

Entwicklung multi-stimuli sensitiver Materialien auf der Basis von flüs- sigkristallinen Elastomeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
"doctor rerum naturalium"
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin
Materialien in den Lebenswissenschaften

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Christian Melchert
aus Berlin

Potsdam, 04-07-2012

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen
3.0 Deutschland
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Gutachter:

Prof. Dr. Andreas Lendlein, Universität Potsdam
Prof. Dr. Rudolf Zentel, Universität Mainz
Prof. Dr. Franz Faupel, Universität Kiel

Tag der Annahme der Dissertation: 04.07.2012

Tag der Disputation: 19.11.2012

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2012/6286/>

URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-62866](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-62866)

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-62866>

Ehrenwörtliche Versicherung

Hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation im Zeitraum von August 2007 bis Juli 2012 selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet. Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Eine Ausnahme ist das Kapitel 3.1 mit dem Titel: „Konzept I – Kombination aus licht-induziertem Formänderungseffekt und thermisch induziertem Formgedächtniseffekt“, welches in Zusammenarbeit mit Danish Iqbal entstand. Dieses Kapitel war zum Teil, Gegenstand seiner Masterarbeit zur Erlangung des akademischen Grades: Master of Polymer Science an der Universität Potsdam. Die experimentellen Arbeiten wurden von mir betreut und anfänglich ausgearbeitet. Des Weiteren wurde die Evaluierung der Ergebnisse, als auch die Diskussion von mir betreut.

Potsdam, den 04.07.2012

Für Heike, Betty und Luke

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Polymerforschung des Helmholtz-Zentrum Geesthacht im Zentrum für Biomaterialentwicklung am Standort Teltow unter der Leitung von Prof. Dr. A. Lendlein.

An dieser Stelle wird all jenen Dank ausgesprochen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. In erster Linie gilt mein Dank Prof. Lendlein für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen. Ich danke ihm für das spannende und herausfordernde Thema und seine stets gewährte freundliche Unterstützung, die zahlreichen Diskussionen und Anregungen und das in mich gesetzte Vertrauen, diese Arbeit erfolgreich umzusetzen.

Frau Prof Dr. Svetlana Santer, Herrn Prof. Dr. R. Zentel und Herrn Prof. Dr. F. Faupel, welche sich als Gutachter meiner Dissertation bereit erklärten, möchte ich ebenfalls meinen besonderen Dank aussprechen.

Mein herzlicher Dank gilt Dr. M. Behl, für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, seine wissenschaftliche Betreuung und dafür, dass er mir in zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen beratend und stets zur Seite stand. Des Weiteren danke ich dem gesamten Arbeitskreis PBA für das Arbeitsklima. Ebenso bedanke ich mich bei Herr Dr. Schroeter, welcher mir in vielen Fachfragen zur Seite stand, vor allem am Ende der Dissertation.

Besonders möchte ich mich bei Frau N. Schneider für die Unterstützung bei den synthetischen Arbeiten danken. Mein Dank gilt ebenso Frau H. Schmidt für die Aufnahme der NMR-Spektren. Für die Messungen der TGA und DSC-Kurven bedanke ich mich bei Frau S. Schwanz. Frau D. Radzik danke ich für die Durchführung der Untersuchungen mit dem Raman-Mikroskop. Weiterhin möchte ich mich bei Frau M. Keller für die Kontaktwinkelmessungen bedanken.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Mitstreitern bedanken, die mir in vielerlei Hinsicht geholfen haben. In diesem Zusammenhang möchte ich Maik, Alessandro, Stefania, Maria, Judith, Narendra, Konstanze, Ben, Candy und Julia danken.

Für die Geduld, die meine Familie während der letzten Jahre, insbesondere der letzten Wochen aufgebracht hat, möchte ich mich besonders bedanken.

Inhalt

ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	IX
KAPITEL 1. EINLEITUNG	1
1.1 PHOTOREAKTIVE GRUPPEN.....	2
1.2 FLÜSSIGKRISTALLE.....	3
1.3 FLÜSSIGKRISTALLINE POLYMERE.....	4
1.4 FLÜSSIGKRISTALLINE ELASTOMERE.....	5
1.5 FORMÄNDERUNGSEFFEKT.....	6
1.6 FORMGEDÄCHTNISEFFEKT.....	9
KAPITEL 2. ZIELSETZUNG UND KONZEPTE	12
2.1 MOTIVATION.....	12
2.2 ZIELSETZUNG UND HYPOTHESEN.....	12
2.3 KONZEPTE / STRATEGIEN.....	14
2.3.1 <i>Konzept I: Kombination des licht-induzierten Formänderungseffekt mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt</i>	14
2.3.2 <i>Konzept II: Kombination des thermisch-induzierten Formänderungseffekt mit dem licht-induzierten Formgedächtniseffekt</i>	17
2.3.2.1 Herstellung des flüssigkristallinen Kerns.....	21
2.3.2.2 Synthese der photosensitiven Schicht (PSS).....	22
2.3.2.3 Anbindung der photosensitiven Schicht an die Oberfläche des flüssigkristallinen Kerns.....	23
KAPITEL 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	25
3.1 KONZEPT I: KOMBINATION DES LICHT-INDUZIERTEN FORMÄNDERUNGSEFFEKTES MIT DEM THERMISCH-INDUZIERTEN FORMGEDÄCHTNISEFFEKT.....	25
3.1.1 <i>Synthese und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen</i>	25
3.1.2 <i>Synthese und Charakterisierung der flüssigkristallinen Netzwerke (LCE)</i>	27
3.1.3 <i>Kombination des licht-induzierten Formänderungseffektes mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt</i>	33
3.1.4 <i>Einfluss verschiedener Parameter auf den Formänderungs- und Formgedächtniseffekt</i>	35
3.1.5 <i>Zusammenfassung Konzept I</i>	37
3.2 KONZEPT II: KOMBINATION DES THERMISCH INDUZIERTEN FORMÄNDERUNGSEFFEKTS MIT DEM LICHT-INDUZIERTEN FORMGEDÄCHTNISEFFEKT.....	38
3.2.1 <i>Synthese und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen</i>	38
3.2.1.1 Synthese von 4-Pentenyl-oxabenzoesäure.....	39
3.2.1.2 Synthese von 2- <i>tert</i> -Butyl-1,4-bis[4-(4-pentenyl-oxo)benzoyl]-hydrochinon (M-tBHQ) und 2-Methyl-1,4-bis[4-(4-pentenyl-oxo)benzoyl]hydrochinon (M-MeHQ).....	40
3.2.1.3 Synthese von 2,6-Bis[4-(4-pentenyl-oxo)benzoyl]dihydroxyanthrazen (M-Anthra).....	42
3.2.2 <i>Charakterisierung der thermischen und flüssigkristallinen Eigenschaften der Monomere</i>	43
3.2.3 <i>Synthese und Charakterisierung nematisch, flüssigkristalliner Hauptkettenpolymere (NMC-LCP)</i>	47
3.2.4 <i>Synthese und Charakterisierung nematisch, flüssigkristalliner Hauptkettenelastomere (NMC-LCE)</i>	52
3.2.5 <i>Synthese der photosensitiven Schicht (PSS)</i>	57
3.2.5.1 Reversible [2+2]-Cycloaddition des Cinnamylidenessigsäureethyl-esters (CAE).....	57
3.2.5.2 Synthese und Charakterisierung der PSS.....	59
3.2.6 <i>Untersuchungen zur reversiblen, photoinduzierten [2+2]-Cycloaddition von PSS(40)</i>	63
3.2.7 <i>Anbindung der photosensitiven Schicht an das LCE</i>	65
3.2.7.1 Plasma-Behandlung des flüssigkristallinen Kerns.....	66
3.2.7.2 Anbindung der photosensitiven Schicht an den LCE-Kern.....	70
3.2.7.3 Kombination von thermisch-induzierten Formänderungseffekt mit dem licht-induziertem Formgedächtniseffekt.....	75
	vi

KAPITEL 4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	78
4.1 ZUSAMMENFASSUNG	78
4.2 AUSBLICK	80
KAPITEL 5. EXPERIMENTELLER TEIL	82
5.1 MATERIALIEN	82
5.2 METHODEN	83
5.2.1 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)	83
5.2.2 Fourier-Transform-Infrarot Spektroskopie (FT-IR)	83
5.2.3 Gel-Permeations-Chromatografie (GPC)	83
5.2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	83
5.2.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	84
5.2.6 Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse (DMTA)	84
5.2.7 Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS)	84
5.2.8 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)	85
5.2.9 Raman-Mikroskopie	85
5.2.10 Polarisationsmikroskopie (POM)	86
5.2.11 Pycnometer:	86
5.2.12 Bestimmung des Gelgehalts (G) und des Quellungsgrads (Q)	86
5.2.13 Zyklisch, thermomechanische Messungen	87
5.2.14 Kontaktwinkelmessungen	87
5.3 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN (AAV)	87
5.3.1 AAV-1 Herstellung der gebürsteten Polyimid-Schichten	87
5.3.2 AAV-2 Synthese der azobenzehaltigen Netzwerke (LCE-X-YY)	88
5.3.3 AAV-3 Synthese der nematisch, flüssigkristallinen Hauptkettenpolymere (NMC-LCP)	88
5.3.4 AAV-4 Synthese der NMC-LCE	89
5.3.5 AAV-5 Synthese der PMHSAGE(x)	89
5.3.6 AAV-5 Synthese der PSS(x)	89
5.3.7 AAV-6 UV-Behandlung der niedermolekularen und polymeren Verbindungen auf Basis der CAA-Gruppe	90
5.3.8 AAV-7 Plasmabehandlung von Oberflächen	90
5.4 SYNTHESSEN	91
5.4.1 Synthese von 4,4'-Dihydroxyazobenzolen	91
5.4.2 Synthese von 6-[4-(4-Nonoxyphenylazo)phenoxy]hexylacrylat (AM9) und von 6-[4-(4-Heptenoxyphenylazo)phenoxy]hexylacrylat (AM7)	91
5.4.2.1 4-Hydroxy-4'-nonyloxyazobenzolen (AM9-A)	92
5.4.2.2 Synthese von 4-(6-Hydroxyhexyloxy)-4'-nonyloxyazobenzolen (AM9-B)	92
5.4.2.3 Synthese von 6-[4-(4-Nonoxyphenylazo)phenoxy]hexylacrylat (AM9)	93
5.4.3 Synthese von 4,4'-Di(6(acryloxy)hexyloxy)azobenzolen (ACL)	94
5.4.3.1 Synthese von 4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)azobenzolen (ACL-A)	94
5.4.3.2 Synthese von 4,4'-Di(6(acryloxy)hexyloxy)azobenzolen (ACL)	94
5.4.4 Synthese von 4-Pentenyloxy-benzoesäure	95
5.4.5 Synthese von 2-tert-Butyl-1,4-bis[4-(4-pentenyloxy)benzoyl] hydrochinon (M-tBHq)	96
5.4.6 Synthese von 2-Methyl-1,4-bis[4-(4-pentenyloxy)benzoyl] hydro-chinone (M-MeHq)	97
5.4.7 Synthese von 2,6-Bis[4-(4-pentenyloxy)benzoyl]anthrazen (M-Anthra)	97
5.4.7.1 Synthese von 2,6-Dihydroxyanthrazen	98
5.4.7.2 Synthese von 2,6-Bis[4-(4-pentenyloxy)benzoyl]anthrazen (M-Anthra)	98
5.4.8 Synthese von Cinnamylidenessigsäureethylester	99
5.4.9 Synthese von LCE-PSS	99
5.5 MULTI-STIMULI FORMGEDÄCHTNISEXPERIMENT	100
5.5.1 Experiment zur Kombination aus licht-induziertem Formänderungs- und thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt	100
5.5.2 Experiment zur Kombination aus thermisch induzierten Formänderungs- und licht-induzierten Formgedächtnisexperiment	100
REFERENZEN.....	102
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	107

Abkürzungen und Symbole

°	Grad (Winkel)
°C	Grad Celsius
ABCN	1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril)
CAA	Cinnamylidenessigsäure
CAE	Cinnamylidenessigsäureethylester
CHCl ₃	Chloroform
CDCl ₃	deutertes Chloroform
DMTA	Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
γ_{Adv}	Fortschreitwinkel
γ_{Rec}	Rückzugswinkel
<i>G</i>	Gelgehalt
GPC	Gelpermeationschromatografie
¹ H-NMR	Kernresonanzspektroskopie
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
K	Kelvin
LCE	flüssigkristallines Elastomer
LCE-PSS	Multi-Komponenten-System aus LCEMeHq(10) und PSS(40)
LCP	flüssigkristallines Polymer
<i>M_w</i>	mittleres Molekulargewicht
mbar	Milibar
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mol	Stoffmenge
mol%	prozentualer Anteil der Stoffmenge

MPa	Megapascal
NMC-LCE	nematisch, flüssigkristallines Elastomer
NMC-LCP	nematisch, flüssigkristallines Polymer
ppm	parts per million
PSS	photosensitive Schicht
Q	Quellungsgrad
R_f	Formfixierungsrate
R_r	Wiederherstellungsrate
s	Sekunden
t	Zeit
T	Temperatur
TEA	Triethylamin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
T_{Trans}	thermische Übergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_{NI}	Übergangstemperatur von der nematischen in die isotrope Phase
μm	Mikrometer
Gew-%	Gewichtsprozent
σ	Spannung
ε	Dehnung

Zusammenfassung

Aufgrund der zunehmenden technischen Ansprüche der Gesellschaft sind sich aktiv bewegendende Polymere in den Mittelpunkt aktueller Forschung gerückt. Diese spielen bei Anwendungen im Bereich von künstlichen Muskeln und Implantaten für die minimal invasive Chirurgie eine wichtige Rolle. Vor allem Formänderungs- und Formgedächtnispolymere stehen dabei im wissenschaftlichen Fokus. Während die kontaktlose Deformation einer permanenten Form in eine temporäre metastabile Form, charakteristisch für Formänderungspolymere ist, kann bei Formgedächtnis-Materialien die temporäre Form, aufgrund der Ausbildung reversibler, temporärer Netzpunkte, fixiert werden. Ein Polymermaterial, das eine Kombination beider Funktionen aufweist würde zu einem Material führen welches kontaktlos in eine temporäre Form deformiert und in dieser fixiert werden kann. Zusätzlich würde aufgrund der kontaktlosen Deformation die Reversibilität dieser Funktion gewährleistet sein. Ein solches Material ist bislang noch nicht beschrieben worden.

In dieser Arbeit wird untersucht, ob durch die Kopplung zweier separat schaltbarer, bekannter Funktionen eine neue schaltbare Funktion erzielt werden kann. Daher wurden multi-stimuli sensitive Materialien entwickelt die eine Kopplung des Formänderungs- und des Formgedächtniseffektes aufweisen.

Dazu wurden zwei Konzepte entwickelt, die sich hinsichtlich der Reihenfolge der verwendeten Stimuli unterscheiden. Im ersten Konzept wurden flüssigkristalline Elastomere basierend auf Azobenzenderivaten aufgebaut und hinsichtlich der Kombination des lichtinduzierten Formänderungseffektes mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt untersucht. Diese orientierten Netzwerke weisen oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) eine kontaktlose Verformung (Biegung) durch Bestrahlung mit UV-Licht des geeigneten Wellenlängenbereichs auf, wodurch eine temporäre Form erhalten wurde. Hierbei spielt der Vernetzungsgrad eine entscheidende Rolle bezüglich der Ausprägung dieser Biegung. Eine fixierte, temporäre Form konnte durch gleichzeitiges Abkühlen des Materials unterhalb von T_g während der Bestrahlung mit UV-Licht erhalten werden. Nach erneutem Aufheizen über T_g konnte die Originalform wiederhergestellt werden. Dieser Vorgang konnte reversibel durchgeführt werden. Damit wurde gezeigt, dass eine neue schaltbare Funktion erzielt wurde, die auf der Kopplung des lichtinduzierten Formänderungs- mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt basiert. Die Abstimmung der einzelnen

Funktion wird in diesem Konzept über die Morphologie des Systems gewährleistet. Diese neue Funktion ermöglicht eine kontaktlose Deformation des Materials in eine temporäre Form, welche fixiert werden kann.

Im zweiten Konzept wurde eine Kopplung des thermisch induzierten Formänderungs- mit dem licht-induzierten Formgedächtniseffekt angestrebt. Um dies zu realisieren wurden nematisch, flüssigkristalline Hauptkettenelastomere (NMC-LCE) entwickelt, die eine niedrige Übergangstemperatur der nematischen in die isotrope Phase (T_{NI}), als auch einen ausgeprägten thermisch induzierten Formänderungseffekt aufweisen. Zusätzlich wurde eine photosensitive Schicht aufgebaut, die Cinnamylidenessigsäuregruppen in der Seitenkette eines Polysiloxanrückgrates aufweist. Die Reversibilität der photoinduzierten [2+2]-Cycloaddition konnte für dieses photosensitive Polymer beobachtet werden, wodurch dieses Polymersystem in der Lage ist reversible temporäre Netzpunkte, aufgrund der Bestrahlung mit UV-Licht, auszubilden. Die kovalente Anbindung der photosensitiven Schicht an die Oberfläche des flüssigkristallinen Kerns wurde erfolgreich durchgeführt, wodurch ein Multi-Komponenten-System aufgebaut wurde. Die Kombination des thermisch-induzierten Formänderungs- mit dem licht-induzierten Formgedächtniseffektes wurde anhand dieses Systems untersucht. Während die Einzelkomponenten die erforderliche Funktion zeigten, ist hier noch Arbeit in der Abstimmung beider Strukturen zu leisten. Insbesondere die Variation der Schichtdicken beider Komponenten steht im Fokus zukünftiger Arbeiten.

In dieser Arbeit wurde durch die Kopplung von zwei separat schaltbaren, bekannten Funktionen eine neue schaltbare Funktion erzielt. Dies setzt voraus, dass die Einzelkomponenten hinsichtlich einer Funktion schaltbar sind und in einem Material integriert werden können. Des Weiteren müssen die beiden Funktionen mit unterschiedlichen Stimuli geschaltet werden. Ein wichtiger Schritt bei der Kopplung der Funktionen, ist die Abstimmung der beiden Komponenten. Dies kann über die Variation der Morphologie oder der Struktur erzielt werden. Anhand der Vielzahl der vorhandenen stimuli-sensitiven Materialien sind verschiedene Kopplungsmöglichkeiten vorhanden. Demnach wird erwartet, dass auf diesem Gebiet weitere neue Funktionen erzielt werden können.

Kapitel 1. Einleitung

In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach stimuli-sensitiven Polymeren, aufgrund der Funktion dieser Materialien auf einen Reiz (Stimulus) mit der Änderung bestimmter makroskopischer Eigenschaften zu reagieren, deutlich gestiegen. Insbesondere die Funktion der selbständigen Formänderung von Polymeren ist von großem wissenschaftlichem Interesse und führte zu der Entwicklung von Materialien, welche durch die Anwendung eines Stimulus, komplexe Bewegungen ausführen.¹ Hierbei spielen vor allem Licht und Temperatur als Stimulus eine bedeutende Rolle. Zu den verschiedenen Arten licht- und thermisch-sensitiver Polymermaterialien die bislang realisiert wurden zählen insbesondere Polymernetzwerke die reversible Formänderungen, ausgelöst durch Licht oder Temperatur, zeigen. Formgedächtnispolymere bilden die zweite Klasse sich aktiv bewegendere Polymere. Diese können zu komplexeren Strukturen, wie z.B. Spiralen oder Bögen verformt und in dieser Form fixiert werden. Die ursprüngliche Form kann durch die Anwendung eines Stimulus wiedererlangt werden. Komplexere Bewegungsabläufe konnten durch eine Kombination des Formgedächtnis- mit dem Formänderungseffekt welche unabhängig voneinander geschaltet wurden, erreicht werden.²⁻⁴ In dieser Arbeit wird die Schaltung einer neuen Funktion auf der Grundlage der Kopplung des Formänderungs- mit dem Formgedächtniseffektes beschrieben. Diese Kopplung wird anhand eines multi-stimuli sensitiven Materials realisiert, das eine Sensitivität gegenüber Licht, sowie gegenüber Temperatur aufweist.

Daher wird im Einleitungs Kapitel der Stand der Technik und die benötigten Schaltelemente beschrieben, welche die Sensitivität gegenüber Licht bzw. Temperatur als Stimulus ermöglichen und des Weiteren die Grundlagen des Formänderungs- und des Formgedächtniseffektes erklärt. Das sind die Basisfunktionen bzw. Strukturen, welche in dieser Arbeit von Bedeutung sind.

1.1 Photoreaktive Gruppen

Photoreaktive Gruppen treten mit Licht eines entsprechenden Wellenlängenbereichs in Wechselwirkung und gelangen durch Absorption von Licht in einen angeregten Zustand.⁵ Abbildung 1 gibt einen Überblick über die am häufigsten untersuchten photoreaktiven Gruppen. Erfolgt die Umwandlung der absorbierten Anregungsenergie strahlungslos, so kann der angeregte Zustand des Moleküls chemisch oder physikalisch deaktiviert werden. Im Falle der chemischen Desaktivierung erfolgt eine bimolekulare oder monomolekulare Reaktion. Die reversible Photoisomerisierung des Azobenzens oder des Stilbens ist ein Beispiel für solch eine monomolekulare Reaktion (Abbildung 1a). Azobenzene weisen zwei unterschiedliche Konfigurationen auf: das *trans*- und das *cis*-Isomer (Abbildung 1a), wobei das *cis*-Isomer durch die Rotation der Stickstoffdoppelbindung um 180° aus dem *trans*-Isomer erhalten wird.⁶ Die Umwandlung des stabileren *trans*-Isomers in das energiereichere *cis*-Isomer erfolgt durch die photochemische Anregung, wobei ein π -Elektron in ein antibindendes Molekülorbital gehoben wird. Daher liegt in den angeregten Zuständen praktisch nur eine Einfachbindung vor, so dass eine Rotation um diese Bindung möglich wird. Auf diese Weise kann das *cis*-Isomer entstehen.^{6,7}

Bei der reversiblen [2+2]-Cycloaddition der Cinnamylidenessigsäure (Abbildung 1b) und der reversiblen [4+4]-Cycloaddition des Anthrazens handelt es sich um bimolekulare Reaktionen. Der Mechanismus dieser photochemischen perizyklischen Reaktion lässt sich durch die Anwendung des Prinzips der *Erhaltung der Orbitalsymmetrie* (Woodward-Hoffmann-Regeln) deuten.⁸

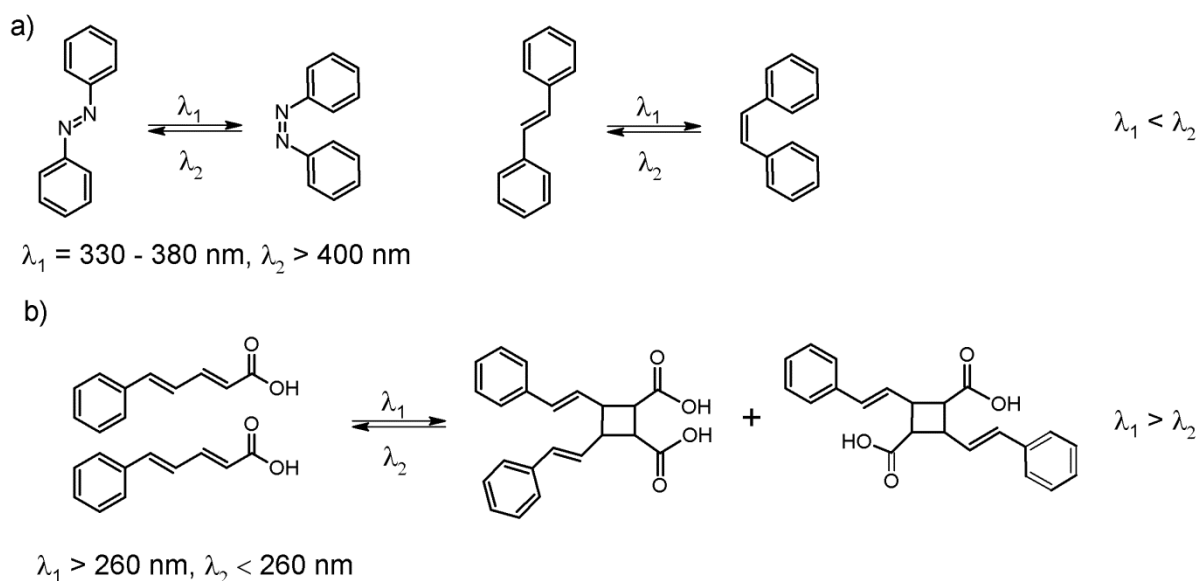


Abbildung 1. Schematische Darstellung von lichtinduzierten Isomerisierungen und reversiblen photochemischen Reaktionen a) *trans* – *cis* Photoisomerisierung von Azobenzen-Gruppen und Stilben b) reversible Photodimerisierung aufgrund der [2+2]-Cycloaddition von Cinnamylidenessigsäure-Gruppen.

Im Folgenden wird auf die reversible [2+2]-Cycloaddition der Cinnamylidenessigsäure eingegangen. Bei Bestrahlung mit Licht eines Wellenlängenbereiches von $\lambda > 260 \text{ nm}$ wird die Doppelbindung der Cinnamylidenessigsäure in einen angeregten Zustand überführt und dimerisiert mit einer Doppelbindung eines angrenzenden Cinnamylidenessigsäuremoleküls im Grundzustand, unter Bildung eines Cyclobutanringes. Die photochemische [2+2]-Cycloaddition ist aufgrund der Woodward-Hoffmann-Regeln symmetrieeerlaubt während ein thermischer Verlauf dieser Reaktion ausgeschlossen ist. Durch Bestrahlung mit Licht des Wellenlängenbereiches von $\lambda < 260 \text{ nm}$ kann der gebildete Cyclobutanring wieder geöffnet werden.^{9, 10} Im Vergleich zu anderen Cinnamaten ist die Photoreversibilität der [2+2]-Cycloaddition von Cinnamylidenessigsäure von hoher Reaktivität geprägt.^{9, 11, 12}

1.2 Flüssigkristalle

Flüssigkristalle weisen eine Kombination der Eigenschaften von Flüssigkeiten und Kristallen auf. Aufgrund der Formanisotropie dieser Moleküle wird die Ausbildung einer Mesophase ermöglicht, welche zwischen der kristallinen und der isotropen Phase einzuordnen ist.¹³ Bei temperaturabhängiger Ausbildung der Mesophase spricht man von thermotropen Mesogenen. Es gibt verschiedene flüssigkristalline Phasen, wobei für thermotro-

pe, calamitische (stäbchenförmige) Flüssigkristalle, welche Gegenstand dieser Arbeit sind, drei Phasen klassifiziert werden können: die nematische, die smektische A und die cholesterische Phase. In allen drei Phasen findet die Anordnung der Stäbchenmoleküle aufgrund von Dispersionswechselwirkungen entlang einer Vorzugsrichtung statt. Diese wird auch als Direktor n bezeichnet.¹⁴

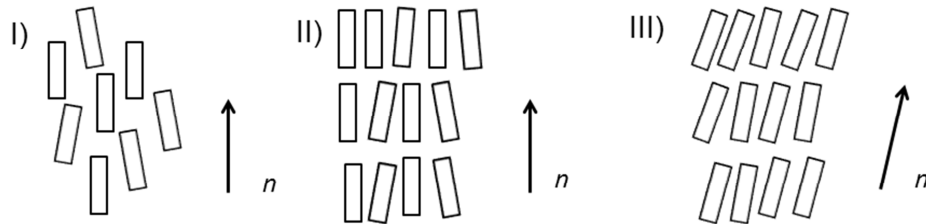


Abbildung 2. Ausgewählte flüssigkristalline Phasen: I) nematische Phase, II) smektische-A-Phase und III) smektische-C-Phase.

In der nematischen Phase sind die Moleküle regellos angeordnet, es existiert lediglich eine Orientierungsfernordnung entlang n (Abbildung 2-I). In der smektischen Phase existiert zusätzlich eine Positionsfernordnung, wobei die Stäbchenmoleküle in Schichten angeordnet und innerhalb dieser Schichten frei beweglich sind. Es gibt verschiedene Ausprägungen der smektischen Phase,¹⁴ die beiden wichtigsten sind die smektisch-A- (Abbildung 2-II) und die smektisch-C-Phase (Abbildung 2-III). Der Unterschied zwischen beiden Phasen besteht darin, dass der Direktor n in der smektisch-C-Phase um einen Tiltwinkel θ gegenüber der Flächennormalen gedreht ist. Eine weitere wichtige flüssigkristalline Phase ist die cholesterische Phase, welche bei Mesogenen mit chiralen Zentren auftritt. Hierbei sind die Moleküle in planaren Schichten angeordnet, wobei sich der Drehwinkel des gemeinsamen Direktors n Schicht für Schicht um einen konstanten Winkel im Uhrzeigersinn dreht. Eine volle Umdrehung von 360° wird als „pitch“ bezeichnet und ist ein wichtiger Parameter, welcher die optischen Eigenschaften der cholesterischen Phase bestimmt.¹⁵ Neben individuellen Molekülen können die Mesogene auch in einem Polymerverband integriert werden, was zu interessanten Eigenschaften führt.

1.3 Flüssigkristalline Polymere

Die Umsetzung von Mesogenen und polymerisierbaren Molekülgruppen zu Makromolekülen hat die Entstehung flüssigkristalliner Polymere zur Folge.¹⁶⁻¹⁸ Hierbei existie-

ren verschiedene Möglichkeiten wie die Mesogene an bzw. in das Polymergerüst gebunden werden (Abbildung 3).

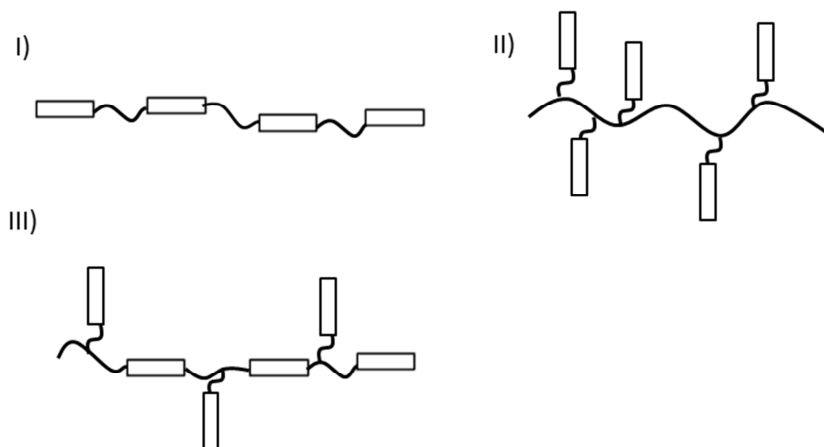


Abbildung 3. Klassifizierung von flüssigkristallinen Polymeren: I) Hauptkettenpolymere, II) Seitenkettenpolymere, III) Kombination aus Seitenketten- und Hauptkettenpolymeren.

Sind die Mesogene mit Hilfe eines Abstandshalters (Spacer) seitlich an die Polymerkette gebunden, so wird von Seitenkettenpolymeren gesprochen, während bei Hauptkettenpolymeren das Mesogen ein Bestandteil des Polymerrückgrates ist.¹⁹⁻²¹ Bei Seitenketten- und Hauptkettenpolymeren besteht zudem die Möglichkeit zwischen der „side-on“ und der „end-on“ Anbindung der Flüssigkristalle zu unterscheiden. Eine Kombination von Seitenketten- und Hauptkettenpolymeren ist ebenso möglich.²² Als Polymergerüst für den Aufbau flüssigkristalliner Seiten- und Hauptkettenpolymere kommen Polysiloxane, Polyacrylate und Polymethacrylate in Frage.^{23, 24} Neben einer linearen Anordnung können auch Netzwerke bzw. Netzwerkstrukturen gebildet werden.

1.4 Flüssigkristalline Elastomere

Elastomere sind schwach vernetzte Polymernetzwerke, welche aufgrund der Entropieelastizität eine hohe reversible Verformbarkeit aufweisen. Die Netzpunkte bestimmen hierbei die permanente Form des Elastomers. Die Verwendung von Mesogenen als Bausteine für die Synthese von flüssigkristallinen Elastomeren (LCE) führt zu einer Kombination der Eigenschaften des Elastomers (Verformbarkeit) mit den anisotropen Eigenschaften der Mesogene (Polarisierbarkeit, optische Doppelbrechung).^{25, 26} Es werden hauptsächlich drei Arten von LCEs unterschieden: Hauptketten- und Seitenkettenelastomere, sowie die Kombination aus beiden Architekturen.^{27, 28} Prinzipiell kann die Synthese der LCEs auf

zwei Wegen erfolgen: a) über die Polymerisationsreaktion der Monomere und des Vernetzers in einem Schritt und b) über den Aufbau eines Präpolymers, welches dann in einem weiteren Schritt thermisch oder photochemisch vernetzt wird.²⁹⁻³² Diese Synthesestrategien führen in erster Linie zu polydomänen LCEs. Dies bedeutet, dass in kleinen Bereichen, den sogenannten Domänen, eine anisotrope Anordnung entlang eines Direktors zu beobachten ist. Aus makroskopischer Sicht weisen diese Domänen jedoch regellos orientierte Direktoren auf, wodurch ein trübes, polydomänes, makroskopisch ungeordnetes Material erhalten wird. Durch Anlegen einer mechanischen Spannung σ , kommt es zu einer Rotation der Domänen ohne Änderung der Kettenkonformation. Diese Rotation führt dazu, dass die Direktoren der Domänen in die gleiche Richtung orientiert sind, wodurch ein monodomänes, transparentes Material erhalten wird.³³ Die Fixierung dieser monodomänen Orientierung bei LCEs bzw. die Synthese monodomäner LCEs kann wiederum auf verschiedenen Wegen erfolgen. Eine Methode ist die sogenannte 2-Stufen-Methode, welche hauptsächlich für LCEs (basierend auf Polysiloxanen) verwendet wird. Hierbei werden die Komponenten mittels Platin(II)katalysierter Hydrosilylierung in einem ersten Schritt zu einem Gel umgesetzt. Im Anschluss wird das Gel mechanisch beladen und thermisch nachvernetzt, wobei es zur Ausbildung einer monodomänen Struktur kommt. Diese wird durch thermisches Nachvernetzen fixiert.³⁴ Aufgrund dieser einfachen Durchführung und der Möglichkeit der Variation der Mesogene ohne das ganze System zu verändern, ist diese Methode weit verbreitet.³⁵⁻³⁷ Eine weitere Methode ist die Verwendung von Orientierungsschichten, z.B. gebürstetes Polyimid. Hierbei findet die Synthese der Elastomere zwischen den Orientierungsschichten statt, wodurch eine monodomäne Ausrichtung ohne Anlegen einer mechanischen Spannung erreicht wird. Diese Methode kann lediglich bei der Synthese von dünnen Filmen ($< 50 \mu\text{m}$) angewendet werden.^{38, 39}

1.5 Formänderungseffekt

Aufgrund der Kopplung der Mesogene mit dem Polymergerüst, übernehmen die Polymerketten die anisotrope Konformation, die durch die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase vorgegeben wird. Am Phasenübergang zwischen mesogener und isotroper Phase kommt es zu einem Wechsel der Konformation der Polymerketten hin zum isotropen Polymerknäuel. Durch die Umorientierung der Domänen wird diese Bewegung der Polymerketten auf eine makroskopische Bewegung übertragen, welche reversibel ist.^{40, 41} Diese reversible, makroskopische Bewegung wird auch als Formänderungseffekt bezeichnet und äußert sich in einer Längenänderung bzw. Biegung des Materials bei mehrlagigen Systeme-

men.²⁸ Der Phasenübergang in die isotrope Phase kann durch verschiedene Stimuli, wie z.B. Temperatur⁴², Licht⁴³ oder alternierende Magnetfelder⁴⁴ ausgelöst werden. Die Formänderung, welche durch die Anwendung eines Stimulus ausgelöst wird, bleibt solange erhalten, wie der Stimulus angewendet wird. Nachdem die Anwendung des Stimulus beendet ist, erfolgt sofort die Wiederherstellung der permanenten Form (Abbildung 4).⁴⁵ Im Folgenden werden der thermisch-, sowie der licht-induzierte Formänderungseffekt von LCEs betrachtet.

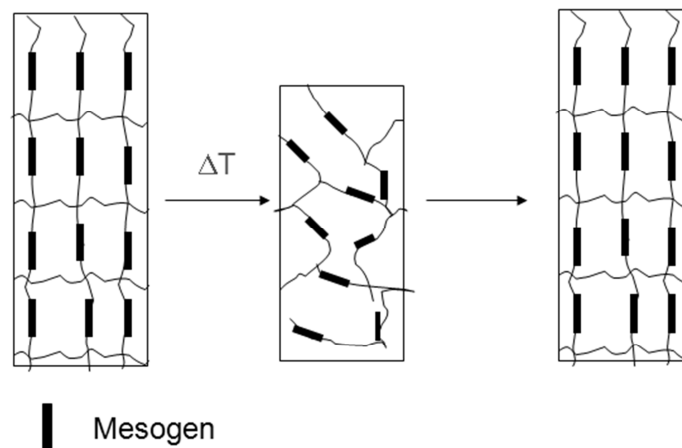


Abbildung 4. Schematische Darstellung des thermisch-induzierten Formänderungseffektes: Das Polymer wird kontaktlos durch die Anwendung eines externen Stimulus in eine temporäre Form überführt. Das Aussetzen des Stimulus hat die sofortige Wiederherstellung der permanenten Form zur Folge.

Der thermisch-induzierte Formänderungseffekt basiert auf dem Übergang der mesogenen in die isotrope Phase oberhalb einer entsprechenden Übergangstemperatur. Zur Vereinfachung werden die folgenden Betrachtungen auf die nematische Phase beschränkt. Der thermisch induzierte Formänderungseffekt von smektischen Systemen ist ebenso möglich.⁴⁶⁻⁴⁸

Thermisch-sensitive LCEs wurden für Hauptketten- und Seitenkettenelastomere realisiert, ebenso ist die Kombination aus beiden Architekturen möglich.^{27, 41, 49} Aufgrund der direkten Kopplung der Mesogene mit dem Polymergerüst, weisen Hauptkettenelastomere eine ausgeprägtere Deformation, oberhalb der Übergangstemperatur der nematischen Phase in die isotrope Phase (T_{NI}), auf. Durch die Kombination von Haupt- und Seitenkettenarchitektur wurden Längenänderungen von bis zu 400% realisiert.²⁷ Solche Längenänderungen können durch das Aufheizen der Probe bei konstanter Kraft mittels zyklisch, thermome-

chanischer Messungen bestimmt werden.⁵⁰ Hierbei zeigt sich, dass die Länge des Materials in der flüssigkristallinen Phase eine langsame Veränderung aufweist, da der Ordnungsparameter, welcher die Anisotropie des Materials bestimmt, in dieser Phase kaum Temperaturabhängigkeiten zeigt.⁵¹ Die Situation ändert sich, sobald das LCE auf T_{NI} aufgeheizt wird. Die Längenänderung erreicht innerhalb kürzester Zeit ihr Maximum, da der Ordnungsparameter in der isotropen Phase den Wert Null erreicht.⁵² Demnach ist die makroskopische Orientierung, welche durch das verwendete Mesogen und durch die Synthese bestimmt wird, entscheidend, um Materialien mit maximalen Längenänderungen zu entwickeln. Daneben spielt der T_{NI} eine ebenso wichtige Rolle. Die Übergangstemperatur bestimmt die Temperatur, bei der die eben beschriebene Längenänderung stattfindet. Um ein breites Anwendungsspektrum thermisch-sensitiver LCEs zu gewährleisten, sollte der T_{NI} im moderaten Bereich liegen. In welchem Temperaturbereich dieser liegt, ist abhängig von der Wahl des Polymergerüsts, der Vernetzungsdichte, der molekularen Struktur des Vernetzers, sowie der molekularen Struktur des Mesogens.⁵³⁻⁵⁵ Thermisch-sensitive LCEs spielen eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von künstlichen Muskeln^{50, 56, 57} und Aktuatoren.⁵⁸

Licht-sensitive LCEs können durch den Einbau von photoreaktiven Gruppen realisiert werden. Hierbei spielen Azobenzene-Gruppen (Abbildung 1a), welche in die Haupt- oder Seitenkette eingebaut werden können, eine entscheidende Rolle. Wird Azobenzene in eine Polymer-Matrix eingebaut, so kann die Umwandlung des *trans*-Isomers in das *cis*-Isomer auf molekularer Ebene in einer makroskopischen Änderung des Polymermaterials verstärkt werden.^{59, 60}

Dabei werden zwei Mechanismen des photo-induzierten Formänderungseffektes unterschieden: a) der photomechanische Effekt und b) licht-induzierte Phasenübergänge. Der photomechanische Effekt wurde anhand von licht-induzierten Biegungen in azobenzenehaltigen Filmen von LCEs realisiert,^{61, 62} welche kovalent oder physikalisch verknüpft sind.⁶³ In diesen Filmen wird während der Bestrahlung eine Zwei-Schicht-Struktur ausgebildet, da das eingestrahelte Licht auf Grund der starken Absorption durch die Azobenzene-Moleküle hauptsächlich an der Oberfläche absorbiert wird. Demzufolge erfolgt die *trans-cis*-Isomerisierung und die damit verbundene Volumenkontraktion nur an der Oberfläche des Films, woraus wiederum eine Biegung des gesamten Polymernetzwerkes resultiert. Diese Biegung kann durch eine zunehmende Vernetzungsdichte verstärkt werden.⁶⁴ Der Film sollte dabei eine Dicke von 50 μm nicht überschreiten, da die Volumenkontraktion der

Oberflächenschicht in diesem Falle nicht ausreicht, um eine Biegung des gesamten Polymerfilms herbeizuführen.^{62, 65}

Die Verwendung von linear polarisiertem Licht ermöglicht es zudem die Biegungsrichtung präzise zu steuern.⁶⁶ Die Eigenschaft der licht-induzierten Formveränderung, auf der Basis des photomechanischen Effektes, kann für die Entwicklung von LCE-basierten Motoren genutzt werden und ermöglicht somit eine Umwandlung von Lichtenergie in eine Bewegung des Materials.^{2, 67, 68}

Neben dem photomechanischen Effekt führen licht-induzierte Phasenübergänge in nematischen LCEs zur Realisierung des photo-induzierten Formänderungseffektes. Diese LCEs weisen Azobenzene-Gruppen in der Haupt- oder Seitenkette auf.⁶⁹ In azobenzenehaltigen monodomänen LCEs führt die licht-induzierte *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzene-Gruppen zu einer kooperativen Bewegung der flüssigkristallinen Domänen, wobei die mesogene Phase destabilisiert wird. Diese Bewegung hat den Verlust der bevorzugten Ausrichtung der flüssigkristallinen Domänen zur Folge, was zum Verlust von freiem Volumen und somit zu einer signifikanten Kontraktion des Materials führt.^{69, 70}

1.6 Formgedächtniseffekt

Als Formgedächtniseffekt wird die Wiederherstellung einer permanenten Form aus einer temporären Form bezeichnet, welche durch einen externen Stimulus, z.B. Temperatur, Licht, alternierende Magnetfelder oder pH-Wert, ausgelöst wird.^{1, 71-73} Handelt es sich hierbei um Stimulation durch Temperaturveränderung, so wird vom thermisch induzierten Formgedächtniseffekt gesprochen.⁷⁴ Der Formgedächtniseffekt ist keine spezifische Stoffeigenschaft einzelner Polymere, sondern resultiert vielmehr aus der Kombination von Polymerstruktur und -morphologie, sowie einer Verarbeitungs- und Programmierungstechnik.⁷⁵ Die Programmierung und Wiederherstellung einer Form ist in Abbildung 5 dargestellt. Das Polymer wird zunächst mit konventionellen Verarbeitungsmethoden in seine permanente Form gebracht, die von den permanenten Netzpunkten bestimmt wird.⁷⁶ Anschließend folgt die Programmierung, wobei die temporäre Form durch eine mechanische Deformation der permanenten Form erhalten wird.⁷⁷

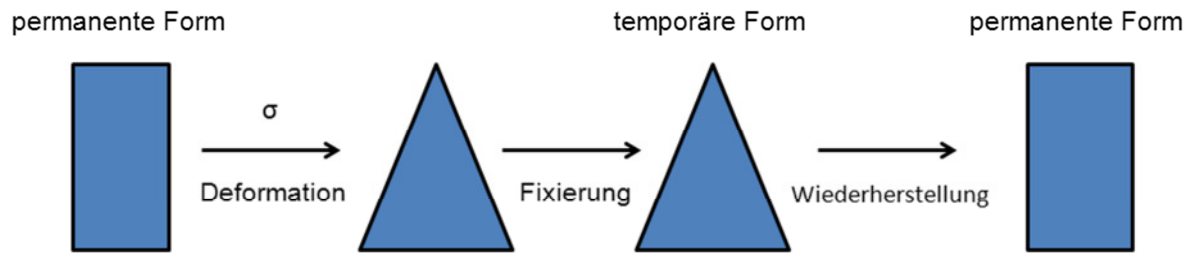


Abbildung 5. Schematische Darstellung des Formgedächtniseffektes: Ein Polymermaterial wird aus seiner permanenten Form mechanisch in eine temporäre Form überführt und diese dann fixiert. Dies wird auch als Programmierung bezeichnet. Durch den Einfluss eines externen Stimulus wird die Fixierung gelöst und die permanente Form wiederhergestellt.

Dazu muss das Polymer beim thermisch induzierten Formgedächtniseffekt oberhalb einer Schalttemperatur T_{Trans} erwärmt werden. T_{Trans} kann dabei eine Glasübergangstemperatur (T_g) oder eine Schmelztemperatur (T_m) sein.⁷⁸ Zusätzlich können auch flüssigkristalline Übergänge als Schaltsegmente genutzt werden, wobei T_{Trans} der Übergangstemperatur von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Phase entspricht.^{79, 80} Durch den anschließenden Abkühlvorgang auf eine Temperatur unterhalb von T_{Trans} werden zusätzliche temporäre physikalische Netzpunkte ausgebildet, wodurch die temporäre Form fixiert wird. Diese temporären Netzpunkte basieren auf der Verglasung der Polymerketten oder der Kristallisation der Polymersegmente. Durch Erwärmung der Probe oberhalb der Schalttemperatur T_{Trans} werden die temporären Netzpunkte aufgelöst und es kommt zur Wiederherstellung der permanenten Form.⁸¹ Die Wiederherstellung der ursprünglichen permanenten Form ist durch die Rückgewinnung der Entropie gewährleistet (Entropieelastizität), welche durch die Orientierung der Ketten bei der Deformation verringert wird.⁷² Die Anwendungsmöglichkeiten für thermisch-sensitive Formgedächtnismaterialien sind vielseitig. Demnach sind Anwendungen im medizin-technischen Bereich,⁸²⁻⁸⁴ sowie im Textilbereich denkbar.⁸⁵ Dies ist aber nur ein kleiner Einblick in die Verwendungsmöglichkeiten thermisch sensibler Formgedächtnispolymere.

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen thermisch-sensitiven Formgedächtnispolymeren sind photosensitive Formgedächtnispolymere in der Lage unabhängig von einem Erwärmungseffekt in eine temporäre Form deformiert und in dieser fixiert zu werden. Dies erfolgt durch die Bestrahlung mit UV-Licht eines geeigneten Wellenlängenbereiches. Die Wiederherstellung der permanenten Form erfolgt durch Bestrahlung mit UV-Licht. Unerwünschte Nebeneffekte, die durch das externe Erwärmen auftreten, können somit vermieden werden.⁸⁶

Photosensitive Formgedächtnispolymere bestehen in der Regel aus zwei Komponenten: aus molekularen Schaltern und permanenten Netzpunkten. Die permanenten Netzpunkte ermöglichen den Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerkes und bestimmen somit die permanente Form. Beispiele für molekulare Schalter sind photoreaktive Zimtsäure- oder Cinnamylidenessigsäure-Gruppen, welche in der Lage sind eine programmierte, temporäre Form zu fixieren und diese Fixierung auch wieder zu lösen.^{87, 88} Die Grundlage hierfür ist die Ausbildung photoreversibler, kovalenter Netzpunkte durch die Bestrahlung mit Licht eines Wellenlängenbereiches von $\lambda > 260$ nm für die Fixierung, sowie von $\lambda < 260$ nm für die photoreversible Spaltung (siehe Kapitel 1.1). Wird das Polymernetzwerk gerichtet deformiert, so kommt es zu einer Orientierung der geknäulten Polymerkettensegmente zwischen zwei Netzpunkten. Durch die Ausbildung temporärer, photoreversibler Netzpunkte mittels Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda > 260$ nm) kann die temporäre Form fixiert werden. Diese temporären Netzpunkte werden durch Bestrahlung mittels UV-Licht ($\lambda < 260$ nm) wieder geöffnet und die ursprüngliche Form wird zurückgewonnen.⁸⁹

Kapitel 2. Zielsetzung und Konzepte

In diesem Kapitel wird die Motivation die Zielstellung und die Hypothesen dieser Arbeit erläutert. Darauf aufbauend werden die Konzepte und Strategien beschrieben, die zu einer erfolgreichen Umsetzung der Zielstellung führen soll. Dabei sind zwei Konzepte ausgearbeitet worden, welche im Detail näher beschrieben werden.

2.1 Motivation

Der Vorteil von Formänderungspolymeren gegenüber Formgedächtnispolymeren besteht in der kontaktlosen reversiblen Deformation des Materials nach Anwendung eines Stimulus. Jedoch bleibt die temporäre Form nur solange erhalten, wie das Material dem angelegten Stimulus ausgesetzt ist. Mit dem Aussetzen des Stimulus wird die permanente Form sofort wiederhergestellt. Dieser Vorgang ist komplett reversibel. Im Gegensatz dazu, wird bei Formgedächtnispolymeren die temporäre Form durch die Ausbildung temporärer Netzpunkte fixiert. Erst durch das Auflösen dieser temporären Netzpunkte erfolgt eine Wiederherstellung der permanenten Form. Aufgrund der mechanischen Deformation, die notwendig ist um eine temporäre Form zu erhalten, ist der Formgedächtniseffekt nicht reversibel.

Daher ist es von wissenschaftlichem Interesse die Vorteile dieser beiden Funktionen in einem Material zu kombinieren. Dies würde zu einem Material führen, welches kontaktlos in eine temporäre Form deformiert und in dieser fixiert werden kann. Zusätzlich würde aufgrund der kontaktlosen Deformation die Reversibilität dieses Effektes gewährleistet sein. Ein solches Material ist bislang noch nicht beschrieben worden.

2.2 Zielsetzung und Hypothesen

Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine neue schaltbare Funktion in stimuli-sensitiven Polymermaterialien einzubringen. Diese neue Funktion beruht auf der Kopplung von zwei separat schaltbaren, bekannten Funktionen. Daher stellt sich die Frage, ob durch die Kopplung des Formänderungseffektes mit dem Formgedächtniseffekt eine neue schaltbare

Funktion erhalten wird. Um diese Kopplung der beiden bekannten Funktionen zu realisieren, ergibt sich folgende entscheidende Bedingung für die Integration dieser Funktionalität in ein Polymermaterial: Die Steuerung des Formgedächtnis-, sowie des Formänderungseffektes muss über zwei unterschiedliche Stimuli erfolgen. Während die kontaktlose Deformation durch den Stimulus I ausgelöst wird, muss ein von Stimulus I verschiedener Stimulus II eingesetzt werden, um die temporären Netzpunkte zu knüpfen und somit die Fixierung der temporären Form zu gewährleisten. Ein solches Prinzip ist in Abbildung 6 dargestellt.

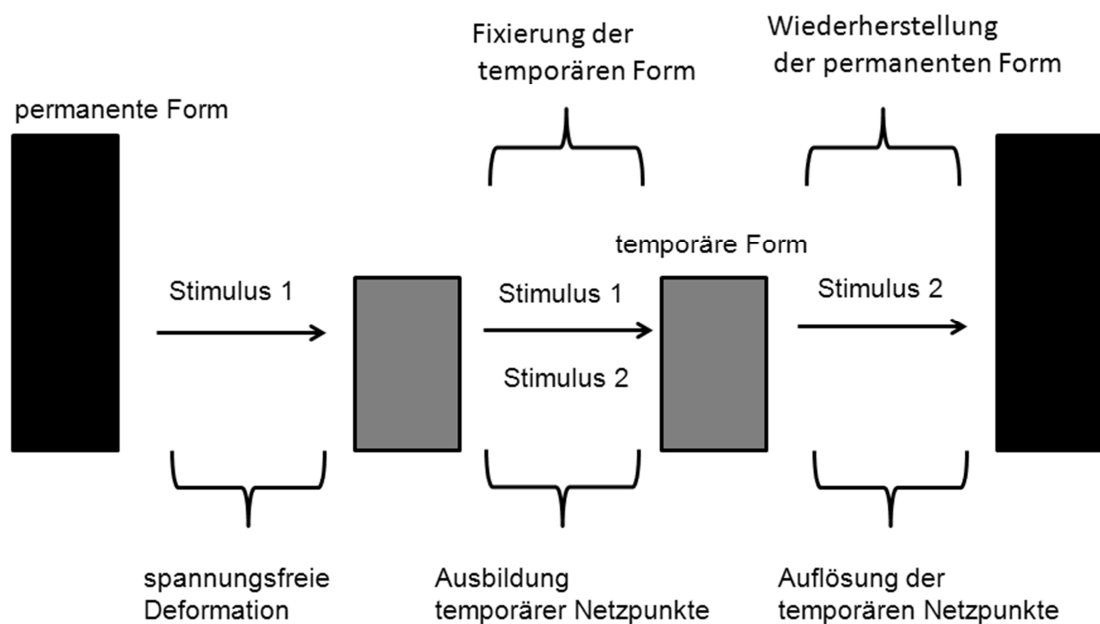


Abbildung 6. Prinzip der Kombination vom Formänderungs- und Formgedächtniseffekt. Durch die Anwendung von Stimulus I erfolgt die kontaktlose Deformation der permanenten Form in die temporäre Form. Bei Verwendung von Stimulus II wird aufgrund der Ausbildung temporärer Netzpunkte die temporäre Form fixiert und die Anwendung von Stimulus I und Stimulus II wird beendet (Fixierung). Die permanente Form wird zurückerhalten bei erneuter Verwendung von Stimulus II, welcher die Auflösung der temporären Netzpunkte ermöglicht.

Die Entwicklung multi-stimuli sensitiver Materialien ermöglicht demnach die Kombination des Formänderungs- mit dem Formgedächtniseffekt. Daraus ergeben sich zwei Ziele um eine neue schaltbare Funktion in ein multi-stimuli sensitives Material zu integrieren.

- 1) Entwicklung eines Materials, welches eine Kombination des licht-induzierten Formänderungs- mit dem thermisch-induziertem Formgedächtniseffekt aufweist.
- 2) Entwicklung eines Materials, welches eine Kombination des thermisch-induzierten Formänderungs- mit dem licht-induziertem Formgedächtniseffekt aufweist.

2.3 Konzepte / Strategien

2.3.1 Konzept I: Kombination des licht-induzierten Formänderungseffekt mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt.

In diesem Abschnitt wird ein multi-stimuli sensitives Material beschrieben, das die Kombination aus licht-induziertem Formgedächtnis- und thermisch-induziertem Formänderungseffekt ermöglicht. In Abbildung 7 ist dieses Prinzip schematisch dargestellt.

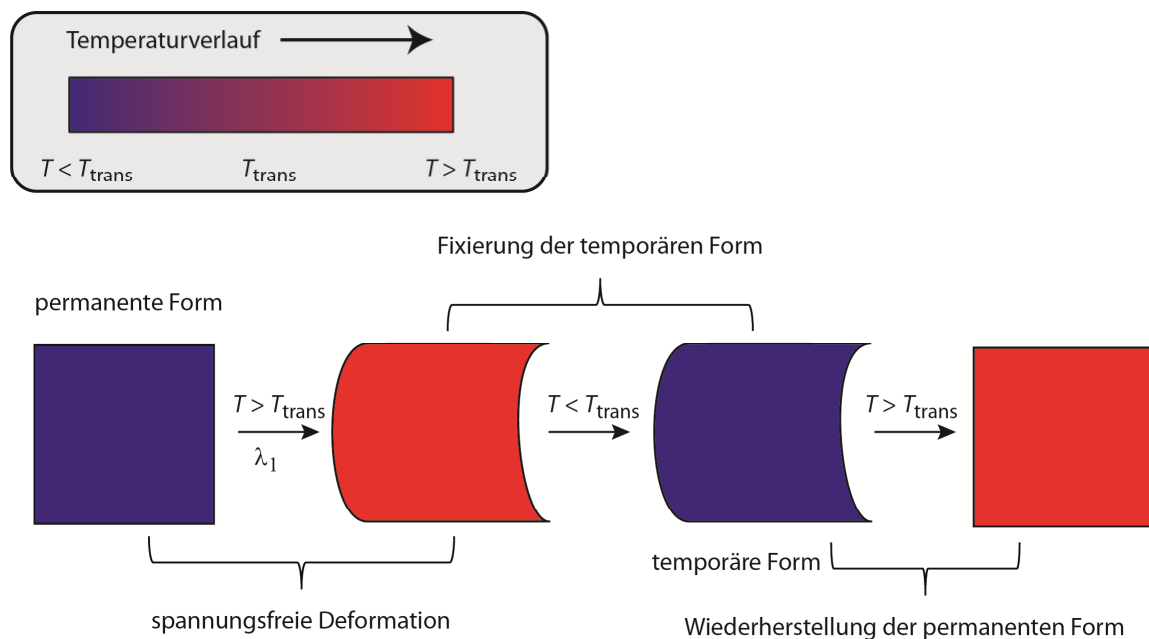


Abbildung 7. Schematische Darstellung der Kombination aus licht-induziertem Formänderungseffekt und thermisch-induziertem Formgedächtniseffekt aus makroskopischer Sicht.

Aufgrund des licht-induzierten Formänderungseffektes wird die permanente Form durch die Bestrahlung mit UV-Licht einer geeigneten Wellenlänge oberhalb von T_{Trans} deformiert. Die dadurch erhaltene temporäre Form wird durch die Ausbildung temporärer Netzpunkte unterhalb von T_{Trans} fixiert und die Bestrahlung des Materials wird beendet. Die Wiederherstellung der permanenten Form erfolgt oberhalb von T_{Trans} , wobei es zu einer Auflösung der temporären Netzpunkte kommt. Somit spielt der thermisch-induzierte Formgedächtniseffekt eine wichtige Rolle bei der Fixierung der temporären und der Wiederherstellung der permanenten Form.

Um ein solches System zu realisieren, ergeben sich folgende Vorgaben:

- I) Das Polymersystem sollte photoreaktive Gruppen aufweisen, welche durch Bestrahlung mit Licht ihre molekulare Konformation reversibel ändern.
- II) Das Polymersystem sollte die Ausbildung orientierter, smektischer Domänen aufweisen, wodurch ein anisotropes flüssigkristallines Polymersystem erhalten wird.
- III) Die permanente Form sollte von den permanenten Netzpunkten des Polymersystems bestimmt werden.
- IV) Das Polymersystem sollte einen Glasübergang als thermischen Übergang aufweisen, um die Fixierung der temporären Form, sowie die Wiederherstellung der permanenten Form, aufgrund der Ausbildung reversibler, temporärer Netzpunkte zu gewährleisten.
- V) Die amorphe Phase des Polymersystems sollte so ausgeprägt sein, dass eine Fixierung der Polymerketten möglich ist. Andererseits sollte die Flexibilität der Polymerketten die makroskopische Bewegung nicht einschränken.

Als photoreaktive Gruppe wurde ein Azobenzol-Derivat gewählt, welches bei Bestrahlung mit UV-Licht eine *trans-cis*-Isomerisierung aufweist. Hierbei erfolgt eine Änderung der Konfiguration des Moleküls, so dass auf mikroskopischer Ebene eine Bewegung induziert wird. Zusätzlich weisen Azobenzole eine sogenannte Stäbchenform auf, welche zur Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen führt. Der Einbau von Azobenzolgruppen in die Seitenkette einer Polymermatrix hat zur Folge, dass ein smektisches Polymersystem ausgebildet wird, welches durch eine Anordnung von Schichtstrukturen definiert ist.⁹⁰ Diese Schichten können entlang einer gemeinsamen Richtung orientiert werden, so dass ein orientiertes, smektisches Polymersystem erhalten wird. Als Polymermatrix wird ein Acrylat-Rückgrat gewählt, da für den thermischen Übergang dieser Systeme ein Glasübergang erwartet wird. Damit wird die Fixierung der temporären Form ermöglicht. Die permanenten Netzpunkte dieses Systems werden durch Vernetzermoleküle, auf der Basis von Azobenzolen, während der Polymerisation aufgebaut. Die Bestrahlung des anisotropen Polymersystems mit UV-Licht oberhalb des Glasübergangs hat eine Übertragung der Bewegung auf molekularer Ebene (*trans-cis*-Isomerisierung) auf die makroskopische Ebene zur Folge. Dies äußert sich in einer Verformung (Biegung) des Materials (Abbildung 8). Eine weiterführende Bestrahlung, bei gleichzeitiger Abkühlung des Materials unterhalb des Glasübergangs führt auf mikroskopischer Ebene zu einer Verglasung der Polymerketten, wodurch die Flexibilität der Polymerketten verringert wird. Dadurch wird eine Isomerisierung der Azobenzol-Gruppen von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration verhindert. Die Fi-

xierung der metastabilen *cis*-Form der Azobenzengruppen in der Polymermatrix führt auf makroskopischer Ebene zu einer Fixierung der temporären Form. Die Wiederherstellung der permanenten Form erfolgt durch den Übergang vom Glaszustand in den elastischen Zustand des Materials oberhalb T_g . Um die Funktionen des licht-induzierten Formänderungseffektes und des thermisch-induzierten Formänderungseffektes aufeinander abzustimmen wird der Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Ausprägung der amorphen Phase untersucht, sowie auf die Ausprägung der makroskopischen Bewegung. Demnach ist die Herausforderung in diesem Konzept die Abstimmung der Morphologie, um die einzelnen Funktionen miteinander zu koppeln.

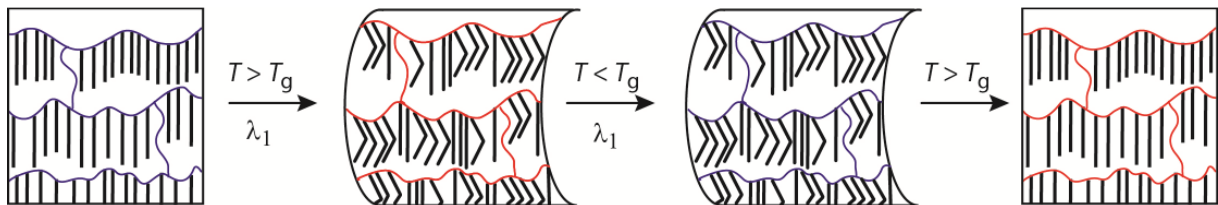


Abbildung 8. Schematische Darstellung der Kombination aus licht-induziertem Formänderungseffekt und thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt aus mikroskopischer Sicht.

2.3.2 Konzept II: Kombination des thermisch-induzierten Formänderungseffekt mit dem licht-induzierten Formgedächtniseffekt

Im Konzept II wird die Entwicklung eines multi-stimuli sensitiven Materials dargestellt, indem eine Kombination des thermisch induzierten Formänderungseffekts mit dem licht-induzierten Formgedächtniseffekt realisiert wird.

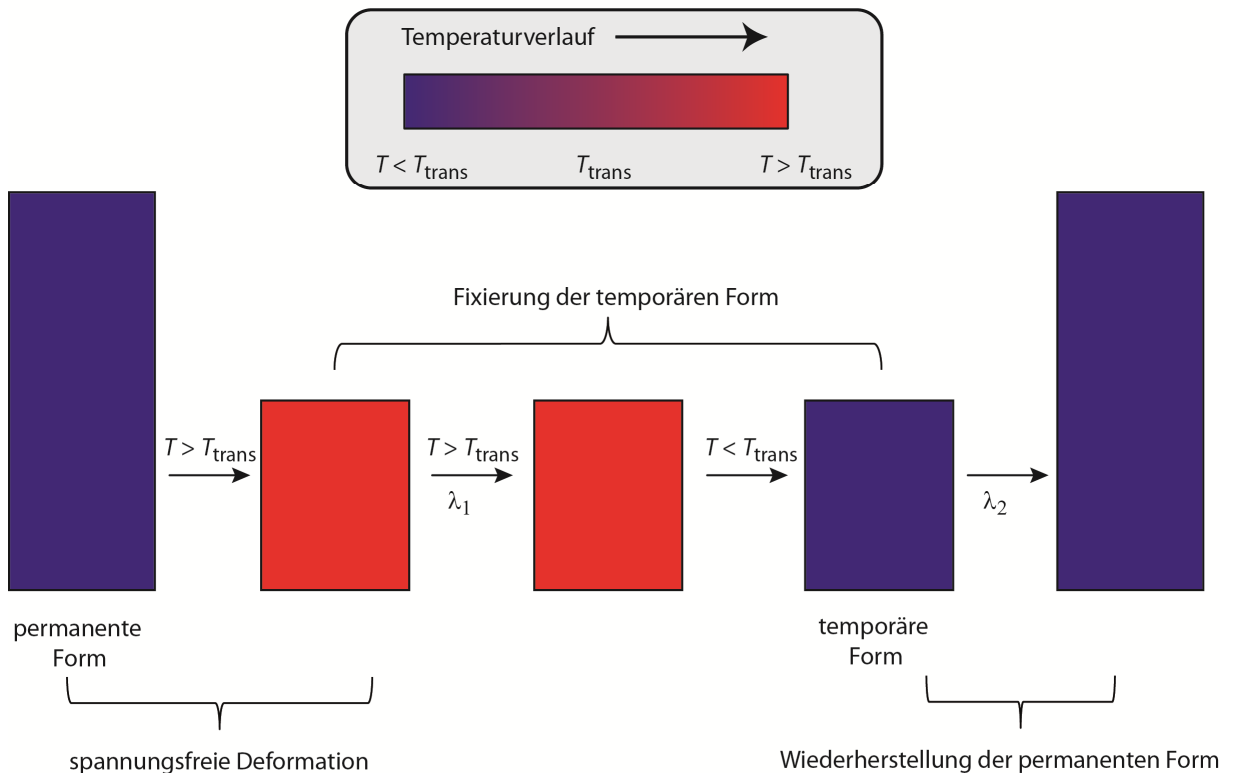


Abbildung 9. Schematische Darstellung der Kombination aus thermisch-induziertem Formänderungseffekt und licht-induziertem Formgedächtniseffekt, aus makroskopischer Sicht.

In Abbildung 9 wird das allgemeine Prinzip schematisch dargestellt. Das Polymersystem wird über T_{Trans} erwärmt, wodurch der Formänderungseffekt ausgelöst wird, was eine kontaktlose Deformation des Systems zur Folge hat. Das System wird dann mit UV-Licht einer geeigneten Wellenlänge λ_1 bei $T > T_{\text{Trans}}$ bestrahlt. Hierbei kommt es zur Ausbildung von temporären Vernetzungspunkten, welche die temporäre Form fixieren. Diese ist dann auch unterhalb von T_{Trans} stabil. Wird das System dann mit einer von λ_1 verschiedenen Wellenlänge λ_2 bestrahlt, kommt es zu der Öffnung der temporären Netzpunkte und die permanente Form wird wiederhergestellt. Die Realisierung eines solchen Systems erfordert folgende Vorgaben:

- I) Das Polymersystem sollte die Eigenschaften eines flüssigkristallinen Systems aufweisen, wodurch eine thermisch-induzierte Unordnung oberhalb der Übergangstemperatur der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Phase (T_{NI}) möglich wird.
- II) Das Polymersystem sollte die Eigenschaften eines nematischen Systems aufweisen, da sich monodomäne Orientierung in nematischen Systemen einfacher erreichen lässt, als im Vergleich zu smektisch orientierten Materialien.
- III) Das Polymersystem sollte permanente Netzpunkte aufweisen, welche die permanente Form bestimmen.
- IV) Das Material sollte eine möglichst niedrige Übergangstemperatur von der nematischen Phase in die isotrope Phase aufweisen, um mögliche Nebenreaktionen durch Temperaturerhöhungen bei der Bestrahlung mit UV-Licht zu vermeiden.^{91,92}
- V) Das Material sollte als Strukturelemente photoreaktive Gruppen beinhalten.
- VI) Die photoreaktiven Gruppen müssen eine reversible, photoinduzierte, intermolekulare Addition zweier photoreaktiver Gruppen erlauben, was zur Ausbildung reversibler, temporärer Vernetzungspunkte führt.
- VII) Durch die Reversibilität der Photoreaktion sollte die reversible Veränderung der Netzpunktdichte gewährleistet sein.
- VIII) Die Photoreaktion sollte ausschließlich durch Bestrahlung mit Licht ausgelöst werden.
- IX) Die Photoreaktion sollte durch Strahlung induziert werden, welche nicht vom Polymergerüst absorbiert wird.
- X) Die makroskopische Struktur sollte die gleichzeitige Auslösung der Stimuli Licht und Temperatur ermöglichen.

Um dieses Konzept erfolgreich umzusetzen, ist eine entsprechende Struktur des multi-stimuli sensitiven Materials erforderlich, welche aus einem mesogenen Kern und einer photosensitiven Schicht besteht. Ein solches Prinzip ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt.

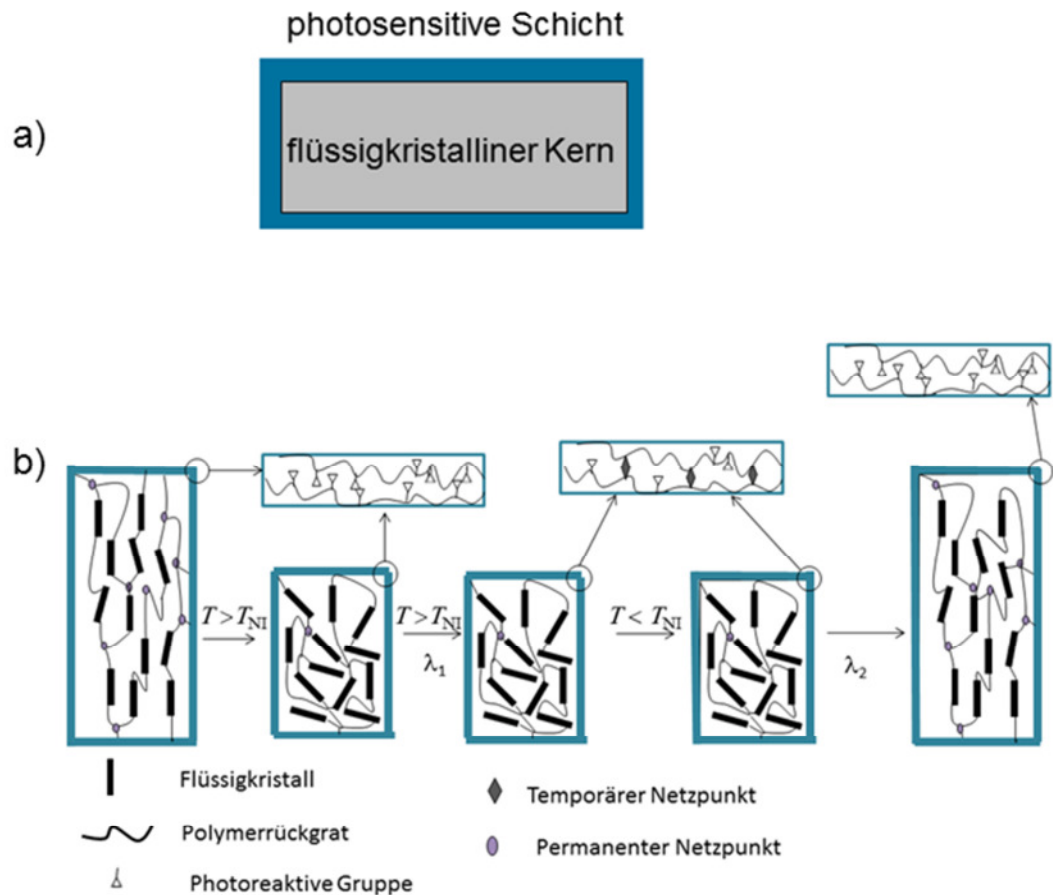


Abbildung 10. Schematische Darstellung des hierarchisch strukturierten Materials aus a) makroskopischer Sicht und b) aus mikroskopischer Sicht, sowie die Darstellung der Kombination aus thermisch-induziertem Formänderungseffekt und licht-induziertem Formgedächtniseffekt.

Es wird deutlich, dass aus makroskopischer Sicht ein Multi-Komponenten-System aufgebaut wird, welches aus der thermisch-sensitiven Schicht, in Form des flüssigkristallinen Netzwerkkerns und der photosensitiven Schicht besteht. Der Vorteil dieser Struktur liegt darin, dass die Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge lediglich die photosensitive Schicht beeinflusst. Dies ist von enormer Bedeutung, da so Wechselwirkungen von UV-Licht mit dem flüssigkristallinen Kern vermieden werden können. Dadurch ist eine Abstimmung beider Funktionen auf struktureller Ebene gewährleistet.

Betrachtet man dieses Multi-Komponenten-System aus mikroskopischer Sicht, so wird deutlich, dass eine hierarchische Struktur entsteht, welche aus mehreren Ebenen aufgebaut ist und deren einzelne Elemente miteinander verbunden sind. Die molekulare Ebene sind die flüssigkristallinen Bausteine und die photoreaktiven Gruppen, welche in einer morphologischen Ebene eingebettet sind. Diese morphologische Ebene besteht aus der Polymermatrix und der photosensitiven Schicht. Diese Polymermatrix wird durch permanente

Netzpunkte in einer bestimmten permanenten Form fixiert, wodurch eine makroskopische Ebene definiert wird. In dieser makroskopischen Ebene findet die Wechselwirkung zwischen der photosensitiven Schicht und dem flüssigkristallinen Kern statt.

Wie die einzelnen Ebenen miteinander in Verbindung stehen, wird anhand von Abbildung 10 dargestellt. Oberhalb von T_{NI} findet der Übergang in die isotrope Phase statt. Dies bedeutet, dass die nematische Ordnung aufgegeben wird. Davon sind die Polymerketten direkt beeinflusst, welche ebenfalls die Ordnung aufgeben. Dies führt dazu, dass sich die durch die permanenten Netzpunkte vorgegebene Form ändert und das Material kontrahiert, wodurch eine temporäre Form erhalten wird. Durch anschließende Bestrahlung der photosensitiven Schicht mit Licht der Wellenlänge λ_1 werden temporäre Netzpunkte ausgebildet, welche die temporäre Form fixieren. Unterhalb von T_{NI} wird die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge λ_1 beendet und man erhält die fixierte temporäre Form. Dadurch wird auch die Beziehung der einzelnen Ebenen zueinander deutlich. Während die Herausbildung der temporären Netzpunkte nur auf der Ebene der photosensitiven Schicht stattfindet, hat dieser Vorgang dennoch einen enormen Einfluss auf die darunterliegenden Ebenen. Die permanente Form, welche durch die permanenten Netzpunkte definiert ist, kann nicht zurückgestellt werden und die Polymerketten, sowie die flüssigkristallinen Bausteine können die ursprüngliche Orientierung nicht wiederherstellen. Zusammengefasst bedeutet dies, dass eine Veränderung, welche nur in der obersten Ebene stattfindet, alle darunter liegenden Ebenen beeinflusst. Diese Verbindung zwischen den einzelnen Ebenen ist charakteristisch für hierarchisch strukturierte Materialien. Durch die Bestrahlung der photosensitiven Schicht mit Licht der Wellenlänge λ_2 werden die temporären Netzpunkte wieder aufgelöst und die nematische Phase kann ausgebildet werden, wodurch es wiederum zu einer Orientierung der Polymerketten kommt. Dies resultiert dann in einer Wiederherstellung der permanenten Form. Damit dieser eben beschriebene Mechanismus erfolgreich umgesetzt werden kann, muss die photosensitive Schicht kovalent an die Oberfläche des flüssigkristallinen Kerns angebunden sein. Demnach liegt die Herausforderung dieses Konzeptes in der strukturellen Verknüpfung der einzelnen Funktionen, so dass durch den Aufbau einer geeigneten Struktur des Materials die Kopplung beider Funktionen erreicht wird und dadurch eine neue Funktion entsteht. Dies unterscheidet sich deutlich vom ersten Konzept wo die Abstimmung der Funktionen aufeinander über die Morphologie kontrolliert wird. Im Folgenden werden die Konzepte zur Herstellung des flüssigkristallinen Kerns und der photosensitiven Schicht (PSS) erläutert. Im Anschluss daran wird das Konzept zur Anbindung der PSS an die Oberfläche des flüssigkristallinen Kerns beschrieben.

2.3.2.1 Herstellung des flüssigkristallinen Kerns

Der flüssigkristalline Kern soll durch die Synthese nematisch, flüssigkristalliner Hauptkettenelastomere (NMC-LCE) realisiert werden, da diese eine stärkere Kopplung zwischen der Anisotropie der mesogenen Phase und der Elastizität des Polymernetzwerkes aufweisen. Dies führt zu einer verstärkten, reversiblen Deformation oberhalb von T_{NI} .²⁷ Ein weiterer Vorteil von NMC-LCE ist die unkomplizierte Herstellung monodomän orientierter Materialien, im Vergleich zu smektischen Elastomeren. Der Nachteil der NMC-LCE besteht in deren hohen Übergangstemperaturen der nematischen Phase in die isotrope Phase.⁹³ Laut den Anforderungen, welche im Kapitel 2.3.2 dargelegt wurden, sind niedrige Übergangstemperaturen sowie ausgeprägte Deformationen oberhalb von T_{NI} notwendig. Daher wurde 2-*tert*-Butyl-1,4-bis[4-(4-pentenyl-oxo)benzoyl]-hydrochinon (M-tBHq) als Mesogen für den Aufbau der NMC-LCE gewählt. Aufgrund der sterischen Hinderung bezüglich der *tert*-Butyl-Gruppe kommt es zu einer Störung der Anordnung der Mesogene.^{35, 80} Dies wiederum resultiert in einer Destabilisierung der nematischen Phase, so dass niedrige Übergangstemperaturen erwartet werden. Die Destabilisierung der nematischen Phase wirkt sich jedoch negativ auf die reversible Deformation oberhalb von T_{NI} aus. Um diesem negativen Einfluss entgegenzuwirken, wird untersucht inwieweit der Einsatz von Comonomeren mit ausgeprägten mesogenen Eigenschaften die Anordnung der M-tBHq-Mesogen stabilisieren kann. Als Comonomere wurden 2-Methyl-1,4-bis[4-(4-pentenyl-oxo)benzoyl]-hydrochinon (M-MeHq) und 2,6-Bis[4-(4-pentenyl-oxo)benzoyl]anthrazen (M-Anthra) gewählt. M-MeHq unterscheidet sich von M-tBHq lediglich in der Substitution des aromatischen Kerns. Im Fall von MeHq ist dieser mit einer Methylgruppe substituiert, was eine geringere sterische Hinderung zur Folge hat. Folglich zeigt M-MeHq verbesserte mesogene Eigenschaften³⁶ und eine Stabilisierung der nematischen Phase erwartet wird. Aufgrund der planaren Struktur des Anthrazens und den daraus resultierenden Packungsfähigkeiten wurde M-Anthra als zusätzliches Comonomer ausgewählt. Diese Strategie wurde zuerst anhand eines Modellsystems untersucht, wobei nematisch, flüssigkristalline Hauptkettenpolymere (NMC-LCP) mit M-tBHq und M-MeHq oder M-Anthra anhand von Pt(II)-katalysierter Hydrosilylierung synthetisiert wurden (Abbildung 11-a). Das 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (TMDS) wird als Kettenverlängerer gewählt, da es aufgrund des geringen Molekulargewichtes und der daraus resultierenden starren Form die Mobilität der Polymerketten abschwächt und damit die Ausbildung der smektischen Phase unterdrückt wird.³⁵ Des Weiteren wird das Siloxangerüst gewählt, da

dies zu niedrigeren Werten von T_{NI} führt, im Vergleich zur Verwendung des Acrylatrückgrates. Die aus diesem Modellsystem erhaltenen Ergebnisse sollen auf die Synthese der NMC-LCE übertragen werden. Als Vernetzermolekül wird dabei 2,4,6,8,10-Pentamethylcyclopentasiloxan (HD₅) verwendet (Abbildung 11-b). Die monodomäne Orientierung der LCE wird durch die in Kapitel 1.4 beschriebene 2-Stufen-Methode gewährleistet.

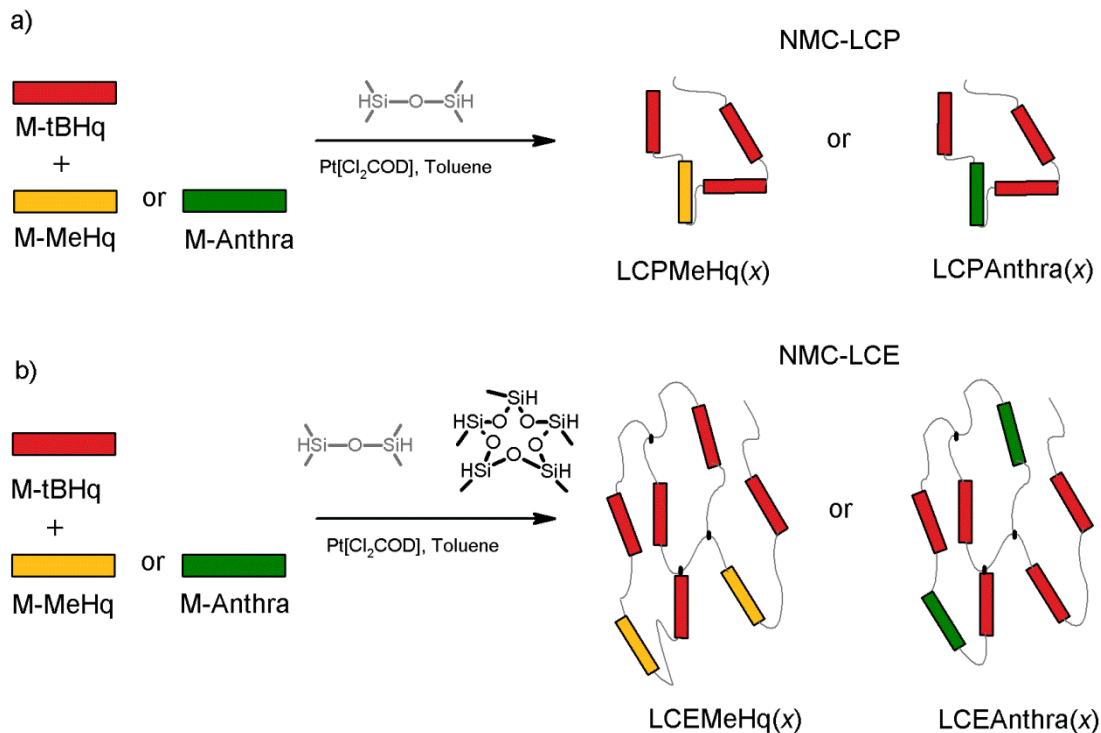


Abbildung 11. Synthesekonzept für den Aufbau von a) NMC-LCP und b) NMC-LCE.

2.3.2.2 Synthese der photosensitiven Schicht (PSS)

Aufgrund der Eigenschaft eine reversible, licht-induzierte [2+2]-Cycloaddition einzugehen (Kapitel 1.1), werden CAA-Gruppen als photoreaktive Gruppen gewählt. Der Einbau solcher Gruppen in ein Polymergerüst erlaubt die reversible Beeinflussung der Netzpunktdichte.⁴³ Daher werden CAA-Gruppen in die Seitenketten von modifizierten Polysiloxanen gemäß Abbildung 12 eingebaut. Der Vorteil besteht in der unkomplizierten Modifizierung des Polysiloxangerüsts. Des Weiteren ist der T_g der Polysiloxane von ca. 6 °C weit unter der Raumtemperatur, so dass ein flexibles System bereitgestellt wird. Diese Flexibilität ist notwendig, da die räumliche Nähe der CAA-Gruppen eine Voraussetzung für die erfolgreiche [2+2]-Cycloaddition ist.⁹⁴ Zusätzlich weist das Siloxangerüst keine Absorptionen von UV-Licht des benötigten Wellenlängenbereichs (240 – 350 nm) auf.

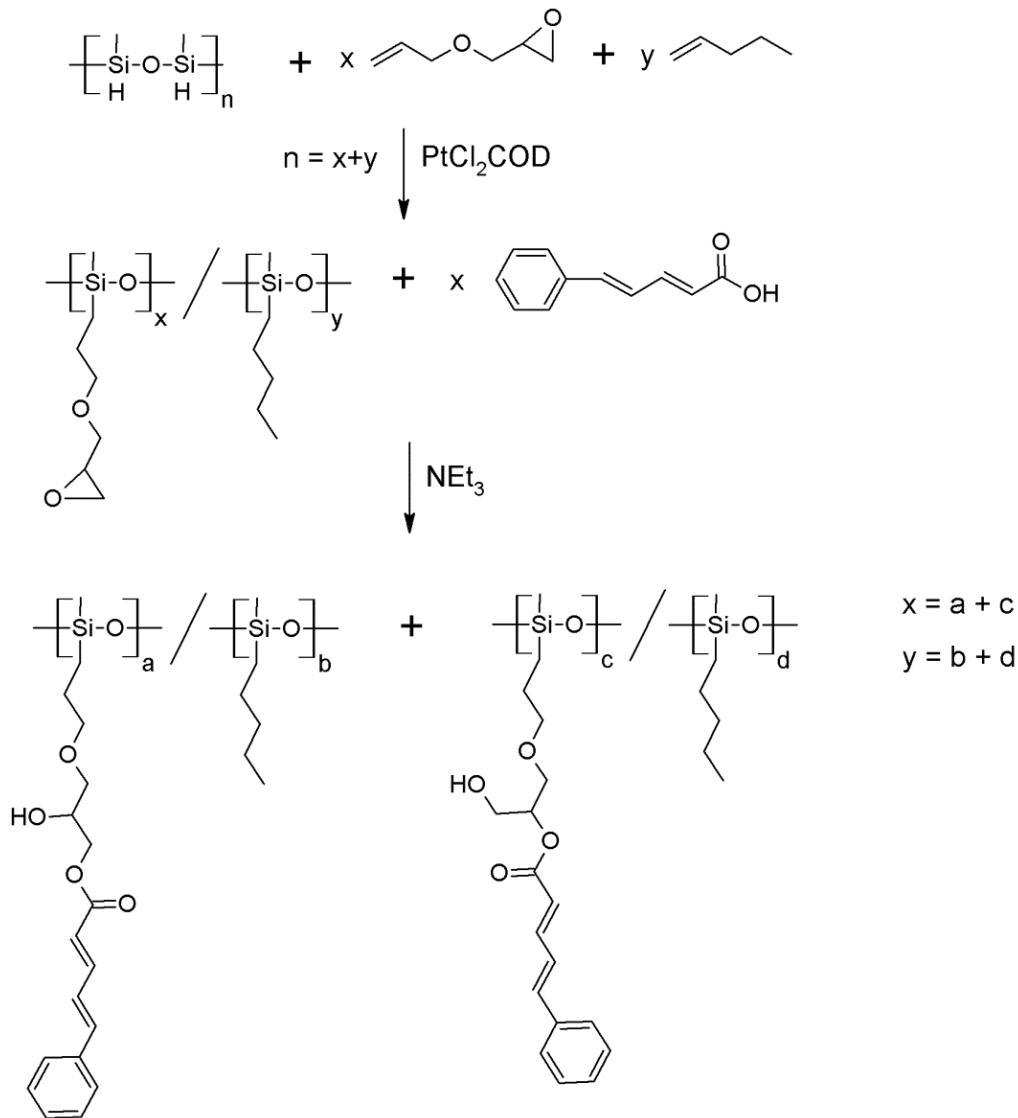


Abbildung 12. Synthesekonzept zum Aufbau der photosensitiven Schicht.

2.3.2.3 Anbindung der photosensitiven Schicht an die Oberfläche des flüssigkristallinen Kerns

Die Oberfläche des NMC-LCE wird mittels O_2 -Plasma behandelt, wodurch sauerstoffhaltige Gruppen, z.B. Hydroxyl-Gruppen, gebildet werden. Durch Zugabe des Diisocyanates Hexamethylendiisocyanat (HDI) findet eine Kopplungsreaktion unter Ausbildung einer Urethan-Bindung statt. Es wird davon ausgegangen, dass aufgrund des Überschusses an HDI die Wahrscheinlichkeit sehr gering ist, dass beide Isocyanatgruppen am LCE-Kern gebunden werden. Aufgrund der freien Hydroxyl-Gruppe der photosensitiven Schicht kann

durch die Ausbildung der zweiten Urethan-Bindung eine Kopplung zwischen dem flüssigkristallinen Kern und der photosensitiven Schicht erfolgen (Abbildung 13).

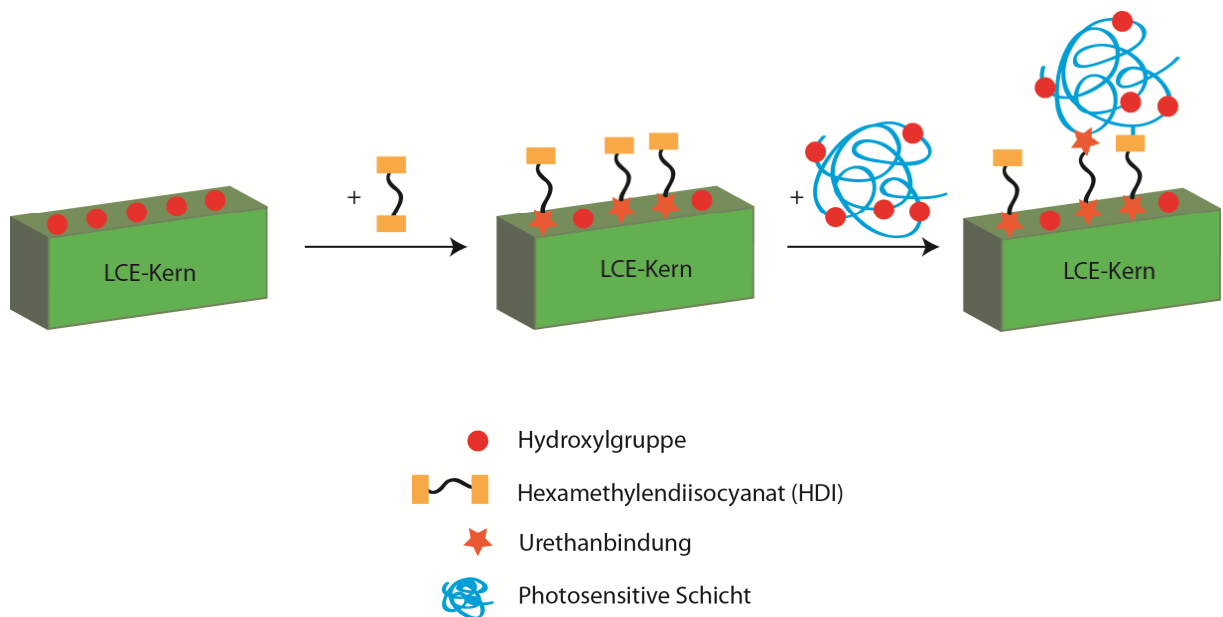


Abbildung 13. Schematische Darstellung des Synthesekonzeptes für die Anbindung der photosensitiven Schicht an die Oberfläche des flüssigkristallinen Kerns (grüner Kasten).

Kapitel 3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Konzept I: Kombination des licht-induzierten Formänderungseffektes mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt

In diesem Kapitel wird die Realisierung des ersten Konzeptes beschrieben. Zuerst wird die Synthese des azobenzehaltigen Monomere erläutert und die mesogenen Eigenschaften bestimmt und im Detail diskutiert. Darauf folgt die Synthese der orientierten Netzwerke, sowie deren Charakterisierung. Im Anschluss daran wird das Experiment erläutert welches die Kopplung des licht-induzierten Formänderungs- mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt zeigt. Die Quantifizierung der Wiederherstellungs- und Fixierungsraten schliesst dieses Kapitel ab.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

Zur Realisierung des Konzeptes I wurden Monomere synthetisiert, welche die difunktionelle Azobenzengruppe als Kern des Moleküls aufweisen. Eine terminale, polymerisierbare Acrylatgruppe bildet den Kopf des Moleküls und dient zur Integration in das kovalente Netzwerk. Die sogenannte Schwanz-Gruppe (Spacer) besteht aus einer Alkylkette und wurde in ihrer Länge variiert (AM_x), wobei x die Wiederholung der CH₂-Gruppen des Spacers bestimmt. Die Synthese der Monomere 6-[4-(4-Heptyloxyphenylazo)phenoxy]hexylacrylat (AM7), 6-[4-(4-Nonoxyphenylazo)phenoxy]hexylacrylat (AM9) und die Synthese des Vernetzers 4,4'-Di(6-(acryloxy)hexyloxy)azobenzene (ACL) erfolgte in mehreren Stufen und ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt.

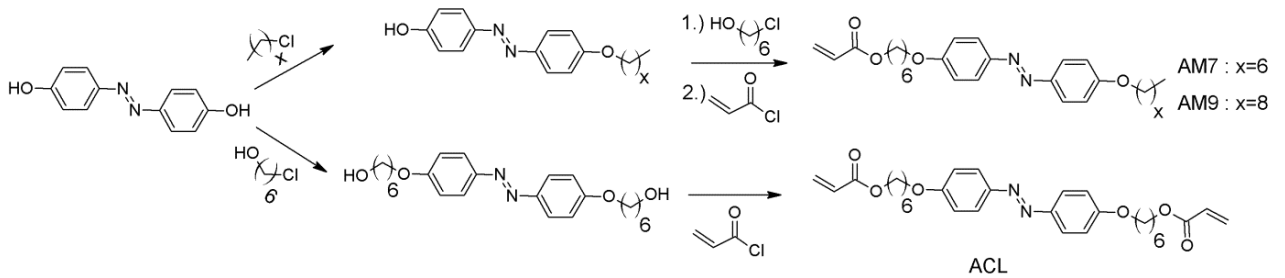


Abbildung 14. Synthese der Ausgangsverbindungen AM7, AM9 und ACL.

Zuerst erfolgte die Monofunktionalisierung von 4,4'-Dihydroxyazobenzol mit 1-Chloroheptan oder 1-Chloronan durch die Williamson Veretherung als erste von drei Stufen der Synthese von AM7 und AM9. Die freie Hydroxyl-Gruppe der Zwischenstufe wurde dann in einer erneuten Williamson-Veretherung mit 6-Chloro-hexanol funktionalisiert und schließlich durch die Veresterung mit Acrylsäure zu den gewünschten Ausgangsverbindungen umgesetzt. Der Diacrylat-Vernetzer ACL wurde durch Difunktionalisierung von 4,4'-Dihydroxyazobenzol mit 6-Chloro-hexanol und anschließender Veresterung mit Acrylsäure erhalten.

Die thermischen, als auch die flüssigkristallinen Eigenschaften von AM7, AM9 und ACL wurden mittels DSC-Messungen (Abbildung 15) und Untersuchungen mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie (POM) bestimmt. AM7 und AM9 weisen flüssigkristalline Eigenschaften auf, welche durch die Wahl der Länge des Spacers verändert wurden.³³ Drei endotherme Signale im Thermogramm von AM7 weisen auf drei Phasenübergänge hin: der Übergang in die smektische Phase bei 81 °C, der Übergang in die nematische Phase bei 87 °C und schließlich der Übergang in die isotrope Schmelze bei 92 °C. Diese Phasenübergänge konnten mittels POM bestätigt werden. Aufgrund des längeren Spacers ist bei AM9 der Übergang in die nematische Phase nicht mehr zu beobachten, so dass diese Verbindung direkt von der smektischen Phase in die isotrope Phase übergeht, wobei die Übergangstemperatur (T_{SI}) bei 96 °C detektiert wurde. Der Vernetzer zeigt keine flüssigkristallinen Eigenschaften, so dass lediglich eine Schmelztemperatur (T_m) bei 65 °C zu beobachten ist.⁶⁴

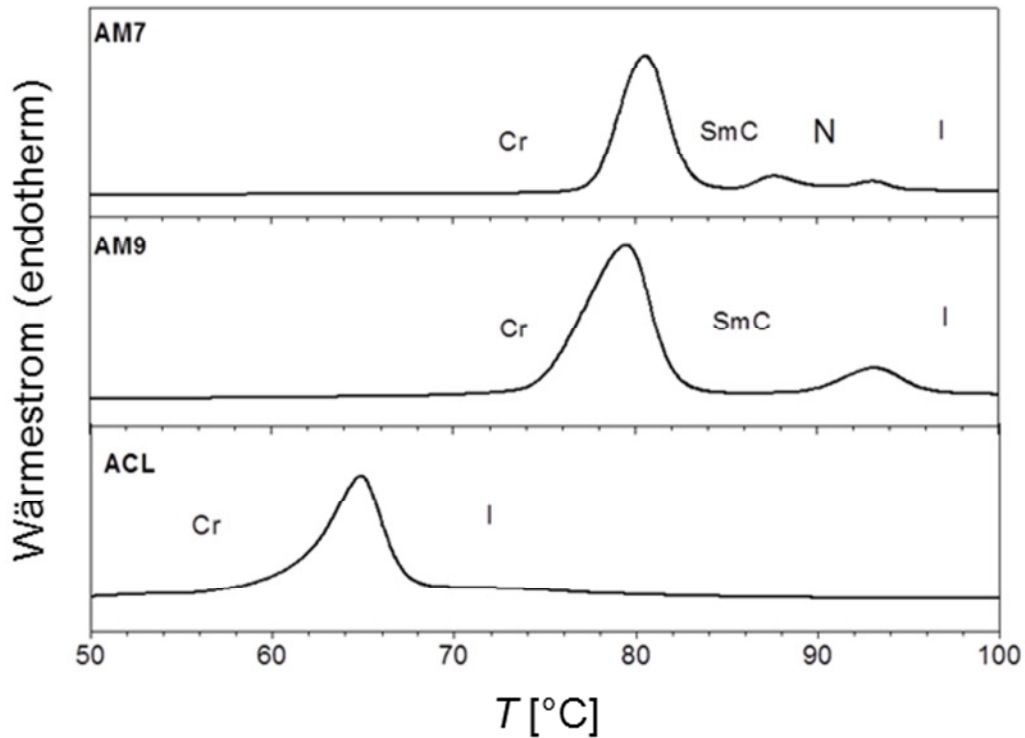


Abbildung 15. DSC-Kurven von AM7, AM9 und ACL. Die flüssigkristallinen Phasen wurden unter dem POM bestimmt und wie folgt bezeichnet: Cr: kristalline Phase, SmC: smektisch-C Phase, N: nematische Phase und I: isotrope Phase.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung der flüssigkristallinen Netzwerke (LCE)

Die aus Azobenzengruppen aufgebauten LCEs wurden mittels thermisch-induzierter radikalischer Polymerisation von AMx und ACL in einer einstufigen Reaktion gemäß Abbildung 16 hergestellt. Die Polymerisationsreaktion wurde bei einer Temperatur unterhalb des Übergangs in die isotrope Phase durchgeführt, während die Reaktionszelle aus zwei Glasplatten bestand, welche mit gebürstetem Polyimid-Orientierungsschichten überzogen waren. Als Initiator für die radikalische Polymerisation wurde 1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitril) (ABCN) verwendet. Aufgrund der Zerfallsrate von $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ eignet sich dieser Initiator hervorragend im Temperaturbereich von 90 °C.

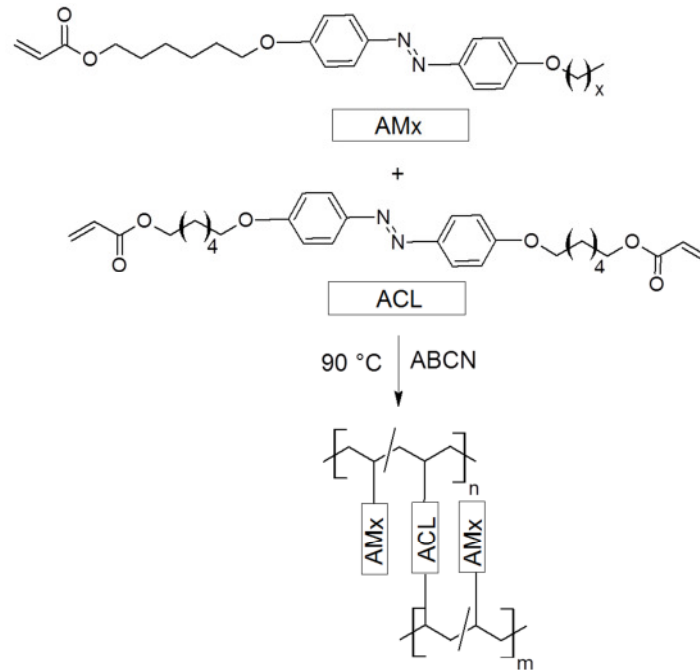


Abbildung 16. Synthese der flüssigkristallinen Elastomere.

Eine Serie von Netzwerken mit unterschiedlichen molaren Anteilen an ACL wurde unter Verwendung von AM7 oder AM9 als Monomer hergestellt. Diese Polymernetzwerke wurden mit LCE-X-YY bezeichnet, wobei X die Spacerlänge definiert und YY den Gehalt des Vernetzers kennzeichnet. Der Gelgehalt (G), der Quellungsgrad (Q) (s. Abschnitt 5.2.12) und die durch DSC-Messungen bestimmten thermischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 dargestellt.

Die erfolgreiche Polymerisationsreaktion spiegelt sich in den hohen Werten für den Gelgehalt wieder, welcher zwischen 89 und 95% liegt. Der Quellungsgrad repräsentiert die Vernetzungsdichte und sinkt erwartungsgemäß mit steigendem molarem Anteil an ACL, aufgrund der zunehmenden Vernetzungsdichte. Ein Unterschied von Q bei Netzwerken mit gleichem molarem Anteil an ACL aber unterschiedlichem Spacer, konnte nicht beobachtet werden. Damit ist davon auszugehen, dass die Ausgangszusammensetzung denen der Netzwerke entspricht.

Tabelle 1. Gelgehalt G , Quellungsgrad Q , sowie die thermischen Eigenschaften von LCE-X-YY.^[a]

Proben-ID ^[a]	G ^[c]	Q ^[c]	T_g ^[d]	ΔC_p ^[d]	T_{SI} ^[d]	ΔH_{SI} ^[d]
	[%]	[%]	[°C]	[J·g ⁻¹ ·K ⁻¹]	[J·g ⁻¹]	[°C]
LCE-9-50	95 ± 3	270 ± 10	67 ± 2 ^[e]	-	-	-
LCE-9-20	92 ± 2	380 ± 20	65 ± 2 ^[e]	-	230 ± 2 ^[f]	-
LCE-9-15	92 ± 2	400 ± 20	75 ± 2	0.100	170 ± 2	11.1
LCE-9-10	89 ± 1	500 ± 15	75 ± 2	0.090	164 ± 2	10.7
LCE-7-50	94 ± 2	260 ± 10	68 ± 2 ^[e]	-	-	-
LCE-7-20	94 ± 4	390 ± 20	65 ± 2 ^[e]	-	-	-
LCE-7-15	92 ± 3	400 ± 25	75 ± 2	0.080	160 ± 2	11.3
LCE-7-10	93 ± 4	490 ± 15	70 ± 2	0.110	157 ± 2	10.8

[a] Die Proben wurden mit LCE-X-YY bezeichnet, wobei LCE für das Polymernetzwerk steht, X repräsentiert die Länge des Spacers und YY ist der verwendete molare Anteil von ACL in mol%. [b] 2 mol% von ABCN wurden als Initiator verwendet. [c] Gelgehalt (G) und Quellungsgrad (Q) wurden anhand von Quellungsexperimenten in CHCl_3 bestimmt. [d] Bestimmt aus DSC-Messungen (zweite Aufheizung), [e] bestimmt aus DMTA-Messungen und [f] bestimmt aus Untersuchungen unter dem POM.

Für alle Netzwerke wurde ein Glasübergang T_g zwischen 65 und 75 °C beobachtet. Die Glasübergänge der Netzwerke mit einem molaren Anteil von ACL > 20 mol% wurden mit Hilfe der Dynamisch-Mechanisch-Thermischen Analyse (DMTA) bestimmt. Die Kettenbeweglichkeit der Netzwerke mit hoher Vernetzungsdichte ist so stark eingeschränkt, dass eine sensitivere Methode zur Bestimmung des T_g herangezogen werden musste.⁹⁵ Der Glasübergang ist deutlicher ausgeprägt für die Netzwerke mit einem molaren Anteil von ACL < 20 mol%, was auf die erhöhten Freiheitsgrade des Polymerrückgrates bei geringerer Vernetzungsdichte zurückzuführen ist. Dies bedeutet, dass durch die Wahl des molaren Anteils an ACL die Ausprägung des Glasüberganges, sowie die Mobilität des Polymernetzwerkssystems bestimmt wird. Ein breites endothermes Signal, welches dem Übergang der mesogenen Phase in die isotrope Phase zuzuordnen ist, wurde für die Systeme mit einem molaren Anteil von ACL < 20 mol% anhand der DSC-Kurven beobachtet. Die Systeme mit einem höheren Anteil an ACL zeigten keinen Übergang in die isotrope Phase. Weder mit DSC-Messungen, noch durch POM konnte dies unterhalb von 300 °C beobachtet werden. Ein weiteres Aufheizen der Probe führt zum thermischen Abbau des Materials. Lediglich bei LCE-9-20 konnte der Übergang in die isotrope Phase bei ca. 230 °C (Tabelle 1) mit Hilfe der POM gezeigt werden. Dies ist auf den längeren Spacer zurückzuführen, welcher trotz eines hohen Anteils von ACL noch genügend Mobilität bereitstellt um den

Übergang in die isotrope Phase zu gewährleisten. Wird der Anteil von ACL noch weiter erhöht auf 50 mol% ist die Mobilität des Systems so gering, dass hier kein Übergang in die isotrope Phase zu beobachten ist. Die Morphologie der LCEs wurde mittels WAXS-Messungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 dargestellt.

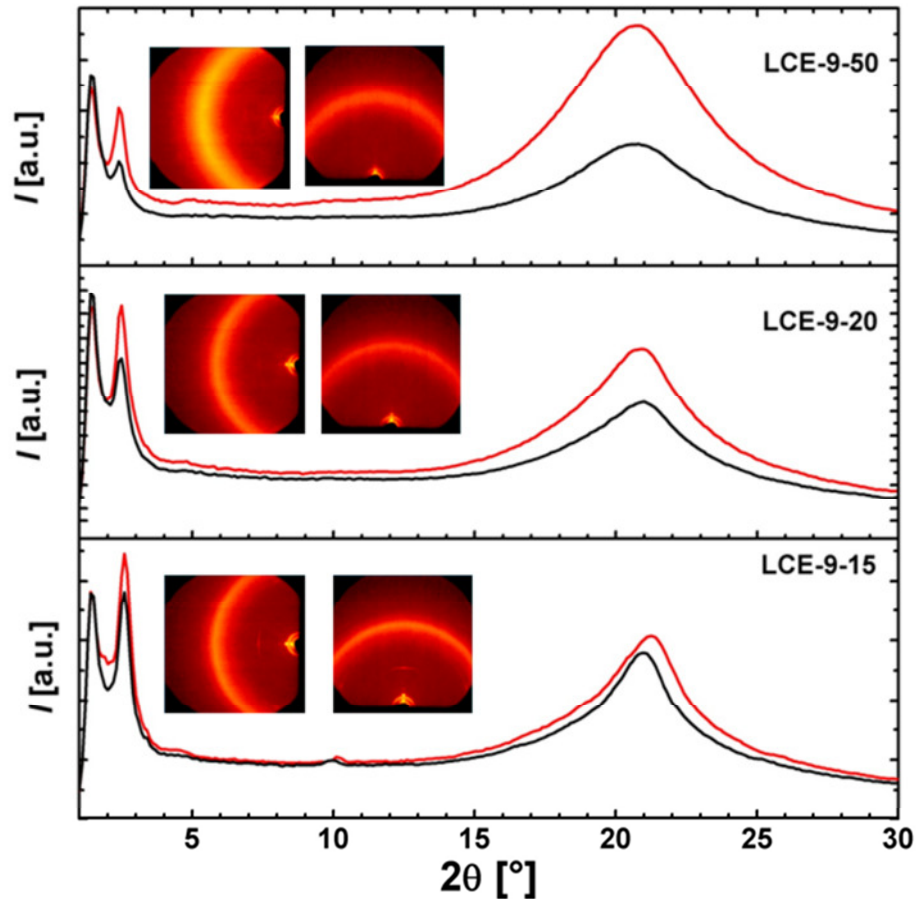


Abbildung 17. Einfluss der Konzentration von ACL auf die Morphologie von LCE-9-yy. Äquatoriale (rote Linie) und meridionale (schwarze Linie) Streukurven aus den WAXS-Messungen sind dargestellt. Die eingefügten Bilder repräsentieren zweidimensionale Beugungsmuster äquatorial (l) und meridional(r).

Alle Netzwerke zeigten einen breiten, amorphen Halo und ein intensives Signal im Kleinwinkelbereich ($2\theta \approx 3^\circ$), welches charakteristisch für das Ausbilden einer lamellaren Struktur ist. Diese wiederum definiert die mesogene Phase der hergestellten LCEs als smektische Phase.⁹⁶ Im Weitwinkelbereich ($2\theta \approx 19^\circ - 20^\circ$) zeigen die Diffraktogramme der LCEs mit einem Anteil von ACL < 50 % einen verbreiterten Halo, welcher für einen lateralen Abstand der Seitenketten von ca. 4,2 – 4,6 Å spricht. Schärfere Signale sind für die Elastomere mit einem Anteil von ACL > 20 mol% zu beobachten. Dies weist auf geordnetere laterale Abstände zwischen den Seitenketten hin. Weiterhin nimmt auch das Signal im Kleinwinkelbereich mit zunehmendem Anteil an ACL ab (Abbildung 17), was

durch die eingeschränkte Mobilität der Polymerketten in einem stark vernetzten System zu erklären ist. Das bedeutet, dass die flüssigkristalline Ordnung bei LCEs mit einem molaren Anteil an ACL > 20 mol% durch ein höher geordnetes, weniger flexibles System ersetzt wird. Um eine präzisere Aussage über die Schichtstruktur zu bekommen, wurden Kleinwinkel-Streuexperimente mit Röntgenstrahlung (SAXS) im Transmissions-Modus durchgeführt (Abbildung 18), da die Auflösung der WAXS-Messungen auf die Winkel $2\theta > 5^\circ$ beschränkt ist.

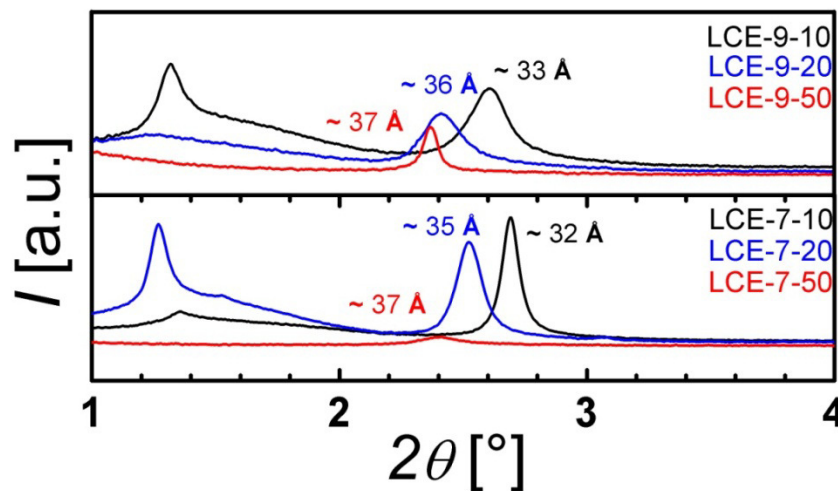


Abbildung 18. Streukurven der SAXS-Messungen für LCEs mit 10 (schwarz), 20 (blau) und 50 (rot) mol% ACL. Die d-Abstände der Schichten wurden bestimmt.

Den Streukurven sind Signale im Bereich von $2,5^\circ < 2\theta < 3,5^\circ$ zu entnehmen, welche aus der smektischen Struktur der Elastomere resultieren. Für die Elastomere LCE-7-yy und LCE-9-yy welche einen molaren Anteil von 10 bzw. 15 mol % ACL aufweisen, konnte ein zweites Signal bei $2\theta \approx 1,3 - 2,5^\circ$ beobachtet werden, welches vermutlich auf die Ausbildung eines Bilayers hinweist.⁹⁷ Wird der Anteil des Vernetzers erhöht, entsteht ein kompakteres System, welches hauptsächlich durch das Vernetzermolekül bestimmt wird und eine Ausbildung des Bilayers wird unterdrückt. Weiterhin geht aus Abbildung 18 hervor, dass mit zunehmendem Anteil des Vernetzers die Dicke der smektischen Schicht (d-Abstände) von ca. 32 auf 37 Å steigt. Dies erklärt sich durch die strenge Anordnung die in einem stark vernetzten System auftritt. Durch den Verlust der Freiheitsgrade, bei steigendem Anteil des Vernetzers, sinkt die Mobilität des Polymerrückgrates und die Morphologie wird durch ACL bestimmt. Des Weiteren nimmt die Intensität der smektischen Phase ab und wird durch eine kompaktere Anordnung Azobenzengruppen ersetzt.

Um einen ausgeprägten lichtinduzierten Formänderungseffekt zu beobachten, ist die anisotrope Ausrichtung der Azobenzengruppen notwendig (Kapitel 2.3.1). Die anisotropen Eigenschaften der hergestellten Netzwerke wurden mit DSC, WAXS, FT-IR und POM-Messungen untersucht und die Ergebnisse sind in Abbildung 19 am Beispiel von LCE-7-20 zusammengefasst. Die POM- (Abbildung 19a) und FT-IR Messungen (Abbildung 19b) zeigen deutlich eine bevorzugte Ausrichtung der Azobenzengruppen entlang der Orientierungsrichtung der Polyimid-Schicht. Diese Richtungsabhängigkeit wird deutlich durch die azimuthale Integration des amorphen Halos, parallel (äquatorial) und senkrecht (meridional) zur Orientierungsrichtung (Abbildung 19c).

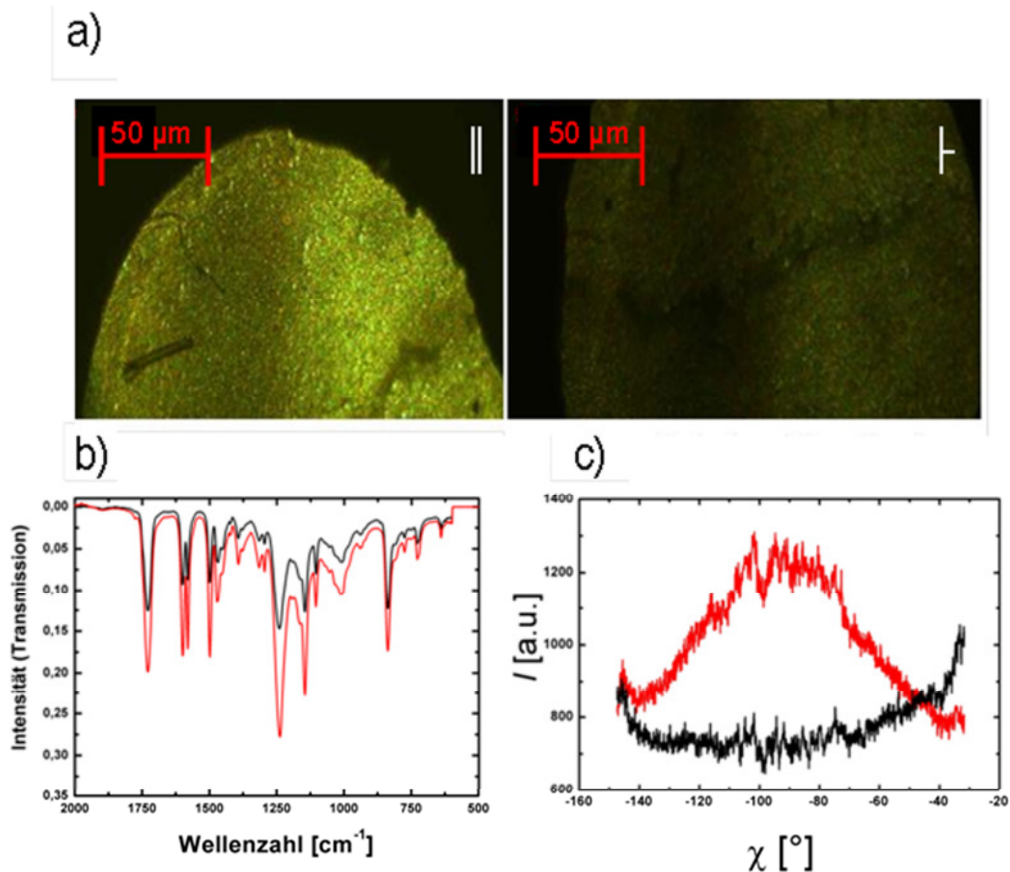


Abbildung 19. a) POM-Bilder von LCE-7-20 parallel (||) und senkrecht (⊥) zur Polarisationsrichtung, b) FT-IR Spektrum von LCE-7-20 parallel (rote Linie) und senkrecht (schwarze Linie) zur Orientierungsrichtung, c) Azimuthale Integration des amorphen Halos von LCE-7-20 parallel (rote Linie) und senkrecht (schwarze Linie) zur Orientierungsrichtung.

Der Einfluss des Anteils von ACL auf die Anisotropie der LCEs geht aus Abbildung 17 hervor. Hierbei steigt die Intensität des äquatorialen, amorphen Halos mit zunehmendem Anteil des Vernetzers, wodurch ein höherer Grad der Orientierung der Azobenzengruppen entlang einer Vorzugsrichtung ermöglicht wird. Dies lässt sich anhand der abnehmenden

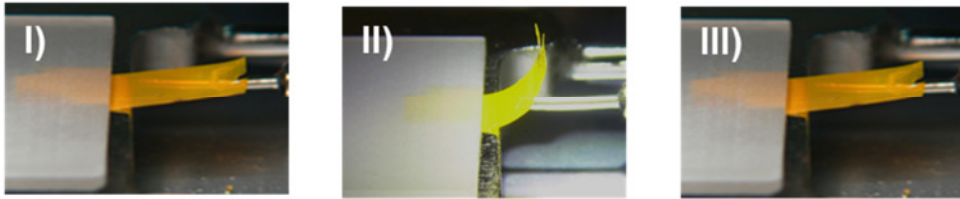
Mobilität der Polymerketten erklären, wodurch diese entlang der Vorzugsrichtung besser fixiert wurden.⁹⁸

3.1.3 Kombination des licht-induzierten Formänderungseffektes mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt

Die Vorgaben, welche am Anfang des Kapitels für ein multi-stimuli sensitives Material aufgestellt wurden, konnten erfüllt werden. Das bedeutet, dass mit Hilfe von Azobenzengruppen ein smektisches, orientiertes Elastomer synthetisiert wurde, welches den Glasübergang bei moderaten Temperaturen unterhalb von 80 °C aufweist. In diesem Kapitel wird zuerst untersucht, ob das Material den licht-induzierten Formänderungseffekt aufweist und dann erfolgt die Beschreibung des Experimentes, welches die Kombination des Formänderungs- und Formgedächtniseffektes ermöglicht. Das Elastomer wurde über T_g aufgeheizt und mit UV-Licht des Wellenlängenbereichs zwischen 280 und 400 nm ($0,8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) bestrahlt, wodurch eine Biegung des Materials zur Lichtquelle beobachtet wurde (Abbildung 20a-II). Dieser photomechanische Effekt resultiert aus der *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzengruppen an der Oberfläche des Elastomers.^{60, 61} Die Metastabilität der temporären Form zeigte sich durch die Rückbildung der permanenten Form, nachdem die Lichtquelle (UV-Licht) entfernt wurde (Abbildung 20a-III). Dies ist durch die *cis-trans*-Isomerisierung zu erklären.⁶¹

Eine temporäre Form, welche nach dem Abschalten der UV-Bestrahlung stabil ist, konnte wie folgt realisiert werden: Das LCE wurde über T_g aufgeheizt und mit UV-Licht des Wellenlängenbereichs zwischen 280 und 400 nm ($0,8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) bestrahlt, wodurch die oben beschriebene Biegung auftrat (Abbildung 20b-II). Während der Bestrahlung, wurde die Probe mit einer Kühlrate von $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 30 °C abgekühlt und die UV-Bestrahlung wurde ausgesetzt. Aufgrund der Verglasung der Polymerketten konnte die temporäre Form fixiert werden (Abbildung 20b-III).

a)



b)

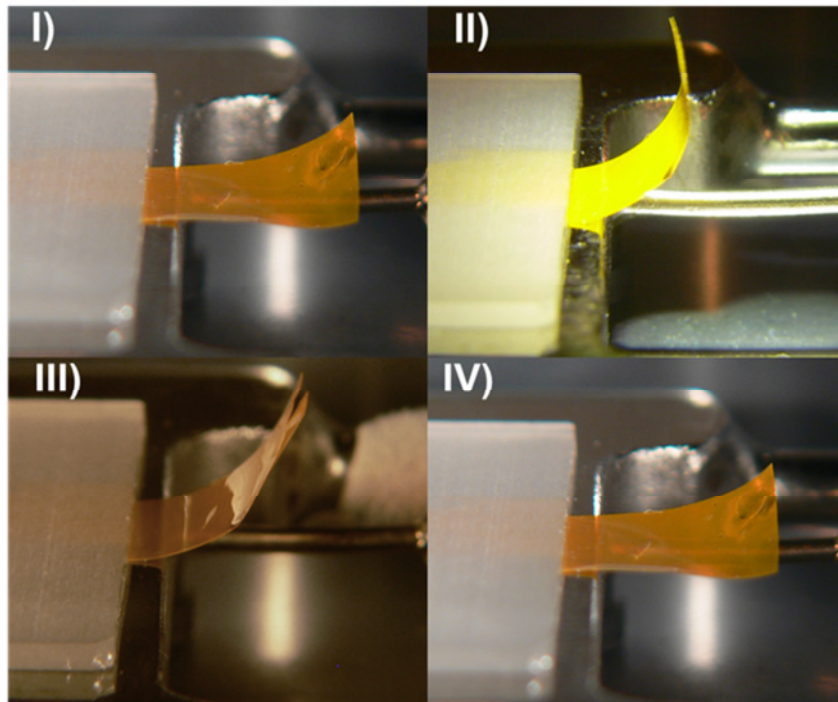


Abbildung 20. a) Licht-induzierter Formänderungseffekt am Beispiel von LCE-7-20 a-I) permanente Form oberhalb von T_g (90 °C), a-II) kontaktlose Deformation aufgrund der Bestrahlung mit UV-Licht des Wellenlängenbereiches von 280-400 nm ($0,85 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) und a-III) Wiederherstellung der permanenten Form nach Aussetzen der Bestrahlung mit UV-Licht. b) Kombination von licht-induziertem Formänderungs- und thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt am Beispiel von LCE-7-20, b-I) Permanente Form oberhalb von T_g (90 °C), b-II) spannungsfreie Deformation aufgrund der Bestrahlung mit UV-Licht des Wellenlängenbereiches von 280-400 nm ($0,85 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), b-III) Fixierung der temporären Form mittels Abkühlen der Probe auf 30 °C und b-IV) Wiederherstellung der permanenten Form mittels Aufheizen über T_g (80 °C).

Das erneute Aufheizen über T_g bewirkte die Wiederherstellung der permanenten Form des Elastomers (Abbildung 20b-IV), aufgrund der Entropieelastizität des Polymernetzwerkes. Diese Kombination des licht-induzierten Formänderungs- und des thermisch-induzierten Formgedächtniseffektes konnte mehrmals, für alle hier diskutierten Elastomere, gezeigt werden.

3.1.4 Einfluss verschiedener Parameter auf den Formänderungs- und Formgedächtniseffekt

Im Folgenden wurde der Einfluss des molaren Anteils an ACL, sowie der Spacerlänge auf den Formänderungs- und Formgedächtniseffekt untersucht. Hierzu wurden der maximale Biegewinkel (θ_{Max}), die Fixierungsrate R_f (Gleichung 1) und die Wiederherstellungsrate R_r (Gleichung 2) bestimmt.

$$R_f = \left(\frac{\theta_f}{\theta_{\text{max}}} \right) * 100 \quad (1)$$

$$R_r = \left(\frac{\theta_{\text{max}} - \theta_r}{\theta_{\text{max}} - \theta_s} \right) * 100 \quad (2)$$

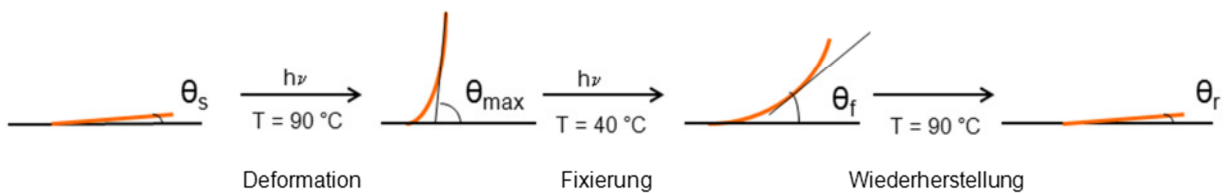


Abbildung 21. Bestimmung der verschiedenen Winkel zur Quantifizierung des Formgedächtniseffektes.

Die verschiedenen Winkel, welche zur Berechnung von R_f und R_r benötigt werden, wurden den entsprechenden Bildern entnommen (Abbildung 21). Die Werte für R_r liegen bei allen Proben bei ca. 95% und der Einfluss der Spacerlänge oder des Anteils an ACL konnte nicht beobachtet werden. In Abbildung 22 ist der Einfluss der genannten Parameter auf θ_{Max} dargestellt. Es wird deutlich, dass mit steigendem Anteil von ACL θ_{Max} steigt, was auf die sinkende Mobilität des Systems bei steigendem Vernetzeranteil zurückzuführen ist. Zusätzlich ist die Anordnung der Azobenzengruppen kompakter, was wiederum in einer Verstärkung der Anisotropie des Materials resultiert (Abbildung 17). Dies führt zu einer Verstärkung des photomechanischen Effektes.⁶⁴ Der Einfluss der Spacerlänge wird hier ebenfalls deutlich, so ist θ_{Max} deutlich geringer für LCE-9-YY, im Vergleich zu LCE-7-YY. Die Elastomere LCE-9-YY verwenden einen längeren Spacer, im Vergleich zu LCE-

7-YY. Dieser längere Spacer stellt dem System mehr Mobilität zur Verfügung, so dass θ_{Max} deutlich geringer ist.

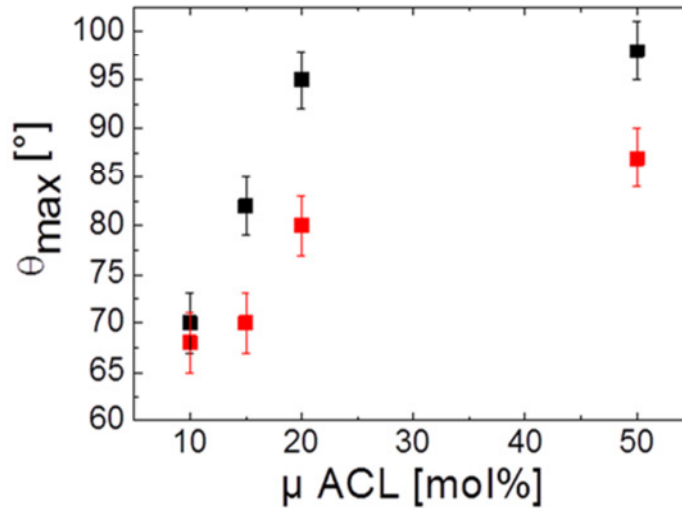


Abbildung 22. Einfluss des Anteils von ACL auf θ_{Max} für LCE-7-YY (schwarz) und LCE-9-yy (rot).

In Abbildung 23 ist der Einfluss der genannten Parameter auf R_f dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass R_f mit steigendem Anteil von ACL sinkt. Dies ist anhand der abnehmenden Mobilität der Polymerketten mit zunehmendem Anteil von ACL zu erklären. Der Verlust der Mobilität zeigt sich anhand der kaum ausgeprägten Glasübergänge der LCEs mit einem molaren Anteil an ACL > 15 mol%. Demnach ist die Fähigkeit des Systems eine temporäre Form anhand des thermisch-induzierten Formgedächtniseffektes zu fixieren, an die Ausprägung des Glasüberganges gekoppelt. Die besten Ergebnisse bezüglich θ_{Max} und R_f wurden mit dem LCE-7-20 erzielt. In diesem System besteht ein Gleichgewicht zwischen der Mobilität der Polymerketten und der Anordnung der flüssigkristallinen Bausteine.

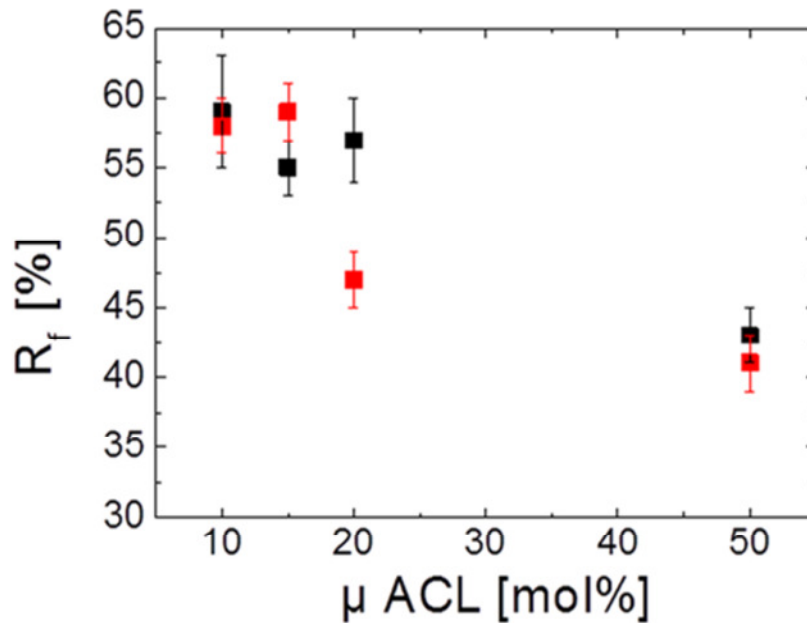


Abbildung 23. Einfluss des Anteils von ACL auf R_f für LCE-7-YY (schwarz) und LCE-9-yy (rot).

3.1.5 Zusammenfassung Konzept I

Eine Serie von multi-stimuli sensitiven LCEs, welche aus Azobenzenderivaten aufgebaut sind, wurde synthetisiert und bezüglich der thermischen und strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Der Einfluss der Vernetzerdichte und der Spacerlänge wurde untersucht. Des Weiteren wurden die Formänderungs- und Formgedächtniseigenschaften qualifiziert und quantifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass über die Kopplung des licht-induzierten Formänderungseffektes mit dem thermisch induzierten Formgedächtniseffektes die Schaltung einer neuen Funktion erreicht wird. Dabei wurden zwei voneinander unabhängig schaltende Funktionen zu einer neuen Funktion gekoppelt. Dies führte dazu, dass eine temporäre Form kontaktlos erhalten und fixiert werden konnte. Des Weiteren ist diese Funktion reversibel schaltbar. Die Abstimmung der beiden Funktionen aufeinander gelang über die Einstellung der Parameter auf morphologischer Ebene. Während ein hoher Vernetzungsgrad die Fixierung der temporären Form und damit den thermisch induzierten Formgedächtniseffekt beeinträchtigt, führt ein zu niedriger Vernetzungsgrad zu einer weniger ausgeprägten kontaktlosen Deformation. Durch die Abstimmung dieser Parameter konnte wie im Fall von LCE-7-20 die Kopplung der beiden Funktionen optimiert werden. Demnach wurde Konzept I erfolgreich abgeschlossen.

3.2 Konzept II: Kombination des thermisch induzierten Formänderungseffekts mit dem licht-induzierten Formgedächtniseffekt.

In diesem Kapitel wird die Realisierung des zweiten Konzeptes beschrieben. Zuerst wird die Synthese des flüssigkristallinen Kerns erläutert und die mesogenen, sowie mechanischen Eigenschaften bestimmt und im Detail diskutiert. Darauf folgt die Synthese der photosensitiven Schicht, sowie deren Charakterisierung aus photochemischer Sicht. Im letzten Teil dieses Abschnittes wird erläutert, wie die Anbindung der photosensitiven Schicht an den flüssigkristallinen Kern erfolgt. Die Beschreibung eines Multi-Stimuli-Experimentes, welches die Schaltung einer neuen Funktion aufgrund der Kopplung von zwei separat schaltbaren Funktionen ermöglicht, schließt diesen Abschnitt ab.

3.2.1 Synthese und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

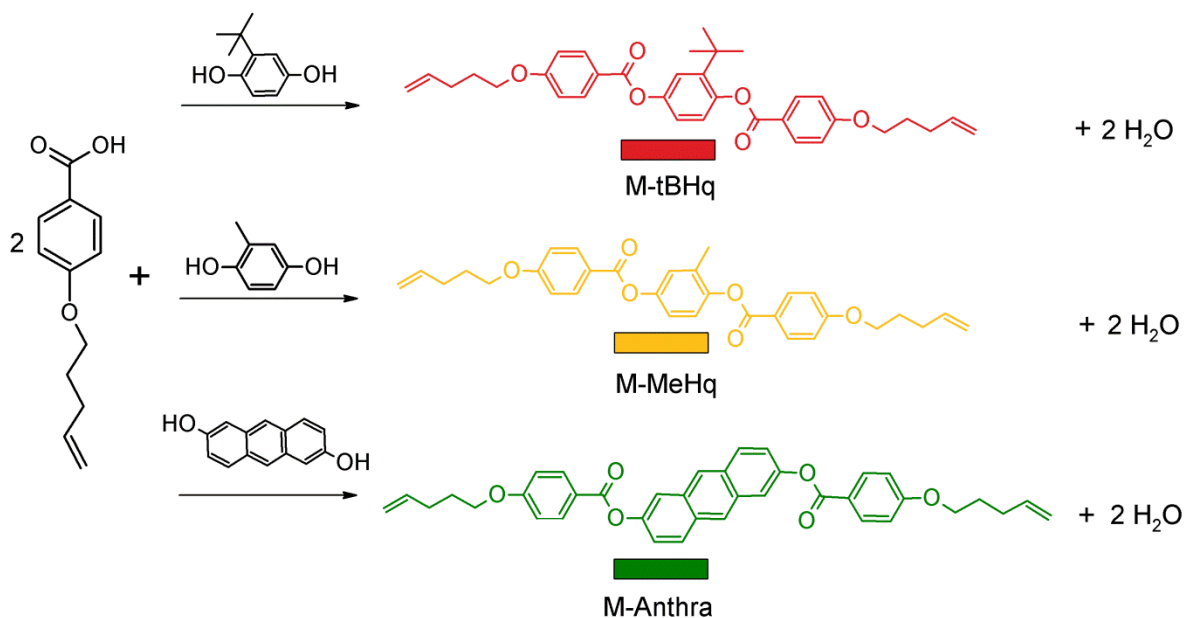


Abbildung 24. Synthesekonzept zur Herstellung der Monomere.

Im folgenden Kapitel werden die Synthese und die Charakterisierung der Ausgangsverbindungen beschrieben. In Abbildung 24 ist ein Überblick der verwendeten Mo-

nomere und des dazugehörigen Syntheseweges dargestellt. Hierbei konnte das Benzoessäurederivat als Baustein für alle drei Monomersynthesen verwendet werden. Der Kern des Moleküls hingegen wurde variiert. Diese Monomere wurden dann als Bausteine für die Synthese von flüssigkristallinen Polymeren (LCP) und flüssigkristallinen Elastomeren (LCE) verwendet. Aus diesem Grund werden besonders die thermischen und flüssigkristallinen Eigenschaften der synthetisierten Ausgangsverbindungen untersucht.

3.2.1.1 Synthese von 4-Pentenyloxybenzoesäure

Die Synthese von 4-Pentenyloxybenzoesäure **E1** ist in Abbildung 25 gezeigt. In einem ersten Schritt wurde kommerziell erhältliches 4-Penten-1-ol mit 4-Hydroxybenzoesäuremethylester unter Mitsunobu-Bedingungen zu 4-Pentenyloxybenzoesäuremethylester umgesetzt. Durch alkalische Verseifung in Methanol wurde **E1** in sehr guter Ausbeute (85-90%) erhalten.

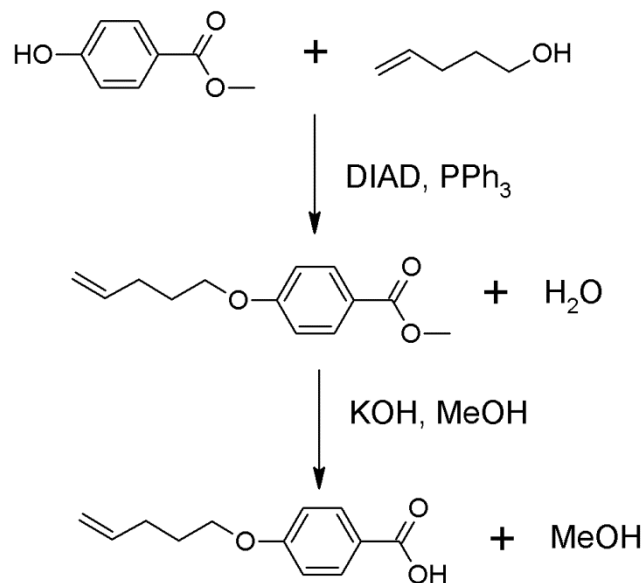


Abbildung 25. Synthese von 4-Pentenyloxybenzoesäure **E1**.

Als Alternative bietet sich hierbei die Williamson-Veretherung an, wobei anstelle des 4-Hydroxybenzoesäuremethylesters die korrespondierende Säure verwendet wird. Hierbei wurden jedoch deutlich schlechtere Ausbeuten um 50% erzielt.⁹³ Der Vorteil dieser Reaktion gegenüber der Mitsunobu-Reaktion besteht im geringeren synthetischen Aufwand, da

das Triphenylphosphinoxid durch Filtration über Kieselgel nicht entfernt werden muss und der zusätzliche Reaktionsschritt der alkalischen Verseifung wegfällt. Die hohe Ausbeute die durch den in Abbildung 25 beschriebenen Syntheseweg erzielt wurde, führte jedoch zur Auswahl der Mitsunobu-Reaktion als geeigneteren Syntheseweg.

3.2.1.2 Synthese von 2-*tert*-Butyl-1,4-bis[4-(4-pentenyl)benzoyl]-hydrochinon (M-tBHq) und 2-Methyl-1,4-bis[4-(4-pentenyl)benzoyl]hydrochinon (M-MeHQ)

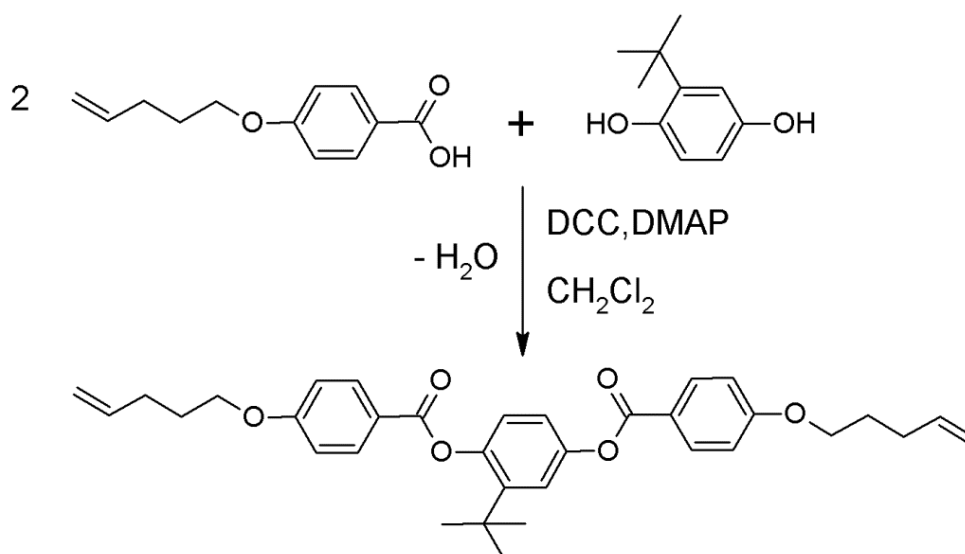


Abbildung 26. Synthese von M-tBHq.

In Abbildung 26 ist die Synthese von M-tBHq und M-MeHQ aufgezeigt. Diese erfolgt durch die Umsetzung von 2 Äquivalenten **E1** mit 2-*tert*-Butylhydrochinon oder 2-Methylhydrochinon unter der Zugabe von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Dimethylaminopyridin (DMAP). Die Veresterungsreaktion läuft nach dem Mechanismus der Steglich-Veresterung unter der Aktivierung der Carbonsäure durch DCC ab.⁹⁹ Es wurden gute Ausbeuten um 90% für beide Produkte erzielt. Das anfallende Harnstoffderivat wurde durch säulenchromatografische Reinigung entfernt. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums von M-tBHq (Abbildung 27) bzw. M-MeHQ konnten alle entsprechenden Signale der Protonen beobachtet werden. Die Doppelbindungen konnten mittels der Kopplungsmuster identifiziert werden. Weiterhin zeigen die Integrale dieser Signale die erwarteten Werte für ein difunktionalisiertes 2-*tert*-Butylhydrochinon bzw. difunktionalisiertes 2-Methylhydrochinon. Anhand der FT-IR-Spektren beider Verbindungen sind keine verbrei-

terten Banden zwischen 3000 und 3500 cm^{-1} , welche der unfunctionalisierten OH-Gruppe entsprechen würde, zu beobachten. Dies weist zusätzlich auf die erfolgreiche Synthese von M-tBHq bzw. M-MeHq hin.

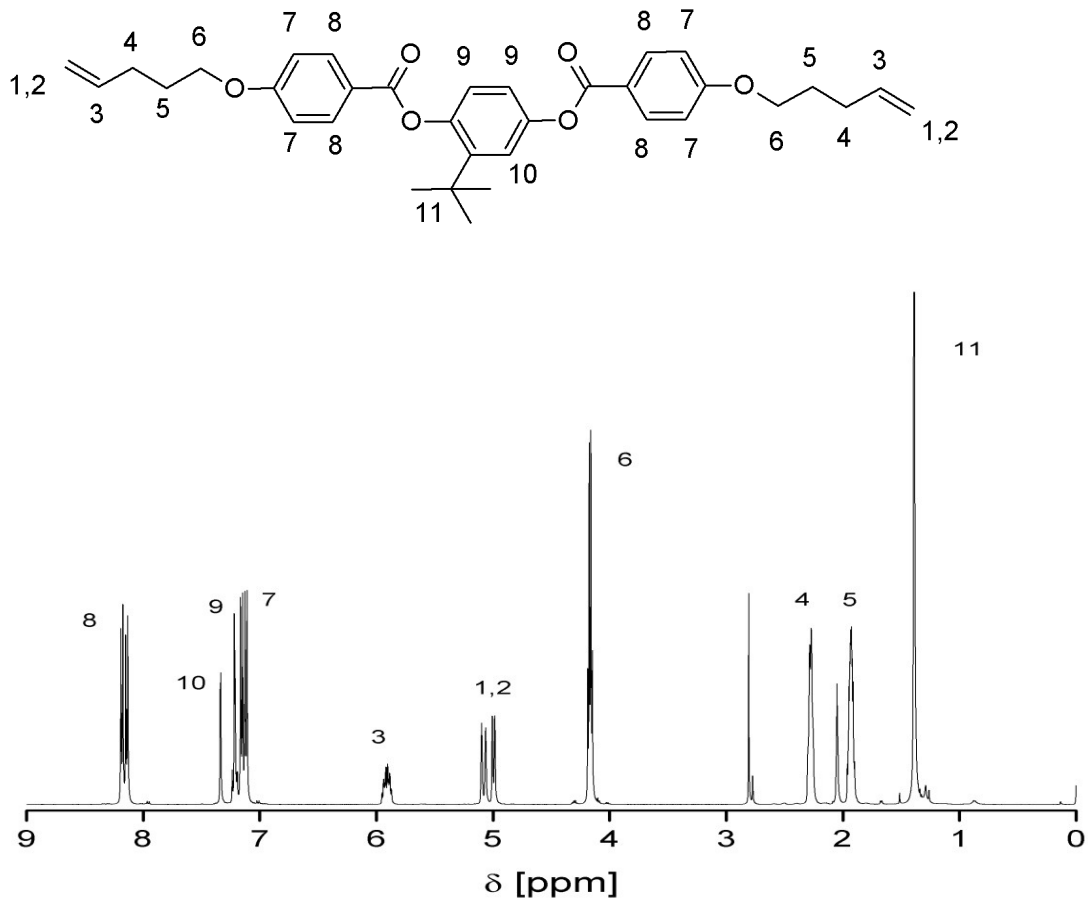


Abbildung 27. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von M-tBHq (CDCl_3 , 500 MHz).

3.2.1.3 Synthese von 2,6-Bis[4-(4-pentenyl)oxy]benzoyl]dihydroxyanthrazen (M-Anthra)

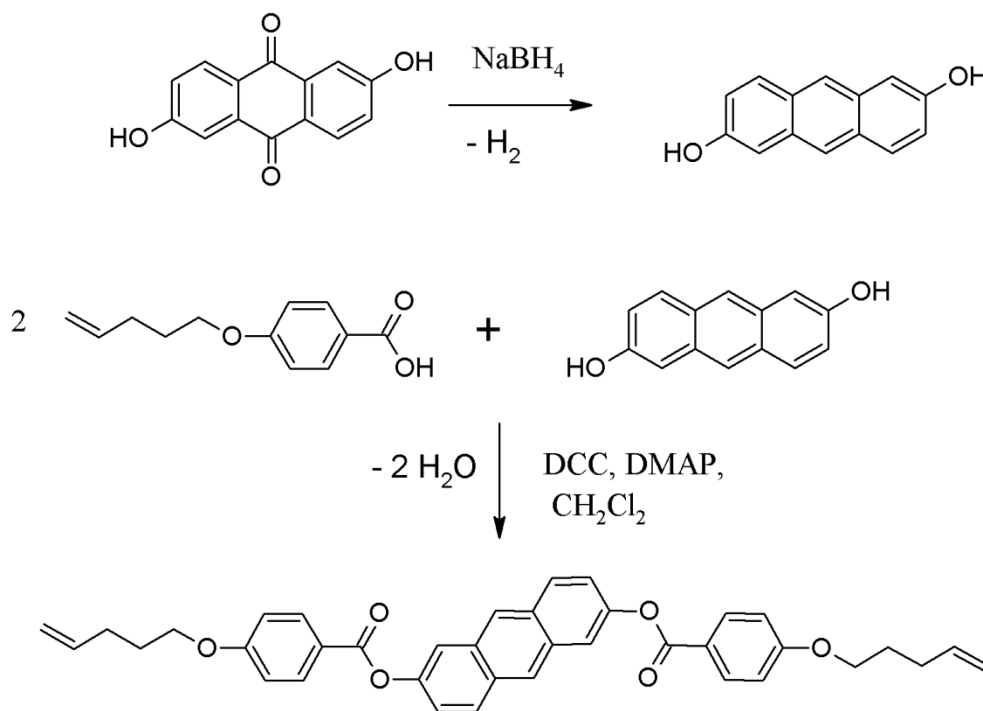


Abbildung 28. Synthese von M-Anthra.

Die Synthese von M-Anthra erfolgte in 2 Stufen, wobei in der ersten Stufe das 2,6-Dihydroxyanthrachinon reaktiv mit NaBH₄ zum 2,6-Dihydroxyanthrazen umgesetzt und eine Ausbeute um 70% erhalten wurde.¹⁰⁰ Dieses Zwischenprodukt wurde dann in einem weiteren Schritt mit 2 Äquivalenten **E1** umgesetzt und es wurde das disubstituierte Anthrazen-derivat M-Anthra in guten Ausbeuten um 80% erhalten. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums (Abbildung 29) sind alle Signale in den entsprechenden Verhältnissen zu beobachten, was auf eine erfolgreiche Synthese von M-Anthra schließen lässt. Auch in diesem Fall konnte dem FT-IR-Spektrum kein Signal, was auf das monosubstituierte Produkt hinweist, entnommen werden. Da dies eine bisher unbekannt Verbindung ist, wurden Elementaranalyse und hochauflösende Massenspektrometrie zur Strukturaufklärung angewendet (Abschnitt 5.4.7.2, S. 98). Somit konnte die angenommene Struktur für M-Anthra bestätigt werden.

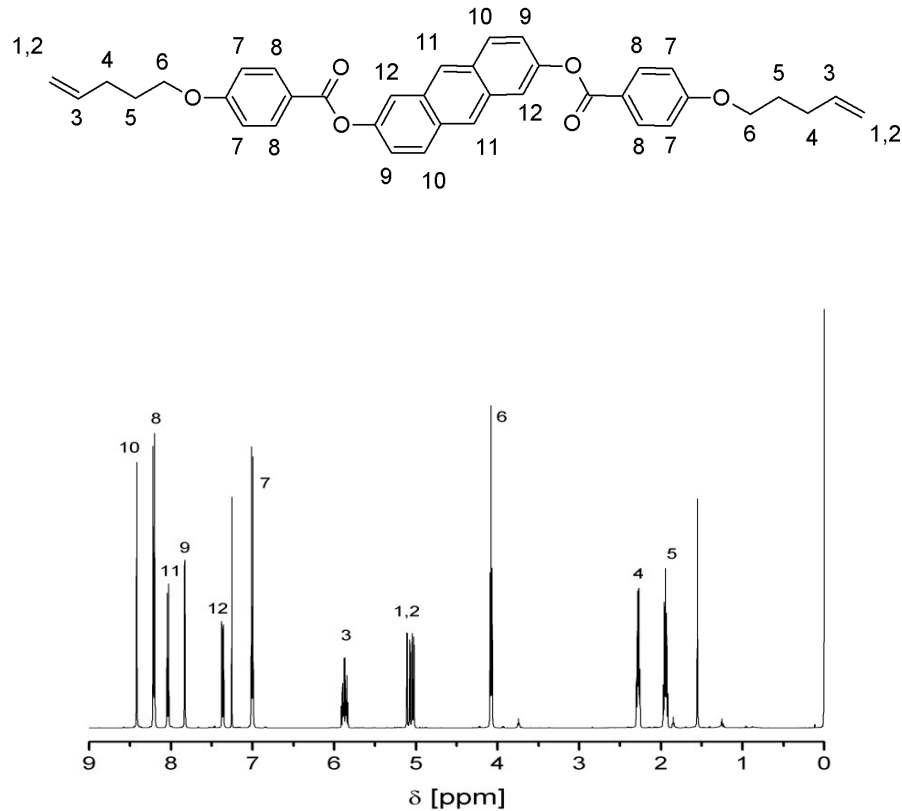


Abbildung 29. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von M-Anthra(CDCl_3 , 500 MHz).

3.2.2 Charakterisierung der thermischen und flüssigkristallinen Eigenschaften der Monomere

Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Monomere wurden mittels DSC-Messungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Thermische Übergänge der Monomere.

Probenname	Thermische Übergangstemperaturen ^{[a],[b]} [°C]	$\Delta T(LC)^{[c]}$ [°C]	Reinheit ^[d] [mol%]
M-tBHq	Cr 81 N 92 I	11	98,3
M-MeHq	Cr 102 N 186 I	84	98,6
M-Anthra	Cr 169 SmX 285I	116	98,8

[a] Bestimmt mittels DSC-Messungen, [b] die flüssigkristallinen Phasen wurden durch POM identifiziert und folgenderweise bezeichnet: Cr: kristalline Phase, N: nematische Phase, I: isotropische Phase. [c] $\Delta T(LC)$: Temperaturintervall, in welchem die flüssigkristalline Phase stabil ist. [d] Bestimmt mittels DSC-Messungen.

Der endotherme Peak der DSC-Kurve von M-tBHq (Abbildung 30) zwischen 80 und 82 °C weist auf den Phasenübergang der kristallinen Phase in die flüssigkristalline Phase von M-tBHq hin. Die flüssigkristalline Phase wurde als nematische Phase anhand der typischen Schlieren-Textur identifiziert, welche unter dem Polarisationsmikroskop (POM) beobachtet wurde (Abbildung 31). Die Phasenübergangstemperatur (T_{CN}) der kristallinen in die nematische Phase ist dem Peakmaximum zu entnehmen und liegt bei 81 °C, während oberhalb von 92 °C der Übergang der nematischen Phase in die isotrope Phase stattfindet. Dies ist einerseits der DSC-Kurve zu entnehmen und andererseits anhand des Verlustes der Doppelbrechung unter dem POM zu beobachten.

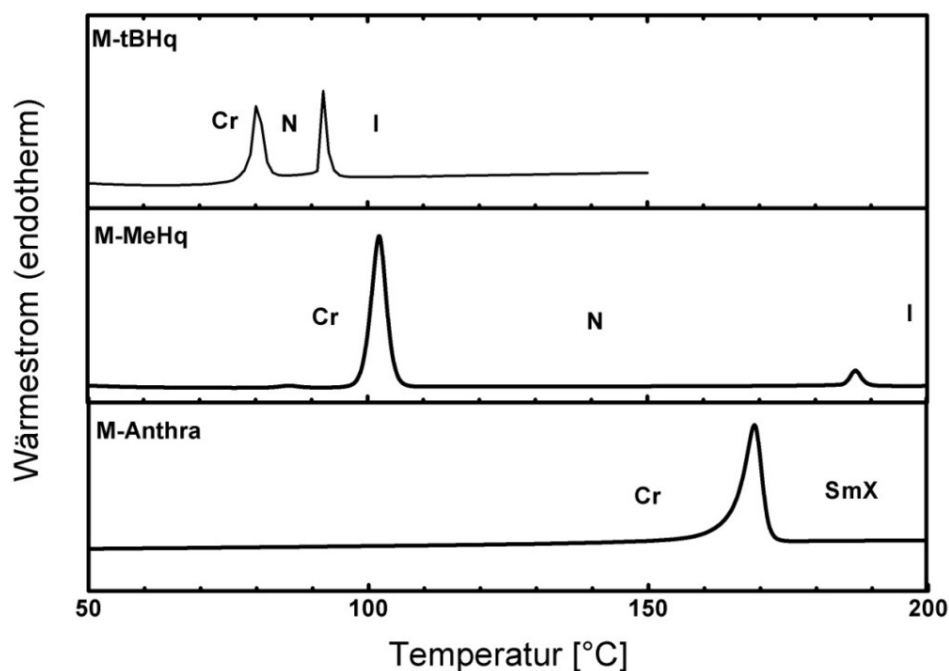


Abbildung 30. DSC-Kurven der Monomere M-tBHq, M-MeHq, M-Anthra.

Im Vergleich zu M-tBHq weist M-MeHq eine verstärkte thermische Stabilität der nematischen Phase über ein breites Temperaturintervall zwischen 102 und 186 °C auf. Der Unterschied des Temperaturintervalls der nematischen Phase zwischen M-MeHq und M-tBHq lässt sich anhand der Substitution des aromatischen Kerns der Mesogene erklären, welche einen starken Einfluss auf die Stabilität der mesogenen Phase hat und damit auch indirekt den T_{NI} beeinflusst.^{101, 102} M-tBHq weist eine sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl Gruppe am aromatischen Kern auf.⁷⁹ Diese wirkt störend auf die Packungsfähigkeiten des Monomers, was dazu führt, dass die nematische Phase destabilisiert wird und damit die Phasenübergangstemperatur der nematischen in die isotrope Phase (T_{NI}) im Vergleich zu M-MeHQ

deutlich niedriger ist.¹⁰³ Durch die Substitution des aromatischen Kerns mit einer Methylgruppe, welche eine geringere sterische Hinderung im Vergleich zu M-tBHQ aufweist, wurde eine thermisch stabilere nematische Phase beobachtet. Dieser Effekt ist auf die Packungsfähigkeiten der Mesogene zurückzuführen. Dieser Effekt der Stabilisierung der flüssigkristallinen Phase, sowie die Ausbildung höher geordneter mesogener Phasen, werden anhand von M-Anthra gezeigt. Hierbei ist der Hydrochinon-Kern durch das Anthrazen substituiert worden. Aufgrund des π - π stackings bilden Anthrazenderivate höher geordnete Strukturen aus. Dies folgt aus der planaren Struktur des Anthrazens, sowie den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Anthrazen-Gruppen,^{104, 105} so dass M-Anthra die Ausbildung einer smektischen Phase bei 170 °C aufweist (Abbildung 31). Die smektische Phase weist zusätzlich zur Orientierungsfernordnung entlang eines gemeinsamen Direktors eine Positionsfernordnung in Form von Schichtstrukturen auf. Die für smektische Phasen charakteristische Textur wurde mittels POM-Untersuchungen beobachtet (Abbildung 31). Der Übergang in die isotrope Phase erfolgt bei 285 °C, was durch den Verlust der Doppelbrechung deutlich wird (Abbildung 31). Es wurde erwartet, dass eine Rekristallisation von M-Anthra unterhalb von T_{NI} stattfindet. Dies wurde jedoch nicht beobachtet (Abbildung 32), was auf eine Veränderung der Struktur von M-Anthra bei Temperaturen über 285 °C zurückzuführen ist. Aus den DSC-Messungen von M-Anthra geht ebenfalls deutlich hervor, dass eine Veränderung der Struktur dieser Ausgangsverbindung stattfindet, da nach dem Übergang in die isotrope Phase bei 285 °C die Rückkristallisation von M-Anthra ausbleibt.

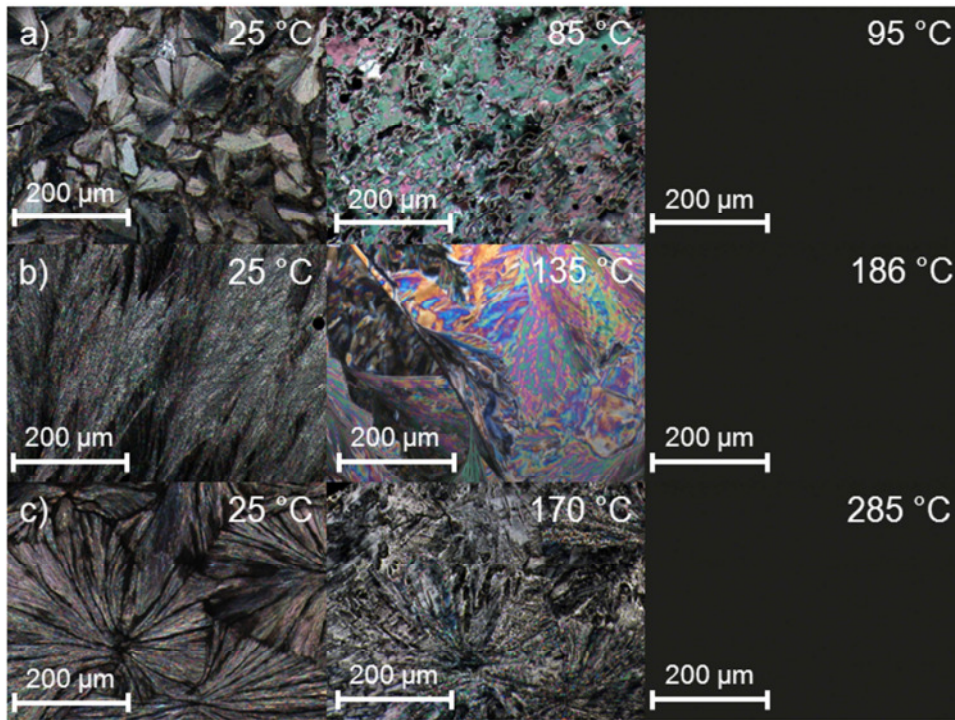


Abbildung 31. POM-Untersuchungen der Monomere a) M-tBHq, b) M-MeHq und c) M-Anthra.

Im Gegensatz dazu zeigt die nachfolgende Aufheizung des Materials lediglich einen T_g bei 100 °C, während die flüssigkristalline Phase nicht mehr ausgebildet wurde (Abbildung 33). Der thermische Zerfall des Materials kann ausgeschlossen werden, da anhand der TGA-Messungen der Zerfall von M-Anthra bei ca. 400 °C stattfindet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei ca. 285 °C eine Nebenreaktion auftritt, die dazu führt, dass sich die molekulare Struktur von M-Anthra ändert. Eine Möglichkeit hierfür wäre eine intermolekulare [4+2]-Diels-Alder-Reaktion, die zu einem stark vernetzten Produkt führen würde. Andererseits könnte die Polymerisation der endständigen Doppelbindungen bei diesen hohen Temperaturen von 285 °C ebenfalls eine Rolle spielen.

Es wird deutlich, dass M-Anthra eine thermisch stabilere flüssigkristalline Phase aufweist im Vergleich zu M-tBHq und M-MeHq. Zusätzlich bildet das Anthrazenderivat eine höher geordnete Mesophase aus. Demnach unterschieden sich die drei Monomere hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität, sowie der Fähigkeit höhergeordnete Strukturen auszubilden.

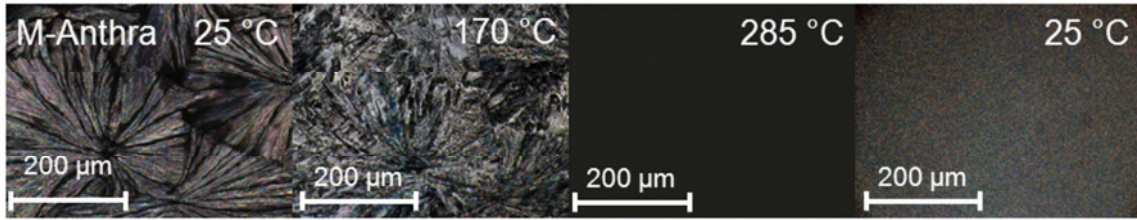


Abbildung 32. POM-Bilder von M-Anthra, während des Aufheizens von 25 °C bis 285 °C und auf 25 °C zurück.

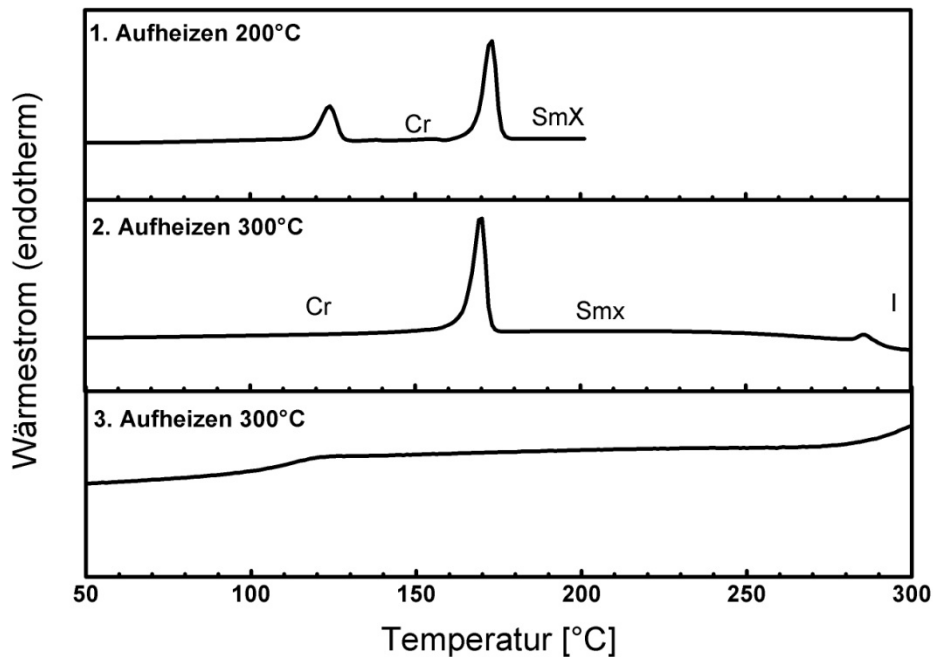


Abbildung 33. Thermisches Verhalten von M-Anthra während des 1.) ersten Aufheizens bis 200 °C, 2.) zweiten Aufheizens bis 300 °C und 3.) dritten Aufheizens bis 300 °C. Die flüssigkristalline Phase wurde unter dem POM identifiziert und wie folgt bezeichnet: Cr: kristalline Phase, SmX: undefinierte smektische Phase und I: isotrope Phase.

3.2.3 Synthese und Charakterisierung nematisch, flüssigkristalliner Hauptkettenpolymere (NMC-LCP)

Nach der Synthese, sowie der Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften der Ausgangsverbindungen, wird in diesem Kapitel der Einbau dieser Mesogene in die Hauptkette des Polymerrückgrates beschrieben. Hierbei steht insbesondere die Synthese von NMC-LCP im Fokus, so dass die Ausbildung von smektischen Phasen unterdrückt werden soll. Die Polymere werden hinsichtlich ihrer thermischen und flüssigkristallinen

Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel dargestellt werden, sollen dann auf die Synthese der flüssigkristallinen Elastomere übertragen werden.

Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Eigenschaften der verwendeten flüssigkristallinen Bausteine (Abschnitt 3.2.2) wird erwartet, dass eine Copolymerisation von M-tBHq mit variierenden Anteilen der Comonomere M-Anthra oder M-MeHq zu Copolymeren führt, welche unterschiedliche thermische und flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen.

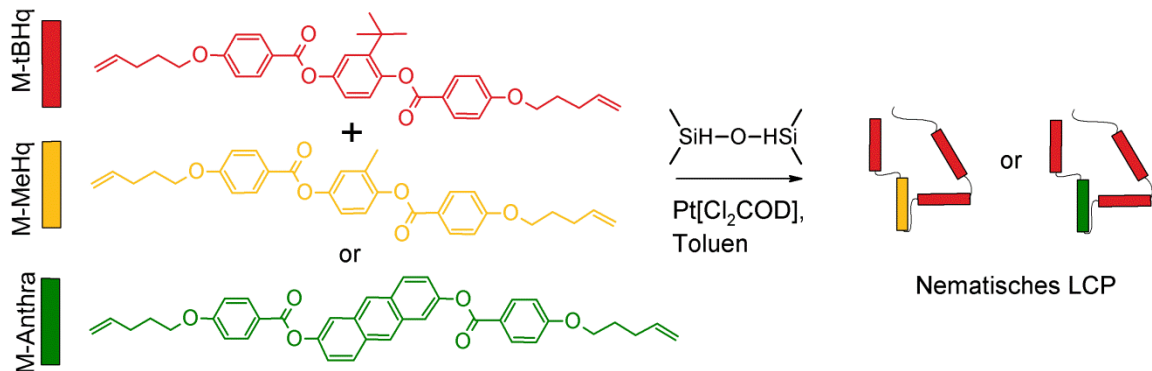


Abbildung 34. Synthesekonzept zum Aufbau der NMC-LCP.

Die NMC-LCP wurden mittels Platin(II)-katalysierter Hydrosilylierung unter Verwendung von M-tBHq und dem entsprechendem Comonomer synthetisiert, während 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (TMDS) als Kettenverlängerer fungierte (Abbildung 34). Um LCPs mit niedrigen Übergangstemperaturen zu entwickeln, wurde M-tBHq als Hauptmonomer gewählt (s. Kap.3.2.2). Bei dem Mechanismus einer solchen Polymerisation handelt es sich um eine Polyaddition, welche durch das Stufenwachstum definiert ist. Um hohe Molekulargewichte zu erhalten ist es daher notwendig, dass die Ausgangsverbindungen eine hohe Reinheit aufweisen und dass die beteiligten funktionellen Gruppen äquimolar eingesetzt werden. Die Reinheit der Monomere wurde mittels DSC-Messungen bestimmt und betrug mehr als 99,5% für alle drei Ausgangsverbindungen.¹⁰⁶ Eine Serie von Copolymeren wurde hergestellt und mit LCPMeHq(x) oder LCPAnthra(x) bezeichnet. Hierbei beschreibt x den Anteil des Comonomers M-MeHq oder M-Anthra in mol%. Tabelle 3 gibt einen Überblick der Zusammensetzung, der Masseverteilung des Molekulargewichtes (M_w) und des Polydispersitätsindex (PDI) der LCP.

Tabelle 3. Zusammensetzung und Molekulargewichtsverteilung der LCP.

Sample-ID	$\mu\text{M-tBHq}$ [mol%]	$\mu\text{M-MeHq}$ [mol%]	$\mu\text{M-Anthra}$ [mol%]	$M_w^{[a]}$ [g·mol ⁻¹]	PDI ^[a]
LCPMeHq(0)	100	0	0	18.800	1,4
LCPMeHq (2)	98	2	0	23.700	1,4
LCPMeHq (4)	96	4	0	16.300	1,3
LCPMeHq (6)	94	6	0	37.000	1,6
LCPMeHq (10)	90	10	0	34.000	1,7
LCPAnthra(2)	98	0	2	25.400	1,9
LCPAnthra (4)	96	0	4	54.200	2,0
LCPAnthra (6)	94	0	6	31.500	1,7
LCPAnthra (10)	90	0	10	42.100	1,7

[a] Bestimmt durch GPC-Messungen .

Für beide Copolymereserien wurden hohe Werte für M_w zwischen 16.000 und 54.000 g·mol⁻¹ erhalten. Des Weiteren liegen die Werte für den PDI zwischen 1,3 und 2,0, wobei üblicherweise der PDI von Stufenwachstumsreaktionen bei 2,0 liegt. Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Copolymere wurden mittels DSC-, POM- und WAXS-Messungen bestimmt.

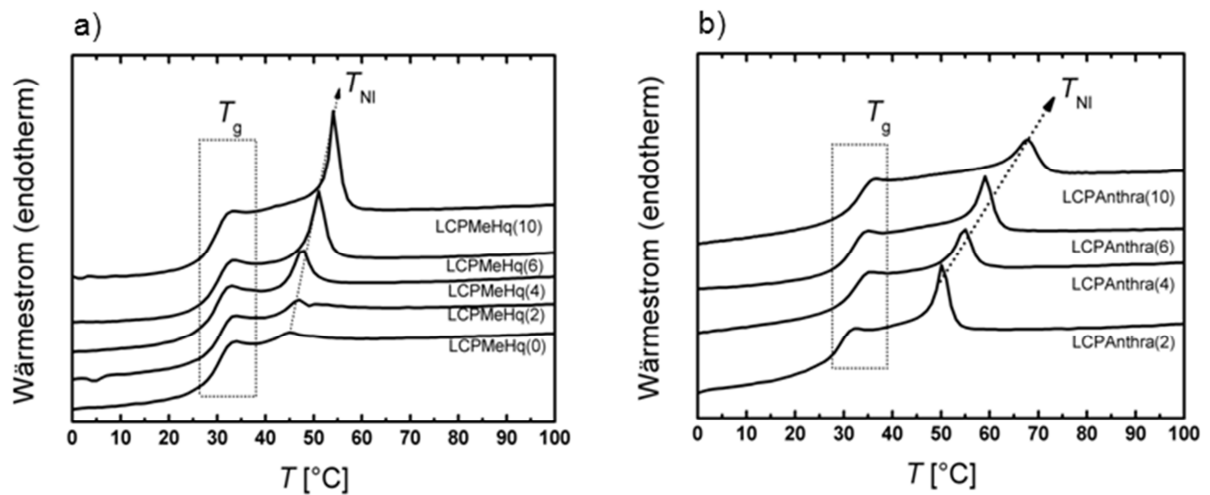


Abbildung 35. DSC-Kurven der Copolymereserien a) LCPMeHQ(x) und b) LCPAnthra(x) (zweite Aufheizung).

Den DSC-Kurven (Abbildung 35) sind endotherme Phasenübergänge zwischen 45 und 70 °C für die hergestellten LCPs zu entnehmen. Die flüssigkristalline Phase, die diesem Übergang zugrunde liegt, wurde anhand von Untersuchungen mittels POM als nematische Phase identifiziert. Hierbei wurden die Copolymere unter dem POM betrachtet und schrittweise aufgeheizt (Abbildung 36). Am Beispiel von LCPAnthra(10) ist deutlich das

Vorhandensein der Doppelbrechung unterhalb T_{NI} zu erkennen, während beim Aufheizen über T_{NI} die nematische Phase in die isotrope Phase übergeht und die Textur verschwindet. Dies ist auf den Verlust der Doppelbrechung in der isotropen Phase zurückzuführen. Dieses eben beschriebene temperaturabhängige Verhalten konnte für alle Copolymere beobachtet werden. Die Annahme, dass es sich bei den synthetisierten Copolymeren um NMC-LCP handelt, welche ausschließlich eine nematische Phase aufweisen, wird von den Ergebnissen der WAXS-Messungen gestützt (Abbildung 37). Hierbei wurden keine Signale, die für das Vorhandensein einer Positionsfernordnung sprechen würden, beobachtet. Die Streumuster sind charakteristisch für das Auftreten der nematischen Phase, in der lediglich die Fernordnung entlang eines gemeinsamen Direktors vorherrscht.¹⁰⁷ Unabhängig von der Zusammensetzung der hier beschriebenen Copolymere wurden keine Unterschiede in den Streubildern festgestellt.

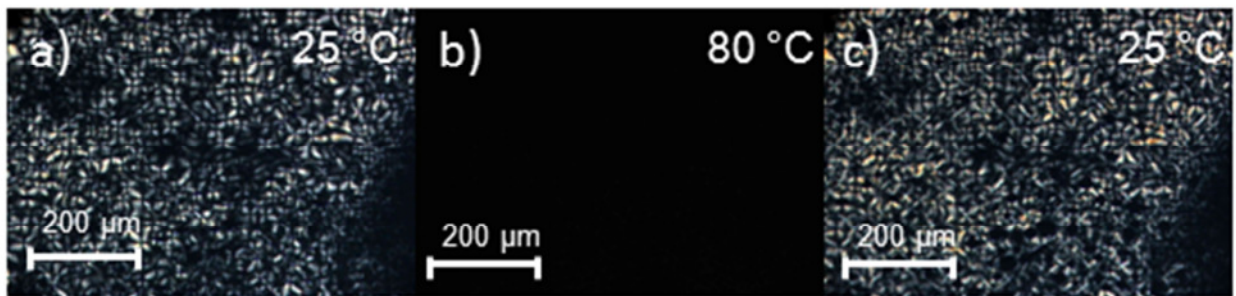


Abbildung 36. POM-Aufnahmen von LCPAnthra(10) bei a) $T < T_{NI}$, b) $T > T_{NI}$ und c) $T < T_{NI}$.

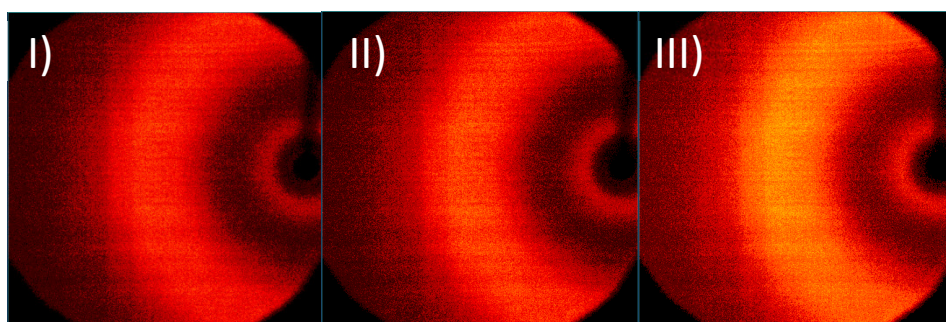


Abbildung 37. WAXS-Streubild von I) LCPMeHq(0), II) LCPMeHq(10) und III) LCPAnthra(10).

Der Einfluss der Comonomere auf die thermischen Übergänge wurde mittels DSC-Messungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. LCPMeHq(x) weist eine Glasübergangstemperatur (T_g) bei ca. 30 °C auf, während der T_g für LCPAnthra(x) bei ca. 32 °C liegt. Die Phasenübergangstemperaturen T_{NI} liegen für

LCPMeHq(x) zwischen 45 und 54 °C während LCEAnthra(x) T_{NI} zwischen 50 und 68 °C aufweist. Der zunehmende Anteil des jeweiligen Comonomers führt zu einer stetigen Stabilisierung der nematischen Phase. Dies korreliert mit den ansteigenden Werten für T_{NI} .

Tabelle 4. Thermische und flüssigkristalline Eigenschaften der LCP.

Proben-ID	$T_g^{[a]}$ [°C]	$\Delta C_p^{[a]}$ [J·g ⁻¹ ·K ⁻¹]	$T_{NI}^{[a]}$ [°C]	$\Delta H_{NI}^{[a]}$ [J·g ⁻¹]
LCPMeHq (0)	29 ± 2	0,35	45 ± 2	0,38
LCPMeHq (2)	29 ± 2	0,32	47 ± 2	0,74
LCPMeHq (4)	29 ± 2	0,36	48 ± 2	1,18
LCPMeHq (6)	30 ± 2	0,37	51 ± 2	2,18
LCPMeHq (10)	29 ± 2	0,4	54 ± 2	2,92
LCPAnthra(2)	29 ± 2	0,36	50 ± 2	2,48
LCPAnthra (4)	32 ± 2	0,30	55 ± 2	1,80
LCPAnthra (6)	32 ± 2	0,33	59 ± 2	2,59
LCPAnthra (10)	32 ± 2	0,28	68 ± 2	2,28

[a] Bestimmt aus DSC-Messungen (2. Aufheizung).

Während der Glasübergang und der Phasenübergang in die isotrope Phase von LCPMeHq(0) beinahe nahtlos aufeinander folgen, treten diese Übergänge bei LCPMeHq(10) gut separiert voneinander auf. Dieser Stabilisierung der nematischen Phase liegt die verbesserte Ordnungsfähigkeit der Comonomere M-MeHq und M-Anthra zugrunde. Der Einbau dieser Comonomere in die Hauptkette der NMC-LCP führt zu einer höheren Anordnung der Mesogene, so dass eine thermisch stabilere, nematische Phase ausgebildet wird. Anthrazene weisen aufgrund der planaren Struktur starke intermolekulare Wechselwirkungen auf, so dass M-Anthra verstärkt höher geordnete Phasen ausbildet. Dies korreliert mit einer erhöhten Anordnungsfähigkeit von M-Anthra und spiegelt sich in der verstärkten Stabilisierung der nematischen Phase wieder. Demnach ist es möglich, durch die geeignete Wahl des Comonomers, die nematische Phase zu stabilisieren und somit den T_{NI} präzise einzustellen.

3.2.4 Synthese und Charakterisierung nematisch, flüssigkristalliner Hauptkettenelastomere (NMC-LCE)

Das im vorherigen Kapitel beschriebene Prinzip der Beeinflussung der Stabilität der nematischen Phase anhand der Wahl des Comonomers und dessen molaren Anteils wurde nun im Zusammenhang mit der Synthese der LCEs untersucht.

Es wird erwartet, dass der Einsatz dieser Copolymersysteme die Möglichkeit eröffnet den T_{NI} von LCEs präzise einzustellen. Weiterhin wird der Einfluss des molaren Anteils der Comonomere auf die reversible, spontane Kontraktion monodomäner, flüssigkristalliner Elastomere oberhalb von T_{NI} untersucht.

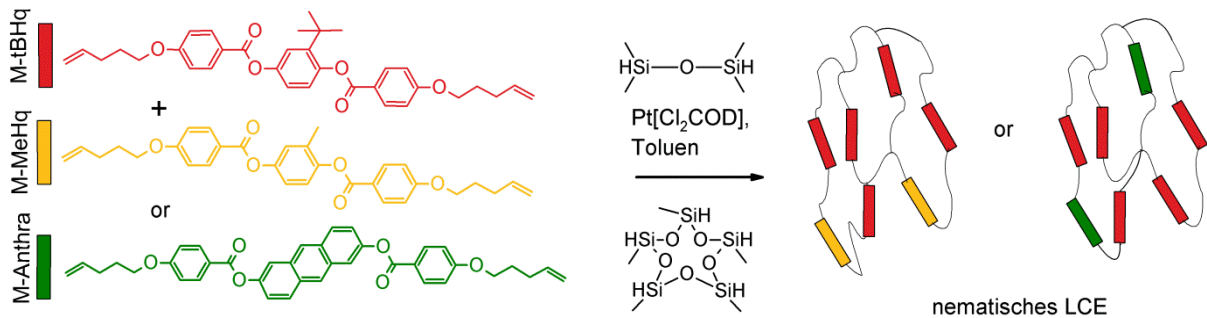


Abbildung 38. Synthese nematischer NMC-LCE.

Die Synthese der flüssigkristallinen Elastomere erfolgte durch Pt(II)-katalysierte Hydrosilylierung von M-tBHQ, dem Comonomer M-MeHq oder M-Anthra, TMDS und 2,4,6,8,10-Pentamethylcyclopentasiloxan (HD₅), gemäß Abbildung 38. Der molare Anteil des Vernetzers HD₅ wurde mit 10 mol% für alle NMC-LCE-Synthesen gewählt. Um Materialien zu entwickeln, die den thermisch induzierten Formänderungseffekt aufweisen, ist die makroskopische Orientierung in Form einer monodomänen Orientierung von besonderer Wichtigkeit. Um dies zu realisieren wurden die NMC-LCE nach der sogenannten 2-Stufen-Methode hergestellt (Kapitel 1.4).³⁴ Die synthetisierten Elastomere wurden mit LCEYY(x) so bezeichnet, dass aus dem Namen direkt die Zusammensetzung des Materials deutlich wird. Demnach steht YY für das verwendete Comonomer M-MeHq oder M-Anthra, während x den Anteil des verwendeten Comonomers in mol% angibt. Der molare Anteil des Comonomers wurde variiert, während alle Reaktionsbedingungen gleich gehalten wurden, so dass der Einfluss der Comonomere auf den T_{NI} und die Formänderungs-

Eigenschaften untersucht werden konnten. Die Beibehaltung der Reaktionsbedingungen ist der Grund, warum der molare Anteil von M-Anthra nicht über 4 mol% gesteigert wurde. Die eingeschränkte Löslichkeit des Anthrazenderivates hätte Veränderungen in den Reaktionsbedingungen wie Lösemittelmenge, Reaktionstemperatur und Reaktionszeit zur Folge. Demnach wäre eine Vergleichbarkeit der Materialien unmöglich gewesen. In Tabelle 5 sind die molekularen Zusammensetzungen, sowie der Quellungsgrad und der Gelgehalt der synthetisierten NMC-LCEs dargestellt. Ein Einfluss der Zusammensetzung der LCEs auf den Quellungsgrad, der zwischen 280 und 360% lag, konnte nicht festgestellt werden. Weiterhin weist der hohe Gelgehalt von ca. 96% für alle NMC-LCEs auf eine nahezu vollständige Polymerisationsreaktion hin.

Die T_g s der NMC-LCEs lagen im Bereich zwischen 41 °C und 46 °C, während keine Tendenz einer Veränderung des T_g s bezüglich der Zusammensetzung der NMC-LCE beobachtet wurde. Der Einfluss der Komposition der NMC-LCE auf den Phasenübergang der mesogenen Phase in die isotrope Phase wird anhand von Abbildung 39 verdeutlicht.

Tabelle 5. Thermische Eigenschaften (T_g , T_{NI}), Quellungsgrad (Q) und Gelgehalt (G) von LCEYY(x).

Proben-ID ^[a]	Q ^[b] [%]	G ^[b] [%]	T_g ^[c] [°C]	T_{NI} ^[c] [°C]
LCEMeHq (0)	330 ± 10	94 ± 3	41 ± 2	-
LCEMeHq (2)	280 ± 10	96 ± 3	43 ± 2	-
LCEMeHq (4)	360 ± 10	96 ± 2	45 ± 2	-
LCEMeHq (6)	280 ± 20	97 ± 3	43 ± 2	69 ± 2
LCEMeHq (10)	350 ± 10	96 ± 4	43 ± 2	76 ± 2
LCEAnthra (2)	350 ± 20	95 ± 5	46 ± 2	70 ± 2
LCEAnthra (4)	320 ± 20	95 ± 5	41 ± 2	72 ± 2

[a] Der molare Anteil des Vernetzer betrug 10 mol% für alle Elastomere. [b] Bestimmt mittels Quellungsexperimenten in Toluol bei Raumtemperatur. [c] Bestimmt anhand von DSC-Messungen.

Während LCEMeHq(0) und die Elastomere, welche einen Gehalt an M-MeHq bis zu 4 mol% aufweisen, keinen Phasenübergang anhand des Thermograms zeigten, wurde für die Elastomere LCEAnthra(2), LCEAnthra(4) und die LCEs mit einem Gehalt von M-MeHq > 4 mol% ein breites, endothermes Signal im Thermogramm beim Aufheizen dieser Polymernetzwerke beobachtet. Dieses Signal kann dem Phasenübergang der mesogenen Phase

in die isotrope Phase zugeordnet werden. Weiterhin führt ein zunehmender Anteil des Comonomers M-Anthra oder M-MeHq zu einem Anstieg der Phasenübergangstemperatur von 69 °C auf 76 °C. Diese Stabilisierung der mesogenen Phase, welche anhand der NMC-LCP erläutert wurde, konnte ebenfalls für die NMC-LCE realisiert werden. Dabei wird deutlich, dass dieser Effekt bei Verwendung von M-Anthra als Comonomer ausgeprägter ist, als im Vergleich zu der LCEMeHq(x)-Serie. Die unterschiedlichen flüssigkristallinen Eigenschaften der Monomere spielen eine enorme Rolle, bezüglich der Stabilisierung der mesogenen Phase flüssigkristalliner Hauptketten-Elastomere, aufgrund der unterschiedlichen Anordnungsfähigkeiten dieser Monomere.

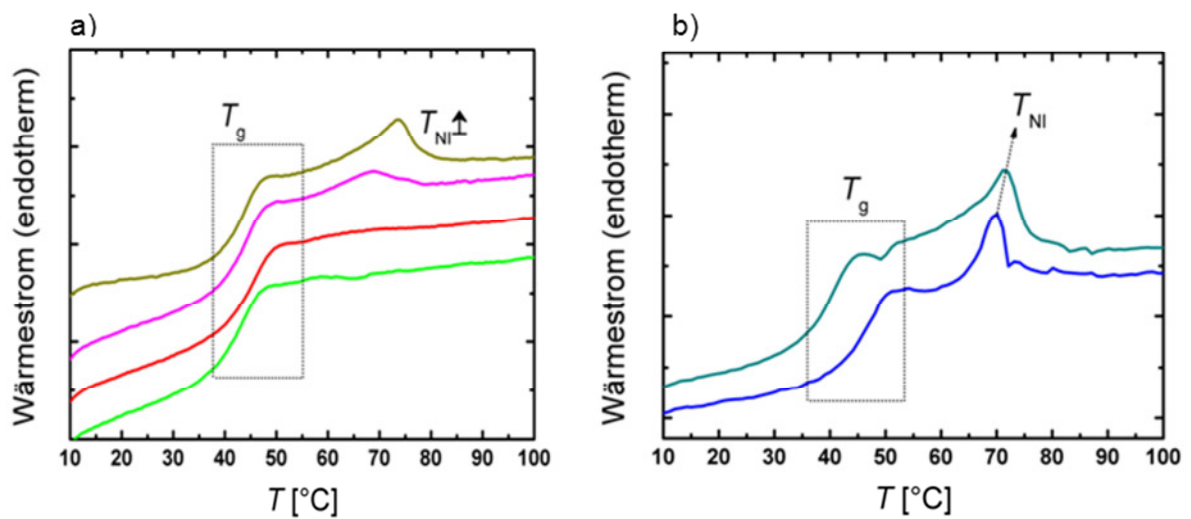


Abbildung 39. Thermogramm von a) LCEMeHq(2) (grün), LCEMeHq(4) (magenta), LCEMeHq(6) (rot), LCEMeHq(10) (dunkelgelb), b) LCEAnthra(2) (blau) und LCEMeHq(4) (türkis).

Die Morphologie der Elastomere wurde anhand von WAXS-Messungen untersucht. Die Beugungsbilder zeigen für alle Materialien einen amorphen Halo zwischen 19 und 21°. Signale, welche auf eine Nahordnung der flüssigkristallinen Domänen hinweisen, wurden nicht beobachtet. Dies bedeutet, dass die mesogene Phase der Elastomere als nematische Phase einzuordnen ist, so dass es sich bei den synthetisierten Elastomeren um nematische Hauptketten-LCEs handelt.

Weiterhin gibt die azimuthale Integration des amorphen Halos eine Aussage über die makroskopische Orientierung des Elastomers. Der Einfluss der Comonomere auf die Intensität des Streusignals als Funktion des azimuthalen Winkels χ ist in Abbildung 40 gezeigt.

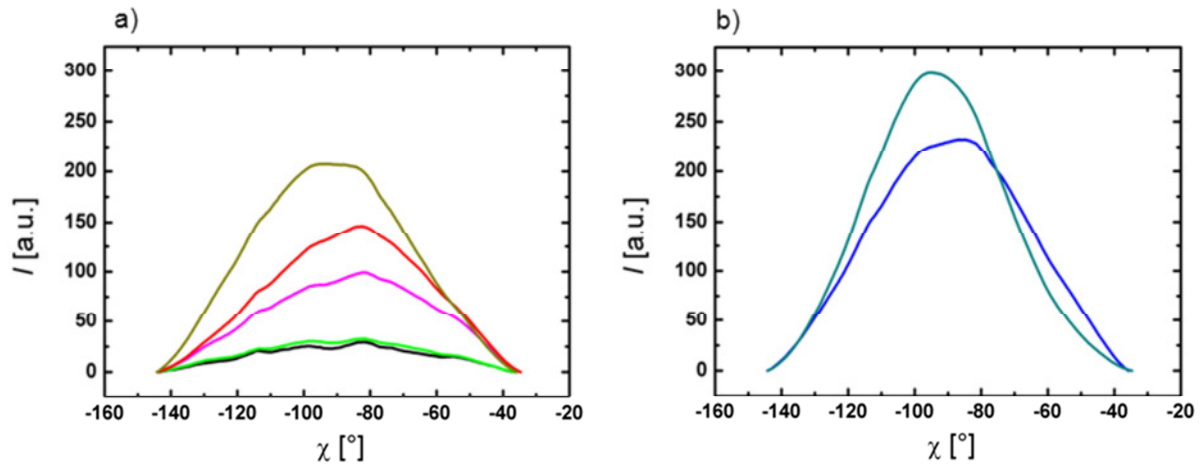


Abbildung 40. Azimutale Integration von a) LCEMeHq(0) (schwarz), LCEMeHq(2) (grün), LCEMeHq(4) (magenta), LCEMeHq(6) (rot), LCEMeHq(10) (dunkelgelb), b) LCEAnthra(2) (blau) und LCEMeHq(4) (türkis).

Während die Elastomere LCEMeHq(0) und LCEMeHq(2) keine makroskopische Orientierung aufwiesen, zeigten die LCEs mit einem Gehalt an M-MeHq > 2 mol% eine makroskopische Orientierung des Elastomers. Durch einen zunehmenden Anteil von M-MeHq, bzw. durch die Verwendung von M-Anthra als Comonomer, konnte die makroskopische Orientierung verstärkt werden.

Mittels thermoelastischer, zyklischer Messungen wurden die Formänderungseigenschaften der synthetisierten NMC-LCE untersucht, die durch eine reversible, spontane Kontraktion oberhalb von T_{NI} widerspiegelt werden (Abbildung 41). LCEs mit einem molaren Anteil von M-MeHq < 6 mol% zeigten keine Formänderungseigenschaften. Durch die Erhöhung des molaren Anteils an M-MeHq bis auf 10 mol%, bzw. durch M-Anthra als Comonomer, konnten LCEs erhalten werden, welche den Formänderungseffekt aufwiesen und oberhalb von T_{NI} bis auf 60% ihrer Ausgangslänge kontrahieren.

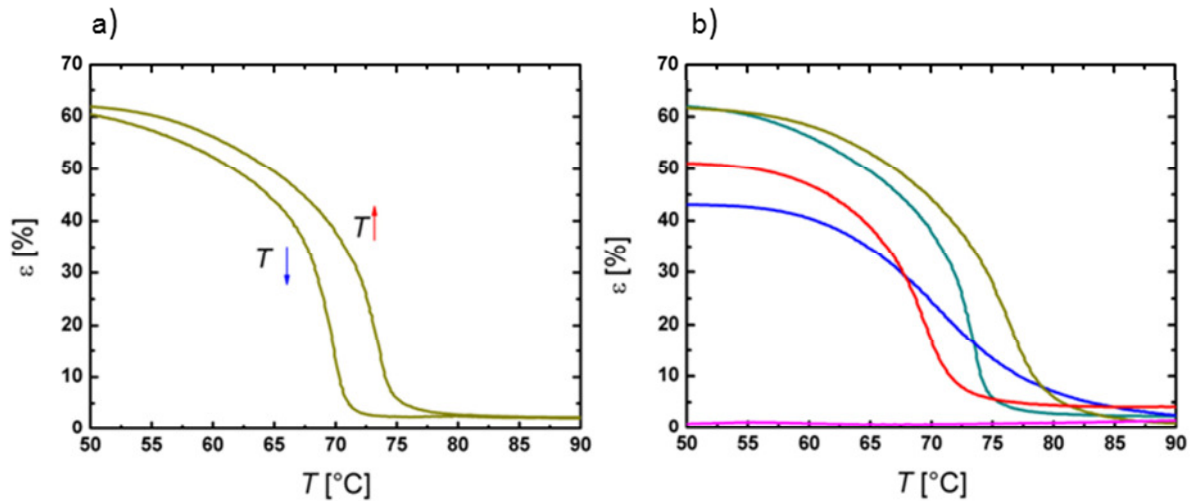


Abbildung 41. Zyklisch, thermomechanische Messungen von a) LCEMeHq(10) (dunkelgelb, zweite Aufheizung und zweite Abkühlung), b) LCEMeHq(4) (magenta), LCEMeHq(6) (rot), LCEMeHq(10) (dunkelgelb), LCEAnthra(2) (blau) und LCEMeHq(4) (türkis).

Der Aufbau von Elastomeren mit M-MtBHq (LCEMeHq(0)) führte zu Polymernetzwerken, welche weder einen Phasenübergang noch eine makroskopische Orientierung aufwiesen, so dass keine Formänderungseigenschaften zu beobachten waren. Die Verwendung von geringen molaren Anteilen von Comonomeren, welche verstärkte mesogene Eigenschaften aufweisen, führte zu einer Ausbildung von flüssigkristallinen Domänen. Durch diese Ausbildung konnte der Phasenübergang in die isotrope Phase bestimmt werden und die makroskopische Orientierung des Materials wurde erhalten. Daraus folgt, dass die Anordnungsfähigkeiten der Comonomere, die Stabilisierung der nematischen Phase, sowie die makroskopische Orientierung der NMC-LCEs beeinflussen. Die Ausprägung dieser Parameter kann durch die Wahl des Comonomers, sowie durch den molaren Anteil dieser Comonomere gesteuert werden. Das bedeutet wiederum, dass sich die Phasenübergangstemperaturen und die Formänderungseigenschaften der LCEs präzise einstellen lassen.

Durch die Wahl von M-tBHq mit schwach ausgeprägten mesogenen Eigenschaften als Hauptbaustein der LCEs wurden Elastomere mit niedrigen Phasenübergangstemperaturen zwischen 69 und 72 °C erhalten. Ausgeprägte reversible Deformationen konnten durch die Copolymerisation mit M-MeHq und M-Anthra erreicht werden. Demnach wurde die Bedingung erfüllt, dass der flüssigkristalline Kern den thermisch-induzierten Formänderungseffekt aufweisen sollte, welcher bei moderaten Temperaturen stattfindet. Nachdem das erste Strukturelement für den Aufbau des multi-stimuli sensitiven Materials hergestellt wurde, ist die Synthese und Charakterisierung der photosensitiven Schicht Gegenstand im nächsten Kapitel.

3.2.5 Synthese der photosensitiven Schicht (PSS)

Wie in Kapitel 2.3.2 dargestellt, muss die photosensitive Schicht aus photoreaktiven Gruppen bestehen, die eine reversible, photoinduzierte, intermolekulare Addition zweier photoreaktiver Gruppen ermöglichen. Dadurch wird eine reversible Kontrolle der Netzpunktdichte, aufgrund der Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge, erreicht. Folglich kommen Photoreaktionen mit bimolekularem Reaktionsverlauf in Betracht, wie zum Beispiel die Cycloadditionen. Aufgrund der Reversibilität der [2+2]-Cycloaddition der Cinnamylidenessigsäure (CAA) und der Eigenschaft, dass sowohl die Dimerisierung, als auch die Spaltung photochemisch kontrollierbar ist,⁸⁹ wird diese Gruppe für den Aufbau der PSS gewählt. Im Folgenden werden durchgeführte, grundlegende photochemische Untersuchungen anhand einer Modellspezies erläutert. Danach wird der Aufbau der PSS mit Derivaten der Modellspezies beschrieben und die Photochemie des photosensitiven Materials wird diskutiert.

3.2.5.1 Reversible [2+2]-Cycloaddition des Cinnamylidenessigsäureethylesters (CAE)

Die Anbindung der CAA an ein Polymerrückgrat erfolgt am effektivsten durch die Veresterung der Säuregruppe mit der entsprechenden funktionellen Gruppe am Polymergerüst. Um die Photochemie der resultierenden Ester zu untersuchen, wird Cinnamylidenessigsäureethylester (CAE) als Modellspezies genutzt, da dieser vergleichbar mit dem polymergebundenen CAA ist.

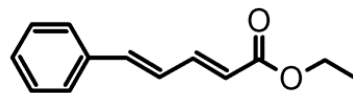


Abbildung 42. Modellspezies Cinnamylidenessigsäureethylester (CAE).

Eine Lösung von CAE in Acetonitril wurde mit UV-Licht des Wellenlängenbereiches $\lambda > 280$ nm ($0,85 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 30 Sekunden bestrahlt und danach erfolgte die Bestrahlung der Lösung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm ($0,02 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) für zwei Minuten. Die Photoreaktion wurde mittels UV-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 43). Durch die unterschiedlichen Intensitäten der verwendeten Lichtquellen wurden verschiedene Bestrahlungszeiten gewählt.

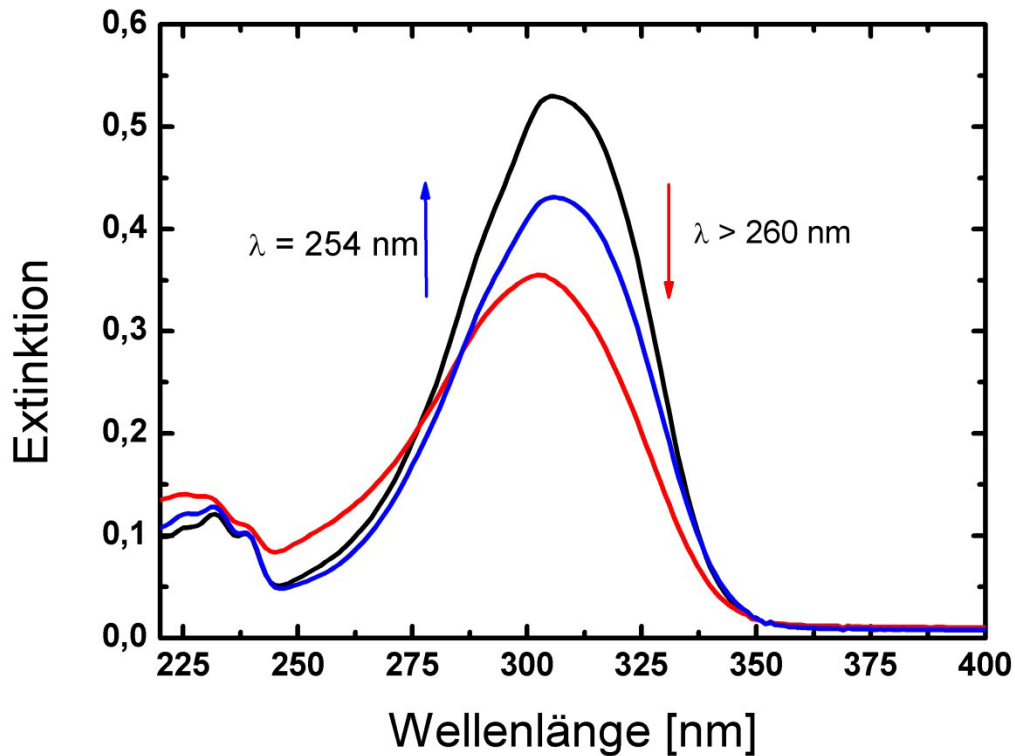


Abbildung 43. UV-Spektrum von CAE (schwarze Linie) nach der Bestrahlung mit $\lambda > 280$ nm für 30 Sekunden (rote Linie) und nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm für 2 Minuten (blaue Linie).

Die Bestrahlung der CAE-Lösung mit Licht des Wellenlängenbereichs $\lambda > 280$ nm führte zu einer Abnahme der Absorptionsbande bei 306 nm, welche dem $\pi - \pi^*$ Übergang der konjugierten Doppelbindung von CAE zugeordnet ist. Durch die Behandlung mit UV-Licht ($\lambda > 280$ nm) kommt es zwischen 2 CAE-Molekülen aufgrund der photo-initiierten [2+2]-Cycloaddition zur Ausbildung eines intermolekularen Vierrings, was als Dimerisierung bezeichnet wird.¹² Dies hat den Verlust der Konjugation der Doppelbindungen zur Folge, was wiederum zu einer Abnahme der Absorptionsbande führt. Zugleich ist aber auch ein Anstieg der Absorption bei ca. 250 nm zu verzeichnen, welcher auf die Absorption der Styryl-Gruppen zurückzuführen ist. Die Bestrahlung von CAE mit UV-Licht ($\lambda > 260$ nm) wurde über einen Zeitraum von 60 Sekunden durchgeführt, wobei nach 30 Sekunden keine weitere Abnahme der Absorptionsbande bei 306 nm zu verzeichnen war. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die photoreaktiven Gruppen nicht vollständig umgesetzt werden und sich ein Gleichgewicht einstellt.^{108, 109} Ein weiterer Grund ist die *trans-cis*-Isomerisierung der Doppelbindungen, welche als Konkurrenzreaktion bei verdünnten Lösungen eine wichtige Rolle spielt. Es gilt vor allem zu zeigen, dass nicht nur die Dimeri-

sierung erfolgt, sondern dass dieser Vorgang auch photochemisch reversibel ist, so dass es zu einer Spaltung des Cyclobutans kommt.

Daher wurde nach erfolgreicher Dimerisierung die Lösung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ bestrahlt, wodurch eine Zunahme der Absorption bei ca. 306 nm zu beobachten ist. Dies ist auf die Spaltung des gebildeten Cyclobutans zurückzuführen, so dass die Konjugation der Doppelbindung wieder zurückgewonnen wird. Dies bedeutet, dass die [2+2]-Cycloaddition der Modellsubstanz reversibel ist, jedoch zeigt sich, dass die Reversibilität nicht vollständig ist. Unter der Annahme eines linearen Absorptionsverhaltens gemäß dem Lambert-Beer Gesetz werden ca. 50% der gebildeten Dimere wieder gespalten.¹¹⁰⁻¹¹² Es konnte gezeigt werden, dass durch die Behandlung mit UV-Licht eine Dimerisierung der CAE ermöglicht wurde. Diese gebildeten Dimere konnten teilweise photochemisch gespalten werden, wobei diese unvollständige Rückreaktion auf Nebenreaktionen während der Bestrahlung bzw. Abbaureaktionen aufgrund der Behandlung mit kurzwelligem UV-Licht zurückzuführen ist.

3.2.5.2 Synthese und Charakterisierung der PSS

Nachdem die photochemischen Eigenschaften der CAA-Gruppe anhand einer Modellsubstanz diskutiert wurden, soll nun das photosensitive Polymer für die PSS hergestellt werden. Das Synthesekonzept für den Aufbau der photosensitiven Schicht ist in Abbildung 11 dargestellt. Der Einbau der CAA-Gruppe erfolgt in zwei Stufen, welche im Folgenden näher erläutert werden. Als Polymergerüst wurde das Polysiloxan gewählt, da die reaktive Si-H Gruppe die Anbindung von funktionellen Gruppen ermöglicht.¹¹³⁻¹¹⁶ Weiterhin wird keine UV-Strahlung des Wellenlängenbereichs $250 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ vom Polymergerüst absorbiert, die für die reversible photochemische [2+2]-Cycloaddition der CAA-Gruppen benötigt wird. Zusätzlich weist das Polysiloxangerüst eine hohe Flexibilität bei niedriger Temperatur auf. Diese Flexibilität des Polymergerüsts wird benötigt um die Anordnung der CAA-Gruppen zu gewährleisten, da eine [2+2]-Cycloaddition von CAA nur auftritt, wenn die photoreaktiven Gruppen einen Abstand von ca. 4 \AA aufweisen.^{94, 117}

Die erste Stufe für die Synthese der PSS ist in Abbildung 44 gezeigt. Die photoreaktive Gruppe kann nicht direkt an die Si-H Gruppe angebunden werden, da die polymeranalogue Hydrosilylierungsreaktion bei Verwendung von Molekülen mit α -ständigen aciden Protonen zu vernetzten Produkten führt. Da CAA α -ständige, acide Protonen aufweist, wurde zuerst die Epoxid-Gruppe eingeführt. Des Weiteren wird durch die Öffnung des Epoxides eine Hydroxylgruppe gebildet, welche im weiteren Verlauf der Arbeit essentiell in Bezug

auf die Anbindung der PSS an den LCE Kern ist. Das kommerziell erhältliche Oligomethylhydrosiloxan (OMHS, $M_n = 1400-3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurde mit Allylglycidylether und 1-Penten im entsprechenden Verhältnis umgesetzt. Hierbei handelt es sich um die Addition einer Doppelbindung an die Si-H-Gruppe des Polymers. Diese Reaktion verläuft unter homogener Katalyse in absolutem Toluol, wobei Dichloro(cyclooctadien)platin (II) als Katalysator eingesetzt wurde.

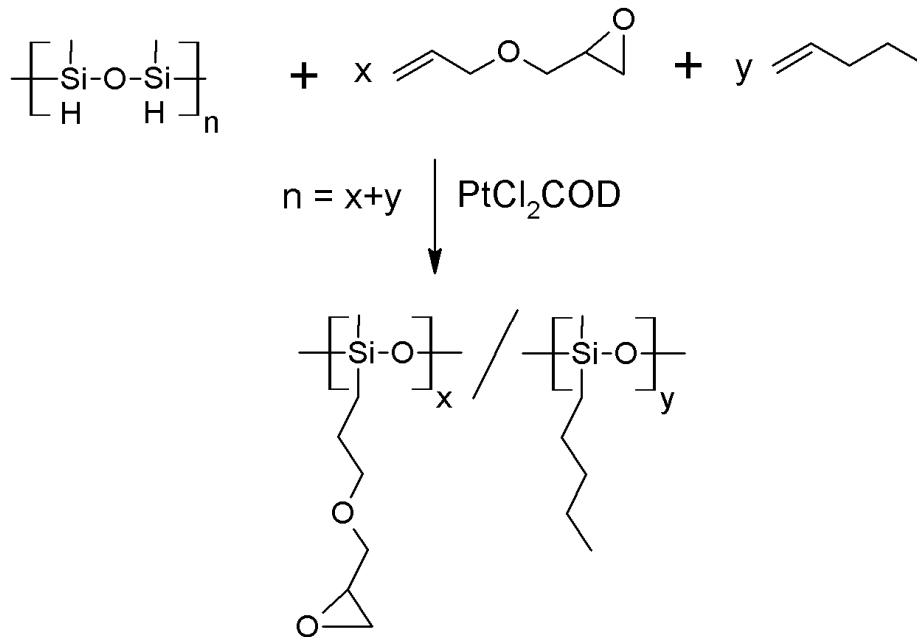


Abbildung 44. Synthese des reaktiven Vorläuferoligomers PMHSAGE(x).

Der Verlauf dieser polymeranalogen Hydrosilylierungsreaktion lässt sich mittels FT-IR-Spektroskopie aufgrund der Abnahme der charakteristischen Si-H Streckschwingung bei 2160 cm^{-1} verfolgen (Abbildung 45). Um eine vollständige Absättigung der reaktiven Si-H Gruppen zu gewährleisten, wurde 1-Penten im Überschuss zugegeben. Nach Reaktionsende wurden die modifizierten Oligosiloxane über Aluminiumoxid chromatografisch aufgereinigt um eventuelle Katalysatorrückstände zu entfernen. Es wurde eine Serie dieses Vorläuferoligomere mit variierendem Gehalt des Allyl-Glycidylethers hergestellt, wobei der Anteil des 1-Pentens angepasst wurde. Diese Polymere wurden mit PMHSAGE(x) bezeichnet wobei x den Gehalt des Allyl-Glycidylethers in mol% bestimmt.

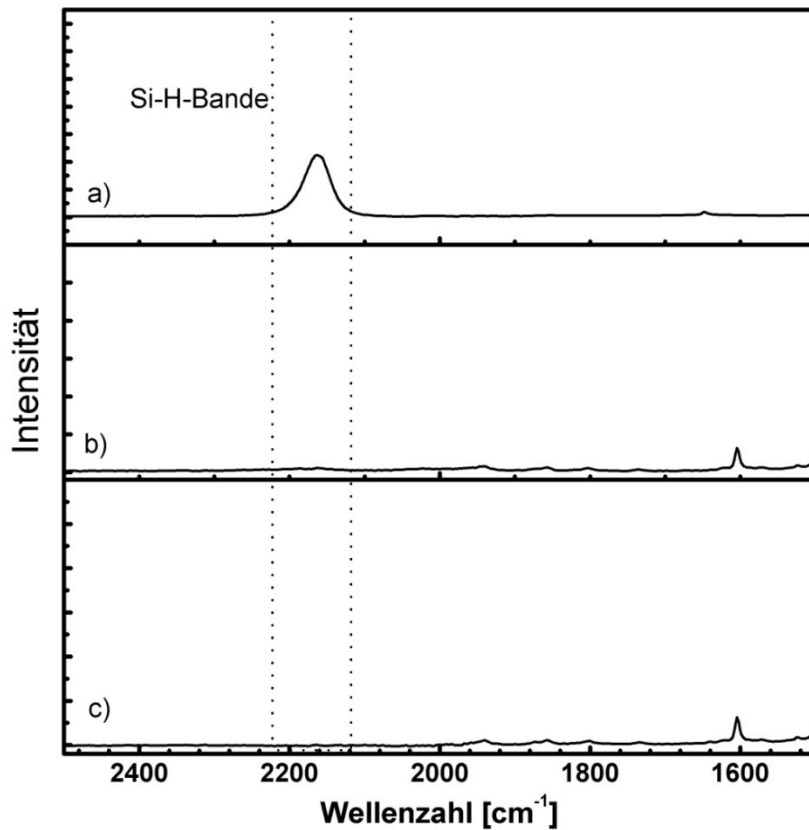


Abbildung 45. Abnahme der Si-H-Schwingungsbande (2160 cm^{-1}) mit zunehmender Reaktionsdauer a) 2 h, b) 12 h und c) 20 h.

Durch die Verwendung unterschiedlicher molarer Anteile der Epoxid-Gruppe wird die Synthese photosensitiver Polymere mit unterschiedlichem molarem Anteil der photosensitiven Gruppe ermöglicht. Der nächste Schritt, die Anbindung der CAA-Gruppe an das Polymergerüst, ist in Abbildung 46 gezeigt. Bei dieser Reaktion wird das Epoxid mittels Triethylamin aktiviert und anschließend erfolgt die Öffnung des Epoxides mittels Veresterung der Cinnamylidenessigsäure in absolutem Toluol.¹¹⁸ Der Verlauf der Reaktion lässt sich mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie anhand der Abnahme der Signale des Epoxidrings zwischen 2,5 und 3 ppm verfolgen. Nach Aufreinigung der Produkte werden zwei Isomere erhalten, wobei eine primäre oder eine sekundäre freie Hydroxy-Gruppe entsteht. Die Isomerenverteilung spielt für diese Arbeit keine Rolle, so dass dies nicht vertiefend untersucht wurde.

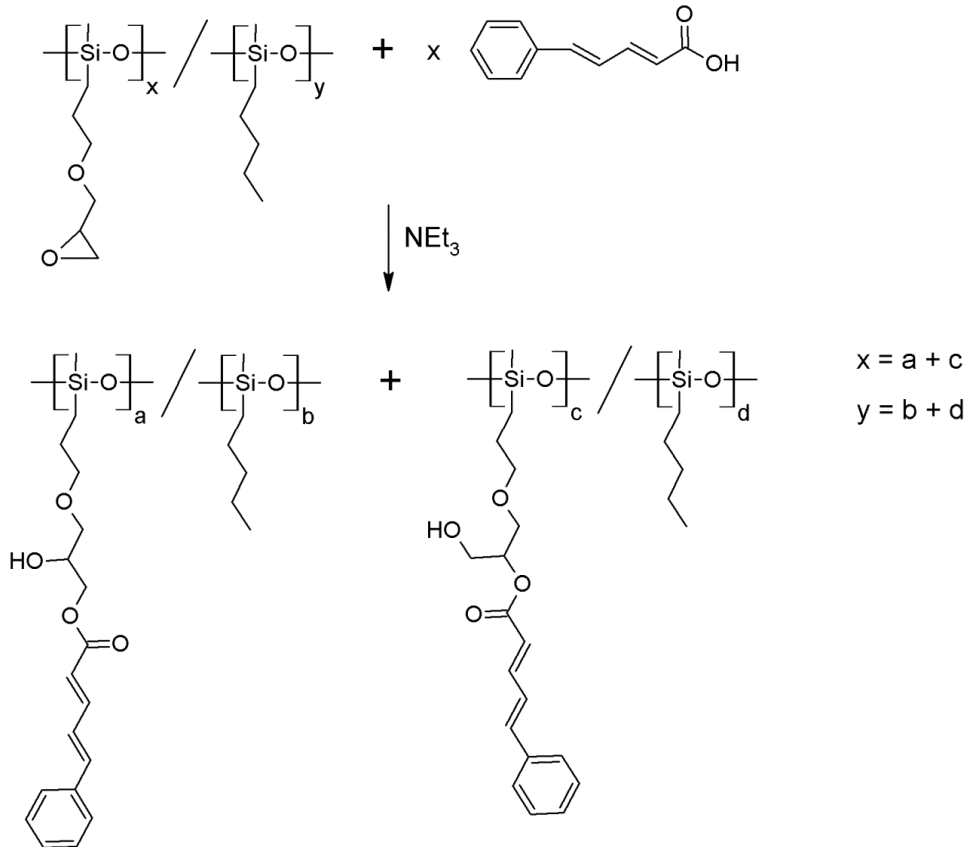


Abbildung 46. Synthese von PSS(x).

Eine Serie von modifizierten Oligosiloxanen wurde mit unterschiedlichem Anteil der photosensitiven Gruppe hergestellt und mit PSS(x) benannt, wobei x den molaren Anteil der CAA-Gruppe definiert. Dieser molare Anteil wurde gemäß der Einwaage bestimmt und liegt zwischen 10 und 100 mol%. In Tabelle 6 sind die mittels NMR-Spektroskopie kalkulierten molaren Anteile des Chromophors aufgezeigt.

Tabelle 6. Molarer Anteil der CAA-Gruppen (μ_{CAA}) von PSS(x).

Proben-ID ^[a]	μ_{CAA} ^[b] [mol%]
PSS10	8
PSS20	15
PSS40	36
PSS60	50
PSS100	100

[a] Die Proben wurden mit PSS(x) bezeichnet, wobei x den Anteil von CAA gemäß der Einwaage angibt.

[b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie.

Die erfolgreiche Modifizierung des Polysiloxans mit CAA-Gruppen wurde mittels NMR- und FT-IR-Spektroskopie am Beispiel des PSS(100) verfolgt und bestätigt (Abbildung 47). Die Signale des NMR-Spektrums zwischen 6 und 8 ppm weisen auf die CAA-Gruppe hin, während im IR Spektrum die Signale bezüglich der freien Hydroxy-Gruppe (3500 cm^{-1}), sowie der Doppelbindung (1623 cm^{-1}) und der Carbonylgruppe (1708 cm^{-1}) deutlich zu beobachten sind.

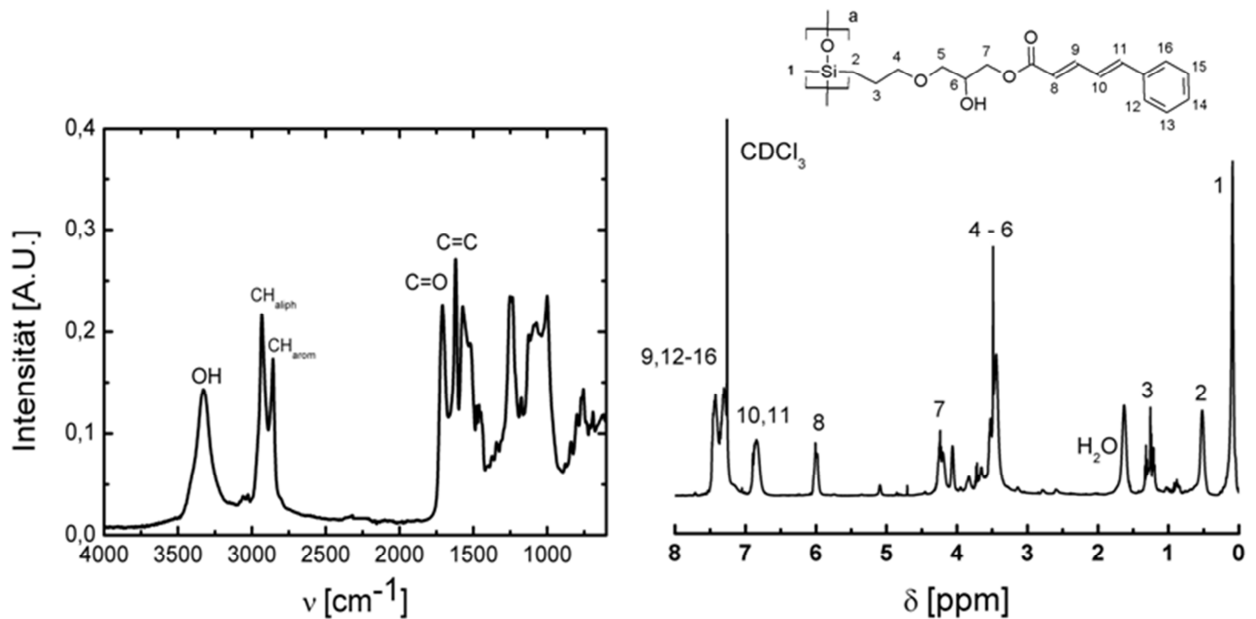


Abbildung 47. a) ^1H -NMR Spektrum von PSS(100) (CDCl_3 , 500 MHz), b) FT-IR Spektrum von PSS(100).

3.2.6 Untersuchungen zur reversiblen, photoinduzierten [2+2]-Cycloaddition von PSS(40)

Nachdem das Polymer für die PSS erfolgreich synthetisiert werden konnte, wurde die reversible, photochemische Vernetzung der CAA-Gruppen untersucht. Eine Lösung von PSS(40) in Acetonitril wurde mit UV-Licht des Wellenlängenbereiches $\lambda > 280\text{ nm}$ ($0,85\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) 60 Sekunden bestrahlt. Danach erfolgte die Bestrahlung der Lösung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{ nm}$ ($0,02\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) für 6 Minuten. Die Photoreaktion wurde mittels UV-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 48) und es konnte die Reversibilität bezüglich der [2+2]-Cycloaddition beobachtet werden, was schon in Kapitel 3.2.2.1 diskutiert

wurde. Es wird jedoch deutlich, dass die Spaltungsreaktion des Cyclobutanringes im Polysiloxangerüst weniger ausgeprägt ist, da die Reversibilität der [2+2]-Cycloaddition einen Wert von ca. 30% aufweist.

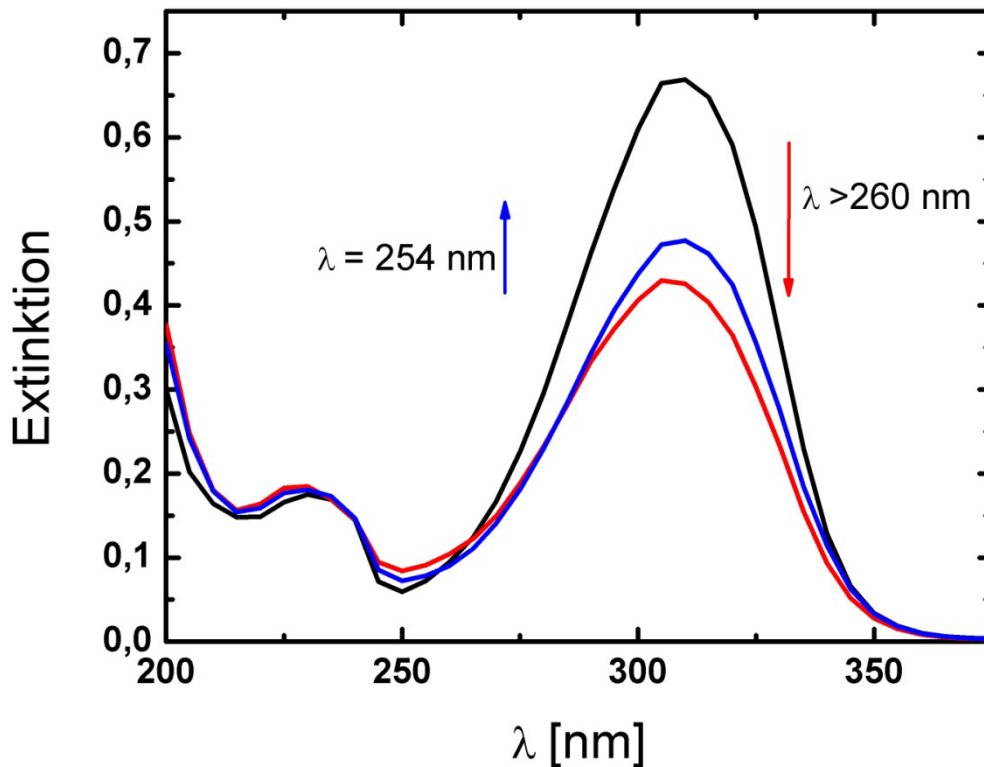


Abbildung 48. Reversible Photoschaltung von PSS(40).

Die photochemische Reaktion findet im geplanten Multi-Komponenten-System jedoch nicht in Lösung statt, sondern die Beeinflussung der Netzpunktdichte anhand der photo-induzierten [2+2]-Cycloaddition wird im Polymerfilm durchgeführt. Um die photochemischen Eigenschaften des Polysiloxanfilms zu untersuchen wurde eine dünne Schicht von PSS(40) auf eine Quarzglasplatte aufgetragen und mit Licht verschiedener Wellenlänge bestrahlt (Abbildung 49). Es wird deutlich, dass die Absorptionsbande bei 312 nm wesentlich stärker abnimmt, als im Vergleich zur Bestrahlung in Lösung. Demzufolge ist die Dimerisierungsreaktion bei der Bestrahlung des Films mit $\lambda > 260$ nm wesentlich höher. Dies ist auf die geringere Ausprägung der *trans-cis*-Isomerisierung bei der Bestrahlung des Films, im Vergleich zur Bestrahlung der Lösung, zurückzuführen.¹¹⁹ Die Reversibilität der [2+2]-Cycloaddition weist einen Wert von ca. 30% auf. Dies wurde schon bei der photochemischen Untersuchung der PSS-Lösung beobachtet.

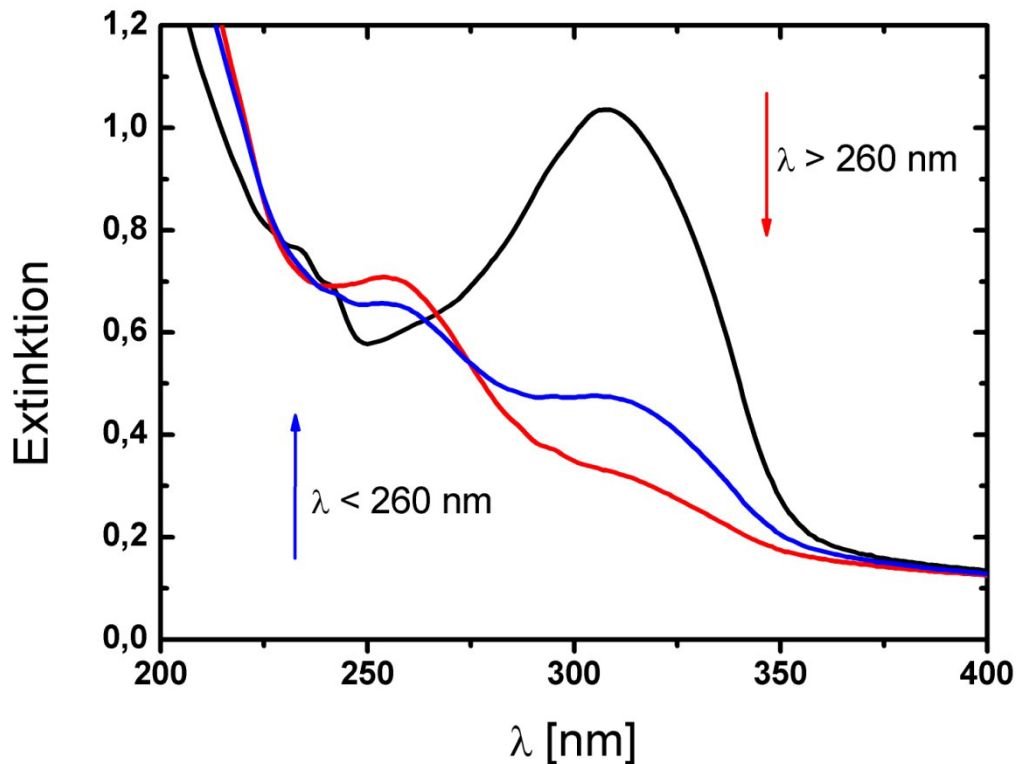


Abbildung 49. UV/VIS-Spektrum von PSS(40) (schwarze Linie), sowie die Bestrahlung mit UV-Licht des Wellenlängenbereichs $\lambda > 260$ nm (rote Linie) für 90 Sekunden und mit UV-Licht $\lambda = 254$ nm (blaue Linie) für 6 Minuten.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die synthetisierten PSS die Reversibilität der [2+2]-Cycloaddition aufweisen. Daher eignen sich diese photosensitiven Oligosiloxane als photosensitive Schicht, wodurch eine reversible Beeinflussung der Netzpunktdichte ermöglicht wird. Demnach wurde das zweite Strukturelement zum Aufbau des multi-stimuli sensitiven Materials erfolgreich hergestellt. Um den photoreversiblen Effekt für das Multi-Komponenten-System nutzbar zu machen, muss die PSS kovalent um den flüssigkristallinen Kern gebunden werden.

3.2.7 Anbindung der photosensitiven Schicht an das LCE

In diesem Abschnitt wird die kovalente Anbindung der photosensitiven Schicht an die Oberfläche des flüssigkristallinen Kerns beschrieben (Abbildung 13, Abschnitt 2.3.2.3). Aufgrund des ausgeprägten Formänderungseffektes wurde LCeMeHq(10) als flüssigkristalliner Kern gewählt, während PSS(40) als photosensitive Schicht fungiert. Die

LCEAnthra(2) bzw. LCEAnthra(4) kommen als flüssigkristalliner Kern nicht in Frage, da Anthrazen bei Bestrahlung mit UV-Licht eine reversible [4+4]-Cycloaddition aufweist.¹²⁰⁻¹²² Die Oberfläche wird mittels O₂-Plasma aktiviert, wodurch sauerstoffhaltige Gruppen, z.B. Hydroxyl-Gruppen, gebildet werden. Als Methode zur Anbindung wurde die Additionsreaktion von Urethanen gewählt. Aliphatische Isocyanate ermöglichen aufgrund ihrer Flexibilität ein Interface, was geeignet ist mechanische Kräfte zu übertragen. Durch Zugabe von Hexamethylendiisocyanat (HDI) findet eine Kopplungsreaktion unter der Ausbildung einer Urethan-Bindung statt. Aufgrund der freien Hydroxyl-Gruppe der photosensitiven Schicht kann dann durch die Ausbildung einer zweiten Urethan-Bindung die Kopplung zwischen dem flüssigkristallinen Kern und der photosensitiven Schicht erfolgen. Diese Modifizierung der Oberfläche von LCEMeHq(10) wird im Folgenden detailliert beschrieben, wobei zuerst die Aktivierung der Oberfläche durch O₂-Plasma im Vordergrund steht. Im Anschluss wird die Kopplungsreaktion zwischen der photosensitiven Schicht und dem flüssigkristallinen Kern erläutert.

3.2.7.1 Plasma-Behandlung des flüssigkristallinen Kerns

Die Behandlung von Oberflächen mit Plasma ist eine weit verbreitete Methode, um Materialoberflächen hydrophiler zu gestalten, bzw. um die Oberflächen mit Polymeren zu modifizieren.¹²³ Im Plasma werden energiereiche Spezies erzeugt, z.B. Elektronen, energiereiche Strahlung, aber auch Ionen, welche stets an der Oberfläche Bindungen brechen und reaktive Spezies erzeugen. Dadurch wird die Oberfläche aktiviert und ist spontan zu Folgereaktionen, z.B. mit Sauerstoff, befähigt. Durch die Behandlung der Oberfläche mit O₂-Plasma entstehen neue sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, z.B. Carbonyl-, Hydroxyl- und Peroxid-Gruppen.^{124, 125} Des Weiteren entsteht bei Plasmaprozessen ultraviolette Strahlung, wodurch es zur Spaltung von Kohlenstoffketten kommen kann.

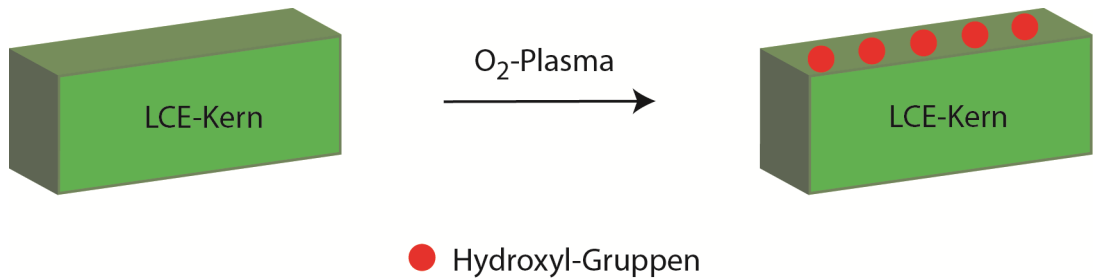


Abbildung 50. Aktivierung der Oberfläche des LCEs mittels O₂-Plasma, wodurch sauerstoffhaltige Gruppen entstehen (hier idealisiert dargestellt durch Hydroxyl-Gruppen).

Für die Aktivierung der Oberfläche des LCE-Kerns (Abbildung 50) wurde das Material 10 Minuten (je Seite) mit O₂-Plasma unter vermindertem Druck (0,5 mbar) bei Raumtemperatur behandelt, wobei die Zündung des Plasmas über Mikrowellen induziert wurde. Um den Einfluss der Plasmabehandlung zu bestimmen, wurden FT-IR-Messungen und dynamische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt (Tabelle 7). Anhand der FT-IR Messung konnte keine Veränderung der Oberfläche beobachtet werden, was vermutlich auf die geringe Sensitivität dieser Methode zurückzuführen ist. Bei der dynamischen Kontaktwinkelmessung werden zwei Winkel gemessen, der Fortschrittwinkel (γ_{Adv}), welcher die Vorgänge an der Grenzfläche zwischen flüssig und fest während der Benetzung beschreibt und der Rückzugswinkel (γ_{Rec}), welcher sich auf die Vorgänge während der Entnetzung bezieht. Anhand von γ_{Adv} kann direkt eine Aussage über die Polarität der Materialoberfläche erhalten werden, so dass mit steigenden Werten von γ_{Adv} die Polarität der Oberfläche abnimmt. Bei Kontaktwinkeln von ca. 90° spricht man von hydrophoben Materialien. Die Differenz zwischen γ_{Adv} und γ_{Rec} spiegelt die Homogenität bzw. die Inhomogenität der Materialoberfläche wieder. Diese Inhomogenität ergibt sich aus der Topografie des Materials (Rauigkeit) und der chemischen Textur der Oberfläche. Die Kontaktwinkelmessungen wurden anhand der Captive-Bubble-Methode durchgeführt.

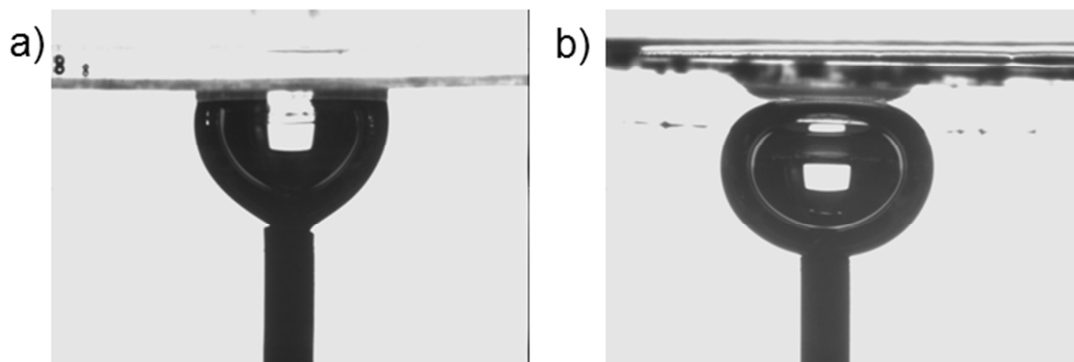


Abbildung 51. Fortschrittwinkel der Oberfläche von LCEMeHq(10) a) vor und b) nach der Behandlung mit O₂-Plasma.

Der Kontaktwinkel von 73° bezüglich LCEMeHq(10) weist auf den hydrophoben Charakter des Materials hin, wobei vor allem die Inhomogenität der Oberfläche deutlich wird. Der hydrophobe Charakter des NMC-LCE ändert sich nach der Behandlung mit O_2 -Plasma, so dass die Werte für γ_{Adv} bezüglich LCEMeHq(10)- O_2 - von 73° auf 23° abfallen. Dadurch wurde eine Hydrophilisierung der Oberfläche erreicht, welche auf die Ausbildung reaktiver, sauerstoffhaltiger Gruppen zurückzuführen ist (Abbildung 51). Betrachtet man die Differenz von γ_{Adv} und γ_{Rec} , so wird deutlich, dass die Homogenität der Materialoberfläche aufgrund der O_2 -Plasmabehandlung deutlich erhöht wurde. Die Stabilität der hydrophilen Oberfläche wurde ebenfalls untersucht, wobei die Probe bei Raumtemperatur 6 Tage aufbewahrt wurde. Anhand des Kontaktwinkels von 31° , 6 Tage nach der Behandlung mit O_2 -Plasma, zeigt sich, dass zumindest über diesen Zeitraum der hydrophile Charakter der Oberfläche erhalten bleibt. Durch den leichten Anstieg von 23° auf 31° kann eine Reorganisation der Oberfläche angenommen werden. Diese Annahme wird durch die steigende Inhomogenität der Oberfläche ($\gamma_{Adv}-\gamma_{Rec}$) gestützt.

Tabelle 7. Fortschrittswinkel γ_{Adv} und Rückzugswinkel γ_{Rec} von LCEMeHq(10).

Proben-ID	$\gamma_{Adv}^{[c]}$ [$^\circ$]	$\gamma_{Rec}^{[c]}$ [$^\circ$]
LCEMeHq (10)	73 ± 4	34 ± 6
LCEMeHQ (10)- O_2 - ^[a]	23 ± 3	22 ± 2
LCEMeHq (10)- O_2 -6d ^[b]	31 ± 3	24 ± 2

[a] Das Material wurde für 10 Minuten (je Seite) mit O_2 -Plasma behandelt. [b] Das Material wurde für 10 Minuten (je Seite) mit O_2 -Plasma behandelt und für 6 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. [c] bestimmt durch Kontaktwinkelmessungen.

Es wird deutlich, dass die Behandlung des NMC-LCE mit O_2 -Plasma eine Veränderung der Oberfläche des Elastomers hervorruft. Es stellt sich hierbei die Frage, ob sich dies auf das Formveränderungsverhalten von LCEMeHq(10) auswirkt. Um dies zu untersuchen, wurden zyklisch, thermomechanische Messungen durchgeführt (Abbildung 52). Aus den thermoelastischen Untersuchungen des LCE-Kerns ist eine Verschiebung der Übergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen zu beobachten. Solch eine Destabilisierung der nematischen Phase kann folgende Ursachen haben: a) durch die bei der Plasma-behandlung entstehende UV-Strahlung können Kohlenstoffketten gebrochen werden, wodurch es zu einer strukturellen Veränderung des LCEs kommt, was wiederum eine De-

stabilisierung der nematischen Ordnung zur Folge hat, und b) durch die Anbindung von Sauerstoffradikalen an die Oberfläche von LCEMeHq(10) kommt es zu Nebenreaktionen der Mesogene mit diesen Sauerstoffradikalen, so dass die nematische Ordnung gestört wird und eine Destabilisierung der nematischen Phase zu beobachten ist. Jedoch scheint sich der Einfluss der O₂-Plasmabehandlung lediglich auf den T_{NI} auszuwirken, da bezüglich der Formänderungseigenschaften von LCPMeHq(10) kaum, bzw. nur geringe Veränderungen beobachtet wurden. Zusammenfassend konnte eine Hydrophilisierung der Oberfläche durch die Behandlung des LCE mit O₂-Plasma beobachtet werden, so dass davon ausgegangen wurde, dass die zur Anbindung des HDI an das LCE benötigten Gruppen an der Oberfläche gebildet wurden. Des Weiteren wurden die Formänderungseigenschaften von LCEMeHq(10) nicht signifikant negativ beeinflusst, daher kann die kovalente Anbindung der photosensitiven Schicht an die Oberfläche des LCE-Kerns erfolgen.

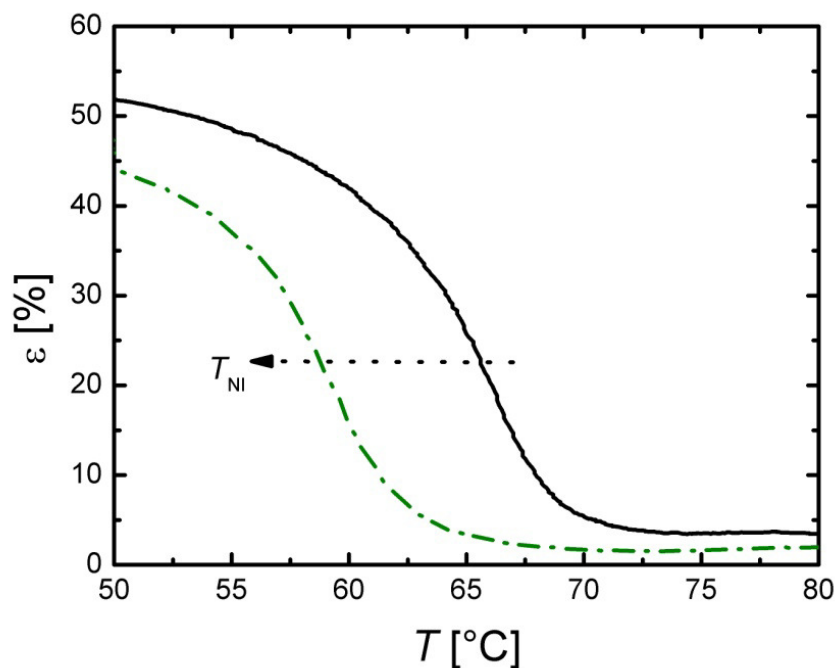


Abbildung 52. Zyklisch, thermomechanische Messungen vor (schwarz) und nach (grün) der Behandlung mit Sauerstoffplasma.

3.2.7.2 Anbindung der photosensitiven Schicht an den LCE-Kern

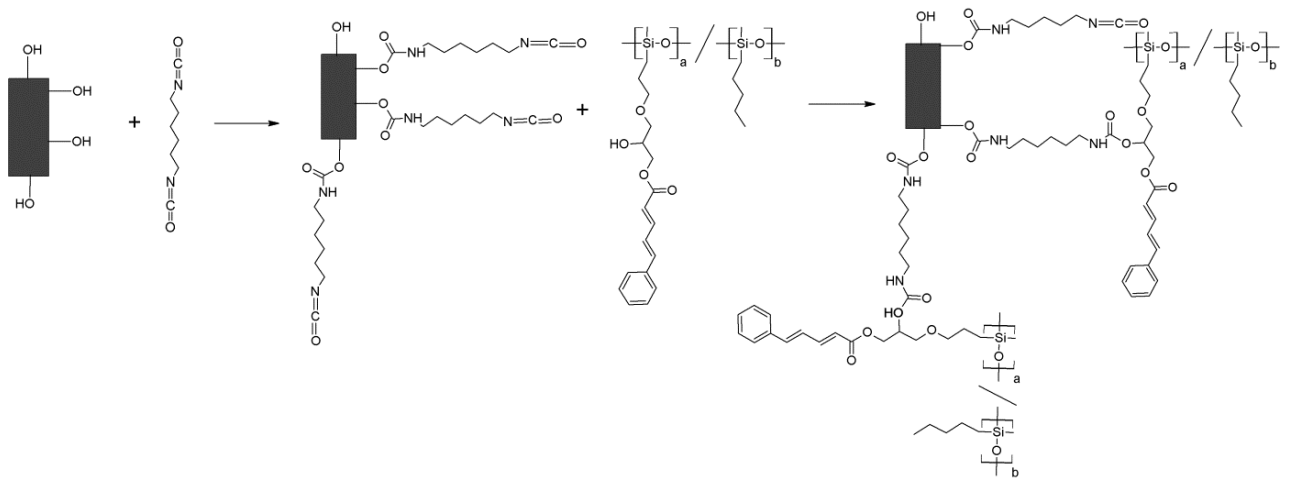


Abbildung 53. Synthesekonzept der Anbindung der photosensitiven Schicht (PSS(40)) an die Oberfläche von LCE-MeHq(10) (grauer Kasten).

Die Anbindung des PSS(40) an LCE-MeHq(10) wurde in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt erfolgte die Anbindung des HDI an die aktivierte Oberfläche des LCE-MeHq(10). Dabei entsteht eine Urethanbindung zwischen der Isocyanatgruppe und der Hydroxylgruppe an der Oberfläche des NMC-LCE (Abbildung 53). Anschließend wird das PSS(40) kovalent an die Oberfläche angebunden. Dies wird durch die Ausbildung einer Urethanbindung realisiert, welche aus einer Reaktion der freien Isocyanatgruppe des HDIs mit der Hydroxylgruppe des PSS resultiert (Abbildung 53). Nach der Kopplungsreaktion wurden überschüssige Vorprodukte durch Extraktion in Toluol entfernt. Das resultierende, modifizierte LCE wird der Einfachheit halber als LCE-PSS bezeichnet. In Abbildung 54-a ist die Oberflächenmodifizierung aufgrund der rötlichen Färbung der PSS deutlich zu erkennen. Die Modifizierung der Oberfläche wurde qualitativ mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) untersucht.

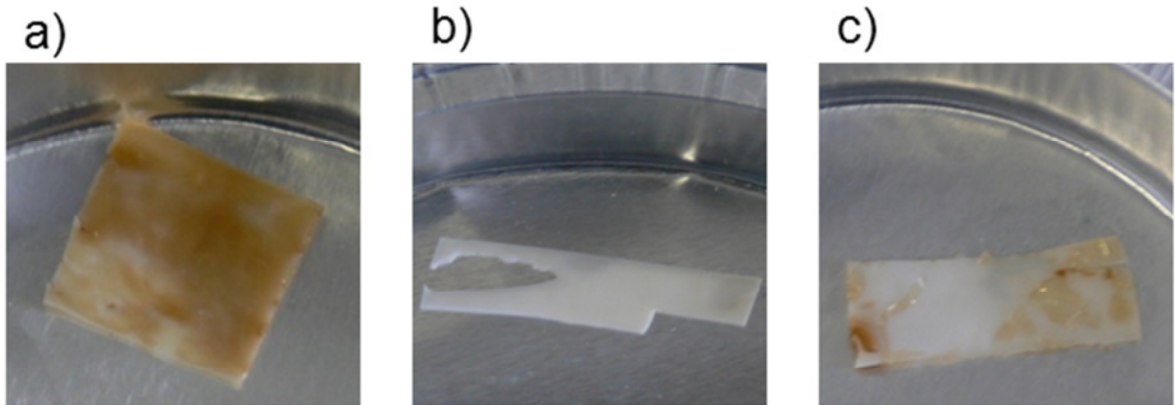


Abbildung 54. Bilder von LCE-PSS a) nach der Kopplungsreaktion, b) nach der Kopplungsreaktion ohne Aktivierung der Oberfläche und c) nach der Kopplungsreaktion mit aktivierter Oberfläche, aber ohne Zugabe des HDIs.

In Abbildung 55 sind die FT-IR Spektren der Precursor und des LCE-PSS dargestellt. Diese wurden unter abgeschwächter Totalreflexion (ATR) gemessen, wodurch die Oberfläche des Materials untersucht wird. Anhand des FT-IR Spektrums von LCE-PSS konnten die Signale bezüglich der Urethanbindung nicht eindeutig identifiziert werden. Dies liegt daran, dass die Streckschwingungen (ν_{st}) der Amin- (3500 cm^{-1}) und der Hydroxylgruppe (3500 cm^{-1}) bei gleicher Wellenzahl zu beobachten sind. Da die Hydroxyl-Gruppen des PSS(40) durch die Kopplungsreaktion nicht vollständig umgesetzt werden, kann das verbreiterte Signal bei 3500 cm^{-1} nicht eindeutig der Amingruppe zugeordnet werden. Für die Identifizierung der Carbonyl-Streckschwingung bezüglich der Urethanbindung (1650 cm^{-1}) besteht das gleiche Problem, da diese von ν_{st} der Doppelbindungen (LCEMeHq(10) und PSS(40)) überlagert werden. Daher kann mittels FT-IR Spektroskopie keine eindeutige Aussage über die Ausbildung der Urethanbindung getroffen werden.

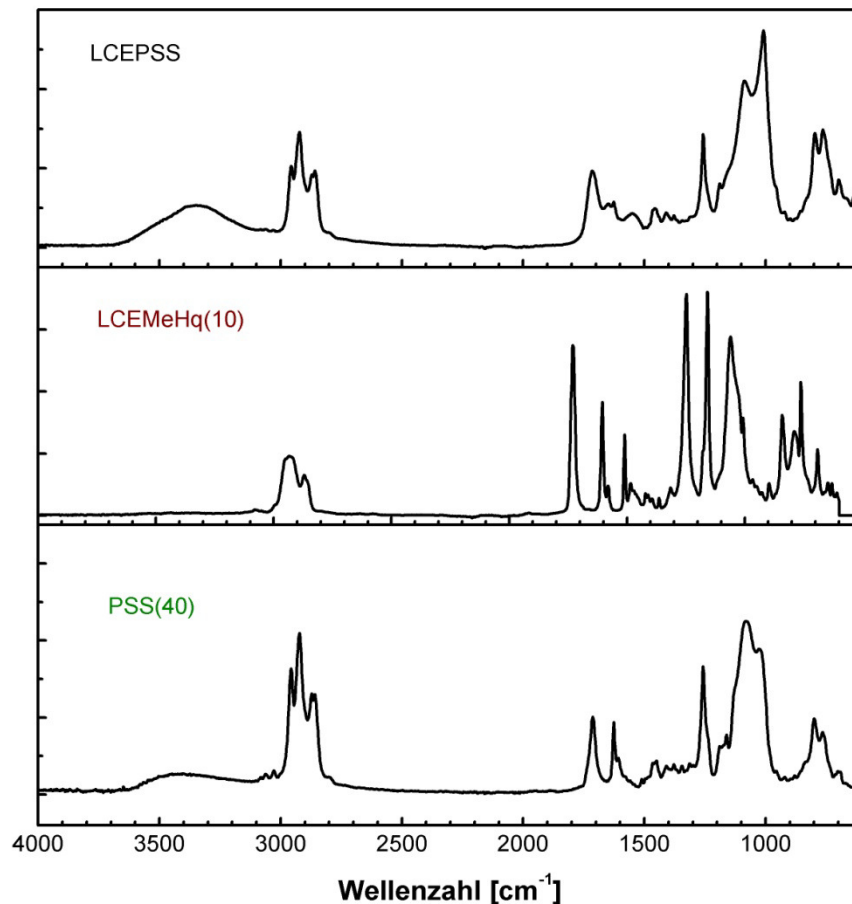


Abbildung 55. FT-IR Spektrum von a) PSS(40), b) LCEMeHq(10) und c) LCE-PSS.

Jedoch zeigte das FT-IR Spektrum von LCE-PSS eine Überlagerung der Signale von PSS(40) und LCEMeHq(10) und damit kann eine Anbindung der PSS an den LCE-Kern angenommen werden. Um diese Annahme zu stützen wurde die Kopplungsreaktion: a) ohne die Aktivierung der Oberfläche und b) ohne die Zugabe von HDI durchgeführt. In beiden Fällen konnte keine Modifizierung der Oberfläche anhand von FT-IR-Spektroskopie beobachtet werden. Die Aufnahmen dieser Produkte zeigten keine Anzeichen einer Modifizierung mit PSS(40) (Abbildung 54-b/c im Vergleich zu Abbildung 54-a). Diese Untersuchungen bestärken die Annahme einer kovalenten Anbindung des PSS(40) an den LCE-Kern gemäß Abbildung 53. Anschließend stellt sich die Frage, ob eine selektive Anbindung des PSS(40) selektiv an der Oberfläche erfolgt ist. Um diese Frage zu beantworten ist die Analyse des Tiefenprofils des LCE-PSS notwendig. Die Raman-Mikroskopie ermöglicht die Untersuchung definierter Bereiche im Inneren der Probe, wodurch die Verteilung von PSS(40) über einen ausgewählten Teil des Querschnitts der Probe dargestellt wird. Dazu wird das zuvor an der Oberfläche untersuchte Material in verschiedenen Tiefen mit einem Abstand von jeweils 10 μm vermessen, wobei das Material

bis zu einer Tiefe von 50 μm untersucht wurde (Abbildung 56). Die Spektren zeigen, dass sich die Struktur mit zunehmender Tiefe ändert.

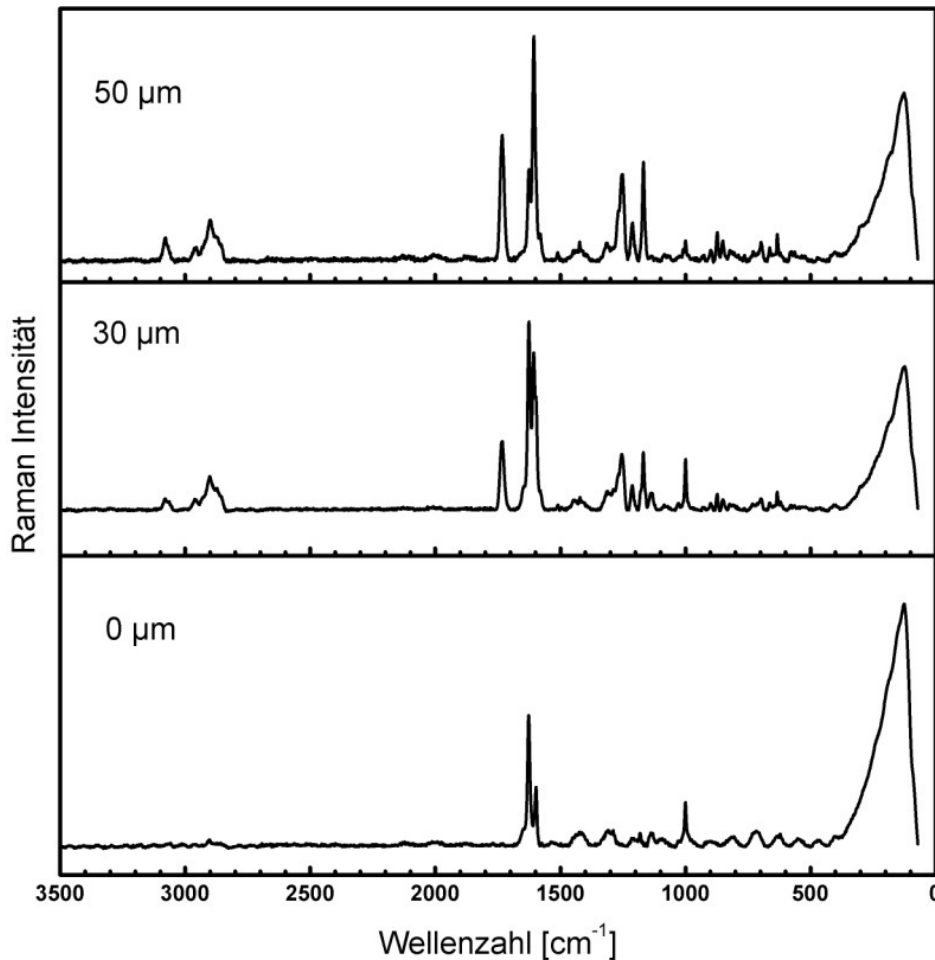


Abbildung 56. Ramanspektroskopische Untersuchung der Verteilung der PSS(40) im LCE-PSS bei einer Tiefe von 0 μm , 30 μm und 50 μm .

Während bei 0 μm lediglich die Signale bezüglich PSS(40) zu beobachten sind, sind diese bei 50 μm kaum noch zu detektieren und die Signale des LCE-Kerns treten in den Vordergrund. Dies wurde anhand der Schwingungen der Doppelbindungen näher untersucht, da diese im Ramanspektrum besonders intensiv erscheinen. Dazu ist in Abbildung 57 ein Ausschnitt der Ramman-Spektren aus Abbildung 56 im Bereich von 1800 bis 1500 cm^{-1} gezeigt. Es wird deutlich, dass an der Oberfläche nur die photosensitive Schicht präsent ist, während bei einer Tiefe von 30 μm die Signale der Doppelbindung bezüglich LCE-MeHq(10) auftreten. Mit fortschreitender Tiefe ist hauptsächlich LCeMeHq(10) präsent. Dies zeigt, dass es sich hier um ein Multi-Komponenten-System handelt.

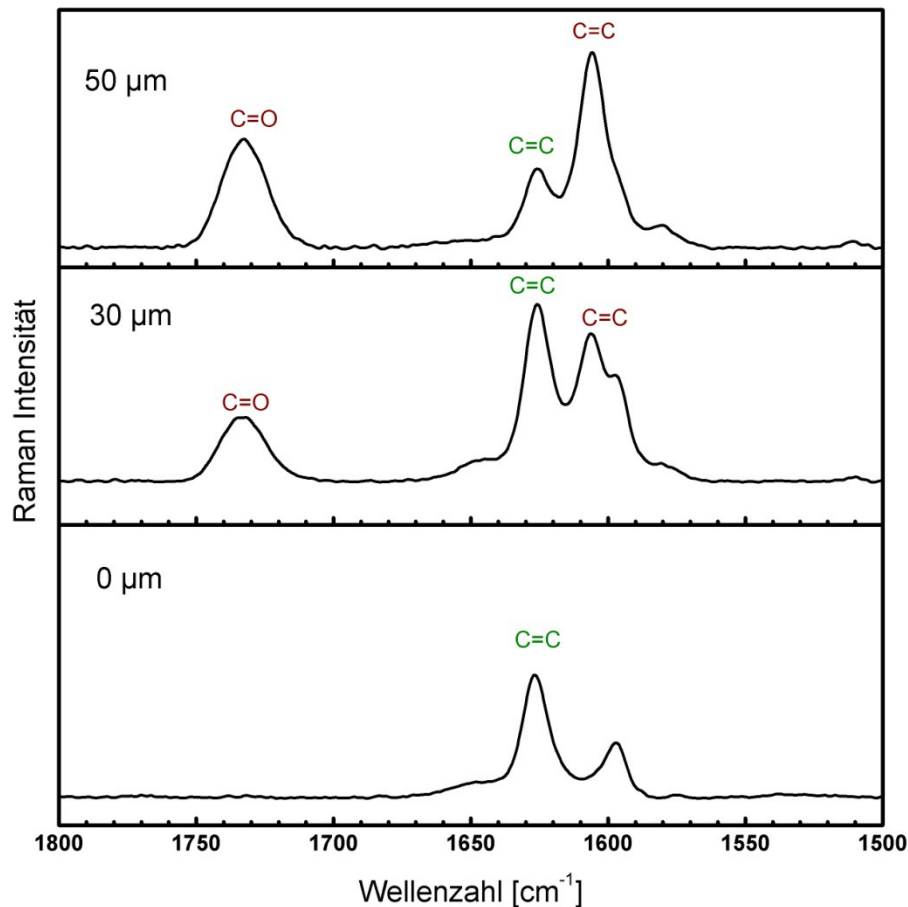


Abbildung 57. Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum der Verteilung der PSS(40) im LCE-PSS bei einer Tiefe von 0 μm, 30 μm und 50 μm. Hierbei signalisiert die Farbe der Doppelbindung die Zugehörigkeit dieser Gruppe zu PSS(40) bzw. zu LCEMeHq(10).

Unter der Annahme einer kovalenten Anbindung der photosensitiven Schicht an den LCE-Kern wurde das Vorhandensein einer Zwei-Schicht Struktur gezeigt. Die Vorgaben, welche im Kapitel 3.2 aufgestellt wurden, konnten soweit erfüllt werden. Es wurde ein Material entwickelt, welches aus einem thermisch sensitiven Kern besteht. Dieser Kern wurde anhand von nematischen LCEs aufgebaut und die thermisch-induzierten Formänderungseigenschaften wurden nachgewiesen. Durch die Kombination von Mesogenen, welche sich hinsichtlich der flüssigkristallinen Eigenschaften unterscheiden, konnten ausgeprägte Formänderungen bei niedrigen Übergangstemperaturen erzielt werden. Des Weiteren wurde die photosensitive Schicht in 2 Stufen synthetisiert, wobei das Siloxangerüst keine Absorption von UV-Licht des Wellenlängenbereichs von 240 nm – 400 nm aufweist. Die Reversibilität der [2+2]-Cycloaddition konnte ebenfalls gezeigt werden, so dass eine reversible Beeinflussung der Netzpunktdichte möglich ist. Die kovalente Anbindung der lichtsensitiven Schicht an die Oberfläche des LCEs konnte nachgewiesen werden (Kapitel 3.2.7.2).

Im nächsten Kapitel wird zunächst untersucht, ob das Material den thermisch-induzierten Formänderungseffekt aufweist. Im Anschluss folgt die Beschreibung des Experimentes, wodurch die Fixierung der temporären Form, aufgrund der Kombination des thermisch-induzierten Formänderungs- mit dem licht-sensitiven Formgedächtniseffekt, ermöglicht werden soll.

3.2.7.3 Kombination von thermisch-induzierten Formänderungseffekt mit dem licht-induziertem Formgedächtniseffekt

Im Folgenden, wird der experimentelle Aufbau für die Realisierung der Bestrahlung mit UV-Licht bei gleichzeitiger Erwärmung der Probe kurz skizziert (Abbildung 58). Aufgrund der erhöhten Temperatur ist es notwendig, dass die Lichtquelle außerhalb der Heizkammer installiert wird. In diesem Fall erfolgte die Bestrahlung mit UV-Licht des Wellenlängenbereichs von 320 – 390 nm ($0,27 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Um dennoch die Probe im Innern der Heizkammer zu bestrahlen, wurde die Lichtquelle mit einem Lichtleiter ausgerüstet. Dieser Lichtleiter ist so konstruiert, dass der ursprüngliche Lichtstrahl geteilt wird und die beidseitige Bestrahlung der Probe ermöglicht wurde (Abbildung 58-1). Die Probe wurde in die Heizkammer platziert und mit einem Gewicht beladen, so dass die Formänderung sichtbar wird.

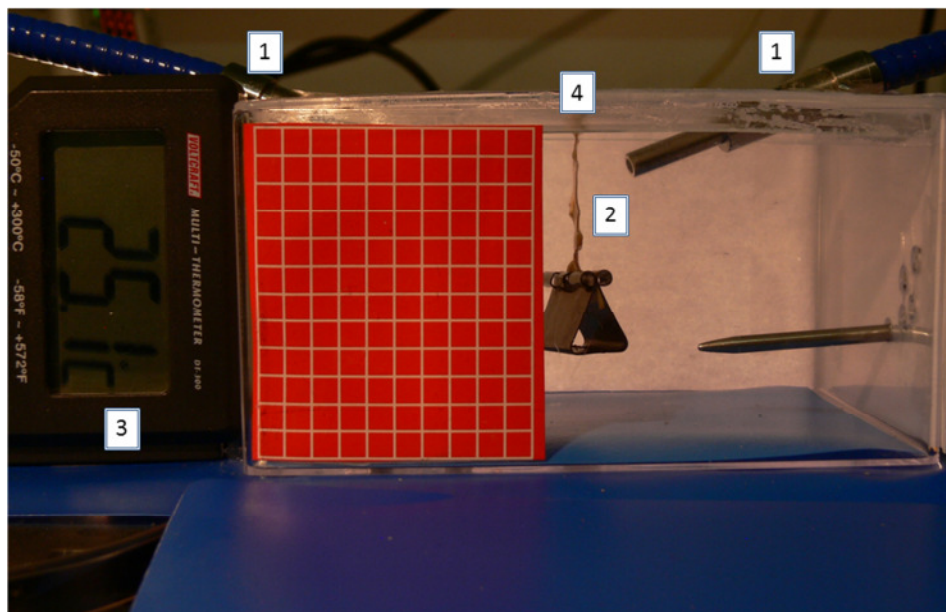


Abbildung 58. Aufbau des Experimentes zur Realisierung der Kombination aus thermisch induziertem Formänderungs- mit dem licht-induzierten Formgedächtniseffekt. Die Zahlen bezeichnen die wichtigsten Elemente des Experimentes: 1 – Lichtleiter, 2 – LCEPSS, 3- Temperaturfühler und 4- Temperaturkammer.

In einem ersten Schritt wurde untersucht, ob der thermisch induzierte Formänderungseffekt anhand des LCEPSS zu beobachten ist. Dazu wurde das Material in eine Heizkammer platziert und über T_{NI} aufgeheizt, woraufhin LCEPSS kontrahierte und eine temporäre Form erhalten wurde (Abbildung-59-Ia bis Ic). Das Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb von T_{NI} führte zu der Wiederherstellung der permanenten Form. Dies zeigt, dass auch nach der Anbindung des LCEPSS der thermisch induzierte Formänderungseffekt zu beobachten ist. Um die temporäre Form zu fixieren, wurde LCEPSS oberhalb von T_{NI} mit UV-Licht des Wellenlängenbereichs von 320-390 nm ($0,27 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) für 30 min bestrahlt (Abbildung 59-II-a bis II-c). Dies sollte den licht-induzierten Formgedächtniseffekt auslösen, wodurch die Fixierung der metastabilen, temporären Form ermöglicht wird. Die Probe wurde nach der Bestrahlung auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und es wurde erwartet, dass die temporäre Form unterhalb von T_{NI} erhalten bleibt. Anhand von Abbildung 59-d ist deutlich zu erkennen, dass die temporäre Form nicht vollständig fixiert werden konnte. Hierbei kommen mehrere Ursachen in Betracht. Einerseits spielt die Schichtdicke des PSS eine entscheidende Rolle. In diesem Fall betrug diese ca. $50 \text{ }\mu\text{m}$ (Kapitel 3.2.7.2), was vermutlich nicht ausreichend war, um die homogene Fixierung der temporären Form zu gewährleisten. Ein weiterer Aspekt ist die homogene Verteilung der photosensitiven Schicht auf der Oberfläche des LCE-Kerns. In wird deutlich sichtbar, dass hier teilweise unterschiedliche Konzentrationen der photosensitiven Schicht vorliegen. Des Weiteren ist die Flexibilität des Siloxanrückgrates entscheidend, um die Formänderung zu begleiten und deren Fixierung zu gewährleisten. Die verwendeten niedermolekularen Oligosilxane zeigen aufgrund der kurzen Kettenlänge wenig Flexibilität. Eine Untersuchung von vernetzten photosensitiven Schichten mittels Zug-Dehnungs Experimenten war nicht möglich. Die dünnen Proben wurden durch eine angelegte äußere Kraft sofort zerstört. Das Prinzip für den Aufbau eines Materials, welches die Kombination des thermisch-induzierten Formänderungs- mit dem lichtinduziertem Formgedächtniseffekt ermöglicht, wurde erfolgreich aufgezeigt. Die Abstimmung der mechanischen Eigenschaften der beiden Schichten, sowie die Feinabstimmung bezüglich der Schichtdicken der photosensitiven- als auch der thermisch-sensitiven Schicht, ist Bestandteil weiterer Arbeiten.

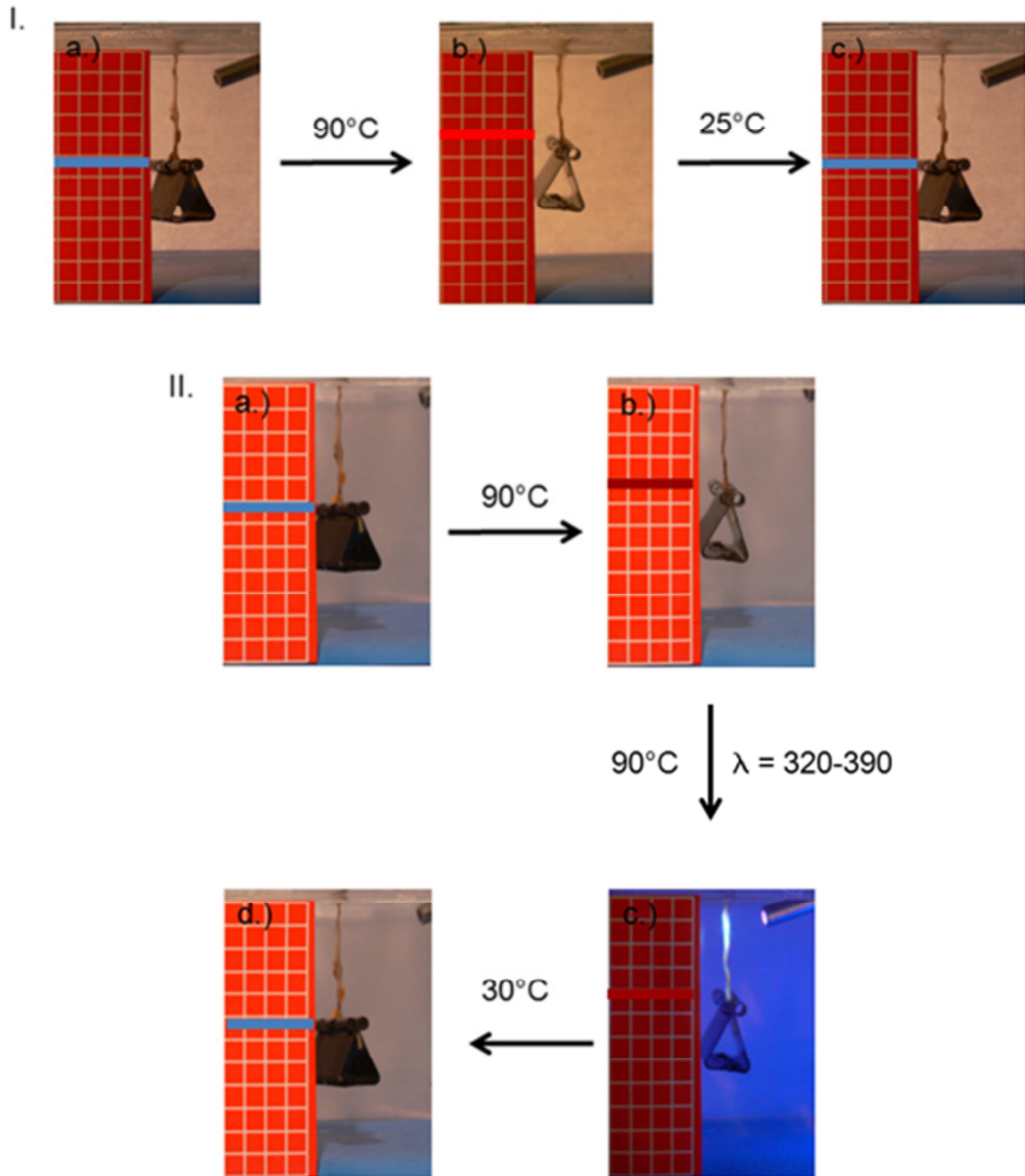


Abbildung 59. I. a.) Thermisch-induzierter Formänderungseffekt von LCEPSS (30 °C), b.) kontaktlose Deformation aufgrund der Erwärmung oberhalb von T_{NI} und c.) Wiederherstellung der permanenten Form nach Abkühlung der Probe unterhalb von T_{NI} .

II. a.) Kombination von thermisch-induziertem Formänderungs- und licht-induziertem Formgedächtniseffekt von LCE-PSS (30 °C). b.) Kontaktlose Deformation aufgrund der Erwärmung oberhalb von T_{NI} (90 °C). c.) Fixierung der temporären Form mittels Bestrahlung mit UV-Licht des Wellenlängenbereiches von 320-390 nm ($0,27 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$). d.) LCEPSS nach der Bestrahlung und Abkühlung auf 30 °C.

Kapitel 4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Bei flüssigkristallinen Elastomeren (LCE) ist aufgrund des Formänderungseffektes eine kontaktlose Deformation einer permanenten Form in eine temporäre Form möglich. Diese ist jedoch nur solange stabil wie das Material einem entsprechendem Stimulus (Licht, Temperatur) ausgesetzt ist. Wird die Anwendung des Stimulus ausgesetzt, folgt die Wiederherstellung der permanenten Form. Im Gegensatz dazu kann bei Formgedächtnis-Materialien die temporäre Form, aufgrund der Ausbildung reversibler, temporärer Netzpunkte, fixiert werden. Die Wiederherstellung der permanenten Form erfolgt durch die Auflösung der temporären Netzpunkte. Der Nachteil von Formgedächtnispolymeren ist die Irreversibilität des Schaltvorganges. Daher muss das Polymer stets mechanisch deformiert werden um einen Schaltvorgang zu initiieren. Daher ist die Kombination der Vorteile der Formänderungs- mit den Vorteilen der Formgedächtnispolymere von hoher wissenschaftlicher Bedeutung.

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen schaltbaren Funktion die sich aus der Kopplung zweier separat schaltbarer bekannter Funktionen ergibt. In dieser Arbeit wurde untersucht ob die Kombination des Formänderungseffektes- mit dem Formgedächtniseffekt eine neue schaltbare Funktion ermöglicht. Durch diese neue Funktion wird sowohl die kontaktlose Deformation, als auch die Fixierung der temporären Form realisiert. Zusätzlich lässt sich dieser Effekt reversibel gestalten. Um dies zu realisieren wurden multi-stimuli sensitive Materialien entwickelt, die solch eine Kombination der eben genannten Funktionen ermöglicht.

Das erste Konzept umfasst die Kombination des licht-induzierten Formänderungs- mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt. Dazu wurde eine Serie von multi-stimuli sensitiven LCEs hergestellt, welche Azobenzenderivate in die Seiten- und in die Hauptket-

te des Elastomers aufwiesen. Diese LCEs wurden hinsichtlich der thermischen und strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Es stellte sich heraus, dass mit ansteigendem Anteil des Vernetzers die Orientierung der Azobenzene-Gruppen verstärkt und somit die amorphe Phase aufgrund der strengen Anordnung der Azobenzene-Moleküle unterdrückt wird. Durch Bestrahlung mit UV-Licht des Wellenlängenbereichs von 320-380 nm konnte eine Biegung des Materials in Richtung der Lichtquelle beobachtet werden. Diese Bewegung, welche dem lichtinduzierten Formänderungseffekt zugrunde liegt, konnte durch die Erhöhung des molaren Anteils des Vernetzers verstärkt werden, so dass maximale Biegungswinkel zwischen 65° und 95° beobachtet wurde. Die so erhaltene temporäre Form konnte durch gleichzeitiges Abkühlen, auf eine Temperatur unterhalb des T_g , bei gleichzeitiger Bestrahlung fixiert werden. Durch erneutes Aufheizen wurde die permanente Form wieder hergestellt und dieser Schaltvorgang konnte reversibel gestaltet werden. Aufgrund der Kombination des licht-induzierten Formänderungs- mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt, konnte somit eine neue schaltbare Funktion erzielt werden. Die Herausforderung war hierbei die Abstimmung der einzelnen Funktionen auf morphologischer Ebene. So konnte im Fall des LCE-7-20 eine ausgeprägte Deformation von $\theta_{\max} = 95^\circ$, sowie eine hohe Fixierungsrate von 60% beobachtet werden. In diesem Fall konnte gezeigt werden, dass durch die Entwicklung eines multi-stimuli sensitiven Systems die Kombination des licht-induzierten mit dem thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt ermöglicht wird. Durch diese Kombination zweier bekannter Funktionen wurde eine neue schaltbare Funktion erzielt. Demnach konnte die Hypothese in diesem Fall bestätigt werden.

Im zweiten Konzept wurde ein ähnlicher Ansatz verfolgt, jedoch sollte hier der thermisch induzierte Formänderungseffekt mit dem licht-induzierten Formgedächtniseffekt gekoppelt werden. Um dies zu realisieren müssen die einzelnen Funktionen strukturell aufeinander abgestimmt werden. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zum vorangegangenen Konzept. Daher wurde ein Multi-Komponenten-System gewählt, welche aus einem thermisch-sensitiven Kern und einer photosensitiven Schicht besteht.

Zusätzlich konnte der thermisch sensitive Kern mit der photosensitiven Schicht kovalent verknüpft werden. Die Funktionsweise der einzelnen Komponenten wurde erfolgreich nachgewiesen. Jedoch konnte anhand eines multi-stimuli Experiments die Kopplung der beiden Funktionen nicht beobachtet werden. Demnach wurde zwar die kontaktlose Deformation gezeigt, doch die Fixierung der erhaltenen temporären Form wurde nicht vollständig beobachtet werden. Damit kann die Hypothese in diesem Fall noch nicht verworfen

werden. Da die strukturellen Abstimmungen in Bezug auf die einzelnen Funktionen noch nicht abgeschlossen wurden.

4.2 Ausblick

Bezüglich des ersten Konzeptes wurde die Fixierung der metastabilen, temporären Form anhand der makroskopischen Bewegung nachgewiesen und quantifiziert. Die mechanische Charakterisierung der Materialien steht bislang noch aus. Demnach fehlen hier noch wichtige Aussagen bezüglich der Fixierungs- und Wiederherstellungsraten. Eine besondere Herausforderung bei der mechanischen Charakterisierung ist die Dicke der Proben welche maximal 50µm betrug. Des Weiteren ist die Analyse der Oberfläche mittels speziellen Röntgenbeugungsexperimenten (GI-WAXS und GI-SAXS) notwendig, um Informationen über die Morphologie der Oberfläche erhalten zu können. Somit lässt sich eine Aussage über die Fixierung der *cis*-Form der Azobenzeneinheiten treffen. Weiterhin können damit die beobachteten niedrigen Fixierungsraten von 60% besser verstanden und das System optimiert werden. Womit ebenfalls eine bessere Abstimmung der Morphologie erfolgen kann.

In Bezug auf das zweite Konzept ist es wichtig, verschiedene strukturelle Parameter aufeinander abzustimmen, so dass dieses Konzept optimiert werden kann. Im Vordergrund steht hierbei die Einstellung der Schichtdicke der photosensitiven Schicht als auch des flüssigkristallinen Kerns. Die Schichtdicke der photosensitiven Schicht darf hierbei eine gewisse Schichtdicke nicht überschreiten. Diese wird bestimmt durch die Absorption des UV-Lichts. Erste Messungen ergaben dass eine Dicke von ca. 300 µm dazu führt, dass ein Grossteil des UV-Lichtes absorbiert wird und somit die Dimerisierung nur an der Oberfläche stattfindet. Die Homogenität der Beschichtung muss ebenso verbessert werden, hierbei bieten sich wiederholte Beschichtungsschritte an. Des Weiteren muss die Schichtdicke des LCE-Kerns verringert werden. Die minimale Schichtdicke bezüglich des LCE-Kerns wird vor allem von der Anbindung der photosensitiven Schicht an die Oberfläche beeinflusst. Ein weiterer Aspekt ist die bisherige Verwendung des kommerziell erhältlichen Oligosiloxanes, welches ein geringes Molekulargewicht von $M_n = 1300 - 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweist. Flexibilität und mechanische Eigenschaften können durch den Einsatz höhermolekularer Polysiloxane verbessert werden. Durch Emulsionpolymerisation¹²⁶ von cyclischen

Siloxanen können hochmolekulare Polysiloxane hergestellt werden. Die anschließende Funktionalisierung mit CAA-Gruppen führt dann zu photosensitiven Polymeren mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Kopplung von separat schaltbaren Funktionen zu neuen Funktionen führt. Daher eröffnet sich eine Vielzahl von potentiellen Kopplungsmöglichkeiten aufgrund der großen Anzahl an vorhandenen stimuli-sensitiven Materialien, so dass neue Funktionen erzielt werden können. Denkbar wäre z.B. die Kopplung des elektrischen Feldes als Stimulus mit Licht oder Temperatur auf der Basis ferroelektrischer, flüssigkristalliner Elastomere.

Kapitel 5.

Experimenteller Teil

5.1 Materialien

1,1,3,3,-Dimethylsiloxan, HD₅ und HDI wurden vor Gebrauch destilliert und über Argon aufbewahrt. Toluol wurde mit H₂SO₄ ausgeschüttelt, destilliert, über Natrium getrocknet und erneut destilliert. Dichlormethan wurde über Molsieb (4Å) aufbewahrt. 2-Methylhydrochinon und 2-*tert*-Butylhydrochinon wurden dreimal aus Methanol umkristallisiert, so dass ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wurde.

1-Chlornonan, 1-Chlorhexan (alle ABCR, Karlsruhe, Deutschland) wurden ohne weitere Reinigungsschritte verwendet.

Cinnamylidenessigsäure (Acros Organics, Geel, Belgien) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Deuterierte Lösemittel (d₆-DMSO, MeOD und CDCl₃ (Deutero, Kastellaun, Deutschland)) wurden über Molsieb (4Å) gelagert.

Alle anorganischen Verbindungen NaHCO₃, Na₂CO₃, MgSO₄, NaCl, K₂CO₃ und Kieselgel (alle Sigma-Aldrich, Hamburg, Deutschland) wurden ohne zusätzliche Reinigung verwendet.

Alle verwendeten Reagenzien und Lösemittel (p.A. oder HPLC-Qualität) wurden, soweit nicht anders angegeben, nach Erhalt direkt verwendet.

5.2 Methoden

5.2.1 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur mit Hilfe des Spektrometers Bruker Mercury 500 (Bruker GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Als Referenz dient Tetramethylsilan (TMS). Alle Messungen wurden mit einer Relaxationszeit von 15 s in deuteriertem Methanol (MeOD) oder in Deuteriochloroform (CDCl_3) durchgeführt.

5.2.2 Fourier-Transform-Infrarot Spektroskopie (FT-IR)

Die FT-IR Spektren wurden mittels eines Nicolet 6700 FT-IR Spektrometers (Thermo Fisher Scientific Messtechnik GmbH, Erlangen, Deutschland) aufgenommen. Diese Spektren wurden mit Hilfe einer ATR-Einheit gemessen.

5.2.3 Gel-Permeations-Chromatografie (GPC)

Die mittleren molaren Massen der Polymere wurden mit einer Multidetektor-GPC-Anlage bestimmt. Diese bestand aus einer Vorsäule, zwei 300 mm x 8,0 mm Säulen (alle PSS, Mainz, Deutschland), einer isokratischen Pumpe 2080, einem automatischen Injektor AS 2050 (beide Jasco, Groß-Umstadt, Deutschland), einem RI-Detektor Shodex RI-101 (Sho-wa Denko, München, Deutschland) und einem Differential-Viskosimeter/Lichtstreuung Dual-Detektor T60A (Viscotek Europe, Crowthorne, England). Als Laufmittel wurde Chloroform mit 0,2 wt% Toluol als interner Standard (35 °C ; $1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) verwendet. Die universelle Kalibrierung wurde mit Polystyrenstandards durchgeführt und die Auswertung der Messergebnisse erfolgte anhand der Software WINGPC 6.2® (beide PSS).

5.2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Für die Bestimmung von Glas- und Phasenübergangstemperaturen wurde eine Netzsch DSC 204 (Netzsch Ltd., Selb, Deutschland) verwendet. Die Messeinheit wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Messungen wurden mit Probeneinwaagen von 5 bis 15 mg in Aluminiumtiegel durchgeföhrt. Als Referenz wurde ein leerer Aluminiumtiegel verwendet. Die Messung erfolgte in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Heiz- und Kühlrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Glas- und Phasenübergangstemperaturen wurden mit der Software Prometheus® (Netzsch) aus der zweiten Aufheizung bestimmt.

5.2.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Das thermische Abbauverhalten wurde mit Hilfe der TG 209 C (Netzsch Ltd., Selb, Deutschland) untersucht. Die Probe wurde von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} aufgeheizt. Die TGA-Kurven wurden mit der Software Prometheus® (Netzsch) ausgewertet.

5.2.6 Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse (DMTA)

Die DMTA-Analysen wurden im „Temperature-Sweep“-Modus mit Hilfe einer Gabo Eplexor 25 N (Gabo, Ahlden, Deutschland) durchgeföhrt. Es wurde bei einer Heizrate von $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Oszillationsfrequenz von 10 Hz gemessen wurde. Der T_g wurde anhand des Peakmaximums der $\tan \delta$ -Temperaturkurve bestimmt.

5.2.7 Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS)

Streubilder im Weitwinkelbereich wurden mit einem D8-Discover Diffraktometer von Bruker-AXS (Karlsruhe, Deutschland) in Transmission aufgenommen. Der Generator wurde bei einer Spannung von 40 kV und einem Stromfluss von 40 mA an einer Kupferanode betrieben. Nach Passieren eines Graphitmonochromators wurde der Primärstrahl (Cu-K α Strahlung mit $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$) mit einem 3-pinhole Kollimator auf $800 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser verkleinert. Der Abstand zwischen Probe und Detektor wurde mit Korund-Standard (Al_2O_3) auf 150 mm kalibriert. Der Primärstrahl wurde 1 cm hinter der Probe mit einem Strahlstopper (Durchmesser von $1,2 \text{ mm}$) geblockt. Streubilder wurden mit variabler

Belichtungszeit (5 bis 30 min) auf einem zweidimensionalen Hi-Star Detektor (Bruker-AXS, Karlsruhe, Deutschland) im 1024·1024 Pixel Modus (105 μm Pixelgröße) aufgezeichnet. Somit wurden Größen zwischen 0,2 und 3,5 nm aufgelöst. Die so aufgenommenen Daten wurden dann mit Hilfe der Software GADDS (Bruker AXS) weiter verarbeitet. Dabei wurde azimuthal gemittelt integriert, so dass die gestreute Intensität als Funktion des Streuwinkels 2θ dargestellt werden konnte. Abstände im realen Raum ergeben sich aus $d = 2(\lambda \sin \theta)^{-1}$.

5.2.8 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

Streubilder im Kleinwinkelbereich wurden mit Synchrotronstrahlung an der Messstrecke 7T-WLS-1 (μSpot) am BESSY II (Berlin-Adlershof) aufgenommen. Die Energie der Strahlung betrug 8.0405 keV und die Wellenlänge (λ) demnach 0,1542 nm. Der Abstand zwischen Probe und Detektor wurde mit Silberbehenat auf 810 mm kalibriert, hierbei wurde auch das Zentrum der Streubilder bestimmt. Der 70 μm Primärstrahl wurde 1 cm hinter der Probe mit einem bleiernem Strahlstopper (500 μm Durchmesser) unterbunden. Streubilder wurden mit 300 s Belichtungszeit auf einem MAR-MX CCD Detektor (Norderstedt, Deutschland) im 3072·3072 Pixel Modus (73 μm Pixelgröße) aufgenommen. Somit wurden Größenordnungen von 0,8 bis 50 nm aufgelöst. Peak Positionen wurden nach Integration (azimutale Mittelung über 360°) der gestreuten Intensität gegen Streuwinkel (2θ) oder Streuvektor ($s = (2/\lambda) \sin\theta$) bestimmt. Hierfür wurde die Software fit2D verwendet. Ein Abstand im realen Raum (d-spacing) ergibt sich aus dem Kehrwert des Streuvektors ($d = s^{-1}$).

5.2.9 Raman-Mikroskopie

Die Raman-Spektren, sowie die Tiefenprofile wurden mit einem dispersiven Ramanmikroskop „Senterra“ gemessen, welches mit 2 Lasern (785 nm und 532 nm) und einem motorisierten x-, y-, z- Probenstisch ausgerüstet war. Für diese Messungen wurde ein Objektiv mit 50-facher Vergrößerung verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software OPUS 6.5® (alle Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland).

5.2.10 Polarisationsmikroskopie (POM)

Um die Mesophasen der flüssigkristallinen Verbindungen zu untersuchen, wurden Aufnahmen mit Hilfe des Zeiss AxioImager A1m Mikroskops gemacht, welches mit einer Zeiss AxioCam MRC CCD-Kamera (beide Zeiss, Jena, Deutschland) ausgestattet war. Die Probe wurde auf einen Probenträger aufgebracht, der auf den Heiztisch Linkam LTS350 (Linkham, Tadworth, England) des Mikroskops aufgelegt wurde. Die Messungen der Probe wurden in Transmission mit Hilfe der Objektive Zeiss LD Epiplan 50x/0,5 und LD Epiplan 20x/0,4 (Zeiss, Jena, Deutschland) durchgeführt.

5.2.11 Pyknometer:

Die Dichte der Netzwerke wurde mit dem Pyknometer (Ultra Pycnometer, Quantachrome, Odelzhausen, Deutschland) bei 25 °C bestimmt. Für die Messung wurde eine Messzelle mit einem Eichvolumen von 1,0725 cm³ verwendet.

5.2.12 Bestimmung des Gelgehalts (G) und des Quellungsgrads (Q)

Die Bestimmung des Gelgehalts und des Gewicht basierten Quellungsgrads der Netzwerke wurde mittels Extraktion in Toluol durchgeführt. Die Netzwerke wurden in Toluol gequollen und für 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wurden die gequollenen Netzwerke entnommen und gewogen. Die gequollenen Netzwerke wurden dann zum Trocknen für 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C aufbewahrt und dann erneut gewogen. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis das Gewicht konstant war. Der Gelgehalt berechnet sich dann wie folgt,

$$G = \left(\frac{m_{dry}}{m_{ex}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

wobei m_{dry} dem Gewicht der Probe vor dem Quellen und m_{ex} dem Gewicht der getrockneten Probe nach dem Quellen entsprechen. Der Quellungsgrad wird mit Hilfe von m_q und m_{ex} berechnet, wobei m_q dem Gewicht der gequollenen Probe vor dem Trocknen entspricht. Für die Berechnung von Q ist die Dichte des Materials ρ_2 , sowie die Dichte des Lösemittels ρ_1 wichtig.

$$Q = 1 + \rho_2 \cdot \left(\frac{m_q}{m_{ex} \cdot \rho_1} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (4)$$

5.2.13 Zyklisch, thermomechanische Messungen

Zyklisch, thermomechanische Messungen wurden mit Standardproben (ISO 527-2/1BB), welche aus den Filmen ausgestanzt wurden, mit Hilfe der Zug-Dehnungsmaschine Z1.0 (Zwick, Ulm, Deutschland) durchgeführt. Die Z1.0 ist mit einer Thermo-Kammer ausgestattet, welche von einer Eurotherm 2408 Steuereinheit (Eurotherm Regler, Limburg, Deutschland) kontrolliert wurde. Des Weiteren wurde ein 200 N Kraftaufnehmer verwendet.

5.2.14 Kontaktwinkelmessungen

Die dynamischen Kontaktwinkel wurden mit Hilfe des Tropfenkonturanalysegerät DSA 100

(Krüss GmbH, Hamburg, Deutschland) gemessen. Bei diesen Messungen wurde die Captive-Bubble-Methode in einem Wasser-Luft-System angewendet.

5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

5.3.1 AAV-1 Herstellung der gebürsteten Polyimid-Schichten

Herkömmliche Glasplatten (5 cm x 5 cm) wurden mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄) und Wasserstoffperoxid (H₂O₂) (3:1) gereinigt und anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Glasplatten wurden in einem „Spincoater“ (WS-650-23 (Laurell Technologies Corporation, North Wales, USA)) platziert und 2 mL Polyamidsäure wurden unter Stickstoffatmosphäre auf die Glasplatten gegeben. Anschließend erfolgte die Beschichtung der Glasplatten bei 2000 U·min⁻¹ für 15 s bei einer Beschleunigung von 1200 m·s⁻². Die so erhaltenen Glasplatten wurden für 1 h im Ofen auf 80 °C erwärmt. Anschließend wurde die Temperatur schrittweise bis 300 °C erhöht. Diese

Polyimid-beschichteten Glasplatten wurden dann mittels einer handelsüblichen Nylon®-beschichteten Walze in eine Orientierungsrichtung gebürstet, während die Geschwindigkeit der Walze bei $100 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ gehalten wurde.

5.3.2 AAV-2 Synthese der azobenzehaltigen Netzwerke (LCE-X-YY)

Die azobenzehaltigen LCE wurden in einer Orientierungszelle mittels einer einstufigen Synthese hergestellt. Die Orientierungszelle bestand aus 2 Glasplatten, welche mit einer gebürsteten Polyimidorientierungsschicht überzogen wurden, während ein $20 \mu\text{m}$ dicker Abstandhalter aus Aluminium die Glasplatten voneinander separierte. Die Synthese der Netzwerke wird am Beispiel von LCE-9-10 detailliert beschrieben. Die folgenden präparativen Arbeiten wurden bis zur Entnahme des Films unter Inertgasatmosphäre in einer Glovebox durchgeführt. AM9 (30 mg; $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$), ACL (3,2 mg; $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) und ABCN (0,8 mg; $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) wurden bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen, durchmischt und auf die Orientierungszelle gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und anschließend wurde der gelbe Film vorsichtig entnommen und mit Chloroform extrahiert. Die Dicke der Filme variierte zwischen 30 und $50 \mu\text{m}$.

5.3.3 AAV-3 Synthese der nematisch, flüssigkristallinen Hauptkettenpolymere (NMC-LCP)

In einem 10 mL-Kolben wurden die berechnete Mengen des Monomers und des Comonomers (0,5 mmol der Divinylverbindungen) in $500 \mu\text{L}$ Toluol gelöst. Im Anschluss wurden 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (TMDS; 0,5 mmol) und $15 \mu\text{L}$ der Katalysatorlösung ([PtCl₂COD]-Lösung in CH₂Cl₂, 1% w/w) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Argonatmosphäre gerührt. Nach 48 h wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das Rohprodukt wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, in MeOH ausgefällt und abfiltriert. Dieser Vorgang wurde 3-mal wiederholt und im Anschluss erfolgte die Trocknung des Polymers bis zur Gewichtskonstanz bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuumtrockenschrank unter reduziertem Druck.

5.3.4 AAV-4 Synthese der NMC-LCE

Die berechnete Mengen des Monomers und des Comonomers (0,5 mmol der Divinylverbindungen) wurden in 500 μL Toluol gelöst. Im Anschluss wurden 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (TMDS; 0,5 mmol), 2,4,6,8,10 Penta-methylcyclopentasiloxan (HD5; 0,01 mmol) und 15 μL der Katalysatorlösung ([PtCl₂COD]-Lösung in CH₂Cl₂, 1% w/w) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde in eine Spritze überführt und in eine Reaktionszelle gegeben. Die Reaktionszelle bestand aus zwei mit Bytac-Folie beschichteten Glasplatten, wobei diese anhand eines 500 μm dicken Abstandhalter aus Teflon® separiert wurden. Die Reaktionszelle wurde dann für 2 h in den Ofen bei 60 °C gestellt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Nachdem die oberste Glasplatte vorsichtig entfernt wurde, konnte das transparente Organogel ebenfalls vorsichtig entnommen werden. Das Material wurde für 1 h ohne Beladung in vertikaler Lage entquollen. Im Anschluss erfolgte die mechanische Orientierung der Probe mit Hilfe von Gewichten (40 mN) und die Probe wurde für weitere 48 h in dem Ofen bei 60 °C nachvernetzt und getrocknet.

5.3.5 AAV-5 Synthese der PMHSAGE(x)

1 Äquivalent des Poly(methylhydrosiloxans) (PMHS, $M_n = 300\text{-}1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurde in Toluol gelöst. Im Anschluss wurden die berechneten Mengen an Allyl-Glycidylether, 1-Penten und der Katalysatorlösung ([PtCl₂COD]-Lösung in CH₂Cl₂, 1% w/w) zu der PMHS-Lösung gegeben. Der Ansatz wurde bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde anhand von FT-IR-Spektroskopie überprüft. Sobald im FT-IR Spektrum kein Signal der Si-H-Gruppe ($\nu = 2160 \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten war, wurde die Reaktion abgebrochen. Im Anschluss wurde das Lösemittel im Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt wurde über Aluminiumoxid gefiltert, um restliche Katalysatorrückstände zu entfernen. Das so erhalten Rohprodukt wurde in Toluol aufgenommen und gemäß 5.3.6 weiterverarbeitet.

5.3.6 AAV-5 Synthese der PSS(x)

Die berechneten Mengen an PMHSAGE(x) und CAA wurden in Toluol gelöst. Dabei entsteht eine Suspension zu der NEt₃ gegeben wurde. Der Ansatz wurde bei 110 °C unter

Rückfluss gerührt und der Fortschritt der Reaktion wurde anhand von $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz der Epoxidgruppen wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und mit der entsprechenden Menge an 5%iger NaOH-Lösung versetzt. Die Lösung wurde dreimal mit CHCl_3 extrahiert und im Anschluss über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und das rötliche Produkt konnte erhalten werden.

5.3.7 AAV-6 UV-Behandlung der niedermolekularen und polymeren Verbindungen auf Basis der CAA-Gruppe

Die Bestrahlung der photosensitiven Verbindungen auf Basis der CAA-Gruppe mit Licht des Wellenlängenbereichs $\lambda > 260$ nm wurde mit Hilfe einer 500 W Hochdruck-Quecksilber(Xenon)lampe (LOT Oriel, Darmstadt, Deutschland) durchgeführt. Die Lampe wurde mit einem wärmeabsorbierenden Filter und einem dichroischen Filter (alle LOT Oriel, Darmstadt, Deutschland) ausgestattet, so dass UV-Licht des Wellenlängenbereichs 280-400 nm ($0,85 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) reflektiert wurde und keine Wärmestrahlung das System passieren konnte. Die Bestrahlung mit Licht des Wellenlängenbereichs $\lambda < 260$ nm wurde mit einer 6 W 254-nm ($0,02 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) Lampe (Spectronics Corp., Westbury, USA) durchgeführt.

5.3.8 AAV-7 Plasmabehandlung von Oberflächen

Die Plasma-Behandlung der Netzwerke erfolgte in einem röhrenförmigen Mikrowellen-Plasma Reaktor bei 2,45 GHz (Plaslan 500, JE PlasmaConsult, Wuppertal, Deutschland). Dieser Reaktor bestand aus einem Quarz-Körper (Durchmesser: 16 cm, Höhe: 50 cm), welcher mit einem in y-Richtung verstellbaren Probenstisch ausgerüstet war. Die Probe wurde dicht an die Glimmentladungszone herangeführt und nachdem die Probe im Reaktor platziert wurde, erfolgte die Evakuierung des Systems auf bis zu 10^{-3} mbar. Nach 10 min wurde der Arbeitsdruck von 0,5 mbar eingestellt und Sauerstoff wurde in das System eingeführt. Danach wurde das Plasma gezündet, wobei die Einstellung der Mikrowellenleistung (0,2-2 kW Muegge, Reichelsheim, Deutschland) auf 50% der Ausgangsleistung erfolgte. Die Probe wurde für 10 Minuten mit O_2 -Plasma behandelt. Nach dem Ausschal-

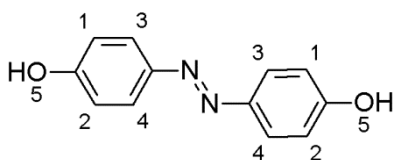
ten des Mikrowellen-Generators, wurde die Sauerstoffzufuhr beendet und das System auf 10^{-3} mbar evakuiert. Nach 10 Minuten erfolgte die Belüftung des Systems und diese Prozedur wurde für die andere Oberflächenseite wiederholt.

5.4 Synthesen

5.4.1 Synthese von 4,4'-Dihydroxyazobenzen

Kaliumhydroxid (KOH; 400 g; 7,12 mol) wurde in 170 mL Wasser bei 50 °C gelöst. Nach der Zugabe von 80 g *p*-Nitrophenol (0,6 mol) wurde unter ständigem Rühren die Reaktionsmischung langsam auf 90 °C erwärmt bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Während des weiteren Erhitzens der Reaktionsmischung von 90 °C auf 180 °C konnte ein Farbumschlag von Gelb über Rot nach Violett beobachtet werden. Danach wurde die Reaktionsmischung für weitere 3 h bei 180 °C gerührt und anschließend langsam zu 2,5 L destiliertem Wasser gegeben. Der Feststoff wurde abgesaugt und mittels Soxhlett-Extraktion in Diethylether (Et₂O) gereinigt. Die anschließende Säulenchromatografie (Silika-Gel, Ethylacetat/Heptan 1:1, $R_f=0,4$) führte zum gewünschten Produkt.

Ausbeute: 90%



¹H-NMR (500 MHz, MeOD, δ): 7,72 (d, 4H, 1-2); 6,89 (d, 4H, 3-4); 4,89 (s, 2H, 5) ppm.

5.4.2 Synthese von 6-[4-(4-Nonoxyphenylazo)phenoxy]hexylacrylat (AM9) und von 6-[4-(4-Heptenoxyphenylazo)phenoxy]hexylacrylat (AM7)

Die Synthese von AM7 und AM9 erfolgt jeweils in drei Stufen. In der ersten Stufe erfolgt die Monofunktionalisierung von 4,4'-Dihydroxyazobenzen mit 1-Chlornonan bzw. 1-Chlorheptan, welche zu 4-Hydroxy-4'-nonyloxyazobenzen (AM9-A) bzw. 4-Hydroxy-4'-heptyloxyazobenzen (AM7-A) führt. Die zweite Stufe beinhaltet die Umsetzung von AM7-

A bzw. AM9-A mit 6-Chlor-1-Hexanol und schlussendlich führte die Veresterung mit Acrylchlorid zu AM7 bzw. AM9. Da es kaum Unterschiede in der Durchführung der Synthese von AM7 und AM9 gibt, ist nur die Synthese von AM9 im Detail beschrieben.

5.4.2.1 4-Hydroxy-4'-nonyloxyazobenzen (AM9-A)

4,4'-Dihydroxyazobenzen (4 g; 0,0187 mol) wurde in trockenem Dimethylformamid (DMF, 40 mL) gelöst, mit Kaliumcarbonat (K_2CO_3 ; 6,5 g; 0,05 mol) versetzt und 10 Minuten gerührt. Im Anschluss folgte die Zugabe von 1-Chlornonan (3,04 g; 0,019 mol) und die Reaktionsmischung wurde bei 120 °C unter Rückfluss für 6 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung zu 400 mL einer 10%-igen, wässrigen Natriumhydroxid (NaOH)-Lösung zugegeben, wobei ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und die wässrige Reaktionsmischung in einen Schütteltrichter überführt. Die organische Phase wurde mit Chloroform ($CHCl_3$) extrahiert, über Magnesiumsulfat ($MgSO_4$) getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach einmaliger Umkristallisation aus Ethanol (EtOH) wurde AM9-A erhalten.

Ausbeute: 55%

1H -NMR (500 MHz, MeOD, δ): 7,71 (d, 4H); 6,89 (d, 4H); 4,79 (t, 2H); 1,72 (m, 2H); 1,5 (m, 2H); 1,35 (m, 12H); 0,8 (m, 3H) ppm.

5.4.2.2 Synthese von 4-(6-Hydroxyhexyloxy)-4'-nonyloxyazobenzen

(AM9-B)

AM9-A (4 g; 0,011 mol) wurde in 30 mL trockenem DMF gelöst und mit K_2CO_3 (3,8g; 0,03 mol) versetzt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von Chlorhexanol und die Reaktionsmischung wurde für 8 h bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Zugabe zu 600 mL destilliertem Wasser, wobei ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, getrocknet und mithilfe einer Soxhlett-Extraktion mit Ethylacetat (EtOAc) gereinigt. Als zusätzlicher Reinigungsschritt erfolgte eine Umkristallisation aus Ethanol, welche zu AM9-B führte.

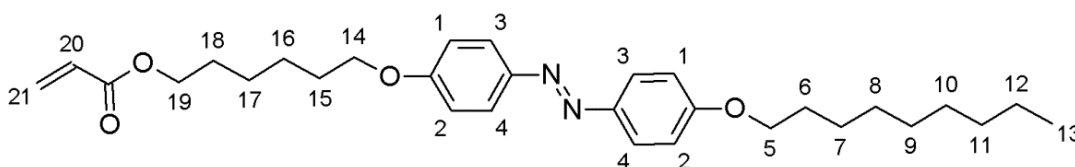
Ausbeute: 77%

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 7,71 (d, 4H); 6,89 (d, 4H); 4,2 (t, 2H); 3,98 (m, 4H); 1,71 (m, 2H); 1,65 (m, 2H); 1,43 (m, 4H); 1,29 (m, 8H); 0,88 (t, 3H) ppm.

5.4.2.3 Synthese von 6-[4-(4-Nonoxyphenylazo)phenoxy]hexylacrylat (AM9)

AM9-B (3,9 g; 0,01 mol), Triethylamin (TEA) (1 mL; 0,057 mol) und katalytische Menge von Hydrochinon wurden in 40 mL trockenem THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend wurde Acryloylchlorid langsam unter Inertgasatmosphäre zugesetzt. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 40 h weiter gerührt. Die Zugabe der Lösung in 500 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3)-Lösung hatte den Abbruch der Reaktion zur Folge. Die organische Phase wurde mit Chloroform (CHCl_3) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und mithilfe eines Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatografie gereinigt (Silika Gel, Heptan : Ethylacetat 70:30, $R_f = 0,7$), so dass AM9 erhalten wurde.

Ausbeute: 68%

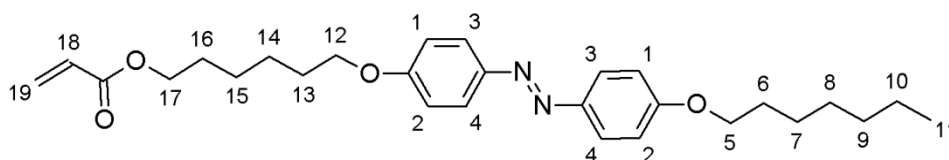


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 7,71 (d, 4H, 1-2); 6,89 (d, 4H, 3-4); 6,27 (d, 1H, 21), 6,05 (dd, 1H, 20); 5,59 (d, 1H, 21); 4,2 (t, 2H, 19); 3,98 (m, 4H, 5/14); 1,75 (m, 4H, 6/15); 1,62 (m, 2H, 18); 1,31 (m, 6H, 7/16-17); 1,29 (m, 10H, 8-12); 0,88 (t, 3H, 13) ppm.

IR (ATR, ν_{max} [cm^{-1}]): 2921 ($\nu \text{CH}_{\text{Ar}}$), 2853 (νCH_2), 1718 ($\nu \text{C=O}$), 1601 ($\nu \text{C=C}$), 1581 ($\nu \text{C=C}_{\text{Ar}}$), 1470 (δCH_2), 1240 (νCOO), 1147 (νOCC), 841 ($\delta \text{CH}_{\text{Ar}}$) cm^{-1} .

AM7

Die Synthese von AM7 erfolgte analog zu AM9, so dass nur die $^1\text{H-NMR}$ Daten von AM7 gezeigt werden.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 7,78 (d, 4H, 1-2); 6,92 (d, 4H, 3-4); 6,35 (d, 1H, 19), 6,05 (dd, 1H, 18); 5,75 (d, 1H, 19); 4,12 (t, 2H, 17); 3,96 (m, 4H, 5/11); 1,75 (m, 4H, 6/13); 1,65 (m, 2H, 16); 1,4 (m, 6H, 13-15); 1,25 (m, 6H, 7-9); 0,85 (t, 3H, 11) ppm.

IR (ATR, ν_{max} [cm⁻¹]): 2933 (ν CH_{Ar}), 2857 (ν CH₂), 1718 (ν C=O), 1601 (ν C=C), 1581 (ν C=C_{Ar}), 1470 (δ CH₂), 1240 (ν COO), 1199 (ν OCC), 842 (δ CH_{Ar}) cm⁻¹.

5.4.3 Synthese von 4,4'-Di(6(acryloxy)hexyloxy)azobenzen (ACL)

Die Synthese des Vernetzers ACL wurde in zwei Stufen durchgeführt, welche im Folgenden detailliert beschrieben werden. Hierbei wurde 4,4'-Dihydroxyazobenzen mit 6-Chlorohexanol difunktionalisiert und das Zwischenprodukt 4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)azobenzen (ACL-A) wurde erhalten. In einem zweiten Schritt erfolgte die Umsetzung von ACL mit Acryloylchlorid, wobei ACL erhalten wurde.

5.4.3.1 Synthese von 4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)azobenzen (ACL-A)

4,4'-Dihydroxyazobenzen (6 g; 0,028 mol) wurde in 40 mL trockenem DMF gelöst und mit K₂CO₃ (10 g; 0,073 mol) versetzt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von 6-Chlorohexanol (10 g; 0,073 mol) und die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurden 500 mL destilliertes Wasser zugegeben und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Die organische Phase wurde mit einem Gemisch aus THF und CHCl₃ (1:1, v/v) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde aus einem Gemisch von THF/MeOH (5:4) umkristallisiert und ACL-A wurde erhalten.

Ausbeute: 72%

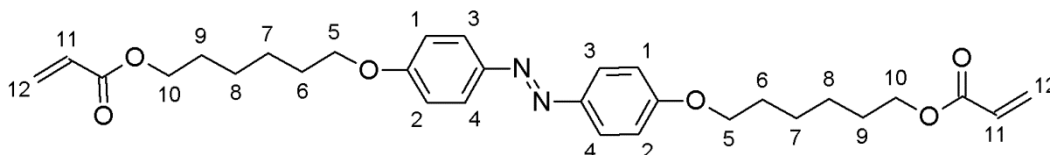
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ): 7,71 (d, 4H); 6,89 (d, 4H); 4,4 (t, 2H); 4,06 (t, 4H); 1,75 (m, 4H); 1,62 (m, 6H); 1,44 (m, 4H); 1,37 (m, 8H) ppm.

5.4.3.2 Synthese von 4,4'-Di(6(acryloxy)hexyloxy)azobenzen (ACL)

ACL-A (4,6 g; 0,01 mol), TEA (1,13 g; 0,01 mol) und katalytische Mengen von Hydrochinon wurden in 200 mL trockenem THF gelöst und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurde eine Lösung von Acrylchlorid (3,01 g; 0,033 mol) in 30 mL tro-

ckenem THF langsam zur Reaktionsmischung zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung für 24h gerührt und durch Zugabe von 500 mL destilliertem Wasser wurde die Reaktion abgebrochen. Die organische Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der gelbe Feststoff wurde säulenchromatografisch gereinigt (CHCl_3 / EtOAc, 1:1, $R_f = 0,8$) und die anschließende Umkristallisation aus MeOH führte zu ACL.

Ausbeute: 65%



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 7,71 (d, 4H, 1-2); 6,89 (d, 4H, 3-4); 6,31 (dd, 2H, 12), 6,06 (dd, 2H, 11); 5,75 (dd, 2H, 12); 4,1 (t, 4H, 10); 3,96 (t, 4H, 5); 1,76 (m, 4H, 9); 1,67 (m, 4H, 6); 1,41 (m, 8H, 7-8) ppm.

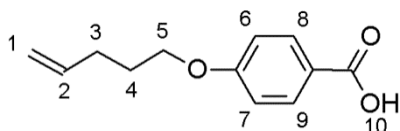
IR (ATR, ν_{max} [cm^{-1}]): 2936 (ν CH_{Ar}), 2866 (ν CH_2), 1723 (ν C=O), 1601 (ν C=C), 1578 (ν C=C_{Ar}), 1465 (δ CH_2), 1230 (ν COO), 1144 (ν OCC), 841 (δ CH_{Ar}) cm^{-1} .

5.4.4 Synthese von 4-Pentenyl-oxymethylbenzoesäure

4-Pentenol (12,67 g; 127 mmol), 4-Methyl-hydroxybenzoate (19,25 g; 127 mmol) und Triphenylphosphin (PPh_3 ; 36,72 g; 140 mmol) wurden in THF (170 mL) gelöst und anschließend wurde die Reaktionslösung auf 0 °C runtergekühlt. Unter Argon-Atmosphäre wurde langsam Diisopropylazodicarboxylat (DIAD, 28,25 g; 0,140 mol) zugegeben, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 70 h gerührt. Nach säulenchromatografischer Reinigung (Cyclohexane / CH_2Cl_2 , 3:1; SiO_2 ; $R_f = 0,6$) wurde das Produkt als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 95% erhalten.

In einem weiteren Schritt wurde die Ester-Gruppe alkalisch verseift. Dazu wurden 28 g des 4-Pentenyl-oxymethylbenzoates (120 mmol) in Methanol (300 mL) gelöst, 14 g NaOH (360 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, die Mischung in MeOH/Eis gegeben und mit HCL angesäuert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum-Trockenschrank bei 40 °C für 24 h getrocknet, so dass ein farbloser Feststoff als Produkt erhalten wurde.

Ausbeute: 95%



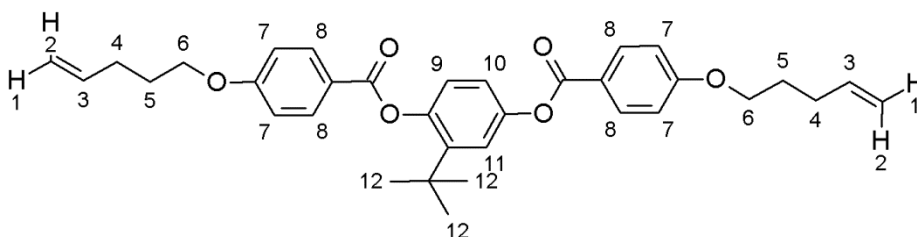
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 8.07 (dd, 2H, 8-9); 6.95 (2H, dd, H- 6/H-7); 5.03 (m, 2H, H-1); 5.83 (m, 1H, H-2); 4.05 (2H, t, H-5); 2.25 (m, 2H, H-4); 1.90 (m, 2H, H-3) ppm.

5.4.5 Synthese von 2-*tert*-Butyl-1,4-bis[4-(4-pentenyl)oxy]benzoyl] hydrochinon (M-tBHq)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 4-(Pent-4-enyloxy)benzoesäure (1,2 g; 5,8 mmol), Dicyclohexylcarbodiimid (DCC; 1,2 g; 5,8 mmol) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP; 0,054 g; 0,4 mmol) in 20 mL trockenem Dichlormethan (CH_2Cl_2) suspendiert. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von *tert*-Butylhydrochinon (0,4 g; 2,4 mmol). Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und der Fortschritt der Reaktion mittels Dünnschichtchromatografie (Silikagel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (98:2)) verfolgt, woraufhin die Reaktion nach 48 h abgebrochen wurde. Der entstandene Harnstoff wurde abfiltriert, die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingengt und das Rohprodukt durch Säulenchromatografie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (98:2), $R_f = 0,7$) gereinigt. Durch dreimalige Umkristallisation aus Methanol wurde M-tBHq erhalten.

Ausbeute: 94%.

Schmelzpunkt: 92 °C (DSC).



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 8.16 (4H, dd, H-8); 7.24 (1H, d, H-11); 7,13 (m, 2H, H-9/H-10); 6.99 (4-H, dd, H-7); 5.86 (2H, m, H-3); 5.07 (4H, dd, H-1/H-2), 4.07 (2H, t, H-6); 2.28 (4H, m, H-4); 1.99 (4H, m, H-5); 1.38 (9H, s, H-12) ppm.

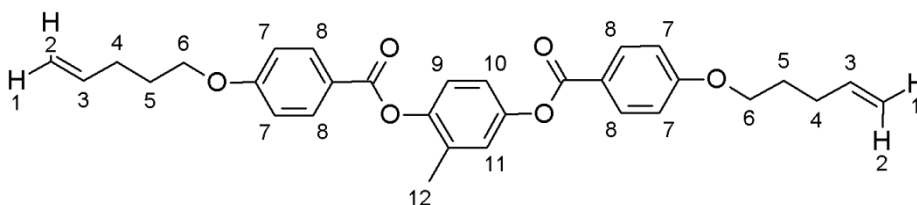
IR (ATR, ν_{max} [cm^{-1}]): 3078 (ν CH_{Ar}), 2947-2874 (ν CH_2 , CH_3), 1726 (ν C=O), 1606 (ν C=C), 1512 (ν C=C_{Ar}), 1488 (δ CH_2), 1251 (ν COO), 1161 (ν OCC), 843 (δ CH_{Ar}) cm^{-1} .

5.4.6 Synthese von 2-Methyl-1,4-bis[4-(4-pentenyl)oxy]benzoyl]hydrochinone (M-MeHq)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 1,2 g (5,8 mmol) 4-(Pent-4-enyl)benzoesäure, 1,2 g (5,8 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 0,054 g (0,4 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in 20 mL trockenem CH_2Cl_2 suspendiert. Die Zugabe von 0,5 g (2,4 mmol) Methylhydrochinon erfolgte anschließend. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, der Umsatz mit Dünnschichtchromatografie (Silikagel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (98:2)) verfolgt, woraufhin die Reaktion nach 48 h abgebrochen wurde. Der entstandene Harnstoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Anhand säulenchromatografischer Reinigung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (98:2), $R_f = 0,7$) wurde das Produkt erhalten.

Ausbeute: 92%.

Schmelzpunkt: 185 °C (DSC).



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 8.16 (4H, dd, H-8); 7.24 (1H, d, H-11); 7,13 (m, 2H, H-9/H-10); 6.99 (4H, dd, H-7); 5.83 (2H, m, H-3); 5.08 (4H, dd, H-1/H-2), 4.07 (2H, t, H-6); 2.26 (4H, m, H-4); 1.95 (4H, m, H-5) ppm.

IR (ATR, ν_{max} [cm^{-1}]): 3078 ($\nu \text{CH}_{\text{Ar}}$), 2947-2877 ($\nu \text{CH}_2, \text{CH}_3$), 1725 ($\nu \text{C=O}$), 1607 ($\nu \text{C=C}$), 1511 ($\nu \text{C=C}_{\text{Ar}}$), 1466 (δCH_2), 1253 (νCOO), 1177 (νOCC), 843 ($\delta \text{CH}_{\text{Ar}}$) cm^{-1} .

5.4.7 Synthese von 2,6-Bis[4-(4-pentenyl)oxy]benzoyl]anthrazen (M-Anthra)

Die Synthese von M-Anthra erfolgte in zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe das 2,6-Dihydroxyanthrachinon zum Anthrazenderivat reduziert wurde. In der zweiten Stufe erfolgte die Steglich-Veresterung des 2,6-Dihydroxyanthrazens mit 4-Pentenylbenzoesäure.

5.4.7.1 Synthese von 2,6-Dihydroxyanthrazen

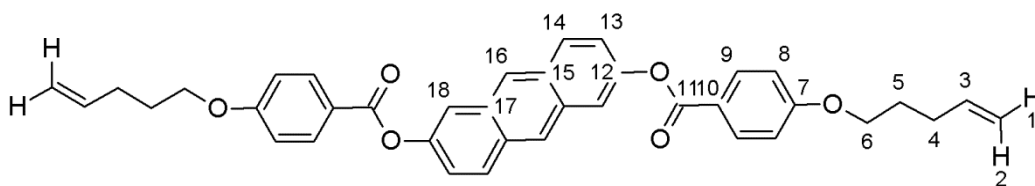
2,6-Dihydroxyanthrachinon (1,02 g; $4,4 \cdot 10^{-3}$ mol) wurde in 100 mL 1 molarer Na_2CO_3 -Lösung suspendiert. Nach der Zugabe von Natriumborhydrid entstand eine rötliche Suspension, die über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. Im Anschluss wurde mit konzentrierter HCl angesäuert, wobei ein bräunlich-gelber Feststoff ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.4.7.2 Synthese von 2,6-Bis[4-(4-pentenyl)oxy]benzoyl]anthrazen (M-Anthra)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 4-(Pent-4-enyl)benzoesäure (1,2 g; 5,8 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC; 1,2 g; 5,8 mmol) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP; 0,54 g; 0,4 mmol) in 20 mL trockenem CH_2Cl_2 suspendiert. Anschließend wurde 2,6-Dihydroxyanthrazen (0,5 g; 2,4 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Umsatz mit Dünnschichtchromatografie (Silikagel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (98:2)) verfolgt wurde. Nach 48 h wurde die Reaktion abgebrochen. Der entstandene Harnstoff wurde abfiltriert und das Lösemittel abrotiert. Anhand säulenchromatografischer Reinigung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (98:2), $R_f = 0,7$) wurde das Produkt erhalten.

Ausbeute: 92%.

Schmelzpunkt: 285 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 8.42 (2H, s, H-16); 8.21 (4H, d, H-9); 8.04 (2H, d, H-14); 7.83 (2H, d, H-18); 7.36 (2H, d, H-13); 7.00 (4H, d, H-8); 5.87 (2H, m, H-3); 5.1 (4H, m, H-1/H-2); 4.08 (4H, t, H-6); 2.28 (4H, m, H-4); 1.94 (4H, m, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , δ): 165.1 (C-11), 163.5 (C-7), 148.3 (C-12), 137.5 (C-3), 132.4 (C-8), 131.5 (C-17), 130.2 (C-14), 129.6 (C-15), 126.2 (16), 122.3 (C-10), 121.6 (C-1), 118.1 (C-12), 115.5 (C-7), 114.4 (C-18), 67.5 (C-6), 30.0 (C-4), 28.3 (C-5) ppm.

IR (ATR, ν_{max} [cm^{-1}]): 3083 (ν CH_{Ar}), 2945-2877 (ν CH_2 , CH_3), 1717 (ν C=O), 1604 (ν C=C), 1509 (ν C=C_{Ar}), 1464 (δ CH_2), 1255 (ν COO), 1160 (ν OCC), 900 (δ CH_{Ar}) cm^{-1} .

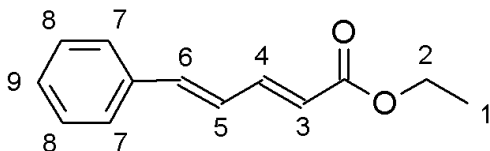
Elementar Analyse: kalkuliert C(77.8), H (5.84), O (16.36) gefunden C (77.1), H (5.90), O (15.70).

HRMS (m/z): kalkuliert für C₄₄H₅₀NO₆, 688.3633; gefunden 688.3628 [M]⁺.

5.4.8 Synthese von Cinnamylidenessigsäureethylester

CAA (1 g, 6 mmol) wurde unter Zugabe von 2-3 Tropfen konzentrierter H₂SO₄ für 8 h in 20 mL trockenem Ethanol unter Rückfluss gerührt. Nach Kühlung des Ansatzes, wurden 50 mL 5%-iger NaOH-Lösung zugegeben. Die Mischung wurde mit CHCl₃ extrahiert, die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie (Kieselgel, CH₂Cl₂, R_f = 0,7) gereinigt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 70%



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 7,5 (m, 2-H, H-4/H-9) , 7.37 (m, 4-H, H-7/H-8) , 6.88 (m, 2H, H-5/H-6); 6.00 (d, 1H, H-3), 4.23(2H, m, H-2), 1.31 (t,3H, H-1) ppm.

IR (ATR, ν_{max} [cm⁻¹]): 3070 (ν CH_{Ar}), 2945-2874 (ν CH₂, CH₃), 1727 (ν C=O), 1606 (ν C=C), 1510 (ν C=C_{Ar}), 1464 (δ CH₂), 1252 (ν COO), 1072 (ν OCC), 842 (δ CH_{Ar}).

5.4.9 Synthese von LCE-PSS

Die Oberfläche von LCEMeHq(10) wurde gemäß AAV-6 mit O₂-Plasma aktiviert. Im Anschluss wurde LCEMeHq(10) unter Argonatmosphäre kurz in HDI und dann in vertikaler Lage in einen Vakuumtrockenschrank platziert. Die Reaktion wurde bei 30 °C unter verminderten Druck für 1 h durchgeführt. Im Anschluss wurde das so behandelte LCE-MeHq(10) in eine konzentrierte PSS(40)-Lösung getaucht und erneut für 1 h, bei 30 °C unter verminderten Druck in einen Vakuumtrockenschrank platziert. Nicht reagierte Polymere bzw. Diisocyanate wurden durch Extraktion mit Toluol entfernt. Die Trocknung des LCE-PSSS erfolgte für 48 h bei 30 °C im Vakuumtrockenschrank.

5.5 Multi-stimuli Formgedächtnisexperiment

5.5.1 Experiment zur Kombination aus licht-induziertem Formänderungs- und thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt

Bezüglich der Bestrahlungsexperimente der LCE-x-yy wurde eine 500 W Hochdruck-Hg(Xe)-Lampe (LOT Oriol, Darmstadt, Deutschland) verwendet. Diese war ausgerüstet mit einem wärmeabsorbierendem Wasserfilter und einem dichroischen Filter welcher UV-Licht des Wellenlängenbereichs von 280-400 nm reflektiert (beide LOT Oriol, Darmstadt, Deutschland). Die Kombination aus licht-induziertem Formänderungseffekt und thermisch-induziertem Formgedächtniseffekt wurde anhand des folgenden Experimentes untersucht.

Der lichtinduzierte Formänderungseffekt wurde ermöglicht, indem das entsprechende LCE-x-yy mittels eines Heiztisches LTS350 (Linkam, Tadworth, UK) auf 80 °C erwärmt und mit UV-Licht des Wellenlängenbereichs von 280-400 nm bestrahlt wurde. Anschließend wurde die Probe auf 40 °C mit einer Kühlrate von 30 °C·min⁻¹ mit Hilfe des Heiztisches abgekühlt und die Bestrahlung mit UV-Licht beendet. Im Anschluss wurde die Probe erneut auf 80 °C erwärmt. Die einzelnen Schritte wurden mit einer Digitalkamera aufgezeichnet und die erhaltenen Verformungen wurden mit der Software GIMP® ausgewertet.

5.5.2 Experiment zur Kombination aus thermisch induzierten Formänderungs- und licht-induzierten Formgedächtnisexperiment

Die Erwärmung und Bestrahlung des LCE-PSS wurde in einer Thermokammer durchgeführt (Abbildung 58). Der Innenraum dieser Kammer wurde mit einer handelsüblichen Heizpistole erwärmt, bzw. mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Die Temperatur wurde über den eingebauten Temperaturfühler kontrolliert. Um die Bestrahlung der Probe zu realisieren wurde eine Omnicure S2000 Bestrahlungseinheit (Lumen Dynamics Inc., Montana, Kanada) verwendet. Diese ist mit einem Filter, welcher Licht des Wellenlängenbereichs zwischen 320 und 390 nm transmittiert, ausgerüstet. Der verwendete Lichtleiter teilte den ursprünglichen Lichtstrahl und ermöglichte somit eine beidseitige Bestrahlung der Probe.

LCE-PSS wurde in der Thermokammer platziert und auf 90 °C aufgewärmt. Anschließend erfolgte die Bestrahlung mit UV-Licht für 30 min ($0,27 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Nach dem Abschalten der Lichtquelle wurde die Probe auf 30 °C abgekühlt. Die einzelnen Schritte wurden mit einer Videokamera aufgezeichnet.

Referenzen

1. Lendlein, A.; Behl, M.; Razaq, M. Y. *Advanced Materials* **2010**, 22, (31), 3388-3410.
2. Lee, K. M.; Koerner, H.; Vaia, R. A.; Bunning, T. J.; White, T. J. *Soft Matter* **2011**, 7, (9), 4318-4324.
3. Lee, K. M.; Tabiryan, N. V.; Bunning, T. J.; White, T. J. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, (2), 691-698.
4. Lee, K. M.; Smith, M. L.; Koerner, H.; Tabiryan, N.; Vaia, R. A.; Bunning, T. J.; White, T. J. *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, (15), 2913-2918.
5. Smets, G. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1975**, 13, (10), 2223-2231.
6. Saltiel, J.; Sun, Y. P., Cis-Trans Isomerization of C=C Double Bonds. In *Studies in Organic Chemistry, Vol. 40: Photochromism, Molecules and Systems*, Dürr, H.; Bouas-Laurent, H., Eds. Elsevier: Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1990; pp 64 - 164.
7. Rau, H., Azo Compounds. In *Studies in Organic Chemistry, Vol. 40: Photochromism, Molecules and Systems* Dürr, H.; Bouas-Laurent, H., Eds. Elsevier: Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1990; pp 165-188.
8. Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1969**, 8, (11), 781-853.
9. Tanaka, H.; Honda, K. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1977**, 15, (11), 2685-2689.
10. Mamada, A.; Tanaka, T.; Kungwachakun, D.; Irie, M. *Macromolecules* **1990**, 23, (5), 1517-1519.
11. Andreopoulos, F. M.; Deible, C. R.; Stauffer, M. T.; Weber, S. G.; Wagner, W. R.; Beckman, E. J.; Russell, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (26), 6235-6240.
12. Tanaka, H.; Otomegawa, E. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1974**, 12, (5), 1125-1130.
13. Stegemeyer, H., *Topics in Physical Chemistry Vol. 3: Liquid Crystals*. Springer: New York, 1994; Vol. 3.
14. Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W., *Handbook of Liquid Crystals*. Wiley-VCH: Weinheim New York, 1998; Vol. 1.
15. Kim, S. T.; Finkelmann, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, (6), 429-433.
16. Mc Ardle, C. B., *Side Chain Liquid Crystalline Polymers*. Blackie: Glasgow, 1989.
17. Zentel, R., Liquid Crystalline Polymers. In *Topics in Physical Chemistry Vol.3: Liquid Crystals*, Stegemeyer, H., Ed. Springer New York 1994.
18. Weiss, R. A.; Ober, C. K., *Liquid Crystalline Polymers*. 1990.
19. Schatzle, J.; Finkelmann, H. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1987**, 142, (1-4), 85-100.

20. Finkelmann, H. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1987**, 26, (9), 816-824.
21. Percec, V.; Hahn, B. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1989**, 27, (7), 2367-2384.
22. Rudolf, Z. *Advanced Materials* **1989**, 1, (10), 321-329.
23. Percec, V.; Tomazos, D. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1989**, 27, (3), 999-1015.
24. Hsu, C. S.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1989**, 27, (2), 453-466.
25. De Gennes, P. G. *Physics Letters A* **1969**, 28, (11), 725-726.
26. Finkelmann, H.; Kock, H. J.; Rehage, G. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1981**, 2, (4), 317-322.
27. Wermter, H.; Finkelmann, H. *e-polymers* **2001**, (013).
28. Bergmann, G. H. F.; Finkelmann, H.; Percec, V.; Zhao, M. Y. *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, 18, (5), 353-360.
29. Davis, F. J. *Journal of Materials Chemistry* **1993**, 3, (6), 551-562.
30. Davis, F. J.; Mitchell, G. R. *Polymer* **1996**, 37, (8), 1345-1351.
31. Chien, L. C.; Cada, L. G. *Macromolecules* **1994**, 27, (14), 3721-3726.
32. Naciri, J.; Srinivasan, A.; Jeon, H.; Nikolov, N.; Keller, P.; Ratna, B. R. *Macromolecules* **2003**, 36, (22), 8499-8505.
33. Warner, M.; Terentjev, E. M., *Liquid Crystal Elastomers*. Oxford University Press: Oxford, UK, 2003.
34. Jürgen Küpfer, H. F. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1991**, 12, (12), 717-726.
35. Bispo, M.; Guillon, D.; Donnio, B.; Finkelmann, H. *Macromolecules* **2008**, 41, (9), 3098-3108.
36. Donnio, B.; Wermter, H.; Finkelmann, H. *Macromolecules* **2000**, 33, (21), 7724-7729.
37. Komp, A.; Ruhe, J.; Finkelmann, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26, (10), 813-818.
38. Wu, H. M.; Tang, J. H.; Luo, Q.; Sun, Z. M.; Zhu, Y. M.; Lu, Z. H.; Wei, Y. *Applied Physics B-Lasers and Optics* **1996**, 62, (6), 613-618.
39. Lu, R. B.; Xu, K. S.; Zhang, Z. K.; Zhong, J. H.; Li, G. Z.; Wu, H. M.; Lu, Z. H. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1996**, 289, 77-87.
40. Warner, M.; Gelling, K. P.; Vilgis, T. A. *Journal of Chemical Physics* **1988**, 88, (6), 4008-4013.
41. Tajbakhsh, A. R.; Terentjev, E. M. *European Physical Journal E* **2001**, 6, (2), 181-188.
42. Ohm, C.; Brehmer, M.; Zentel, R. *Advanced Materials* **2010**, 22, (31), 3366-3387.
43. Jiang, H. Y.; Kelch, S.; Lendlein, A. *Advanced Materials* **2006**, 18, (11), 1471-1475.
44. Kaiser, A.; Winkler, M.; Krause, S.; Finkelmann, H.; Schmidt, A. M. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (4), 538-543.
45. Urayama, K. *Macromolecules* **2007**, 40, (7), 2277-2288.
46. Hiraoka, K.; Finkelmann, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, (6), 456-460.
47. Hiraoka, K.; Sagano, W.; Nose, T.; Finkelmann, H. *Macromolecules* **2005**, 38, (17), 7352-7357.

48. Ren, W.; McMullan, P. J.; Griffin, A. C. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, (18), 1896-1899.
49. Ahir, S. V.; Tajbakhsh, A. R.; Terentjev, E. M. *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, (4), 556-560.
50. Thomsen, D. L.; Keller, P.; Naciri, J.; Pink, R.; Jeon, H.; Shenoy, D.; Ratna, B. R. *Macromolecules* **2001**, 34, (17), 5868-5875.
51. Schatzle, J.; Kaufhold, W.; Finkelmann, H. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1989**, 190, (12), 3269-3284.
52. Hammerschmidt, K.; Finkelmann, H. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1989**, 190, (5), 1089-1101.
53. Shenoy, D. K.; Thomsen, D. L.; Srinivasan, A.; Keller, P.; Ratna, B. R. *Sensors and Actuators a-Physical* **2002**, 96, (2-3), 184-188.
54. Spillmann, C. M.; Naciri, J.; Chen, M. S.; Srinivasan, A.; Ratna, B. R. *Liquid Crystals* **2006**, 33, (4), 373-380.
55. Spillmann, C. A.; Naciri, J.; Martin, B. D.; Farahat, W.; Herr, H.; Ratna, B. R. *Sensors and Actuators a-Physical* **2007**, 133, (2), 500-505.
56. Madden, J. D. W.; Vandesteeg, N. A.; Anquetil, P. A.; Madden, P. G. A.; Takshi, A.; Pytel, R. Z.; Lafontaine, S. R.; Wieringa, P. A.; Hunter, I. W. *Ieee Journal of Oceanic Engineering* **2004**, 29, (3), 706-728.
57. Mirfakhrai, T.; Madden, J. D. W.; Baughman, R. H. *Materials Today* **2007**, 10, (4), 30-38.
58. Yang, H.; Buguin, A.; Taulemesse, J. M.; Kaneko, K.; Mery, S.; Bergeret, A.; Keller, P. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (41), 15000-15004.
59. Eisenbach, C. D. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1980**, 1, (5), 287-292.
60. Eisenbach, C. D. *Polymer* **1980**, 21, (10), 1175-1179.
61. Ikeda, T.; Tsutsumi, O. *Science* **1995**, 268, (5219), 1873-1875.
62. Ikeda, T.; Mamiya, J.; Yu, Y. L. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, (4), 506-528.
63. Mamiya, J. I.; Yoshitake, A.; Kondo, M.; Yu, Y.; Ikeda, T. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, (1), 63-65.
64. Yu, Y. L.; Nakano, M.; Shishido, A.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, (9), 1637-1643.
65. Barrett, C. J.; Mamiya, J. I.; Yager, K. G.; Ikeda, T. *Soft Matter* **2007**, 3, (10), 1249-1261.
66. Yu, Y. L.; Nakano, M.; Ikeda, T. *Nature* **2003**, 425, (6954), 145-145.
67. Yamada, M.; Kondo, M.; Mamiya, J. I.; Yu, Y. L.; Kinoshita, M.; Barrett, C. J.; Ikeda, T. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, (27), 4986-4988.
68. Chen, M.; Huang, H.; Zhu, Y.; Liu, Z.; Xing, X.; Cheng, F.; Yu, Y. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 102, 667-672.
69. Finkelmann, H.; Nishikawa, E.; Pereira, G. G.; Warner, M. *Physical Review Letters* **2001**, 8701, (1), -.
70. Sanchez-Ferrer, A.; Merkalov, A.; Finkelmann, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32, (8), 671-678.
71. Lendlein, A.; Kelch, S. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41, (12), 2034-2057.
72. Behl, M.; Zotzmann, J.; Lendlein, A. *Shape-Memory Polymers* **2010**, 226, 1-40.
73. Behl, M.; Lendlein, A. *Materials Today* **2007**, 10, (4), 20-28.
74. Lendlein, A. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, (17), 3332-3334.

75. Huang, W. M.; Ding, Z.; Wang, C. C.; Wei, J.; Zhao, Y.; Purnawali, H. *Materials Today* **2010**, 13, (7-8), 44-51.
76. Queslel, J.-P.; Mark, J. E., Rubber Elasticity and Characterization of Networks. In *Comprehensive Polymer science: The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers, Vol. 2: Polymer Properties*, Booth, C.; Price, C., Eds. Pergamon Press: Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Tokyo, Toronto, 1989; Vol. 2.
77. Mather, P. T.; Luo, X. F.; Rousseau, I. A. *Annual Review of Materials Research* **2009**, 39, 445-471.
78. Bellin, I.; Kelch, S.; Langer, R.; Lendlein, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, 103, (48), 18043-18047.
79. Qin, H. H.; Mather, P. T. *Macromolecules* **2009**, 42, (1), 273-280.
80. Rousseau, I. A.; Mather, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (50), 15300-15301.
81. Kim, B. K. *Express Polymer Letters* **2008**, 2, (9), 614.
82. Langer, R.; Tirrell, D. A. *Nature* **2004**, 428, (6982), 487-492.
83. Langer, R. S.; Lendlein, A. Biodegradable shape memory polymeric sutures. October, 2003.
84. Langer, R. S.; Lendlein, A.; Schmidt, A.; Grablowitz, H. Biodegradable shape memory polymers. August, 1999.
85. Kim, B. K.; Shin, Y. J.; Cho, S. M.; Jeong, H. M. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2000**, 38, (20), 2652-2657.
86. Yu, H.; Ikeda, T. *Advanced Materials*, n/a-n/a.
87. Coqueret, X.; Elachari, A.; Hajaiej, A.; Lablachecombier, A.; Loucheux, C.; Randrianarisoa, L. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1991**, 192, (7), 1517-1534.
88. Hajaiej, A.; Coqueret, X.; Lablachecombier, A.; Loucheux, C. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1989**, 190, (2), 327-340.
89. Lendlein, A.; Jiang, H. Y.; Junger, O.; Langer, R. *Nature* **2005**, 434, (7035), 879-882.
90. Li, X. J.; Wen, R. B.; Zhang, Y.; Zhu, L. R.; Zhang, B. L.; Zhang, H. Q. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (2), 236-245.
91. Sandner, M. R.; Trecker, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89, (22), 5725-&.
92. Maerov, S. B. *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **1965**, 3, (2pa), 487-&.
93. Rousseau, I. A.; Qin, H. H.; Mather, P. T. *Macromolecules* **2005**, 38, (10), 4103-4113.
94. Coates, G. W.; Dunn, A. R.; Henling, L. M.; Ziller, J. W.; Lobkovsky, E. B.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (15), 3641-3649.
95. Bikiaris, D.; Prinos, J.; Botev, M.; Betchev, C.; Panayiotou, C. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 93, (2), 726-735.
96. Cojocariu, C.; Rochon, P. *Macromolecules* **2005**, 38, (23), 9526-9538.
97. Gallot, B.; Monnet, F. *European Polymer Journal* **1996**, 32, (2), 147-151.
98. Wei, J.; Yu, Y. *Soft Matter*.
99. Neises, B.; Steglich, W. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1978**, 17, (7), 522-524.
100. Boldt, P. *Chemische Berichte* **1967**, 100, (4), 1270-1280.
101. Dewar, M. J. S.; Goldberg, R. S. *Journal of Organic Chemistry* **1970**, 35, (8), 2711-&.
102. Dewar, M. J. S.; Goldberg, R. S. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 92, (6), 1582-&.

103. Caruso, U.; Pragliola, S.; Roviello, A.; Sirigu, A.; Iannelli, P. *Macromolecules* **1995**, 28, (18), 6089-6094.
104. McL Mathieson, A.; Robertson, J. M.; Sinclair, V. C. *Acta Crystallographica* **1950**, 3, (4), 245-250.
105. Sagara, Y.; Yamane, S.; Mutai, T.; Araki, K.; Kato, T. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, (12), 1869-1875.
106. Marti, E. E. *Thermochimica Acta* **1972**, 5, (2), 173-220.
107. Clough, S. B.; Blumstein, A.; deVries, A., X-Ray Diffraction from Polymers with Mesomorphic Order. In *Mesomorphic Order in Polymers*, Blumstein, A., Ed. American Chemical Society: Washington, DC, 1978; pp 1-11.
108. Suzuki, A.; Tanaka, T. *Nature* **1990**, 346, (6282), 345-347.
109. Goretzki, C.; Ritter, H. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198, (1), 59-69.
110. Andreopoulos, F. M.; Beckman, E. J.; Russell, A. J. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2000**, 38, (9), 1466-1476.
111. Rennert, J.; Grossman, D. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1971**, (Nsep), 37-&.
112. Rennert, J. *Photographic Science and Engineering* **1971**, 15, (1), 60-&.
113. Leube, H.; Finkelmann, H. *Polymer Bulletin* **1988**, 20, (1), 53-57.
114. Lemaitre, E.; Coqueret, X.; Mercier, R.; Lablachecombier, A.; Loucheux, C. *Journal of Applied Polymer Science* **1987**, 33, (6), 2189-2201.
115. Coqueret, X.; Lablachecombier, A.; Loucheux, C. *European Polymer Journal* **1988**, 24, (8), 713-718.
116. Coqueret, X.; Lablachecombier, A.; Loucheux, C. *European Polymer Journal* **1988**, 24, (12), 1137-1143.
117. Rennert, J. *Photographic Science and Engineering* **1971**, 15, (1), 60-3.
118. Madec, P. J.; Marechal, E. *Advances in Polymer Science* **1985**, 71, 153-228.
119. Carey, F. A.; Sundberg, R. J., *Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis*. 3rd ed.; Springer: New York, 1993.
120. Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J. P.; Lapouyade, R. *Chemical Society Reviews* **2000**, 29, (1), 43-55.
121. Chandros.Ea; Ferguson, J. *Journal of Chemical Physics* **1966**, 45, (10), 3564-&.
122. Edwin, A. C. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43, (11), 4175-4176.
123. Roualdes, S.; Hovnanian, N.; van der Lee, A.; Sanchez, J.; Durand, J. *Journal De Physique Iv* **1999**, 9, (P8), 1147-1154.
124. Steen, M. L.; Jordan, A. C.; Fisher, E. R. *Journal of Membrane Science* **2002**, 204, (1-2), 341-357.
125. Grace, J. M.; Gerenser, L. J. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2003**, 24, (3-4), 305-341.
126. Yactine, B.; Ganachaud, F.; Senhaji, O.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2005**, 38, (6), 2230-2236.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Schematische Darstellung von lichtinduzierten Isomerisierungen und reversiblen photochemischen Reaktionen a) <i>trans</i> – <i>cis</i> Photoisomerisierung von Azobenzol-Gruppen und Stilben b) reversible Photodimerisierung aufgrund der [2+2]-Cycloaddition von Cinnamylidenessigsäure-Gruppen.....	3
Abbildung 2. Ausgewählte flüssigkristalline Phasen: I) nematische Phase, II) smektische-A-Phase und III) smektische-C-Phase.....	4
Abbildung 3. Klassifizierung von flüssigkristallinen Polymeren: I) Hauptkettenpolymere, II) Seitenkettenpolymere, III) Kombination aus Seitenketten- und Hauptkettenpolymeren.....	5
Abbildung 4. Schematische Darstellung des thermisch-induzierten Formänderungseffektes: Das Polymer wird kontaktlos durch die Anwendung eines externen Stimulus in eine temporäre Form überführt. Das Aussetzen des Stimulus hat die sofortige Wiederherstellung der permanenten Form zur Folge.....	7
Abbildung 5. Schematische Darstellung des Formgedächtniseffektes: Ein Polymermaterial wird aus seiner permanenten Form mechanisch in eine temporäre Form überführt und diese dann fixiert. Dies wird auch als Programmierung bezeichnet. Durch den Einfluss eines externen Stimulus wird die Fixierung gelöst und die permanente Form wiederhergestellt.....	10
Abbildung 6. Prinzip der Kombination vom Formänderungs- und Formgedächtniseffekt. Durch die Anwendung von Stimulus I erfolgt die kontaktlose Deformation der permanenten Form in die temporäre Form. Bei Verwendung von Stimulus II wird aufgrund der Ausbildung temporärer Netzpunkte die temporäre Form fixiert und die Anwendung von Stimulus I und Stimulus II wird beendet (Fixierung). Die permanente Form wird zurückerhalten bei erneuter Verwendung von Stimulus II, welcher die Auflösung der temporären Netzpunkte ermöglicht.....	13
Abbildung 7. Schematische Darstellung der Kombination aus licht-induziertem Formänderungseffekt und thermisch-induziertem Formgedächtniseffekt aus makroskopischer Sicht.....	14

Abbildung 8. Schematische Darstellung der Kombination aus licht-induziertem Formänderungseffekt und thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt aus mikroskopischer Sicht.	16
Abbildung 9. Schematische Darstellung der Kombination aus thermisch-induziertem Formänderungseffekt und licht-induziertem Formgedächtniseffekt, aus makroskopischer Sicht.....	17
Abbildung 10. Schematische Darstellung des hierarchisch strukturierten Materials aus a) makroskopischer Sicht und b) aus mikroskopischer Sicht, sowie die Darstellung der Kombination aus thermisch-induziertem Formänderungseffekt und licht-induziertem Formgedächtniseffekt.	19
Abbildung 11. Synthesekonzept für den Aufbau von a) NMC-LCP und b) NMC-LCE. ...	22
Abbildung 12. Synthesekonzept zum Aufbau der photosensitiven Schicht.....	23
Abbildung 13. Schematische Darstellung des Synthesekonzeptes für die Anbindung der photosensitiven Schicht an die Oberfläche des flüssigkristallinen Kerns (grüner Kasten).....	24
Abbildung 14. Synthese der Ausgangsverbindungen AM7, AM9 und ACL.....	26
Abbildung 15. DSC-Kurven von AM7, AM9 und ACL. Die flüssigkristallinen Phasen wurden unter dem POM bestimmt und wie folgt bezeichnet: Cr: kristalline Phase, SmC: smektisch-C Phase, N: nematische Phase und I: isotrope Phase.....	27
Abbildung 16. Synthese der flüssigkristallinen Elastomere.....	28
Abbildung 17. Einfluss der Konzentration von ACL auf die Morphologie von LCE-9-yy. Äquatoriale (rote Linie) und meridionale (schwarze Linie) Streukurven aus den WAXS-Messungen sind dargestellt. Die eingefügten Bilder repräsentieren zweidimensionale Beugungsmuster äquatorial (l) und meridional(r).	30
Abbildung 18. Streukurven der SAXS-Messungen für LCEs mit 10 (schwarz), 20 (blau) und 50 (rot) mol% ACL. Die d-Abstände der Schichten wurden bestimmt.	31
Abbildung 19. a) POM-Bilder von LCE-7-20 parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zur Polarisationsrichtung, b) FT-IR Spektrum von LCE-7-20 parallel (rote Linie) und senkrecht (schwarze Linie) zur Orientierungsrichtung, c) Azimuthale Integration des amorphen Halos von LCE-7-20 parallel (rote Linie) und senkrecht (schwarze Linie) zur Orientierungsrichtung.....	32
Abbildung 20. a) Licht-induzierter Formänderungseffekt am Beispiel von LCE-7-20 a-I) permanente Form oberhalb von T_g (90 °C), a-II) kontaktlose Deformation aufgrund der Bestrahlung mit UV-Licht des Wellenlängenbereiches von 280-400 nm (0,85	

W·cm ⁻²) und a-III) Wiederherstellung der permanenten Form nach Aussetzen der Bestrahlung mit UV-Licht. b) Kombination von licht-induziertem Formänderungs- und thermisch-induzierten Formgedächtniseffekt am Beispiel von LCE-7-20, b-I) Permanente Form oberhalb von T_g (90 °C), b-II) spannungsfreie Deformation aufgrund der Bestrahlung mit UV-Licht des Wellenlängenbereiches von 280-400 nm (0,85 W·cm ⁻²), b-III) Fixierung der temporären Form mittels Abkühlen der Probe auf 30 °C und b-IV) Wiederherstellung der permanenten Form mittels Aufheizen über T_g (80 °C).....	34
Abbildung 21. Bestimmung der verschiedenen Winkel zur Quantifizierung des Formgedächtniseffektes.....	35
Abbildung 22. Einfluss des Anteils von ACL auf θ_{Max} für LCE-7-YY (schwarz) und LCE-9-yy (rot).....	36
Abbildung 23. Einfluss des Anteils von ACL auf R_f für LCE-7-YY (schwarz) und LCE-9-yy (rot).....	37
Abbildung 24. Synthesekonzept zur Herstellung der Monomere.....	38
Abbildung 25. Synthese von 4-Pentenyl oxybenzoesäure E1.....	39
Abbildung 26. Synthese von M-tBHq.....	40
Abbildung 27. ¹ H-NMR Spektrum von M-tBHq (CDCL ₃ , 500 MHz).....	41
Abbildung 28. Synthese von M-Anthra.....	42
Abbildung 29. ¹ H-NMR Spektrum von M-Anthra(CDCL ₃ , 500 MHz).....	43
Abbildung 30. DSC-Kurven der Monomere M-tBHq, M-MeHq, M-Anthra.....	44
Abbildung 31. POM-Untersuchungen der Monomere a) M-tBHq, b) M-MeHq und c) M-Anthra.....	46
Abbildung 32. POM-Bilder von M-Anthra, während des Aufheizens von 25 °C bis 285 °C und auf 25 °C zurück.....	47
Abbildung 33. Thermisches Verhalten von M-Anthra während des 1.) ersten Aufheizens bis 200 °C, 2.) zweiten Aufheizens bis 300 °C und 3.) dritten Aufheizens bis 300 °C. Die flüssigkristalline Phase wurde unter dem POM identifiziert und wie folgt bezeichnet: Cr: kristalline Phase, SmX: undefinierte smektische Phase und I: isotrope Phase.....	47
Abbildung 34. Synthesekonzept zum Aufbau der NMC-LCP.....	48
Abbildung 35. DSC-Kurven der Copolymerreihen a) LCPMeHQ(x) und b) LCPAnthra(x) (zweite Aufheizung).....	49

Abbildung 36. POM-Aufnahmen von LCPAnthra(10) bei a) $T < T_{NI}$, b) $T > T_{NI}$ und c) $T < T_{NI}$	50
Abbildung 37. WAXS-Streubild von I) LCPMeHq(0), II) LCPMeHq(10) und III) LCPAnthra(10).	50
Abbildung 38. Synthese nematischer NMC-LCE.	52
Abbildung 39. Thermogramm von a) LCEMeHq(2) (grün), LCEMeHq(4) (magenta), LCEMeHq(6) (rot), LCEMeHq(10) (dunkelgelb), b) LCEAnthra(2) (blau) und LCEMeHq(4) (türkis).	54
Abbildung 40. Azimuthale Integration von a) LCEMeHq(0) (schwarz), LCEMeHq(2) (grün), LCEMeHq(4) (magenta), LCEMeHq(6) (rot), LCEMeHq(10) (dunkelgelb), b) LCEAnthra(2) (blau) und LCEMeHq(4) (türkis).	55
Abbildung 41. Zyklisch, thermomechanische Messungen von a) LCEMeHq(10) (dunkelgelb, zweite Aufheizung und zweite Abkühlung), b) LCEMeHq(4) (magenta), LCEMeHq(6) (rot), LCEMeHq(10) (dunkelgelb), LCEAnthra(2) (blau) und LCEMeHq(4) (türkis).	56
Abbildung 42. Modellsbstanz Cinnamylidenessigsäureethylester (CAE).	57
Abbildung 43. UV-Spektrum von CAE (schwarze Linie) nach der Bestrahlung mit $\lambda > 280$ nm für 30 Sekunden (rote Linie) und nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm für 2 Minuten (blaue Linie).	58
Abbildung 44. Synthese des reaktiven Vorläuferoligomers PMHSAGE(x).	60
Abbildung 45. Abnahme der Si-H-Schwingungsbande (2160 cm^{-1}) mit zunehmender Reaktionsdauer a) 2 h, b) 12 h und c) 20 h.	61
Abbildung 46. Synthese von PSS(x).	62
Abbildung 47. a) $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von PSS(100) (CDCl_3 , 500 MHz), b) FT-IR Spektrum von PSL100.	63
Abbildung 48. Reversible Photoschaltung von PSS(40).	64
Abbildung 49. UV/VIS-Spektrum von PSS(40) (schwarze Linie), sowie die Bestrahlung mit UV-Licht des Wellenlängenbereichs $\lambda > 260$ nm (rote Linie) für 90 Sekunden und mit UV-Licht $\lambda = 254$ nm (blaue Linie) für 6 Minuten.	65
Abbildung 50. Aktivierung der Oberfläche des LCEs mittels O_2 -Plasma, wodurch sauerstoffhaltige Gruppen entstehen (hier idealisiert dargestellt durch Hydroxyl-Gruppen).	67

Abbildung 51. Fortschrittswinkel der Oberfläche von LCEMeHq(10) a) vor und b) nach der Behandlung mit O ₂ -Plasma.	67
Abbildung 52. Zyklisch, thermomechanische Messungen vor (schwarz) und nach (grün) der Behandlung mit Sauerstoffplasma.....	69
Abbildung 53. Synthesekonzept der Anbindung der photosensitiven Schicht (PSS(40)) an die Oberfläche von LCEMeHq(10) (grauer Kasten).	70
Abbildung 54. Bilder von LCE-PSS a) nach der Kopplungsreaktion, b) nach der Kopplungsreaktion ohne Aktivierung der Oberfläche und c) nach der Kopplungsreaktion mit aktivierter Oberfläche, aber ohne Zugabe des HDIs.	71
Abbildung 55. FT-IR Spektrum von a) PSS(40), b) LCEMeHq(10) und c) LCE-PSS.....	72
Abbildung 56. Ramanspektroskopische Untersuchung der Verteilung der PSS(40) im LCE- PSS bei einer Tiefe von 0 µm, 30 µm und 50 µm.	73
Abbildung 57. Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum der Verteilung der PSS(40) im LCE- PSS bei einer Tiefe von 0 µm, 30 µm und 50 µm. Hierbei signalisiert die Farbe der Doppelbindung die Zugehörigkeit dieser Gruppe zu PSS(40) bzw. zu LCEMeHq(10).....	74
Abbildung 58. Aufbau des Experimentes zur Realisierung der Kombination aus thermisch induziertem Formänderungs- mit dem licht-induzierten Formgedächtniseffekt. Die Zahlen bezeichnen die wichtigsten Elemente des Experiments: 1 – Lichtleiter, 2 – LCEPSS, 3- Temperaturfühler und 4- Temperaturkammer.	75
Abbildung 59. I. a.) Thermisch-induzierter Formänderungseffekt von LCEPSS (30 °C), b.) kontaktlose Deformation aufgrund der Erwärmung oberhalb von T_{NI} und c.) Wiederherstellung der permanenten Form nach Abkühlung der Probe unterhalb von T_{NI}	77