

## ***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.<sup>1</sup>), 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 Gieseler<sup>2</sup>, 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  $50 \times 50$  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  $\mu\text{m}$  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-B<sup>1</sup>, die sich durch eine extreme Länge der einheitlichen Alkylspacer von mehr als  $-(\text{CH}_2)_{22}$  auszeichnet. Durch den Vergleich mit der von Gieseler<sup>2</sup> untersuchten Serie PEI-A gelang es in dieser Arbeit, die Abhängigkeit der Mesophasenausbildung von dem Verhältnis der Spacer- zur Mesogenlänge aufzustellen<sup>3</sup>.

Mit Hilfe der Röntgenstreuung wurde eine bisher unbekannte Festphasenumwandlung der Serie PEI-B bei tiefen Temperaturen (um  $50^\circ\text{C}$ ) 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.