

Flüssigkristalline Polymere

Von Heino Finkelmann*

Das flüssigkristalline Verhalten niedermolekularer Verbindungen ist seit einem Jahrhundert bekannt; synthetische Polymere werden seit vielen Jahrzehnten im großen Maßstab produziert. Vor einiger Zeit ist es nun gelungen, Polymere zu erzeugen, in denen die Strukturprinzipien flüssigkristalliner Verbindungen realisiert sind. Die resultierenden Materialien haben die erwarteten außergewöhnlichen Eigenschaften. Zahlreiche Anwendungen, nicht nur in der Optoelektronik, sind schon heute abzusehen.

1. Einleitung

Technischer Fortschritt ist direkt mit der Verfügbarkeit spezifischer und leistungsfähiger Werkstoffe verbunden. Gerade in der Makromolekularen Chemie zeigen die Entwicklungen der letzten Jahre, wie die gezielte Modifikation von Molekülstrukturen zu Materialien mit neuen Anwendungsperspektiven führt. Dabei sind die Variationsmöglichkeiten der Molekülstruktur allein schon bei den linearen Makromolekülen fast unerschöpflich: angefangen von der chemischen Konstitution der Monomereinheiten von Homo- und Copolymeren über die Einführung spezifischer Gruppen mit ausgewählten chemischen, photochemischen, optischen oder pharmakologischen Eigenschaften bis hin zum Aufbau von Blockcopolymeren, deren mikrophasenseparierte Blöcke zu geordneten Überstrukturen führen.

Aber nicht nur die molekulare Architektur bestimmt das Eigenschaftsbild eines Polymers, sondern von ganz wesentlicher Bedeutung ist auch der Phasenzustand, in dem sich der makromolekulare Stoff befindet. Aus diesem Grund sind in den letzten Jahrzehnten intensiv der kristalline (oder teilkristalline) Phasenzustand, die flüssige, isotrope Schmelze und der amorphe Glaszustand von makromolekularen Materialien untersucht worden. Der Gaszustand ist bei hochmolekularen Verbindungen ohne Zersetzung nicht realisierbar.

Diese Aufzählung der möglichen Phasenzustände eines Polymers ist aber noch nicht vollständig. Schon seit einem Jahrhundert ist bekannt, daß bestimmte niedermolekulare Verbindungen am Schmelzpunkt nicht direkt in eine isotrope Schmelze übergehen^[1]. Bei konstantem Druck liegen sie in einem definierten Temperaturbereich in einem Zustand vor, der einerseits die endliche Viskosität von Flüssigkeiten, andererseits die anisotropen physikalischen Eigenschaften von Kristallen aufweist. Diesen Aggregatzustand bezeichnet man als flüssigkristallinen Zustand; Substanzen, die ihn bilden, werden Flüssigkristalle genannt. Der flüssigkristalline Zustand ist in den letzten zwanzig Jahren intensiv an niedermolekularen Verbindungen erforscht worden, nachdem man vor allem in der Optoelektronik die außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Flüssigkristallen anzuwenden verstand^[2].

[*] Prof. Dr. H. Finkelmann

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

Es ist naheliegend, der Frage nachzugehen, ob der flüssigkristalline Phasenzustand bei makromolekularen Substanzen zu erreichen ist. Die Kombination von polymer-spezifischen Eigenschaften mit den anisotropen physikalischen Eigenschaften des Flüssigkristallzustandes spricht nicht nur interessante, neuartige Materialien, sondern eröffnet auch vielschichtige und neue theoretische, experimentelle und technologische Aussichten. Dabei wird dem Chemiker die Aufgabe gestellt, über den gezielten Aufbau von Molekülstrukturen hinaus einen definierten Phasenzustand des Materials zu realisieren.

Die Intention dieses Beitrags ist es zu zeigen, wie sich bei Kenntnis der Bauprinzipien niedermolekularer Flüssigkristalle (Abschnitt 2) mehrere Polymertypen mit potentiell flüssigkristallinen Eigenschaften ergeben (Abschnitt 3). An ausgesuchten Beispielen werden in den Abschnitten 4 bis 6 die Besonderheiten dieser Polymertypen aufgezeigt und Eigenschaften und Anwendungsperspektiven beschrieben.

2. Der flüssigkristalline Zustand

Legt man einen isobaren Schnitt durch das Zustandsdiagramm eines Flüssigkristalls (gestrichelte Linie in Abb. 1), befindet man sich bei tiefen Temperaturen ($T < T_m$) im Kristallzustand, der durch eine dreidimensionale Posi-

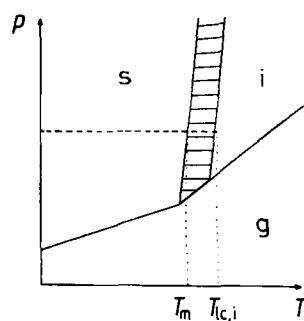


Abb. 1. pT -Diagramm einer Substanz, die eine flüssigkristalline Phase (schraffierter Zustandsbereich) bildet. s = kristallin; i = isotrop-flüssig; g = gasförmig; T_m = Schmelzpunkt; $T_{c,i}$ = Phasenumwandlungstemperatur flüssigkristallin-isotrop.

tionsfernordnung der Molekülschwerpunkte auf den Gitterplätzen des Kristalls gekennzeichnet ist. Bei Molekülen, die von der Kugelsymmetrie abweichen, sind weiterhin ausgezeichnete Molekülachsen – beispielsweise die längste Molekülachse – zueinander orientiert (Orientierungsfernordnung der Moleküllängsachsen). Bei nicht-kubischen

Kristallen führen Positions- und Orientierungsfernordnung zu anisotropen physikalischen Eigenschaften.

Am Schmelzpunkt T_m geht bei den meisten organischen Verbindungen sowohl die Orientierungsfernordnung als auch die Positionsfernordnung verloren, und es resultiert eine Schmelze, bei der nur noch Nahordnungen zwischen den Molekülen existieren. Die physikalischen Eigenchaften sind richtungsunabhängig (isotrop).

Orientierungs- und Positionsfernordnung der Moleküle müssen jedoch am Schmelzpunkt nicht immer spontan verschwinden. Ein mit steigender Temperatur stufenweiser Abbau zuerst der Positionsfernordnung in der ersten, zweiten und dritten Dimension und schließlich der Orientierungsfernordnung kann ebenfalls zur isotropen Schmelze führen. Zwischen Kristallzustand und isotroper Phase im Temperaturbereich $T_m < T < T_{lc,i}$ können also Aggregatzustände existieren (schraffierter Bereich in Abb. 1), deren Fernordnung geringer als im kristallinen Zustand ist. Der Verlust der Positionsfernordnung in mindestens einer Dimension hat einerseits zur Folge, daß hier nicht mehr der feste Zustand, sondern eine Flüssigkeit vorliegt. Das Vorhandensein einer Positionsfernordnung und/oder einer Orientierungsfernordnung der Moleküle führt aber andererseits (bei nicht-kubischer Symmetrie) zu den für Kristalle typischen anisotropen physikalischen Eigenschaften. Dieser Aggregatzustand wird deshalb als „flüssigkristalliner Zustand“ bezeichnet.

Systematische Untersuchungen haben ergeben, daß der flüssigkristalline Zustand nur bei Verbindungen auftritt, die eine ausgeprägte Form-Anisometrie aufweisen. Das sind stäbchen- oder scheibchenförmige Moleküle. Konformationsänderungen dürfen die Form-Anisometrie nicht wesentlich verändern; Voraussetzung ist deshalb eine relativ starre Molekülstruktur. Verbindungen mit diesem Bauprinzip nennt man mesogen. Einfache Grundstrukturen niedermolekularer, stäbchenförmiger, mesogener Verbindungen sind in Tabelle 1 angeführt^[3]. Entsprechend dem Ordnungszustand und den Anordnungsmöglichkeiten der stäbchen- und scheibchenförmigen Moleküle unterscheidet man mehrere Flüssigkristallphasen, deren wichtigste Typen in Abbildung 2 für stäbchenförmige Moleküle zusammengefaßt sind. Die Phasenstruktur wird dabei durch die chemische Konstitution der mesogenen Gruppe und die der übrigen Bestandteile des Moleküls bestimmt. Innerhalb einer homologen Reihe mesogener Verbindungen nimmt die Bildung der hochgeordneten smektischen Phasen im allgemeinen zu, wenn die flexiblen Ketten an den Enden der Längsachse der mesogenen Gruppe verlängert werden^[3].

Tabelle 1. Ausgewählte Grundstrukturen flüssigkristalliner Verbindungen mit stäbchenförmiger Molekülstruktur.

<chem>R-c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)R</chem>	$X = -C \equiv C-$
<chem>R-c1ccc(cc1)-c2ccccc2R</chem>	$-CH=CH-$
<chem>R-c1ccccc1-c2ccccc2R</chem>	$-CH=N-$
<chem>R-c1ccccc1-c2nnn(o)c2R</chem>	$-N=N-$
<chem>R-c1ccccc1-c2ccccc2R</chem>	$-N \overset{O}{\underset{\cdot}{=}} N-$
<chem>R-c1ccccc1-X-c2ccccc2R</chem>	$-COO-$
<chem>R-c1ccccc1-X-c2ccccc2R</chem>	\vdots
<chem>R-c1ccccc1-X-c2ccccc2R</chem>	$R, R^1, R^2 =$ Alkyl, Alkoxy
<chem>R-c1ccccc1-X-c2ccccc2R</chem>	Cl, NO ₂ , CN ...
<chem>R-c1ccccc1-X-c2ccccc2R</chem>	

3. Flüssigkristalline Polymere

Die Existenz des Flüssigkristallzustandes setzt starre, form-anisometrische Moleküle voraus. Der Aufbau von Polymeren mit potentiell flüssigkristallinen Eigenschaften ist bei Kenntnis dieser Strukturprinzipien sofort ersichtlich. Das Makromolekül muß entweder als Ganzes eine starre, stäbchen- oder scheibchenförmige Struktur aufweisen oder aber mesogene Gruppen als Monomereinheiten enthalten. Polymere, deren Gesamtstruktur mesogen ist, sind nur als Stäbchen – beispielsweise über eine starre helicale Sekundärstruktur – erreichbar. Dagegen ist für Polymere mit mesogenen Gruppen als Monomereinheiten eine Vielzahl von Strukturen denkbar, wobei man zwischen zwei grundsätzlich verschiedenen Typen differenzieren kann (Abb. 3):

1. Die mesogenen Gruppen befinden sich in der Polymerhauptkette. Diese Polymere werden als flüssigkristalline Hauptkettenpolymere bezeichnet (siehe Abschnitt 4).
2. Die mesogenen Gruppen sind seitenkettenartig an die Polymerhauptkette gebunden. Diese Polymere werden flüssigkristalline Seitenkettenpolymere genannt (siehe Abschnitt 5).

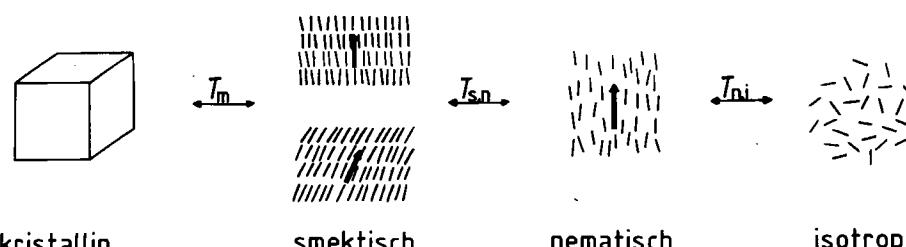


Abb. 2. Phasenabfolge einer flüssigkristallinen Substanz. Die Pfeile deuten die Vorzugsrichtung an, in der die Längsachsen der stäbchenförmigen Moleküle orientiert sind.

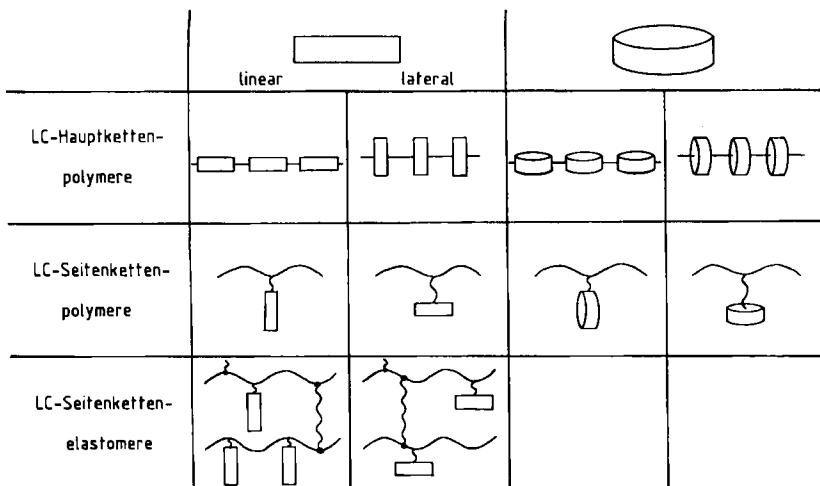


Abb. 3. Typen flüssigkristalliner Polymere, abgeleitet von mesogenen Molekülen. LC = flüssigkristallin.

Auf die flüssigkristallinen Seitenkettenelastomere wird in Abschnitt 6 eingegangen. Im Vergleich zu niedermolekularen Flüssigkristallen schränkt die Verknüpfung der mesogenen Gruppen zu Polymeren grundsätzlich deren Möglichkeiten zu Translations- und Rotationsbewegungen ein. Damit ist unmittelbar ein Einfluß auf den Existenzbereich der Flüssigkristallphase und eine Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften zu erwarten.

In den letzten Jahren sind außerordentlich viele Polymere synthetisiert und intensiv untersucht worden, die stäbchenförmige, mesogene Gruppen enthalten^[4]. Polymere mit scheibchenförmigen Monomereinheiten konnten erst in jüngerer Zeit erhalten werden^[5,6], ebenso Kombinationen von flüssigkristallinen Haupt- und Seitenkettenpolymeren und andere Strukturvarianten^[7-9].

Im folgenden werden deshalb nur die einfachen Polymere mit stäbchenförmigen mesogenen Gruppen in der Hauptkette oder in den Seitenketten besprochen. An ausgewählten Beispielen sollen die Synthesemöglichkeiten aufgeführt, die charakteristischen Eigenschaften beschrieben und Anwendungsperspektiven aufgezeigt werden.

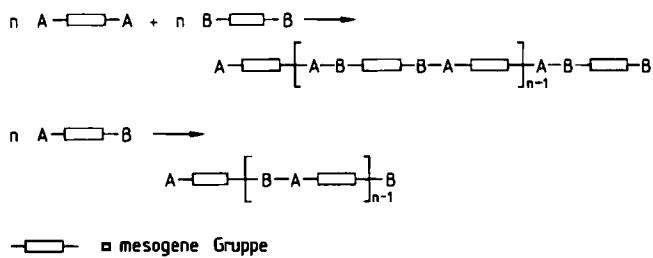
4. Flüssigkristalline Hauptkettenpolymere

4.1. Synthese und Struktur

Wie in Abbildung 3 schematisch gezeigt, können die mesogenen Strukturelemente in bezug auf ihre Längsachse linear oder lateral zu einem Makromolekül verbunden sein. Im ersten Fall werden Rotationen um die Querachse, im zweiten Fall Rotationen um die Längsachse der mesogenen Gruppen innerhalb der Hauptkette unterbunden. Während die lineare Anordnung eine mehr oder weniger starre Hauptkette ergibt, sollte die Hauptkette bei lateraler Anordnung etwa so flexibel wie in konventionellen Polymeren sein, zumindest senkrecht zu den mesogenen Gruppen. Die bisher synthetisierten Polymere gehören fast ausschließlich zur ersten Strukturvariante mit linearer Anordnung der mesogenen Gruppen. Die laterale Verknüpfung ist erst kürzlich beschrieben worden^[10].

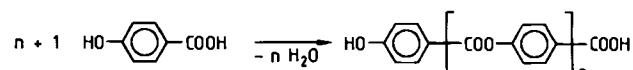
Für die Synthese der linearen Hauptkettenpolymere bietet sich die breite Palette der Polykondensationsreaktionen an. Im einfachsten Fall funktionalisiert man die von der niedermolekularen Chemie her bekannten flüssigkristallinen Verbindungen^[3] mit polykondensationsfähigen Grup-

pen und gelangt zu Polymeren (Schema 1). Die mesogene Gruppe kann sich von den einfachen Grundstrukturen in Tabelle 1 ableiten. Polykondensationsreaktionen zu Polyester, Polyamiden und Polyethern wurden dabei bevorzugt.



Schema 1.

Die direkte, lineare, starre Verknüpfung von mesogenen Gruppen führt aber zu Problemen. Schon bei niedrigem Polymerisationsgrad r ($r < 10$) wird mit steigendem r aufgrund der hohen Anisometrie der Moleküle nicht nur die Phasenumwandlungstemperatur flüssigkristallin-isotrop rasch zu höheren Temperaturen verschoben, sondern ebenso steigt auch der Schmelzpunkt über die Zersetzungstemperatur der Verbindungen. Folglich kann oft schon bei Oligomeren der flüssigkristalline Phasenzustand nicht mehr erreicht werden. Ein typisches Beispiel hierfür sind die Polyester der 4-Hydroxybenzoësäure^[11].



Obwohl die niedermolekularen Benzoësäurephenylester eine bedeutende Klasse von Flüssigkristallen bilden, sind Polymere von 4-Hydroxybenzoësäure oder analoge Polykondensate von Terephthalsäure und Hydrochinon ohne Zersetzung nicht schmelzbar und nur als Pulver durch Sinterprozesse verarbeitbar.

Um den flüssigkristallinen Zustand bei diesen Polymerotypen dennoch zu realisieren, muß die Schmelztemperatur erniedrigt werden. Für die erforderliche Modifizierung der starren, stäbchenförmigen Grundstruktur bieten sich drei Möglichkeiten an^[14, 15]. Sie werden in Tabelle 2 an einigen willkürlich ausgewählten Beispielen aus der Vielzahl der bisher synthetisierten Polymere demonstriert:

- Die Linearität des Makromoleküls wird durch weniger symmetrische Comonomerbausteine oder voluminöse aromatische Seitengruppen verringert.
- Die starren mesogenen Gruppen werden durch „flexible Spacer“, z. B. Alkyl- oder Alkoxyketten, verknüpft. Mit zunehmender Länge der flexiblen Ketten zwischen den mesogenen Gruppen wird nicht nur der Schmelzpunkt der Polymere erniedrigt, sondern die mesogenen Gruppen neigen auch zunehmend zur schichtartigen Anordnung. Ab einer bestimmten, von der Struktur des Polymers abhängenden Länge der flexiblen Spacer können sich smektische Phasen bilden.
- In linearen Makromolekülen werden flexible Ketten lateral an den mesogenen Gruppen als Substituenten eingeführt. Diese Ketten erniedrigen in der Art eines „che-

misch gebundenen Lösungsmittels“ die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen und damit den Schmelzpunkt.

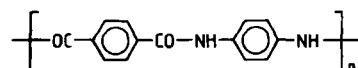
Die Erniedrigung der Schmelztemperatur hat eine Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperatur flüssigkristallin-isotrop zur Folge. Durch geeignete Kombination von Monomerbausteinen ist jedoch eine Anpassung an eine gewünschte Phasenumwandlungstemperatur möglich.

Flüssigkristalline Hauptkettenpolymere bilden oberhalb des Schmelzpunktes im allgemeinen nematische Phasen. Vor allem bei statistisch aufgebauten Copolymeren, die aus zwei oder mehreren Arten von Monomeren bestehen, ist eine Anordnung der Monomereinheiten zu smektischen Schichtstrukturen nicht möglich. Erst mit zunehmender Kettenlänge von flexiblen Spacern zwischen den mesogenen Gruppen wird die Bildung der nematischen Phasen zugunsten der Bildung der höher geordneten smektischen Phasen zurückgedrängt; niedermolekulare Flüssigkristalle verhalten sich analog.

Der flüssigkristalline Zustand kann bei nicht schmelzbaren, starren, stäbchenförmigen Polymeren auch realisiert werden, wenn der Schmelzpunkt durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels erniedrigt wird. Schon 1949 von Onsager^[23] und 1956 von Flory^[24] ist dieses Verhalten theoretisch begründet worden. Stäbchenförmige Makromoleküle vermögen oberhalb eines bestimmten Verhältnisses von Länge und Durchmesser des Monomers (oder der statistischen Kettensegmentlänge und des Durchmessers) in Lösung ab einer definierten Grenzkonzentration nematische Phasen zu bilden. Problematisch sind hier jedoch in vielen Fällen die Lösungsmittel. Polyester lassen sich z. B. oft nur in substituierten Phenolen lösen. Das bekannteste Polymer, das sich nur in Lösung in den flüssigkristallinen Zustand bringen lässt, ist Kevlar (Du Pont)^[25]. In konzentrierter Schwefelsäure bildet es eine nematische Phase.

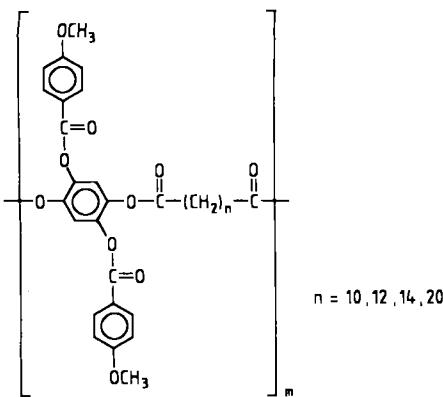
Tabelle 2. Flüssigkristalline Hauptkettenpolymere (Beispiele).

1. Copolymer mit nicht-linearen Kettenelementen	Lit.
	[12]
	[13]
	[16]
2. Polymere mit flexiblen Ketten in der Hauptkette	Lit.
	[17, 18]
	[19]
	[20]
3. Polymere mit lateralen flexiblen Seitenkettenelementen	Lit.
	[21]
	[22]



Polymere mit lateraler Anordnung der mesogenen Gruppen in der Hauptkette sind eine interessante Strukturvariante. Die mesogenen Gruppen können in diesem Fall nur um eine kurze Molekülachse rotieren, während die Längsachsenrotation nicht möglich ist. Diese Einschränkung der Bewegungsmöglichkeiten sollte Folgen für die Struktur der nematischen Phase haben, wie in Abschnitt 5 bei den entsprechenden Seitenkettenpolymeren gezeigt wird. Weiterhin steigt bei diesem Polymertyp mit größer werdendem r nicht die Anisometrie der mesogenen Einheit, so daß die Länge des Makromoleküls das flüssigkristalline Phasenverhalten nicht wesentlich beeinflussen sollte. Synthetisiert sind allerdings bisher nur Polymere eines Typs^[10] mit wechselnder Länge des flexiblen Teils der Hauptkette. Diese Polymere bilden flüssigkristalline Phasen, deren Phasenstruktur bisher aber noch nicht aufgeklärt ist.

Bis heute bereitet die Charakterisierung der flüssigkristallinen Hauptkettenpolymere noch erhebliche Probleme. Die Polydispersität der Polymere und Copolymeren führt zu sehr ausgedehnten Phasenumwandlungerscheinungen, bei denen wegen der Multikomponentensysteme isotrope, flüssigkristalline und kristalline Phasen koexistieren kön-



nen. Trotzdem konnten homogene Polymere mit nematischen und smektischen Phasen eindeutig identifiziert und charakterisiert werden^[4]. Der flüssigkristalline Phasenzustand führt zu außergewöhnlichen Eigenschaften, die im folgenden an einem Modellfall verdeutlicht werden sollen.

4.2. Eigenschaften

In der nematischen Schmelze sind – im idealen Fall völlig starrer Polymerhauptketten – die Längsachsen der Makromoleküle zueinander mehr oder weniger parallel ausgerichtet. Der Ordnungszustand dieser Orientierungsfernordnung wird durch den Ordnungsgrad

$$S = 3/2(\cos^2 \theta - 1/3)$$

beschrieben, wobei der Winkel θ die Abweichung der Längsachse eines Moleküls von der Vorzugsrichtung aller Moleküllängsachsen angibt. Bei $S=1$ sind alle Moleküle exakt parallel zueinander ausgerichtet, bei $S=0$ liegt eine isotrope Schmelze vor. Die Vorzugsrichtung für die Orientierung der Moleküllängsachsen nennt man den Direktor (Direktor = Symmetriearchse der Orientierungsverteilungsfunktion der Moleküllängsachsen). Die Lage des Direktors schwankt aber aufgrund thermischer Fluktuationen innerhalb einer Probe von Ort zu Ort, so daß sich über die makroskopische Dimension der Probe keine einheitliche Richtung des Direktors bildet. Wird das Polymer aber einem Schergefälle ausgesetzt und beispielsweise durch eine Düse versponnen, kann eine makroskopisch einheitliche Orientierung des Direktors – hier in Faserrichtung – erzielt werden (siehe Abb. 4). Wenn das fließ-orientierte Polymer

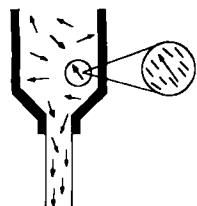


Abb. 4. Fließ-Orientierungsprozeß eines flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren. → = Direktor.

beim Abkühlen zu einem Glas erstarrt, bleibt die makroskopisch geordnete nematische Struktur erhalten. Sind im Glas mit nematischer Struktur im Idealfall die Ketten vollständig parallel geordnet ($S=1$) und ist weiterhin der Polymerisationsgrad (unendlich) hoch, ergibt sich in Faserrich-

tung eine mechanische Festigkeit, die durch die Festigkeit der kovalenten Bindungen in der Moleküllängsachse gegeben ist. Senkrecht zur Faserrichtung bestimmen dann die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten die Festigkeit.

Tatsächlich werden bei diesen Polymeren außergewöhnlich hohe mechanische Festigkeiten in Faserrichtung gefunden, die allerdings die theoretisch möglichen Werte nicht erreichen^[15]. Der Grund hierfür liegt zum einen in der nicht perfekten Orientierung des Direktors, einem Ordnungsgrad, der kleiner 1 ist, und einem zu Fehlstellen führenden endlichen Molekulargewicht der Polymere. Zum anderen tritt bei den meisten Polymeren dieses Typs eine Kristallisation ein, die zwar die mechanischen Eigenschaften nach dem obigen idealisierten Bild nicht verschlechtern sollte, offensichtlich aber durch Defektstrukturen das mechanische Verhalten erheblich beeinflußt.

Von technischem Interesse ist weiterhin bei diesen Polymeren, daß die Viskosität in der nematischen Phase niedriger als in der isotropen Phase sein kann^[16]. Dies beruht auf der Orientierung der Polymere im Schergefälle und auf einem anisotropen Fließprozeß, der nicht mehr nur durch einen Viskositätskoeffizienten beschrieben werden kann.

Eine Reihe von flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren mit diesen außergewöhnlichen mechanischen und rheologischen Eigenschaften sind seit kurzem kommerziell erhältlich. Sie zeichnen sich außer durch ihre hervorragenden mechanischen Eigenschaften^[15] durch Formbeständigkeit mit sehr geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten, hohe Temperaturbeständigkeit und schwere Entflammbarkeit aus. Ihre Anwendungsmöglichkeiten erstrecken sich deshalb von Fasern und Verbundwerkstoffen bis hin zu Spritzgußteilen hoher Maßhaltigkeit bei hoher thermischer Belastbarkeit. Maßhaltigkeit und thermische Belastbarkeit sind gerade bei elektronischen und optischen Bauelementen wesentliche Forderungen, die von den flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren erfüllt werden können.

5. Flüssigkristalline Seitenkettenpolymere

5.1. Synthese und Struktur

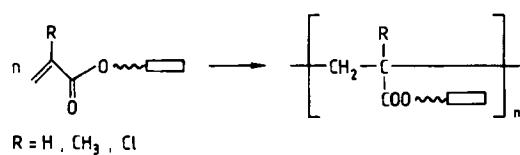
Bei flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren sind die mesogenen Gruppen seitenkettenartig, meist über einen flexiblen Spacer, an eine beliebige Polymerhauptkette gebunden (Abb. 3). Bei den stäbchenförmigen mesogenen Gruppen ist es dabei von Bedeutung, ob sie über ihre Längs- („linear“) oder Querachse („lateral“) mit der Hauptkette des Makromoleküls verknüpft sind. Zum einen erniedrigen laterale Substituenten die Stabilität des Flüssigkristallzustandes ganz erheblich^[27], während lineare Substituenten im allgemeinen für die Existenz des flüssigkristallinen Phasenzustandes notwendig sind^[3]. Zum anderen werden Bewegungsvorgänge der mesogenen Gruppen je nach ihrer Anordnung am Makromolekül unterschiedlich beeinflußt, wie später an einem Beispiel ausführlich diskutiert werden soll.

Für die Synthese der flüssigkristallinen Seitenkettenpolymere kann im Prinzip jede der bekannten niedermolekularen flüssigkristallinen Verbindungen mit geeigneten

funktionellen Gruppen versehen und in ein Polymer überführt werden.

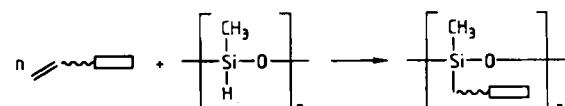
Die aktiven Spezies der Initiierungs- und Kettenwachstumsreaktionen bei ionischer, radikalischer, Insertions- und Gruppenübertragungs-Polymerisation müssen sorgfältig auf die chemische Konstitution der mesogenen Gruppen abgestimmt sein und limitieren in den meisten Fällen die Auswahl der Polymerisationsart. So konnten bisher keine flüssigkristallinen Verbindungen synthetisiert werden, die sich durch ionische Polymerisation in hochmolekulare Polymere umwandeln lassen. Bei der ionischen Polymerisation führen Abbruchreaktionen lediglich zu oligomeren Produkten^[28, 29]. Gerade die ionische Polymerisation ist aber von Interesse, um den Einfluß der Taktizität der Polymerhauptkette auf das flüssigkristalline Phasenverhalten zu studieren. Diese Frage ist bis heute ungeklärt.

Die weitaus meisten Polymere wurden bisher durch radikalische Polymerisation synthetisiert^[4]. Mesogene Verbindungen, die an den endständigen oder lateralen Substituenten der mesogenen Gruppe mit Acryl-, Methacryl- oder Chloracrylsäure^[30] verestert sind, lassen sich unter den üblichen Bedingungen radikalisch polymerisieren und meist problemlos in hochmolekulare Produkte überführen (Schema 2).



Schema 2.

Durch polymeranaloge Umsetzungen^[31] sind vor allem flüssigkristalline Polysiloxane^[32-34] erhältlich. Dazu werden mesogene Verbindungen mit endständigen CC-Doppelbindungen an Poly[oxy(methylsilylen)] nach Schema 3 addiert. Die durch Platinverbindungen katalysierte Reaktion ermöglicht hohe Umsätze und auch die Herstellung von Copolymeren durch Addition von Monomergemischen. Schließlich sind flüssigkristalline Seitenkettenpolymere durch Polykondensationsreaktionen^[35] und Gruppenübertragungsreaktionen^[36] zugänglich.



Schema 3.

Die bisher gesammelten Erfahrungen ermöglichen einige prinzipielle Aussagen über den flüssigkristallinen Phasenbereich eines zu synthetisierenden Polymers:

1. Im Gegensatz zu den flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren mit linearer Anordnung der mesogenen Gruppen bleibt bei der Überführung des Monomers in ein flüssigkristallines Seitenkettenpolymer die Anisometrie der mesogenen Gruppe unverändert. Durch die Polymerisation wird aber das spezifische Volumen des Materials erniedrigt, oder, anders ausgedrückt, die Packungsdichte der mesogenen Gruppen erhöht. In Analogie zur Erhöhung der Packungsdichte niedermolekularer Verbindungen mit steigendem Druck verschiebt die Polymerisation die flüs-

sigkristallin-isotrope Phasenumwandlung zu höheren Temperaturen. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 5 in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad r eines Polymers angegeben. Dabei verschieben sich die Phasenumwandlungstemperaturen im Bereich der Oligomere ($r < 10$) erheblich, während für $r > 100$ im allgemeinen keine Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad mehr beobachtet wird^[37].

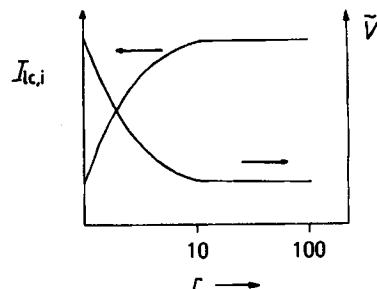


Abb. 5. Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur flüssigkristallin-isotrop $T_{lc,i}$ und des spezifischen Volumens \tilde{V} vom Polymerisationsgrad r flüssigkristalliner Seitenkettenpolymere.

2. Im allgemeinen fördert die Bindung der mesogenen Gruppen an eine Polymerhauptkette die Bildung der höher geordneten smektischen Phasen. Die von niedermolekularen Analoga bekannte Abhängigkeit der Polymorphie der Flüssigkristallphasen von den Substituenten der mesogenen Gruppen gilt im wesentlichen auch für die Polymere. Mit zunehmender Länge der terminalen, flexiblen Substituenten bilden sich bevorzugt smektische Phasen. Diese Systematik ist aber bei den Polymeren nur zu finden, wenn der flexible Spacer mindestens drei bis vier Atome innerhalb der Kette aufweist. Bei kürzeren Spacern verhindern Packungsprobleme meist die Bildung von Flüssigkristallphasen, oder aber die Polymerhauptkette erzwingt eine smektische Anordnung der mesogenen Seitengruppen. Nematiche Phasen werden unter diesen Bedingungen trotz kurzkettiger Substituenten an den mesogenen Gruppen im allgemeinen nicht gefunden^[38].

Ein weiterer, auch theoretisch interessanter Aspekt ist – wie oben erwähnt – die Art, in der die mesogenen Gruppen mit der Polymerhauptkette verbunden sind. Wenn sich der Spacer an der Längsachse der mesogenen Gruppe befindet (lineare Anordnung), kann sie um diese Längsachse rotieren, im anderen Fall nicht. Durch die Polymerfixierung können also gezielt Bewegungsvorgänge verändert werden, die Einfluß auf die Phasenstruktur nehmen können. Das soll am Beispiel der nematischen Phase gezeigt werden:

Für niedermolekulare Flüssigkristalle kann eine Zylindersymmetrie der eher „brettförmigen“ Moleküle angenommen werden, da sie nahezu ungehindert um ihre Längsachse rotieren können. Eine uniaxiale Phasenstruktur, gegeben durch die Orientierungsfernordnung der Moleküllängsachsen, ist die Folge. Wird jetzt durch die laterale Bindung der mesogenen Gruppen die Längsachsenrotation unterbunden, kann keine Zylindersymmetrie mehr für das Molekül angenommen werden. Vielmehr muß die „brettähnliche“ Molekülform berücksichtigt werden. Schon 1970 wurde theoretisch vorhergesagt^[39], daß bei gehinderter Längsachsenrotation auch die kurzen Molekülachsen eine Orientierungsfernordnung zueinander bilden

können. Dabei müßte eine makroskopisch biaxiale nematische Phase entstehen. Eine biaxial nematische Phase konnte aber bei niedermolekularen Flüssigkristallen wegen des niedrigen Rotationsbehinderungspotentials bisher nicht nachgewiesen werden, während sie bei den Polymeren mit lateral gebundenen mesogenen Gruppen tatsächlich existiert^[40]. Abbildung 6 zeigt eine polarisationsmi-



Abb. 6. Polarisationsmikroskopische Aufnahme des biaxial nematischen Polymer Poly[1-{11-[2,5-bis(*p*-anisoyloxy)phenyl]undecyloxycarbonyl}-1-methylethylen] (gekreuzte Polarisatoren, Vergrößerung 17.5fach). Originalfarben: hauptsächlich rotviolett, hellbraun, lindgrün.

kroskopische Aufnahme eines zwischen zwei planparallelen Glasplatten präparierten biaxial nematischen Polymer. Durch Änderungen der Lage des Direktors, die im wesentlichen durch Orientierungseffekte der Polymere an den Grenzflächen bestimmt ist, ergibt sich eine charakteristische „Textur“. Sie kann durch Interferenzerscheinungen bei gekreuzten Polarisatoren sichtbar gemacht werden. Diese Textur weicht in ihrem Erscheinungsbild von dem der uniaxial nematischen Phasen ab und kann zur Identifizierung der Phase herangezogen werden. Dieses Beispiel belegt, daß durch die chemische Struktur der Flüssigkristallmoleküle gezielt Bewegungsvorgänge beeinflußt werden können, die nicht nur neue Phasenstrukturen ergeben können, sondern vor allem auch von theoretischem Interesse sind.

5.2. Eigenschaften

Während bei den flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren die anisotrope Phasenstruktur durch die Fernordnung der Hauptkette aufgebaut wird, bestimmen bei den Seitenkettenpolymeren die mesogenen Seitengruppen die Phasenstruktur. Die Polymerhauptketten brauchen dabei selbst keine Fernordnung einzunehmen. Es muß lediglich die lokale Kettenkonformation mit der flüssigkristallinen Phasenstruktur der Seitenketten konsistent sein. So hat man beispielsweise in der nematischen Phase ein deformiertes Polymerknäuel mit einem Längenverhältnis von 1.5 des Trägheitsradius ermittelt^[41]. Hieraus resultiert unmittelbar, daß diese Polymere in ihren mechanischen Eigenschaften konventionellen amorphen Polymeren gleichen und nicht die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Hauptkettenpolymere aufweisen.

Von besonderer Bedeutung ist aber das Phasenverhalten dieser Polymere, wenn die flüssigkristalline Schmelze zu niedrigen Temperaturen abgekühlt wird. Dies soll am Ordnungsgrad S in Abhängigkeit von der Temperatur schematisch in Abbildung 7 gezeigt werden. Mit fallender Temperatur nimmt die Orientierungsfernordnung der mesogenen Seitenketten kontinuierlich zu, bis sie ab einer Temperatur

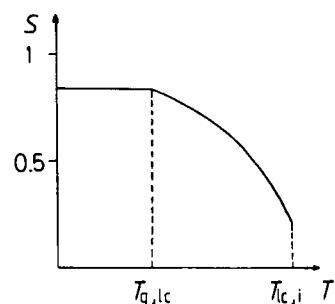


Abb. 7. Ordnungsgrad S in Abhängigkeit von der Temperatur eines flüssigkristallinen Seitenkettenpolymers. $T_{g,lc}$ = Glasumwandlungstemperatur; $T_{lc,i}$ = Phasenumwandlungstemperatur flüssigkristallin-isotrop.

$T_{g,lc}$ konstant bleibt. Thermodynamische Untersuchungen zeigen, daß bei dieser Temperatur die flüssigkristalline Schmelze in den Glaszustand übergeht, und optische^[38] und NMR-spektroskopische Messungen^[42] belegen, daß im Glaszustand die flüssigkristalline Struktur unverändert erhalten bleibt. Es ist also möglich, anisotrope Gläser zu erzeugen, die je nach Polymertyp nematische oder smekti-sche Strukturen aufweisen. Die Glasumwandlungstemperatur $T_{g,lc}$ hängt im wesentlichen von der chemischen Konstitution der Polymerhauptkette ab.

Ein weiterer bedeutender Aspekt ist die Beeinflussung der Lage des Direktors in der flüssigkristallinen Phase durch elektrische oder magnetische Felder^[43-45]. Wie bei den modernen elektrooptischen Anzeigeelementen mit niedermolekularen Flüssigkristallen kann durch Anlegen äußerer Felder die Lage des Direktors verändert werden, so daß eine makroskopische Ordnung resultiert. Im geordneten Zustand entsprechen dann die Polymere in ihren optischen Eigenschaften Einkristallen gleicher Dimension. Durch Abkühlen der Polymere in den Glaszustand wird dieser Ordnungszustand dauerhaft eingefroren^[46].

Die Kombination dieser Eigenschaften – Glaszustand und anisotrope physikalische Eigenschaften – eröffnen breite Anwendungsperspektiven für diese Polymere als optische Bauelemente in der linearen und nicht-linearen Optik^[47]. Weiterhin sind optische Speicherelemente realisierbar, die sich die Änderung der verschiedensten physikalischen Eigenschaften zunutze machen können. Als Beispiel sei ein hochauflösendes, für holographische Aufnahmen geeignetes Speicherelement aufgeführt (Abb. 8)^[48]. Ein einheitlich geordnetes Polymer im Glaszustand (Abb. 8a) enthält einen Farbstoff, der *trans-cis*-isomerisieren kann. Durch kurzzeitige Laserbestrahlung wird das glasige Polymer erwärmt und wird flüssigkristallin; gleichzeitig wird der lineare *trans*-Farbstoff in den gewinkelten *cis*-Farbstoff umgewandelt (Abb. 8b). Durch den gewinkelten Farbstoff verringert sich der Ordnungszustand der Phase am Bestrahlungsort, und damit ändern sich die anisotropen opti-

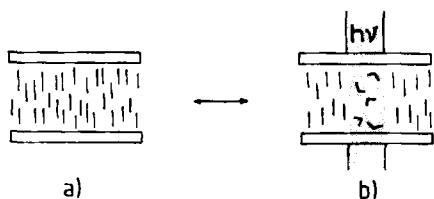


Abb. 8. Speicherelement mit einem flüssigkristallinen Seitenkettenpolymer.
a) Einheitlich geordnetes Polymer im Glaszustand; b) durch Lichteinstrahlung isomerisiert ein linearer *trans*-Farbstoff in die gewinkelte *cis*-Form und verringert lokal den Ordnungszustand der Phase.

schen Eigenschaften. Nach Bestrahlung geht das Polymer wieder in den Glaszustand über. Die eingegebene Information bleibt dauerhaft erhalten. Sie kann durch geringe Laserleistung ausgelesen werden. Der Vorgang ist reversibel (z.B. thermische Rückreaktion zum *trans*-Farbstoff im Glaszustand, wobei der lokale Ordnungszustand der Phase nicht verändert wird).

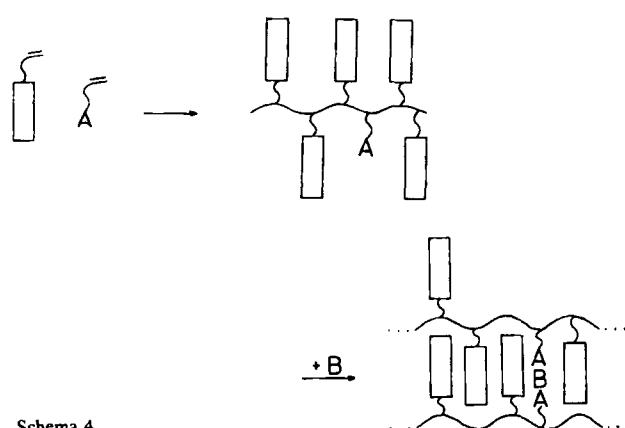
Eine völlig andere Anwendungsperspektive ergibt sich aus den anisotropen Eigenschaften der Polymere und ihrem zu vernachlässigenden Dampfdruck bei hohen Temperaturen. Als stationäre Phasen in der Gaschromatographie führen sie zu höheren Trennleistungen als konventionelle Materialien^[49, 50].

6. Flüssigkristalline Elastomere

6.1. Synthese und Struktur

Oberhalb der Glastemperatur in der flüssigkristallinen Schmelze können die Hauptketten von flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren durch translatorische Diffusion aneinander vorbeigleiten. Werden die Ketten in ein Polymerenetzwerk überführt, ist diese translatorische Diffusion unterbunden. Die hohe Beweglichkeit der Kettensegmente bleibt aber – abgesehen von den Vernetzungsstellen – trotz der Vernetzung erhalten, und die an das Netzwerk gebundenen mesogenen Gruppen werden nicht gehindert, die flüssigkristalline Phasenstruktur aufzubauen. Die Netzwerke weisen jetzt einerseits das für niedermolekulare Flüssigkristalle charakteristische, anisotrope Phasenverhalten auf, andererseits zeigen sie die für konventionelle Elastomere typischen Eigenschaften der Formbeständigkeit und „Gummielastizität“^[51, 52].

Flüssigkristalline Elastomere können nach den in der Makromolekularen Chemie üblichen Verfahren hergestellt werden, wobei der Aufwand für die Synthese definierter



Schema 4.

Netzwerke außerordentlich hoch ist. Die bisher bekannten flüssigkristallinen Elastomere sind durch einfache, statistische Copolymerisation oder durch statistische polymeranaloge Additionsreaktionen mit mehrfunktionellen Vernetzmolekülen realisiert worden. Eine weitere, einfache Methode ist die Copolymerisation eines mesogenen Monomers mit einem funktionellen Comonomer zu einem linearen, flüssigkristallinen Copolymer, das in einem zweiten Reaktionsschritt durch den Vernetzer B in das Netzwerk überführt wird (Schema 4)^[53].

6.2. Eigenschaften

Elastomere mit nematischer und smektischer Phase sind bekannt, wobei die flüssigkristalline Phasenstruktur die gleichen Abhängigkeiten von der chemischen Struktur der Monomereinheiten aufweist, wie es bei den linearen flüssigkristallinen Polymeren der Fall ist. Bei der Glastemperatur $T_{g,lc}$ frieren die Elastomere zu flüssigkristallinen Gläsern ein.

Von besonderer Bedeutung sind die mechanischen Eigenschaften der Elastomere. Sie verhalten sich bei hohen Temperaturen in der isotropen Phase wie konventionelle „Gummis“, während unterhalb der isotrop-flüssigkristallinen Phasenumwandlung die mechanischen Eigenschaften richtungsabhängig werden. Betrachtet man ein undefiniertes Elastomer in der Flüssigkristallphase, ändert sich die Vorzugsrichtung der mesogenen Seitengruppen von Ort zu Ort aufgrund thermischer Fluktuationen wie bei niedermolekularen Flüssigkristallen und linearen flüssigkristallinen Polymeren (Abb. 9). Wird das Elastomer aber

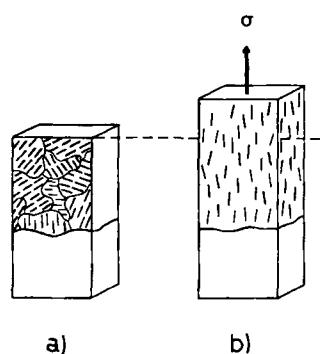


Abb. 9. Direktor-Orientierung in einem flüssigkristallinen Elastomer durch eine mechanische Spannung σ . a) Im unbelasteten Zustand ist die Direktor-Orientierung uneinheitlich; b) durch mechanische Deformation wird die Direktor-Orientierung einheitlich. Die Probe entspricht in ihren optischen Eigenschaften einem Einkristall gleicher Dimension.

durch eine Zugspannung mechanisch deformiert, erzielt man eine makroskopische Ausrichtung der mesogenen Seitengruppen. Die Orientierung der mesogenen Seitengruppen zur Spannungsrichtung wird dabei durch das Bindeglied zwischen mesogener Gruppe und Netzwerk bestimmt^[54]. Bisher wurde beobachtet, daß sich die Längsachsen der mesogenen Gruppen je nach der Länge des flexiblen Spacers entweder parallel oder senkrecht zur Deformationsachse einstellen; andere Winkellagen wurden nicht gefunden.

Das so erhaltene Elastomer entspricht in seinen optischen Eigenschaften einem Einkristall gleicher Dimension.

Durch Änderung der Spannungsrichtung findet eine Umorientierung statt; Spannungsrichtung und Richtung der Orientierungsfernordnung hängen immer direkt zusammen. Die mechanische Deformation der Elastomere hat also auf die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle den gleichen Einfluß wie elektrische oder magnetische Felder auf die Orientierung niedermolekularer Flüssigkristalle und nicht vernetzter flüssigkristalliner Polymere.

Die Eigenschaftskombination von anisotroper Phasenstruktur, Gummielastizität und Orientierbarkeit der optischen Achse durch mechanische Deformation ergibt eine neue Materialklasse, die sich sicherlich nicht nur im Bereich der Optik anwenden lassen wird. So liegt beispielsweise die Herstellung dünner, anisotroper Filme nahe, die als Trennmembranen einsetzbar sind. Weitere detaillierte Untersuchungen an diesen neuen Materialien sind deshalb nicht nur von theoretischem Interesse in bezug auf die Zusammenhänge zwischen einem deformierten Polymernetzwerk und der flüssigkristallinen Phasenstruktur, sondern werden die Grundlagen für neue Anwendungen bilden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Flüssigkristalline Phasen erfordern immer eine starre, stäbchen- oder scheibchenförmige, mesogene Teilstruktur. Bei Einführung solcher Strukturelemente in eine Polymerhauptkette oder als Seitengruppen an die Monomereinheiten des Makromoleküls entstehen Polymere, die in definierten Temperaturbereichen thermodynamisch stabile Flüssigkristallphasen bilden. In den Flüssigkristallphasen weisen die Hauptkettensegmente oder die mesogenen Seitengruppen Orientierungs- und Positionsfernordnungen auf, die denen in niedermolekularen Flüssigkristallen gleichen. Die flüssigkristallinen Strukturen können im Glaszustand der Polymere eingefroren werden; dies ermöglicht die Herstellung von Gläsern mit anisotropen physikalischen Eigenschaften.

Die in diesem Beitrag aufgeführten Beispiele zeigen nur einen kleinen Ausschnitt aus dem weiten Feld der realisierbaren oder noch denkbaren flüssigkristallinen Polymere. Statt eine Art von Vollständigkeit anzustreben, sollte das Prinzip erläutert werden, daß die Kombination polymerspezifischer Eigenschaften mit den anisotropen Eigenschaften flüssigkristalliner Strukturen den Aufbau einer breiten Palette neuer Materialien ermöglicht. Die flüssigkristallinen Polymere eröffnen aber nicht nur Aspekte für neuartige Anwendungen. Es ist das Wechselspiel zwischen der anisotropen Phasenstruktur und den Eigenschaften makromolekularer Systeme, das dem Chemiker, Physikochemiker und Physiker noch viele theoretische und experimentelle Probleme zu lösen gibt.

Eingegangen am 23. April 1987 [A 634]

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* 9 (1888) 421.
- [2] H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [3] D. Demus, H. Demus, H. Zaschke: *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976; D. Demus, H. Zaschke: *Flüssige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1984.
- [4] Übersichten in a) M. Gordon (Hrsg.): *Liquid Crystal Polymers I-III*, *Adv. Polym. Sci.* 59-61 (1984); C. K. Ober, J.-I. Jin, R. W. Lenz, Vol. I, S.

- 103; M. G. Dobb, J. E. McIntyre, Vol. II/III, S. 61; H. Finkelmann, G. Rehage, Vol. II/III, S. 99; V. P. Shibaev, N. A. Platé, Vol. II/III, S. 173;
- b) L. L. Chapoy (Hrsg.): *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, Elsevier, Amsterdam 1985; c) A. Blumstein (Hrsg.): *Polymer Liquid Crystals*, Plenum Press, New York 1985.
- [5] W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 807.
- [6] W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tscherner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 367.
- [7] B. Beck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 291.
- [8] M. Engel, B. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Beck, H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, P. Tscherner, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1009.
- [9] R. Zentel, G. Reckert, B. Beck, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 83.
- [10] V. Krone, B. Beck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 381.
- [11] S. G. Cottis, J. Economy, L. C. Wohrer, DBP 2248127 (1973) und 2507066 (1976).
- [12] C. R. Payet, DOS 27511653 (1978).
- [13] B. Griffin, M. K. Cox, *Br. Polym. J.* 12 (1980) 147.
- [14] J. I. Jin, S. Antoun, C. Ober, R. W. Lenz, *Br. Polym. J.* 12 (1980) 132, zit. Lit.
- [15] Gia Huynh-Ba, E. F. Cluff in A. Blumstein (Hrsg.): *Polymeric Liquid Crystals*, Plenum Press, New York 1985, S. 217.
- [16] G. W. Calundann, US-Pat. 4130545 (1978).
- [17] A. Blumstein, S. Vilasagar, S. Ponrathnam, S. B. Clough, R. B. Blumstein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 20 (1982) 877.
- [18] A. Blumstein, *Polym. J.* 17 (1985) 277.
- [19] T. D. Shaffer, V. Percec, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 27 (1986) 369.
- [20] R. W. Lenz, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79 (1985), paper 2.
- [21] M. Ballauf, G. F. Schmidt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 93.
- [22] R. W. Lenz, *Polym. J.* 17 (1985) 105.
- [23] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51 (1949) 627.
- [24] P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 234 (1956) 60.
- [25] J. Preston, *Angew. Makromol. Chem.* 109/110 (1982) 1.
- [26] K. F. Wissbrun, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79 (1985), paper 13.
- [27] W. Weislog, A. Wiegleben, D. Demus, *Mater. Chem. Phys.* 12 (1981) 875.
- [28] B. Hahn, J. H. Wendorff, M. Portugall, H. Ringsdorf, *Colloid Polym. Sci.* 259 (1981) 875.
- [29] F. Cser, K. Nyitrai, J. Horvath, G. Hardy, *Eur. Polym. J.* 21 (1985) 259.
- [30] a) J. C. Dubois, G. Decobert, P. Barny, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 137 (1986) 349; b) R. Zentel, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 5 (1984) 393.
- [31] P. Keller, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 707.
- [32] H. Finkelmann, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1 (1980) 31.
- [33] P. A. Gemmel, G. W. Gray, D. Lacey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 122 (1985) 205.
- [34] H. Ringsdorf, A. Schneller, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 3 (1982) 557.
- [35] B. Beck, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1985.
- [36] W. Kreuder, O. W. Webster, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 5.
- [37] H. Stevens, G. Rehage, H. Finkelmann, *Macromolecules* 17 (1984) 851.
- [38] H. Finkelmann, G. Rehage, *Adv. Polym. Sci.* 60/61 (1984) 99.
- [39] M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 1041.
- [40] F. Hessel, H. Finkelmann, *Polym. Bull. (Berlin)* 15 (1986) 349.
- [41] H. Matoussi, R. Ober, M. Veyssie, H. Finkelmann, *Europhys. Lett.* 2 (1986) 233.
- [42] K. Müller, P. Meier, G. Kothe, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 17 (1985) 211.
- [43] H. Finkelmann, U. Kiechle, G. Rehage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 92 (1983) 49.
- [44] G. S. Attard, G. Williams, G. W. Gray, D. Lacey, P. A. Gemmel, *Polymer* 27 (1986) 185.
- [45] M. S. Sefton, H. J. Coles, *Polymer* 26 (1985) 1319.
- [46] P. Fabre, C. Casagrande, M. Veyssie, H. Finkelmann, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 993.
- [47] H. Finkelmann, H. Kock, *Display Technol.* 1 (1985) 81.
- [48] M. Eich, J. H. Wendorff, R. Beck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 59.
- [49] M. A. Apfel, H. Finkelmann, G. M. Janini, R. J. Laub, B. H. Lühmann, A. Price, W. L. Roberts, T. J. Shaw, C. A. Smith, *Anal. Chem.* 57 (1985) 651.
- [50] J. S. Bradshaw, C. Schregenberger, K. H. C. Chang, K. E. Markides, M. L. Lee, *J. Chromatogr.* 358 (1986) 95.
- [51] H. Finkelmann, H. J. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2 (1981) 317.
- [52] W. Gleim, H. Finkelmann, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 1489.
- [53] R. Zentel, *Liq. Cryst.* 1 (1986) 589.
- [54] J. Schätzle, H. Finkelmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 142 (1987) 85.