.3** beschrieben ist, eignet sich jedoch ebenso zur Analyse der nicht-kristallinen Bereiche. Zeigt das Streudiagramm, lange nachdem die Hauptkristallisation bereits abgeschlossen ist, noch einen großen Anteil an Schichtreflexen, die von der flüssigkristallinen Phase stammen, so ist es sehr wahrscheinlich, daß dieser von den Bereichen zwischen den Lamellen im teilkristallinen System stammt. Im Vergleich zu herkömmlichen Sphärolithen ist also der nicht-kristalline Bereich nicht amorph, sondern zeigt eine ebenfalls eine Ordnung in Form der smektische Schichtstruktur. Die Mikrofokussmessungen lassen folgende Schlüsse zu:

Die Vorzugsorientierung in smektische Sphärolithen der Polymerserie PEI ändert sich kontinuierlich in Abhängigkeit vom durchstrahlten Ort (in *Abb. 113* skizziert). Für PEI-22 wurde gezeigt, daß die Schichtebennormalen hier im Gegensatz zum in **Kap. 4.2.3.2** untersuchten Sphärolithen von PS-P5 parallel zu dem Radius liegen. Für PEI-16 unterliegen die Lamellen bzw. Schichtebenen einer starken Torsion unterliegen, was in der *Abb. 128* skizziert ist.

An zwei Positionen des Experimentes treten jeweils zwei Vorzugsorientierungen auf. Hier wird vermutlich vom Mikrofokusstrahl die Torsionsnaht getroffen, wobei zwei Orientierungen der Helix erfaßt werden (*Abb. 129*).

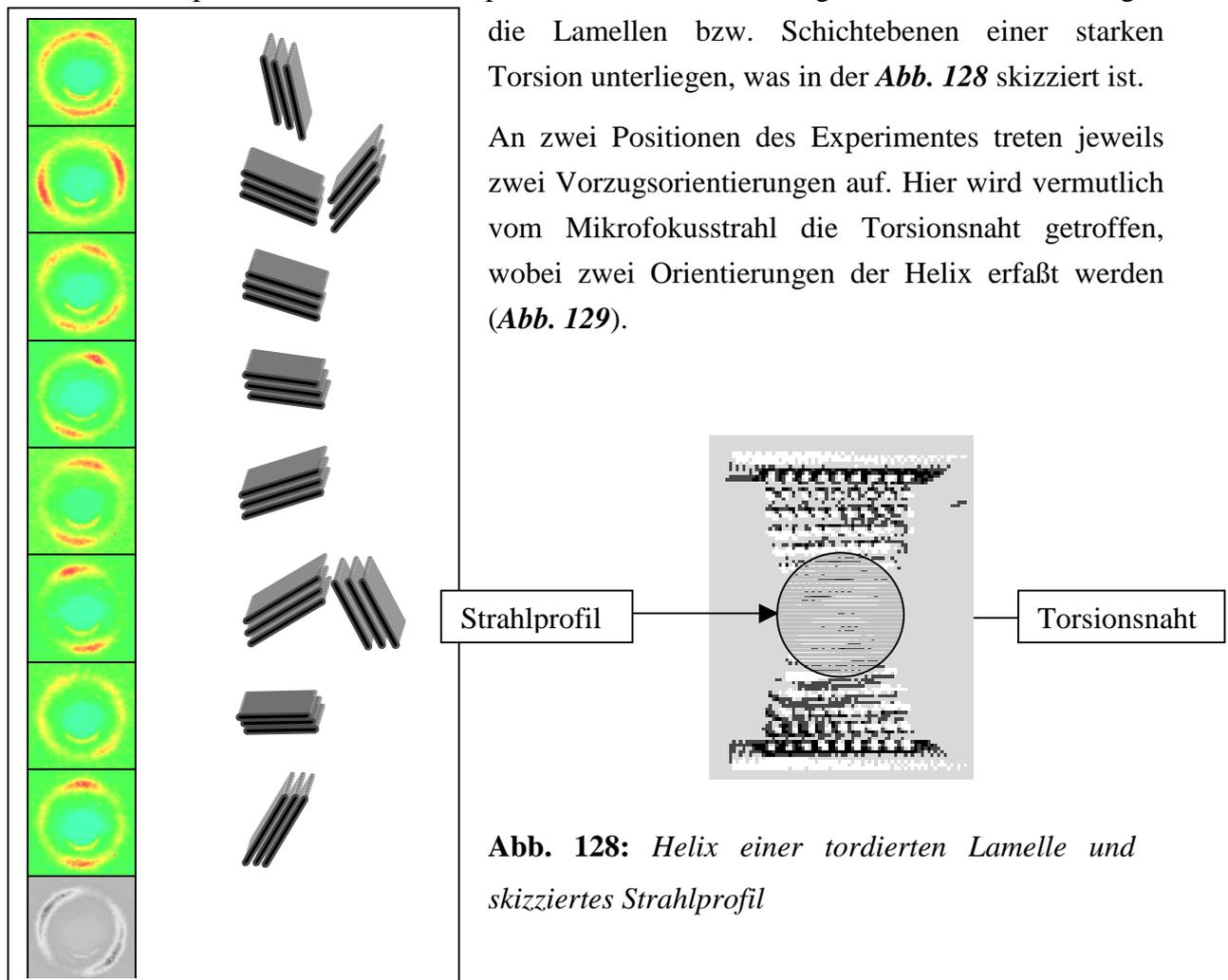


Abb. 128: Helix einer tordierten Lamelle und skizziertes Strahlprofil

Abb. 129: orts aufgelöste MAXS entlang eines meridionalen Schnittes durch die Mitte eines Sphärolithen von PEI-16, Schrittweite pro Streubild $5\mu\text{m}$, Sphärolithen-Durchmesser $50\mu\text{m}$

Die Mikrofokusuntersuchung an smektischen Sphärolithen von PEI-B16 in **Kap. 4.2.5** zeigte, sind die Formgrenzen schlecht ausgeprägt und ragen weit in die isotrope Matrix hinein (vgl. *Abb. 115*). Demnach ist diese Methode nicht nur geeignet, die innere Struktur zu untersuchen, sondern auch, die Grenzen von Überstrukturen zur Matrix bzw. die Phasengrenzflächen zu studieren.

5.6.3 Vorstufen der Sphärolithe

5.6.3.1 Keime

Im Zentrum des wohlgeordneten Sphärolithen von PS-P5 ist die lokale Orientierung isotrop. Das heißt, daß hier die Kristallisation, die von einem punktförmigen Keim ausgeht, in alle Raumrichtungen voranschreitet. Dies wurde mit Hilfe der Mikrofokusuntersuchungen in **Kap. 4.2.3** deutlich gemacht. Im Zentrum des Sphärolithen geht die Vorzugsorientierung der Schichten total verloren: Hier tritt nur noch eine, entlang des Debye-Kreises gleichmäßig intensive, Streuung auf. In **Abb. 129** ist der Verlauf der Schichten, die radialsymmetrisch vom Mittelpunkt (Keim) des Sphärolithen nach außen verlaufen, mit Pfeilen skizziert.

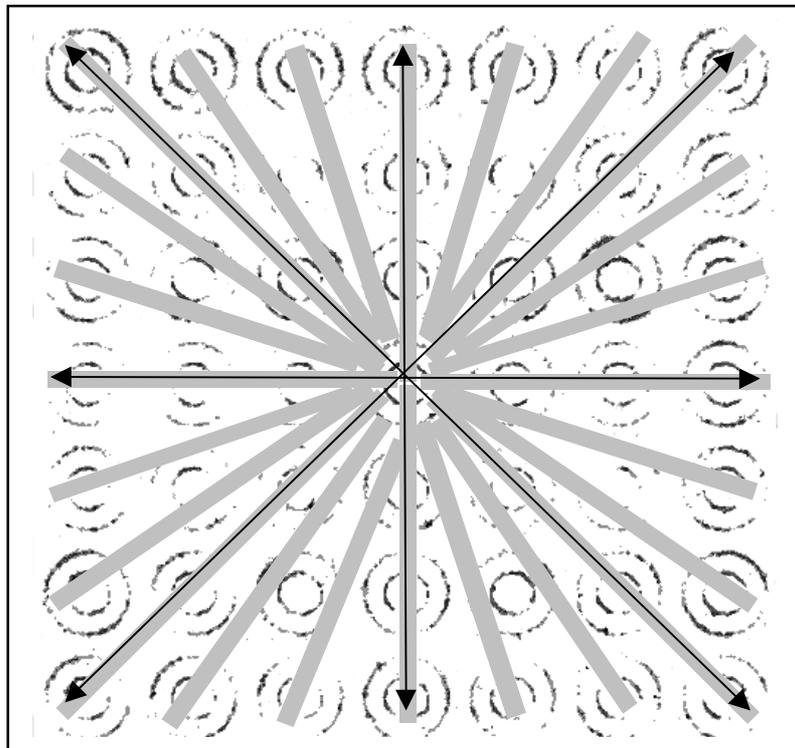


Abb. 130: Skizze der Mesogenen Schichten im Zentrum eines PS-P5 Sphärolithen

5.6.3.2 Axialite

Die Vorstufe der Kristallisation bei smektischen Sphärolithen, der Axialit, wurde mit Hilfe der Mikrofokusbildungsmethode in **Kap. 4.2.4** untersucht. Bei der Keimbildung stapeln sich Lamellenpakete übereinander, bis sich ein Axialit entwickelt. Die **Abb. 109** zeigt eine polarisationsmikroskopische Aufnahme, in der drei Entwicklungsstadien zu sehen sind. Die Untersuchung eines Axialiten von PI ergibt, daß die Schichtebennormalen in einem Winkel von etwa 34° zur Ausbreitungsrichtung stehen. Die Abweichung von der Orthogonalität ist der gestaffelten Anordnung der Mesogenen in der höher-geordneten smektischen Phase S_H zuzuordnen.

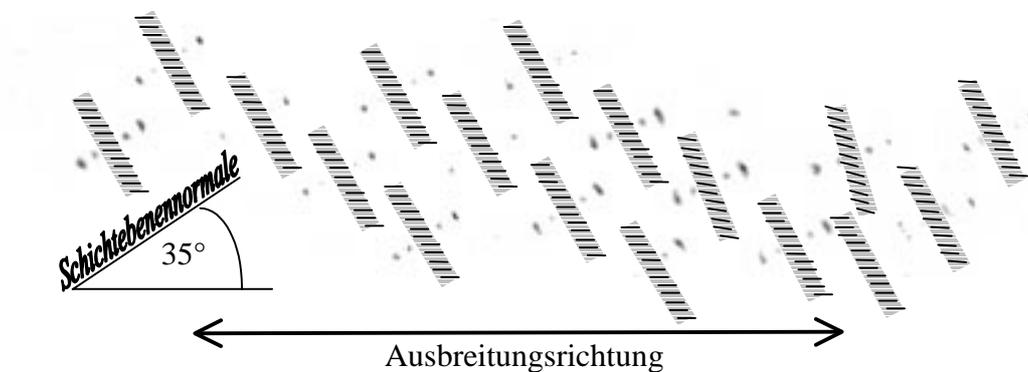


Abb. 131: Skizze der Mesogene in Schichten im Axialiten von PS-N10 (Länge = $20\mu\text{m}$)

Der Winkel entspricht dem Winkel, der sich mit Hilfe der **Gl.16** aus der theoretischen Moleküllänge ($l_{\text{ges}} = 41 \text{ nm}$) und des experimentellen Schichtabstandes ($d = 3.36 \text{ nm}$) zu $\beta = 35^\circ$ errechnet. Somit zeigten auch die Untersuchungen an axialitischen Überstrukturen, daß sich die Mikrofokusbildungsmethode sehr gut eignet, um makroskopisches Wachstum im Zusammenhang mit der mikroskopischen Textur und der molekularen Struktur zu analysieren.

6 Zusammenfassung

Polymere mit hochleistungsfähigen Materialeigenschaften werden im Zeitalter der Technik immer wichtiger. Eine Gruppe dieser Polymere stellen die Polyesterimide dar. Sie sind besonders hitzebeständig und werden z.B. als elektronische Bauteile und als Drahtlacke eingesetzt. Wenn sie eine regelmäßige Sequenz von Imidgruppen und unpolaren Einheiten besitzen, zeichnen sie sich durch eine Schichtstruktur in der Größenordnung weniger Nanometer aus und sind in der Lage z.T. flüssigkristalline Mesophasen oder höher- geordnete smektisch kristalline Phasen auszubilden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Phasen thermotroper Polyesterimide mit Hilfe des mikrofokussierten Synchrotronröntgenstrahles bezüglich ihrer molekularen Struktur und Orientierung betrachtet.

Das Mikrofokusexperiment erwies sich als eine moderne, leistungsstarke Methode zur Untersuchung von molekularen Strukturen und Orientierung in smektischen Polyesterimiden. Der auf $2\mu\text{m}$ fokussierte hochenergetische Röntgenstrahl ermöglicht eine, mit einfachen Röntgengeräten unerreichbare Orts- und Zeitauflösung. So kann z.B. in wenigen Stunden eine Probenfläche von $100\mu\text{m}^2$ als eine Karte von $50*50$ Röntgenbildern aufgezeichnet werden, die dann Aussagen über die Veränderung der Struktur innerhalb der untersuchten Probenfläche liefert. Auf diese Weise wurde die ortsabhängige Änderung der Orientierung in smektischen Polyesterimiden, mit Hilfe der MAXS (engl.: Middle Angle X-ray Scattering) im Winkelbereich von $2\Theta = 1-5^\circ$, untersucht. Verschiedene Texturen smektischer Polyesterimide, die sich durch Abkühlen glasartig einfrieren lassen, wurden als Probenmaterial, in Form von wenige μm dünnen Filmen, präpariert. Dazu zählen die Schlierentextur, die Bâtonnettextur und die radialsymmetrische bzw. sphärolithische Textur sowie deren Vorstufe, der Axialit.

So gelang es erstmalig, die eingefrorene Bâtonnet-Textur sowie ein smektisches Disklinationsfeld bzgl. der molekularen Ordnung und Orientierung mit Hilfe des MAXS-Mikrofokusexperimentes zu interpretieren. Es wurden z.B. Direktorgradienten und Disklinationsdichten der smektischen Schlierentextur analysiert. Desweiteren wurden „Texturkarten“ von sphärolithischen Überstrukturen, mit Hilfe von MAXS-Streudiagrammen erstellt. Dies ermöglichte den Nachweis der radialsymmetrischen Anordnung der mesogenen Schichten (Nano-Schichten), die während des sphärolithischen Wachstums stattgefunden hat.

Das Phasenverhalten der untersuchten Polymere wurde mit Hilfe der DSC und der Mikroskopie, charakterisiert. Weiterführende temperaturabhängige und zeitaufgelöste Röntgenuntersuchungen, an hochenergetischen Synchrotronquellen, dienten zur detaillierten Interpretation von Mesophasen und deren Umwandlung. Als besonders interessant erwies sich

das Phasenverhalten der neuen Serie von Polyesterimiden PEI-B¹¹³, die sich durch eine extreme Länge der einheitlichen Alkylspacer von mehr als $-(\text{CH}_2)_{22}$ auszeichnet. Durch den Vergleich mit der von Gieseler¹¹⁴ untersuchten Serie Pei-A gelang es in dieser Arbeit, die Abhängigkeit der Mesophasenbildung von dem Verhältnis der Spacer- zur Mesogenlänge aufzustellen¹¹⁵.

Mit Hilfe der Röntgenstreuung wurde eine bisher unbekannte Festphasenumwandlung der Serie PEI-B bei tiefen Temperaturen (um 50°C) aufgezeigt. Weiterführende Messungen an orientierten und unorientierten Proben, mit Hilfe Lichtstreuung sowie der simultanen Weit- und Mittelwinkelstreuung (MWAXS) bzw. Klein- und Weitwinkelstreuung (SWAXS), lieferten zusätzliche Informationen über diese neuartigen Phasenübergänge bei tiefen Temperaturen.

Aus dem Vergleich der Faserdiagramme von Serie PEI-B, die entweder aus der isotropen oder aus der anisotropen Schmelze gezogen wurden, konnten neue Erkenntnisse bzgl. des Fließverhaltens in Polyesterimiden bei der äußeren Einwirkung von Scherkräften gewonnen werden.

Literaturverzeichnis

- ¹ M. Rabenstein, Dissertation (1998), Universität Hamburg.
- ² D. Gieseler, Dissertation (1999), Universität Hamburg.
- ³ D. Gieseler, I. Gurke, H.R. Kricheldorf, Poster / Jahrestagung HASYLAB, 1997.
- ⁴ F. Reinitzer, *Montash Chem.* **9** (1888), 429.
- ⁵ O. Lehmann, *Z. Krist.* **18** (1890), 464.
- ⁶ G. Friedel, *Ann. Physique* (9) **18** (1922), 1273.
- ⁷ D. Vorländer, „Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten“, Akadem. Verlagsges. Leipzig, 1924.
- ⁸ Bernal und Fanchuchen 1941
- ⁹ <http://www.desy.de>; <http://www.esrf.fr>
- ¹⁰ P. Engstöm, C. Riekel, *J. Synchrotron Rad.* **3** (1996), 97-100.
- ¹¹ J. R. Fitzgerald, K.K. Likhyami, U.S. Patent 3850 888, 1974; *Chem Abst.* 82 (1974), P99881r.
- ¹² G. W. Calundann (Hoechst Celanese Corporation) U.S. Patent 4299756 u. 4279803 (1981).
- ¹³ <http://www.kapton-dupont.com/index.htm>
- ¹⁴ H. W. Coover, R. Carldwell, *Frz. Patent* 1 450 704 (1966). (14,15,16 VL).
- ¹⁵ K. Schmidt, F. Hasch, H. M. Rombrecht, *US Patent* 4 145 351 (1979)
- ¹⁶ Asahi Chemical Industry co., Ltd. *Jpn. Tokyo Koho JP* 58 91, 818 (1983).
- ¹⁷ H. R. Kricheldorf, J. de Abajo, J. de la Campa, G. Schwarz, *Macromol. Chem.*, **191** (1990), 537.
- ¹⁸ H. R. Kricheldorf, R. Pakull, *Macromolecules*, **21** (1988), 551.
- ¹⁹ H.R. Kricheldorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1994), LC-Polyimides.
- ²⁰ M. Ballauff, *Chem. I. u. Zeit*, **2** (1988), 63.
- ²¹ H.R. Kricheldorf, S.A.Thomsen, V.Linzer, *Polymer* (1996)
- ²² F.J. Dinan, W. T. Schwartz, R. A. Wolfe, D.S. Hojnicky, T. St. Clair, J. R. Pratt, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, **30** (1992), 111.
- ²³ H. R. Kricheldorf, R. Pakull, *Polymer*, **28** (1987), 1772.
- ²⁴ H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, J. de Abajo, J. de la Campa, *Polymer*, **32** (1991), 942.
- ²⁵ H. R. Kricheldorf, R. Pakull, G. Schwarz, *Makromol. Chem.*, **194** (1993), 1209.
- ²⁶ D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, NY (1978).
- ²⁷ C. Wutz, „Smectic Spherulitic - A New Morphology“, *Polymer* **39** (1) (1998), 1-6.
- ²⁸ R.Kolb, I.Gurke, H.G. Zachmann, *HasyLab Jahresberichte* (1995), 569.

-
- ²⁹ S. Dreher, H.G. Zachmann, C. Riekel, P. Engstrøm, *Macromolecules* **28** (1995), 7071.
- ³⁰ P.J. Flory, *Adv. Polymer Sci.* **59** (1983).
- ³¹ A. Roviello, A. Sirigu, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **13**, (1975), 455.
- ³² W. Jackson, H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, (1976), 2093.
- ³³ A. Roviello, A. Sirigu, *Eur. Polym. J.*, **15**, **1979**, 61.
- ³⁴ H. R. Kricheldorf, P. Jahnke, *Eur. Polym. J.*, **26** (1990), 1009.
- ³⁵ R. Schäfer, Diplomarbeit 1997, Institut für TMC der Universität Hamburg
- ³⁶ B. Wunderlich, J. Grebowicz, *J. Adv. Polym. Sci.*, **69/61** (1984), 1.
- ³⁷ D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, NY (1978), 92.
- ³⁸ G. Friedel, *Ann. Physique*, **18** (1922), 273.
- ³⁹ D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, NY (1978), 12.
- ⁴⁰ G. Friedel, G. Grandjean, *Bull. Soc. Franc. Miner.*, **33** (1919), 192 und 409.
- ⁴¹ I.G. Christyakov, *Kristallogr. (Moskow)* **8** (1963), 123.
- ⁴² D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, NY (1978), 83.
- ⁴³ H. G. Zachmann, *Kunststoff-Handbuch*, R. Viehweg (Hrsg.), Bd.1, C. Hauser Verlag, München, (1975).
- ⁴⁴ A. Keller, *J. Polym. Sci.*, **17** (1955), 291, 351, 447.
- ⁴⁵ Price, F.P., *J. Polym. Sci., A-2*, **6** (1986), 31.
- ⁴⁶ B. Janssens, Dissertation, Universität Hamburg (1999)
- ⁴⁷ <http://www.rns.anu.edu>
- ⁴⁸ P.J. Flory, „Phase equilibriums in solutions of rodlike particles“ in *Proc. Roy. Soc. A*, **234** (1956) 73.
- ⁴⁹ C. Wutz, R. Schäfer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1998)
- ⁵⁰ V.S. Papkov, V.S. Svistanov, Y.K. Godovsky, A.A. Zudanov, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. Part B*, **25** (1987), 1859.
- ⁵¹ F. Nagata, T. Takahashi, *J. Macromol. Sci Part B, Phys*, **28** (1989), 349.
- ⁵² G. Schuur, *J. Polym. Sci.*, **50** (1961), 191.
- ⁵³ H. G. Elias, *Makromoleküle*, Bd. 1, 5. Aufl. Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, 756 (1990).
- ⁵⁴ H. G. Zachmann, H.A. Stuart, *Makromol. Chem.*, **41** (1960), 131.
- ⁵⁵ M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939), 11103; **8** (1949), 212; **9** (1985), 77.
- ⁵⁶ V. R. Evans, *Trans. Faraday. Soc.*, **14** (1945), 365.
- ⁵⁷ C. Wutz, Vorlesung „Polymere“.

-
- ⁵⁸ H. G. Zachmann, *Kunststoff-Handbuch*, R.Viehweg (Hrsg.), Bd.1, Carl Hauser Verlag, München, (1975), 193-197.
- ⁵⁹ Hashimoto, *Macromolecules*, **22**, (1989), S422 und 23
- ⁶⁰ R. S.Stein; M.B. Rhodes, *J.Appl.Phys.*31, 873 (1969)
- ⁶¹ S. Clough, J.J. van Aartsen u.R.S. Stein, *J.Appl.Phys.* 36, 3072 (1965) .
- ⁶² R. E. Prudhomme, D.A. Keedy, R.S. Stein, *J.Polym. Sci., Polym. Phys.Ed.* 11, 693 (1973)
- ⁶³ T. Hashimoto, Y.Murakami, H. Kawai, *Polym.J.*, **2** Nr.1, (1975) 74.
- ⁶⁴ M. Kakudo, N. Kasai, „X-Ray Diffraction by Polymers“, Wiley, New York 1954.
- ⁶⁵ W.L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **17** (1913), 43.
- ⁶⁶ M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik II*, Georg thieme Verlag, Stuttgart 17 (1977).
- ⁶⁷ L.V. Azaroff, , *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York (1968)
- ⁶⁸ R. Bonart, R. Hosemann, R.L. McCullough, *Polymer*, **4**, (1963), 199.
- ⁶⁹ *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol.III, Kynoch Press, Birmingham, England, 1968
- ⁷⁰ N. Stribeck, *Habilitationsschrift*, Universität Hamburg, 1996
- ⁷¹ M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, New York (1986)
- ⁷² S.K. Sinha, *Journal de Physique* **4** (1994), 1543.
- ⁷³ G.H. Vineyard, *Phys. Rev. B* **26** (1982), 4146.
- ⁷⁴ G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill (1984).
- ⁷⁵ H.A. Windel, A.M. Donald, *Liquid crystalline polymers*, Cabridge University Press (1992).
- ⁷⁶ J. Rieger, *Macromolecules* **1990**, 23, 1545.
- ⁷⁷ E. Olbrich, *Dissertation* 1993, Universität Hamburg
- ⁷⁸ P.H. Hermans, P.Platzek, *Kolloid Z.*, **88** (1939), 68.
- ⁷⁹ P.H. Hermans, J.J. Hermans, D. Vermaas, A. Weidinger, *J. Polym. Sci.*, **3** (1947), 1.
- ⁸⁰ P.H. Hermans, J.J. DeBooys, *Kolloid-Z.*, **88** (1939) 73.
- ⁸¹ G. Elsner, C. Riekkel, H.G. Zachmann, *Adv. Polymer Sci.* **67** (1985), 1 .
- ⁸² <http://www.desy.de/~meyera/a2.html>
- ⁸³ <http://www.esrf.fr/cgi-bin/blhand?BEAMLIN=bl1&DOC=handbook>
- ⁸⁴ H. Lichtenegger (Erich Schmid Institut of Materials Science, University of Leoben, Austria)
- ⁸⁵ A.Gabriel, *Rev.Sci.Instr.* **48** (1977), 1303.
- ⁸⁶ R. Döhrmann, *Hasylab Jahresbericht* (1998), 1019.

-
- ⁸⁷ http://www.photonic-science.ltd.uk/zzt_xrayla.html
- ⁸⁸ <http://www.Marresearch.com/>
- ⁸⁹ <http://www.mdyn.com/products/PSIBrochure/phospro.htm#works>
- ⁹⁰ H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, W. Nowatzky, *Polymer*, **30** (1989), 936.
- ⁹¹ H. R. Kricheldorf, R. Pakull, S. Buchner, *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27** (1989), 431- 446.
- ⁹² H. R. Kricheldorf, P. Jahnke, *Eur. Polym. J.*, **26** (1990), 1009.
- ⁹³ D. Chen, Dissertation (1995), Fachbereich Chemie, Universität Hamburg
- ⁹⁴ L.E. Alexander, „X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science“ Wiley, New York, 1969
- ⁹⁵ R. Gehrke, Dissertation, Universität Hamburg (1985).
- ⁹⁶ P. Bösecke, Dissertation, Universität Hamburg (1990).
- ⁹⁷ Literatur Tangentenplannäherung
- ⁹⁸ P. Dierckx, „Curve and Surface Fitting with Splines“, Oxford University Press 1993.
- ⁹⁹ M. Kakudo, N. Kasai, „X-Ray Diffraction By Polymers“, Kodansha Ltd., Elsevier Publishing Company
- ¹⁰⁰ R. Pakull, S. Buchner, H.R. Kricheldorf, *Macromolecules* **21** (1988), 1929-1935
- ¹⁰¹ B. Schmidt, Cor W. Koning, G. H. Werumens Bunning, DSM Research, PO Box 18, H. R. Kricheldorf, Pakull, *Macromolecules*, **21** (1988), 551.
- ¹⁰² P.J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience 1969.
- ¹⁰³ D. Hanser, Diplomarbeit, Universität Hamburg
- ¹⁰⁴ V. Linzer, Dissertation, Universität Hamburg, 1996.
- ¹⁰⁵ H.D. Keith, F.J.Jr. Padden, *Polymer*, **25**, 28 (1984).
- ¹⁰⁶ D. Heberer, A. Keller, V. Percec, *J. of Polymer Sci.: Part B: Pol. Phys.*, **33** (1995), 1877-1894.
- ¹⁰⁷ C. Wutz, „Crystallization of Polymers from the Smectic Liquid-Crystalline Phase“, *HASYLAB Jahresbericht 1998*, 717
- ¹⁰⁸ W. Ruland, *Acta Cryst.* **14** (1961), 1180
- ¹⁰⁹ W.R. Krigbaum, J. Watanebe, *Polymer*, **24**, (1983), 1299
- ¹¹⁰ Tokita, Watanabe, *TPP-Polymere* 6.
- ¹¹¹ W.R. Krigbaum, J. Watanebe, *Polymer*, **24**, (1983), 1299
- ¹¹² S. I. Strupp, J.S. Moore, P.G. Martin, *Macromolecules*, **21** (1988), 1222-1227 und 1228-1234
- ¹¹³ M. Rabenstein, Dissertation (1998), Universität Hamburg.
- ¹¹⁴ D. Gieseler, Dissertation (1999), Universität Hamburg.
- ¹¹⁵ D. Gieseler, I. Gurke, H.R. Kricheldorf, Poster / Jahrestagung HASYLAB, 1997.

Dateiname: doc_icor.doc
Verzeichnis: D:\Inga
Vorlage: C:\Programme\Microsoft Office\Vorlagen\Normal.dot
Titel: Smektische Thermotrope Hauptkettenpoly(ester-imide)
Thema:
Autor: Polymer Beamline A2
Stichwörter:
Kommentar:
Erstelldatum: 24.08.99 20:40
Änderung Nummer: 21
Letztes Speicherdatum: 04.09.99 01:06
Zuletzt gespeichert von: Polymer Beamline A2
Letztes Druckdatum: 04.09.99 04:06
Nach letztem vollständigen Druck
Anzahl Seiten: 171
Anzahl Wörter: 34.708 (ca.)
Anzahl Zeichen: 197.840 (ca.)