

Kettensteife Polymere – Struktur, Phasenverhalten und Eigenschaften

Von Matthias Ballauff*

Die überwiegende Anzahl der heute in der Technik verwendeten Kunststoffe besteht aus flexiblen Makromolekülen, bei denen die aufeinanderfolgenden Grundeinheiten einen von 180° abweichenden Winkel bilden und gegeneinander verdrehbar sind. Kettensteife Polymere, die im Idealfall Stäbchengestalt aufweisen, sind bisher weit weniger gut untersucht worden. Der Grund hierfür liegt in der extremen Schwerlöslichkeit oder oft sogar der völligen Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit dieser Makromoleküle. In letzter Zeit haben aber gerade diese Materialien großes technisches Interesse gefunden, da sich daraus hochzugfeste Fasern und Formkörper herstellen lassen. Diese ungewöhnlichen mechanischen Eigenschaften leiten sich aus der nahezu parallelen Anordnung der stäbchenförmigen Kettenmoleküle im Festkörper ab, die durch Formgebung aus einer flüssigkristallinen (nematischen) Phase erhalten wird. Eine umfassende technische Nutzung dieser Materialien bedingt daher ein weitgehendes Verständnis des Phasenverhaltens und der Struktur der kettensteifen Polymere. Die Methodenvielfalt, die dem Polymerforscher heute zur Verfügung steht, hat dabei zu wichtigen Erkenntnissen geführt, die zusammen mit den Resultaten theoretischer Modelle zum Phasenverhalten direkt für die Praxis nutzbar gemacht werden können.

1. Einleitung

Synthetische Polymere sind als Werkstoffe aufgrund ihrer vielseitigen Anwendbarkeit und leichten Formgebung aus der heutigen Technik nicht mehr wegzudenken. Durch die fast unerschöpflichen Variationsmöglichkeiten der Molekülarchitektur ergeben sich immer wieder neue Einsatzgebiete für Materialien aus Polymeren. Das Potential makromolekularer Werkstoffe ist jedoch bis heute nur zum Teil genutzt, da überwiegend flexible Polymere verwendet werden, d.h. Kettenmoleküle, bei denen die aufeinanderfolgenden Grundeinheiten einen von 180° abweichenden Winkel bilden und Drehbarkeit um die Bindungen besteht. Kettensteife Polymere, bei denen starre Monomereinheiten

so verknüpft sind, daß das Gesamtmolekül Stäbchengestalt annimmt, stehen heute erst am Anfang ihrer Entwicklung zu technischen Werkstoffen. Dies beruht auf der geringen und häufig nur in exotischen Lösungsmitteln gegebenen Löslichkeit sowie auf dem hohen Schmelzpunkt; in vielen Fällen sind solche Makromoleküle sogar völlig unschmelzbar. Eine physikalisch-chemische Untersuchung in Lösung oder in der Schmelze mit den üblichen Methoden ist daher oft unmöglich, und die Verarbeitung zu Werkstücken wirft große Probleme auf. Während nämlich flexible Makromoleküle in der Schmelze oder in Lösungen wegen ihrer geknäuelten Struktur eine Vielzahl von Konformationen annehmen können und somit der Schmelz- bzw. Lösevorgang mit einem hohen Entropiegewinn verbunden ist, behält ein starres Stäbchenmolekül unabhängig vom Aggregatzustand seine gestreckte Form bei. Das Lösen solcher Makromoleküle trennt viele intermolekulare Kontakte durch Aufhebung der regulären Anordnung im Kristallgitter, ist

[*] Dr. M. Ballauff
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-6500 Mainz

aber nur mit einer geringen Zunahme der Entropie verbunden.

Diese kurze Übersicht zeigt, daß die technische Verarbeitung und die wissenschaftliche Untersuchung von kettensteifen Polymeren mit großen Schwierigkeiten verbunden sind. Trotz dieser für Polymere ungewöhnlichen Probleme wurde die Klasse der steifen Makromoleküle in den letzten Jahren wissenschaftlich und technisch intensiv bearbeitet. Die Gründe hierfür lassen sich am besten anhand eines qualitativen Vergleiches des Phasenverhaltens von flexiblen und steifen Makromolekülen darstellen (Abb. 1).

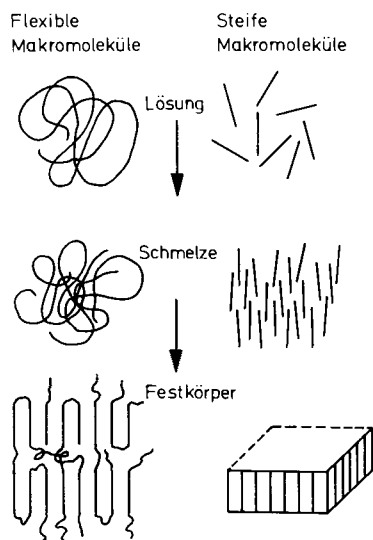


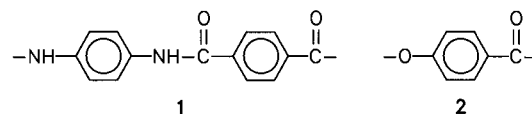
Abb. 1. Schematischer Vergleich des Phasenverhaltens von flexiblen und steifen Makromolekülen.

Flexible Makromoleküle liegen sowohl in Lösung als auch in Schmelze als Knäuel vor. Bei Überschreiten einer bestimmten Konzentration kommt es zu einer Überlappung dieser Knäuel, wodurch Verhakungen oder Verschlaufungen („entanglements“) zwischen den Kettenmolekülen entstehen können. Bei genügend hohem Molekulargewicht und ausreichendem Überlappingsgrad bestimmen diese Verhakungen im wesentlichen die Dynamik solcher Systeme^[1]. Es ist weiterhin sofort einzusehen, daß Lösungen und Schmelzen aus flexiblen Makromolekülen im Gleichgewicht immer isotrop sein werden, d.h. einen Zustand annehmen, bei dem es keine Vorzugsrichtung gibt. Vollständige Kristallisation aus einer solchen Schmelze würde die Entschlaufung der Knäuel und das Überführen der Makromoleküle in eine spezielle, für die Packung im Kristall erforderliche Konformation bedingen. Schon bei qualitativer Betrachtung wird klar, daß derartige Polymere, falls sie sich aus der Schmelze kristallisieren lassen, im Regelfall nur teilkristalline Körper bilden werden. Abbildung 1 zeigt schematisch die typische lamellare Gestalt der kristallinen Bereiche mit der dazwischenliegenden ungeordneten Phase. Diese Anordnung in teilkristallinen Polymeren hat auch wichtige Konsequenzen für das mechanische Verhalten solcher Systeme.

Völlig verschiedene Verhältnisse liegen dagegen bei den steifen Makromolekülen vor, die in Abbildung 1 als Stäbchen idealisiert sind. Anders als bei flexiblen Polymeren können sich hier keine Verschlaufungen bilden, jedoch

tritt bei zunehmender Konzentration der Stäbchen eine gegenseitige Rotationsbehinderung ein, deren Konsequenzen für das dynamische Verhalten solcher Lösungen sich quantitativ behandeln lassen^[1]. Weitere Erhöhung der Teilchenzahl pro Volumeneinheit führt aus sterischen Gründen zu einer zunehmenden Parallellagerung der Stäbchen. Überschreitet die Konzentration einen bestimmten, vom Achsenverhältnis, d.h. vom Verhältnis der Länge der Stäbchen zu ihrem Durchmesser abhängigen Wert, so kommt es spontan zur Bildung geordneter, flüssigkristalliner Bereiche^[2,3]. Durch Anlegen äußerer Felder oder auch durch Fließvorgänge können diese geordneten Domänen ausgerichtet werden, wodurch makroskopisch orientierte Lösungen oder Schmelzen entstehen. Die starke sterische Wechselwirkung der Stäbchen, die bereits in Lösung eine teilweise Ausrichtung und damit flüssigkristalline Ordnung verursacht, muß beim Übergang zum Festkörper zu wohlgeordneten Packungen parallel gelagerter Makromoleküle führen. Unter bestimmten Bedingungen, z.B. durch Verspinnen des Polymers aus flüssigkristallinen Lösungen, lassen sich die Moleküle makroskopisch ausrichten, und diese Ausrichtung kann beim Übergang in den Festkörper erhalten bleiben.

Einen wesentlichen Anstoß zu einer intensiven wissenschaftlichen und technischen Bearbeitung kettensteifer Makromoleküle als Substanzklasse gab die Entdeckung, daß vollaromatische lineare Polyamide wie z.B. Poly-*p*-phenylenterephthalamid **1** in Lösung geordnete, flüssigkristalline Phasen bilden, die sich zu hochfesten Fasern verspinnen lassen^[4,5]. Die außergewöhnlichen mechani-

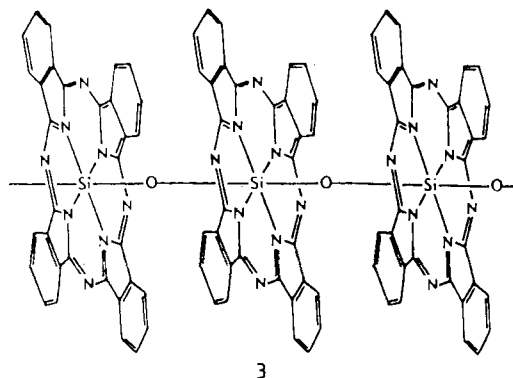


schen Eigenschaften dieser Materialien folgen im wesentlichen aus der starken Ausrichtung der annähernd stäbchenförmigen Moleküle und dem Wegfall einer amorphen Zwischenphase, die bei den flexiblen Polymeren die Festigkeit stark beeinflusst. Seitdem ist eine große Zahl solcher kettensteifer Polymere, die in Lösung oder in der Schmelze flüssigkristalline Phasen bilden können^[6,7], synthetisiert und untersucht worden. Ziel dieses Beitrages ist es zu zeigen, wie das Phasenverhalten dieser Makromoleküle mit ihrer molekularen Architektur korreliert werden kann. Dabei soll sich die Diskussion nicht auf flüssigkristalline Phasen beschränken (siehe dazu ^[6]), sondern es soll versucht werden, das Phasenverhalten und die Eigenschaften kettensteifer Makromoleküle im gesamten zugänglichen Temperaturbereich zu beleuchten. Zunächst muß dabei gezeigt werden, wie Kettensteifheit als Strukturprinzip in makromolekularen Systemen realisiert werden kann. Anhand des gut untersuchten Polyesters **2** aus *p*-Hydroxybenzoesäure läßt sich dann das typische Phasenverhalten stäbchenförmiger Polymere besprechen. Danach wird diskutiert, wie durch geeignete Wahl der Strukturelemente erreicht werden kann, daß es in einem Temperaturbereich deutlich unterhalb der thermischen Zersetzung der Makromoleküle zur Bildung geordneter, d.h. flüssigkristalliner Phasen in der Schmelze kommt. Ein weiterer Punkt ist die experi-

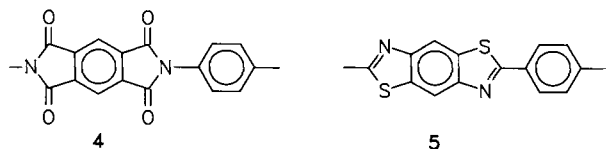
mentelle Bestimmung der Kettensteifigkeit der untersuchten Polymere. Im darauf folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über Möglichkeiten der theoretischen Behandlung nematischer Phasen gegeben. Im Mittelpunkt dieser Überlegungen steht die Frage, wie sich mit Hilfe von theoretischen Modellen Voraussagen über das Phasenverhalten kettensteifer Systeme machen lassen, die auch für den Praktiker von Wichtigkeit sein können. Den Abschluß bildet ein Kapitel über Eigenschaften und mögliche technische Anwendungen dieser Materialien.

2. Kettensteifigkeit als Strukturprinzip

Wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt, weisen flexible Polymere im allgemeinen eine gewinkelte Verknüpfung der Segmente des Makromoleküls auf. Kettensteifigkeit erreicht man durch Verbinden anisometrischer Gruppen, wobei die gestreckte Gestalt durch eine spezielle starre Bindung oder durch sterische Wechselwirkungen aufeinanderfolgender Gruppen hervorgerufen werden kann. Ein Beispiel für das letztgenannte Bauprinzip bilden die Polyphthalocyaninatosiloxane **3**^[8], bei denen die flexible Sil-



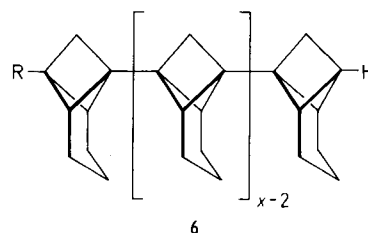
oxankette durch die starke sterische Wechselwirkung der dicht gepackten Phthalocyaninringe in eine gestreckte Konformation gezwungen wird. Im Gegensatz dazu ergibt sich die Steifigkeit der Polyimide **4** aus dem molekularen Bau der Wiederholungseinheit, die aus planaren Ringen besteht und in der lediglich eine C-N-Einfachbindung zur Phenylengruppe auftritt. Diese Bindung liegt jedoch ebenfalls in der Ebene des Imidrings und ist überdies genau parallel zur Längsachse des Polyimidmoleküls. Rotationen um diese C-N-Einfachbindung beeinträchtigen also nicht die Kettensteifigkeit des gesamten Makromoleküls. Das



gleiche leiterartige Bauprinzip weisen die Poly-*p*-phenylenbenzodithiazole **5** auf^[9].

Kettensteifigkeit läßt sich aber auch mit geeigneten cycloaliphatischen Strukturen realisieren. Ein Beispiel hierfür sind die kürzlich von Schlüter^[10] beschriebenen „Polypropellane“ **6**. Auch hier bewirkt die mögliche Rotation

um die C-C-Einfachbindung, die benachbarte Wiederholungseinheiten verknüpft, keine Abweichung des Gesamtmoleküls von der Stäbchengestalt.



Ferner kann die Bildung helicaler Überstrukturen zu einer Versteifung von an sich flexiblen Makromolekülen führen. Dieses Bauprinzip findet sich häufig bei Biopolymeren wie DNA^[11] und Xanthan^[12] oder bei einer Reihe von Polypeptiden^[13,14], bei denen durch Verdrillung mehrerer Stränge außerordentlich steife Systeme entstehen können.

Während bei den bisher angeführten Beispielen der gestreckte Bau der Makromoleküle evident ist, gestaltet sich die Diskussion der Steifigkeit der *p*-verknüpften vollaromatischen Polyester und Polyamide wesentlich schwieriger. Segmente wie im Polyester **2** (vgl. Abb. 2) sind nur

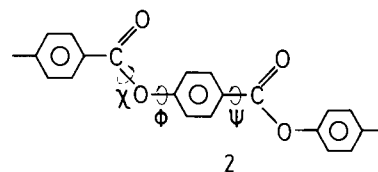


Abb. 2. Definition der Torsionswinkel in der Wiederholungseinheit des Polyesters **2** zur Berechnung der Kettenkonformation im Rahmen des „rotational isomeric state“-Modells (vgl. Abb. 14) [15–17, 87, 88].

dann linear, wenn keine freie Drehbarkeit um die –C(O)–O–Bindung (Winkel χ) vorliegt, die Estergruppe also planar ist, während Rotationen um die anderen Gerüstbindungen (Torsionswinkel ψ und ϕ) nicht zu einer Abweichung von der Stäbchengestalt führen, da aufeinanderfolgende Einheiten in guter Näherung als colinear angenommen werden können. Bei ihrer Analyse der Konformation des in Abbildung 2 dargestellten Polyester-Segementes kamen Flory et al.^[15–17] zu dem Schluß, daß die Estergruppe (und auch die Amidgruppe) völlig planar ist und die Oxybenzoyleinheit und die analoge Einheit der Polyamide eine hohe Steifigkeit aufweisen. Nicht berücksichtigt bei dieser Analyse wurde allerdings der Einfluß von Substituenten in der *o*-Stellung zur Carboxygruppe^[18] auf die Konformation. Eine weitere Diskussion dieses Problems ist in Abschnitt 5 zu finden.

3. Polymere *p*-Hydroxybenzoesäure als Beispiel

Als gut untersuchtes Beispiel eines kettensteifen Polymers soll im folgenden der Polyester **2** aus *p*-Hydroxybenzoesäure (siehe Abb. 2) besprochen werden. Versuche, die zur Synthese dieses Polymers führten, stammen bereits vom Ende des vorigen Jahrhunderts. Sie gehören damit zu den ältesten Arbeiten der Polymerforschung. So berichteten Schiff 1982^[19] und Klepl 1883^[20] über die Isolierung von

Oligomeren aus den Produkten, die durch Umsetzen von *p*-Hydroxybenzoesäure mit POCl₃ oder durch Erhitzen des Monomers erhalten worden waren. *Emil Fischer* und *Karl Freudenberg*^[21] synthetisierten 1910 die reinen Oligomere der *p*-Hydroxybenzoesäure und der Vanillinsäure bis zum Tetramer und mußten dabei feststellen, daß deren Löslichkeit mit wachsendem Polymerisationsgrad stark abnimmt. Ausgehend von den Acetoxybenzoesäuren gelang *Gilkey* und *Caldwell*^[22] 1959 die Synthese polymerer *m*- und *p*-Hydroxybenzoesäure. Die erste systematische Untersuchung des Polyesters Poly(*p*-oxybenzoyl) **2** geht auf *Economy et al.*^[23] zurück, die auch Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Röntgen- und Elektronenbeugung durchführten. Eine wesentliche Verbesserung der Synthese und der Charakterisierung der Produkte im Hinblick auf ihre Molekulargewichte stammt von *Kricheldorf* und *Schwarz*^[24–26]. Auf der Basis der letztgenannten Arbeiten gelang es *Lieser* 1983, das Phasenverhalten und die Elementarzellen der einzelnen Modifikationen des Polyesters **2** durch Elektronenbeugung zu bestimmen^[27a]. Demnach liegt **2** bei Raumtemperatur in zwei orthorhombischen Modifikationen I und II vor (siehe Abbildung 3, vgl. auch ^[27b, c]).

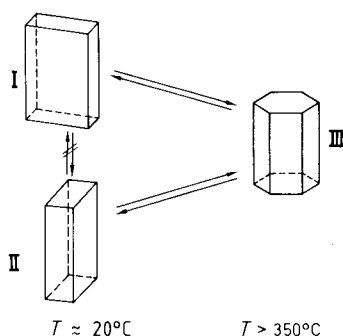


Abb. 3. Schematische Darstellung der Elementarzellen der Modifikationen I–III des Polyesters **2** [27a]: Bei Raumtemperatur liegt ein Gemisch aus zwei orthorhombischen Modifikationen I und II vor, die sich beide oberhalb von 330°C reversibel in die pseudohexagonale Modifikation III umwandeln.

Beide Modifikationen gehen durch eine Phasenumwandlung erster Ordnung bei ca. 330°C in eine pseudohexagonale Phase III über. Durch Abkühlen entsteht wieder das Gemisch der Modifikationen I und II, daneben werden Defektstrukturen beobachtet^[27a]. Der Befund, daß sich I nicht in II und II nicht in I umwandelt, läßt vermuten, daß die unsymmetrisch gebauten Makromoleküle in den beiden Phasen unterschiedliche Laufrichtungen haben^[27a]. Da bisher keine makroskopisch orientierten, für Röntgenstreuungsexperimente geeigneten Proben erhalten wurden, konnte diese Frage noch nicht beantwortet werden.

Untersuchungen zum Polykondensationsprozeß mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung und der Elektronenmikroskopie^[28] zeigen, daß die Ketten auch im Kristallverband, insbesondere in Phase III, noch genügend beweglich und damit ausreichend reaktiv sind, d.h. die Makromoleküle bilden sich größtenteils durch Reaktion im Festkörper. Weiterhin ist von Interesse, daß Poly(*p*-thiobenzoyl) nach den jetzt vorliegenden Erkenntnissen das gleiche Phasenverhalten wie Poly(*p*-oxybenzoyl) **2** zeigt^[29].

Wegen seiner Unschmelzbarkeit kann **2** nicht durch die üblichen Methoden der Kunststofftechnologie verarbeitet werden, sondern nur über Sinterprozesse. Dieses für kettensteife Polymere typische Problem läßt sich in einigen Fällen umgehen, z. B. bei Poly-*p*-phenylterephthalamid **1**, das ausreichende Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure aufweist. Es ist aber klar, daß die Verarbeitung aus derartigen aggressiven Lösungsmitteln technisch sehr schwierig und eine Formgebung direkt aus der Schmelze die kostengünstigere Alternative ist. Konzepte zur Senkung des Schmelzpunktes bei kettensteifen Polymeren werden im nächsten Abschnitt vorgestellt und anhand von Beispielen erläutert.

4. Konzepte zur Verbesserung von Löslichkeit und Schmelzbarkeit kettensteifer Makromoleküle

Im Prinzip kann der Schmelzpunkt kettensteifer Polymere durch die folgenden Modifikationen der Struktur gesenkt werden:

1. Flexibilisierung des Moleküls durch Einbau von Spacergruppen, z. B. Alkylketten^[30, 31] (Abb. 4a); hierdurch wird aber das Prinzip „Kettensteifigkeit“ größtenteils aufgegeben, und Polymere dieser Art verhalten sich in Lösung wie flexible Makromoleküle. Deshalb sollen solche Systeme hier nicht genauer besprochen werden.
2. Einbau gewinkelter oder verschieden großer Comonomerbausteine (Abb. 4b), die den Kristallverband stören und damit die Schmelztemperatur senken^[32, 33].
3. Anheften flexibler Seitenketten an steife Hauptketten (Abb. 4c); hierbei wirken die Seitenketten wie ein fest verbundenes Lösungsmittel, das die Wechselwirkung zwischen den Hauptketten verringert und zu einer starken Entropiezunahme des Systems beim Schmelzen und Lösen führt^[34–38].

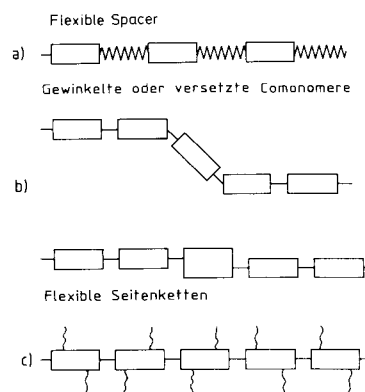
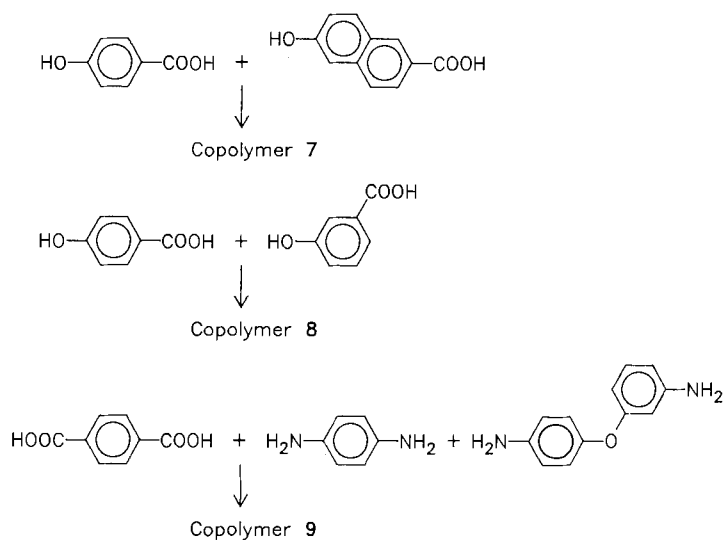


Abb. 4. Konzepte zur Verbesserung von Löslichkeit und Schmelzbarkeit kettensteifer Polymere: a) Einbau flexibler Spacer zwischen die starren mesogenen Einheiten; b) Einbau gewinkelter oder verschieden großer Comonomere; c) Anfügen flexibler Seitenketten an die starre, lineare Hauptkette.

4.1. Copolymere

Bedingt durch das starke Interesse der Industrie an kettensteifen Makromolekülen (zur Herstellung hochzugfester Fasern) und der relativ leichten Zugänglichkeit einfacher, vollaromatischer Hydroxycarbonsäuren und Bisphenole

sind bis heute zahlreiche Copolyester und Copolyamide synthetisiert und patentiert worden. Schema 1 zeigt drei ausgesuchte Systeme, die zur Erläuterung von wesentlichen, an solchen Polymeren erhaltenen Resultaten dienen sollen. Das erste System ergibt einen Copolyester **7**, der



Schema 1. Ausgewählte Copolymersysteme.

aus 2-Oxy-6-naphthoyl- und *p*-Oxybenzoyleinheiten besteht^[39–41]. Der Copolyester **7** („Vectra“, Hoechst-Celane-se) ist ein Beispiel für eine Störung der Kristallisation durch unterschiedliche Größe der Comonomerbausteine, die eine kurbelwellenartige Versetzung von Monomereinheiten entlang der Ketten hervorruft („crankshafts“). Das Copolymer **8** aus *p*- und *m*-Hydroxybenzoesäure^[24, 42–46] besteht aus einer Abfolge von linearen und gewinkelten Einheiten, die etwa die gleiche Größe aufweisen. Der Copolyester **8** ist für Strukturuntersuchungen besonders gut geeignet, da bereits sehr viel Information bezüglich des Phasenverhaltens von Poly(*p*-oxybenzoyl) **2** vorliegt (vgl. Abschnitt 3). Das als drittes Beispiel aufgeführte Copolyamid **9**^[47–49] kann aufgrund der 3,4'-Verknüpfung durch den Diaminodiphenylether sowohl als Knäuel als auch gestreckt vorliegen, da der durch die Etherbindung hervorgerufene Knickwinkel von 60° durch den ebenso großen Winkel der *m*-Verknüpfung ausgeglichen werden kann. Hieran läßt sich der Einfluß von intermolekularen Wechselwirkungen in der kondensierten Phase auf die Konformation der Ketten besonders deutlich erkennen. Ein weiteres, auch technisch wichtiges Beispiel ist der aus *p*-Hydroxybenzoesäure, Terephthalsäure und 4,4'-Biphenyldiol bestehende Copolyester („Xydar“, Dartco).

Die wichtigsten Probleme bezüglich Synthese und Phasenverhalten von kettensteifen Copolymeren sollen im folgenden anhand des zweiten Systems (Copolymer **8**) aus Schema 1 diskutiert und dann mit den Ergebnissen der beiden anderen Systeme verglichen werden.

Die Schwerlöslichkeit und der trotz Einbau von Störstellen oft noch hohe Schmelzpunkt ($\geq 300^\circ\text{C}$) von **8** werfen Probleme bei der Polykondensation in der Schmelze auf. Abhilfe schafft die Aktivierung der Hydroxygruppen durch Acetylierung („Acetoxy-Methode“, Abb. 5 oben) oder durch Silylierung („Silyl-Methode“, Abb. 5 unten)

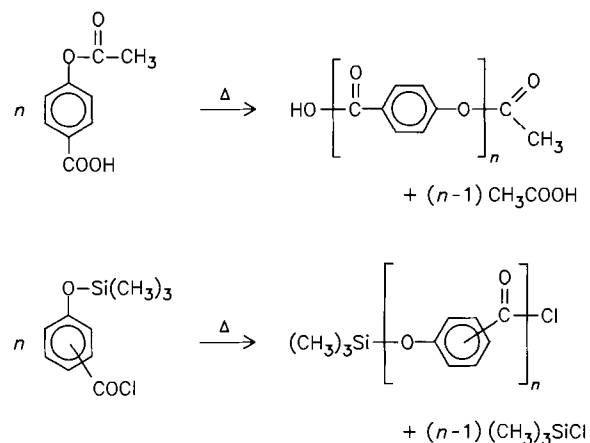


Abb. 5. Polykondensationsmethoden für aromatische Polyester: „Acetoxy-Methode“ (oben), „Silyl-Methode“ (unten).

(vgl. [25, 28]). Wichtig beim Polykondensationsprozeß von Comonomeren ist die Homogenität zumindest am Anfang der Reaktion, da sonst die Gefahr der Bildung unlöslicher Blockcopolymere besteht. Da die Copolymere **8** bis zu einem Anteil der linearen *p*-Komponente von 40% noch ausreichend in CHCl_3 löslich sind, ist hier eine ^{13}C -NMR-spektroskopische Sequenzanalyse möglich. Sie zeigt, daß die Monomerbausteine statistisch verteilt sind^[42, 43]. Verbieht sich diese Methode aufgrund der Unlöslichkeit der Produkte, so kann in speziellen Fällen eine Sequenzanalyse mit Hilfe von Röntgenaufnahmen fester, orientierter Proben erfolgen. Die Methodik dazu haben Blackwell et al.^[49–51] und Bonart et al.^[52–54] entwickelt und bereits auf eine Reihe von copolymeren Systemen angewendet. Man vergleicht dabei die Meridianreflexe in Röntgen-Faserdiagrammen^[55] von Proben mit ausreichender Orientierung mit den Ergebnissen von Modellrechnungen, die explizit die Abweichungen von einer statistischen Verteilung der Comonomerbausteine simulieren. Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, daß das Copolymer **7** statistisch aufgebaut ist. Zudem wurde mit dem gleichen Verfahren gezeigt^[49], daß das 3,4'-verknüpfte Copolyamid **9** in fester Phase eine gestreckte Konformation annimmt. Dieser Befund weist auf die starke sterische Wechselwirkung der Ketten in geordneten Systemen hin, die zu einer Versteifung von Systemen führt, die an sich flexibel sind. Somit zeigen die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse, daß bei genau kontrollierter Reaktionsführung statistische Copolymere erhalten werden und im Festkörper eine gestreckte Konformation vorliegt.

Von Interesse ist auch die Kristallinität solcher Copolyester und -amide, genauer gesagt, die Art der Störung des Kristallgitters der linearen Komponente durch den gewinkelten oder ungleich großen Comonomerbaustein. Grundsätzlich stellt sich dabei die Frage nach der Kristallisation statistisch aufgebauter Copolymere. Dieses Problem ist besonders am Copolymer **7** durch Windle et al.^[56] studiert worden, die das Konzept der Kristallite aus aperiodisch angeordneten Schichten („non-periodic layer crystallites“, NPL) formulierten^[56–58]. Nach diesem Konzept sollen sich kleine Kristallite durch Zusammenlagerung von Kettenstücken mit gleicher Sequenz bilden (siehe Abb. 6), d.h. Teilkristallinität kann auch in statistischen Copolymeren

des Typs 7 erzeugt werden. Die Häufigkeit der durch eine bestimmte Abfolge der Comonomerbausteine charakterisierten Sequenzen nimmt mit der Länge stark ab. Daher können derartige NPL-Kristallite nur eine beschränkte Größe aufweisen. Diese Überlegungen sind kürzlich durch Windle et al.^[57,58] weitergeführt worden; ein Vergleich mit experimentellen Befunden gab erste Hinweise auf derartige geordnete Bereiche (vgl. die Diskussion der experimentellen Daten in ^[57] und ^[58]).

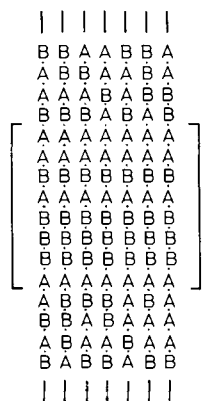


Abb. 6. „Non-periodic layer crystallite“ (NPL)-Modell von Windle et al. [56–58] zur Kristallisation von kettensteifen Copolymeren aus den Monomeren A und B. Der eingeklammert dargestellte NPL-Kristallit entsteht durch Zusammenlagerung von Kettenstücken mit gleicher Comonomersequenz.

Die hohe Kristallinität des Copolyesters 8 kann ohne Zuhilfenahme des NPL-Konzeptes erklärt werden. Röntgen-^[43] und Elektronenbeugungsuntersuchungen^[44] zeigen, daß die Modifikationen des Polyesters 2 aus *p*-Hydroxybenzoesäure (vgl. Abschnitt 3) eine relativ große Anzahl von gewinkelten *m*-Bausteinen inkorporieren können. Wie aus der Röntgenweitwinkelmessung^[43] (siehe Abb. 7) ersichtlich ist, führt selbst ein Anteil von 10% des Comono-

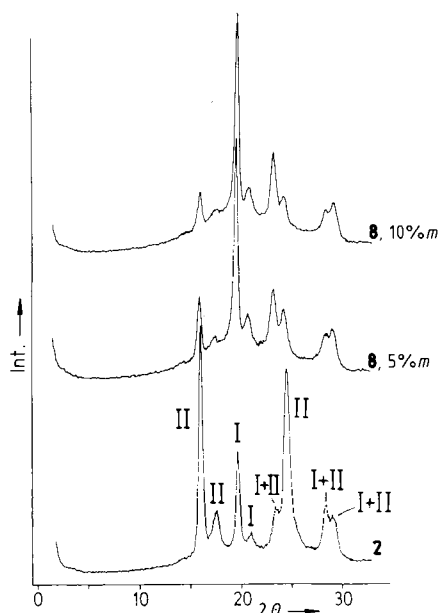


Abb. 7. Röntgendiffraktogramme [43] des Polyesters 2 aus *p*-Hydroxybenzoesäure und der Copolyester 8 mit einem Gehalt von 5% und 10% *m*-Hydroxybenzoesäure bei Raumtemperatur. Mit I und II sind die beiden orthorhombischen Tieftemperaturmodifikationen I bzw. II von 2 bezeichnet [27a] (vgl. Abb. 3).

mers nur zu einer unwesentlichen Verbreiterung der Reflexe. Elektronenbeugungsaufnahmen^[44] von orientierten Proben können diese Information noch durch genaue Hinweise auf die Art der Gitterstörung ergänzen: Erst wenn der Gehalt an den gewinkelten *m*-Bausteinen 30% und mehr beträgt, wird die Kristallinität deutlich herabgesetzt.

Wie wirkt sich nun die Störung durch Comonomerbausteine auf das Phasenverhalten bei erhöhter Temperatur aus? Abbildung 8 zeigt die bei Raumtemperatur und bei einer Temperatur oberhalb des Phasenüberganges erhaltenen Röntgendiffraktogramme für das Copolymer 8 mit 10% *m*-Anteil^[59,60]. Deutlich sichtbar ist, daß beide Modifikationen I und II sich in Modifikation III umgewandelt haben, wobei Elektronenbeugungsaufnahmen^[44] an orientierten Proben die pseudohexagonale Packung der Ketten nachweisen konnten. Abkühlung auf Raumtemperatur führt wie im Falle des Homopolymers 2 wieder zu einem Gemisch aus I und II. Bei schnellem Abkühlen aber läßt sich Phase III – anders als bei 2 – bis auf Raumtemperatur unterkühlen, wenn die Störung durch einen hohen Anteil von *m*-Einheiten ($\geq 30\%$) groß genug ist^[59,60].

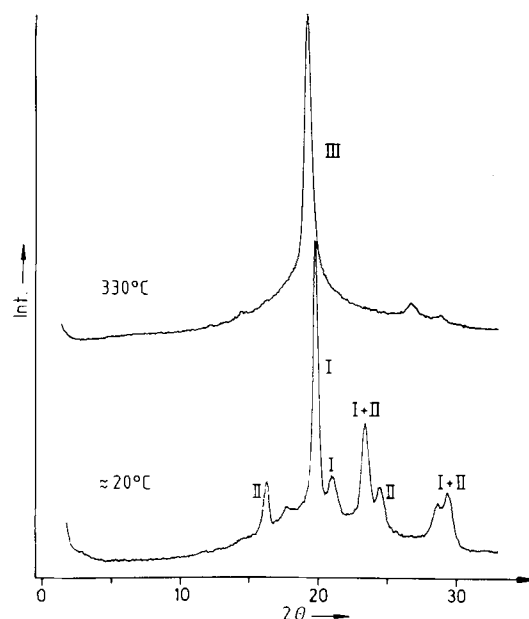


Abb. 8. Röntgendiffraktogramme [60] des Copolyesters 8 mit einem Gehalt von 10% *m*-Hydroxybenzoesäure bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 7) und bei 330°C. Die Diffraktogramme zeigen, daß sich beide orthorhombische Tieftemperaturmodifikationen I und II (vgl. Abb. 3) in die pseudohexagonale Hochtemperaturform III umwandeln.

Die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse am Copolyester 7, die durch Röntgenuntersuchungen (Faserdiagramme und Pulveraufnahmen) erhalten wurden^[50,56,61], ergaben das folgende Bild: Bei Raumtemperatur besteht das System aus einer amorphen Phase und einer stark gestörten, vermutlich pseudohexagonalen Modifikation^[61]. Der Anteil der geordneten Phase, die mit der Modifikation III des Polyesters 2 verglichen werden kann, wird durch Tempern erhöht. Bei Temperaturerhöhung nimmt der kristalline Anteil ab, so daß oberhalb von 300°C nur noch eine amorphe Schmelze vorliegt. Windle et al.^[56,62] schlossen aus polarisationsmikroskopischen Untersuchungen, daß es sich dabei um eine biaxiale nematische Phase handelt. Bis heute ist der direkte Nachweis einer thermotropen biaxial-nema-

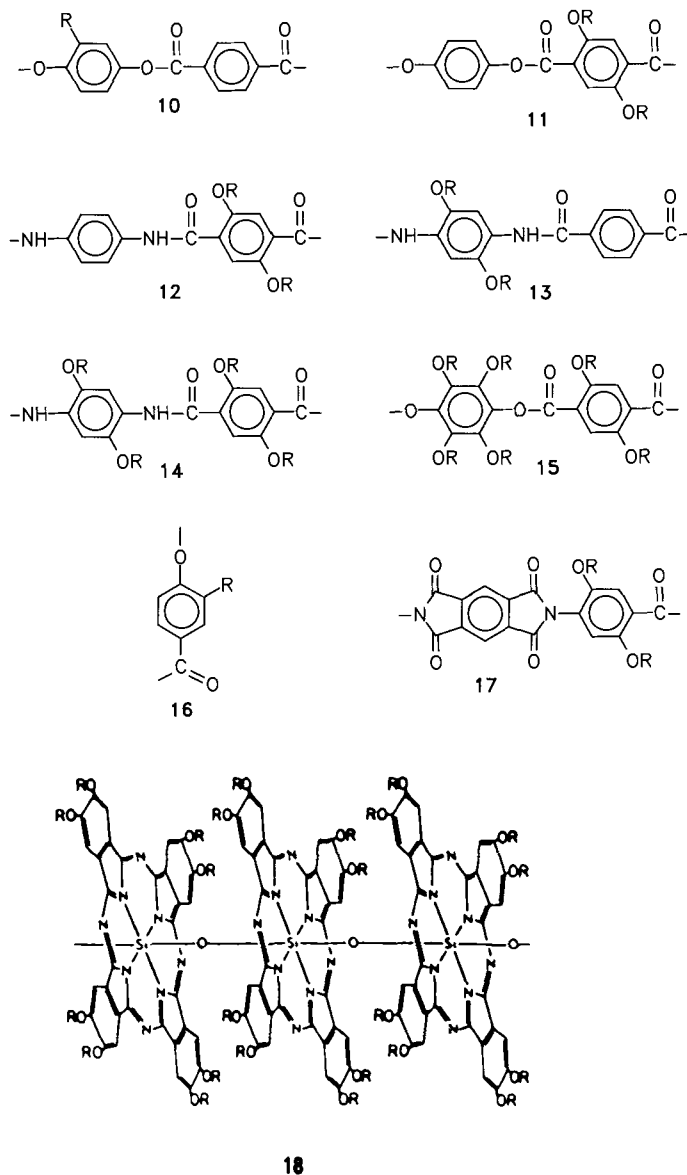
tischen Phase nur *Finkelmann et al.*^[63] an einem flüssigkristallinen Polymer mit den mesogenen Einheiten in der Seitenkette und *Ebert, Hermann-Schönherr, Wendorff, Ringsdorf* und *Tschirner* an einem steifen Polyester mit flexiblen Seitenketten gelungen^[64]. Da aber keine vergleichbaren konoskopischen^[*] Untersuchungen an einheitlich orientierten Proben des Polyesters **7** durchgeführt werden konnten, ist dieser Schluß nur indirekt und bedarf der Bestätigung durch weitere Untersuchungen.

Über den Glasübergang in Copolymeren vom Typ **7–9** liegen bis heute nur wenige Untersuchungen vor. Messungen der Glasübergangstemperatur T_g des Copolyesters **8** als Funktion seiner Zusammensetzung zeigen^[43], daß T_g bei Erhöhung des Anteils an *p*-Hydroxybenzoesäure nicht zunimmt, sondern kleiner wird. Dieses zunächst unerwartete Ergebnis wird plausibel, wenn man die große Zahl von Defekten in den orthorhombischen oder pseudohexagonalen Strukturen berücksichtigt. Dadurch kann schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen eine Rotationsbewegung von Kettensegmenten bei relativ geringem freien Volumen induziert werden, während eine Zunahme der Beweglichkeit von nichtlinearen Segmenten mit einem wesentlich höheren Platzbedarf einhergeht. ²H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen^[65–67] an den hier diskutierten Copolymeren wären sehr wünschenswert, da die jetzt vorliegenden Resultate noch keine weitergehenden Schlüsse auf den Bewegungsmechanismus zulassen. In Übereinstimmung mit *Wendorff et al.*^[68] können jedoch diese Phasen, insbesondere die Hochtemperaturmodifikationen des Polyesters **2** und der Copolymere vom Typ **8**, mit plastischen Kristallen oder mit höher geordneten smektischen Phasen verglichen werden, d. h. mit Systemen, bei denen eine Positionsfernordnung vorliegt, die Moleküle oberhalb der Glastemperatur aber gewisse Rotationsfreiheitsgrade haben.

4.2. Steife Makromoleküle mit flexiblen Seitenketten

Das dritte der in Abbildung 4 aufgeführten Konzepte zur Verbesserung von Löslichkeit und Schmelzbarkeit kettensteifer Polymere besteht im Anfügen von flexiblen Seitenketten an die steife Hauptkette. Hierbei bleibt im Gegensatz zu den anderen Konzepten die lineare Gestalt der Hauptkette vollständig erhalten. Beim Lösen oder Schmelzen können die Seitenketten wie flexible Knäuel eine große Zahl von Konformationen einnehmen und vergrößern dadurch die Entropie des Systems. In erster Näherung wirken diese Seitenketten also wie ein mit den steifen Stäbchen verbundenes Lösungsmittel, dessen Menge sich durch die Länge der Seitenketten und ihre Zahl pro Monomereinheit variieren läßt^[37]. Dieses Konzept ist bereits bei helicalen Polypeptiden wie polymerer, an der γ -Carboxygruppe mit Benzylalkohol veresterter Glutaminsäure^[13] und davon abgeleiteten Polypeptiden, bei denen die Phenylgruppe lange *n*-Alkylsubstituenten enthält^[13], verwirklicht worden. Trotz der hohen Steifigkeit der Hauptkette sind diese kammartigen Makromoleküle in organischen Solventien ausreichend löslich.

Das erste Kammpolymer dieser Art auf der Grundlage von kettensteifen Polyestern wurde 1983 von *Lenz et al.*^[34,69] vorgestellt: Es handelte sich um den Polyester **10** (Schema 2) aus Terephthalsäure und 2-*n*-Alkylhydrochinon. In Einklang mit den obigen Überlegungen setzen die



Schema 2. Steife Makromoleküle mit flexiblen Seitenketten. $R = (CH_2)_nH$.

Alkylketten mit wachsender Länge den Schmelzpunkt stetig herab. Dadurch lassen sich flüssigkristalline Phasen in einem bequem zugänglichen Temperaturgebiet untersuchen. Inzwischen sind eine Reihe dieser Kammpolymere^[34,36,38,64,69–80] (siehe Schema 2, Systeme **10–18**) systematisch untersucht worden, wobei in allen Fällen eine starke Zunahme der Löslichkeit und eine drastische Senkung des Übergangspunktes von der kristallinen Phase in die Schmelze beobachtet wurden. Dieser Befund ermöglicht die Durchführung der Polykondensation nicht nur in der homogenen Schmelze, sondern auch in Lösung. Die erhaltenen Materialien können fernerhin durch Umfällen gereinigt werden. In einigen Fällen genügt die Löslichkeit für eine Charakterisierung der Produkte mit den üblichen Methoden der Polymeranalytik, wie sie auch für flexible Makromoleküle verwendet werden.

[*] Zur Konoskopie siehe E. E. Wahlstrom: *Optical Crystallography*, 5. Aufl., Kap. 11, Wiley, New York 1979.

Die wichtigsten, an diesen Systemen erhaltenen Ergebnisse sollen im folgenden am Beispiel des Polyesters **11** besprochen werden^[38,70,71]. Wie aus der Röntgenweitwinkelanalyse^[71] bei Raumtemperatur (siehe Abb. 9) hervor-

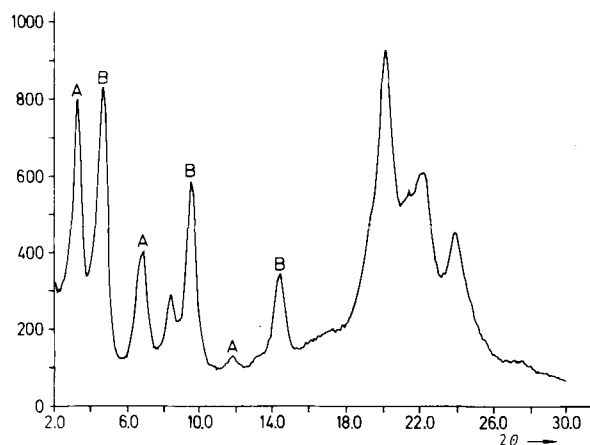


Abb. 9. Röntgendiffraktogramm des Polyesters **11**, $R = (CH_2)_{16}H$, bei Raumtemperatur [71]. Die mit A und B bezeichneten Reflexe rühren von Schichten der Modifikationen A und B her. Ordinate: Intensität.

geht, weisen die Polyester **11** eine hohe Kristallinität auf. Weiterhin zeigen im Diffraktogramm die mit A bzw. B gekennzeichneten scharfen Bragg-Reflexe bei kleinen Streuwinkeln zusammen mit ihren höheren Ordnungen die Bildung von zwei Schichtstrukturen an, die im folgenden als A und B bezeichnet werden. Die Auftragung der Schichtabstände für die Modifikationen A und B gegen die Zahl der Kohlenstoffatome in den Seitenketten (Abb. 10) demonstriert, daß die Länge der Alkylgruppen entscheidend für den Aufbau der Struktur ist^[71]. Für beide Modifikationen ergibt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit der gleiche Achsenabschnitt, der ungefähr dem Hauptkettendurch-

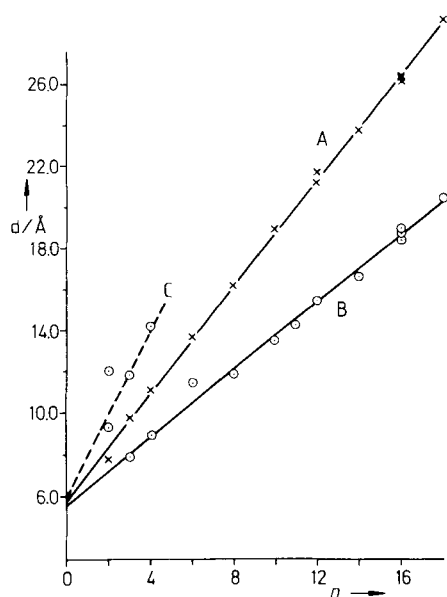


Abb. 10. Auftragung der aus den Bragg-Reflexen A und B (siehe Abb. 9) erhaltenen Schichtabstände d gegen die Zahl n der Kohlenstoffatome in den Seitenketten [71] des Polyesters **11**. Die Modifikationen A und B unterscheiden sich bezüglich des Inkrementes pro CH_2 -Gruppe. Die Extrapolation nach $n=0$ führt für beide Modifikationen erwartungsgemäß zu einem Wert, der ungefähr dem Durchmesser der Hauptkette entspricht. Eine dritte Modifikation C ist nur für kurze Seitenketten nachweisbar [71].

messer entspricht; beide Geraden unterscheiden sich nur bezüglich der Steigung. Bei den meisten Systemen aus Schema 2 beobachtet man drei Phasenübergänge erster Ordnung^[38]: Bei tiefer Temperatur nimmt zunächst die Unordnung der Packung der Seitenketten zu; dieser Vorgang ist möglicherweise mit den Vorgängen beim Übergang von n -Alkanen aus dem Kristall in die Rotatorphase vergleichbar. Bei weiterer Temperaturerhöhung entsteht die Mesophase; schließlich verschwindet die flüssigkristalline Ordnung, und es bildet sich eine isotrope Schmelze. Im Falle des Polyesters **11** werden bei kurzen Seitenketten ($2 \leq n \leq 6$) nematische Mesophasen beobachtet; ist die Alkylkette lang genug ($n \geq 8$), so bleibt die bereits im Festkörper existente Modifikation A (vgl. Abb. 9) auch in der flüssigkristallinen Phase stabil und führt wiederum zu deutlichen Bragg-Reflexen^[38,70,71] (siehe Abb. 11).

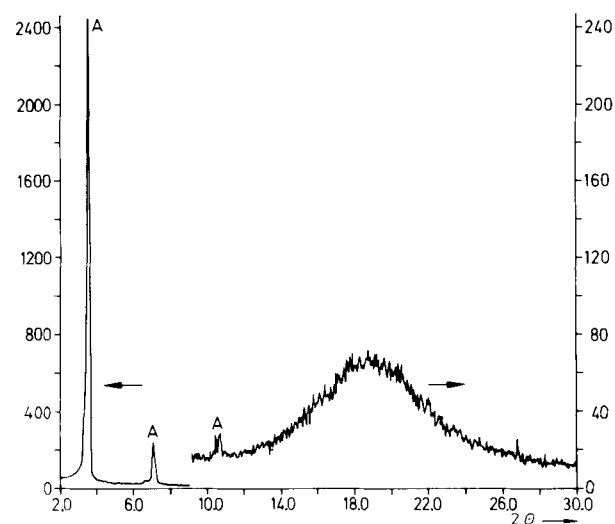


Abb. 11. Röntgendiffraktogramm der Mesophase ($T = 120^\circ C$) des Polyesters **11**, $R = (CH_2)_{16}H$ [71]. Deutlich sichtbar im Kleinwinkelgebiet ist der starke Bragg-Reflex der Schichtstruktur zusammen mit seiner 2. und 3. Ordnung. Der Halo im Weitwinkelgebiet des Diffraktogramms zeigt, daß eine flüssigkeitsähnliche Nahordnung im System vorliegt. Ordinate: Intensität.

Diese Mesophase, die zuerst beim Polyester **11** beobachtet wurde^[38], tritt auch bei den Polyamiden **12**^[70,72], **13**^[70,72] und **14**^[72] auf, wobei aber im Gegensatz zu den Polyestern eine stärkere Korrelation der Hauptketten durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen vorliegt^[70,72,73].

Ebenso wie die bereits diskutierten Systeme bilden die Polyester **10** Mesophasen mit Schichtstruktur, wenn die Seitenketten mehr als 12 C-Atome enthalten; bei kürzeren Alkylsubstituenten resultieren nematische Phasen^[69]. Ebenso lassen sich die Polyimide **17**^[75,76] bei hohen Temperaturen in flüssigkristalline Schmelzen mit Schichtstruktur überführen, deren Bragg-Abstand nahe bei dem der Modifikation B der Polyester **11** liegt^[76]. Schließlich bilden auch die Polyester **16** aus 3- n -Alkyl-4-hydroxybenzoesäure bei genügend langen Seitenketten eine Mesophase mit Schichtstruktur^[74], so daß von einem allgemeinen Phänomen gesprochen werden kann, das bisher bei niedermolekularen Flüssigkristallen noch nicht beobachtet wurde. Die bis jetzt vorliegenden Strukturdaten der Polyester und -amide **11–13** legen dabei eine verzahnte Anordnung der

Seitenketten nahe^[70,71], da die Schichtabstände wesentlich kleiner als die jeweilige Gesamtbreite des Moleküls sind. Erst wenn wie bei den Polyamiden **14** beide Phenylringe der Wiederholungseinheit mit Alkylketten substituiert sind, stimmen Schichtabstand und Breite des Moleküls (gerechnet für voll ausgestreckte Seitenketten) ungefähr überein^[72].

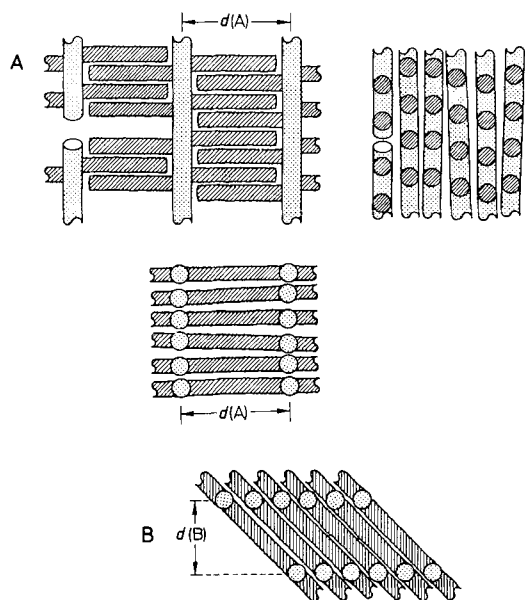


Abb. 12. Strukturvorschlag [71] zu den Modifikationen A und B der Polyester **11**: Aus der in Abb. 10 dargestellten Abhängigkeit der Schichtdicke von der Länge der Seitenketten läßt sich eine intercalierte Anordnung innerhalb der Schichten ableiten. Die Abwesenheit zusätzlicher Reflexe im Diffraktogramm zeigt, daß keine strenge Abstandskorrelation der Haupt- und Seitenketten vorliegt. Der Strukturvorschlag ist eine idealisierte Darstellung der Anordnung der Seitenketten, deren Packung mit steigender Temperatur eine zunehmende Zahl von Defekten aufweist [71].

Die in Abbildung 12 gezeigte Modellvorstellung zur Anordnung der Moleküle in der Mesophase ist natürlich idealisiert, denn mit steigender Temperatur wird die Packung der Seitenketten immer stärker gestört werden. Röntgenmessungen an den Polyimiden **17** haben gezeigt, daß dabei wohldefinierte Zwischenphasen auftreten können, bei denen nicht die gesamte Ordnung der Seitenketten verloren geht^[76]. Dies wird klar erkenntlich bei der Betrachtung der Röntgendiffraktogramme des Polyimids **17**^[76] bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 13).

Die hochkristalline Tieftemperaturphase geht zunächst in eine Mitteltemperaturphase über, wobei die deutlich verminderte Zahl der Reflexe im Weitwinkelgebiet auf eine starke Störung der Seitenkettenpackung hinweist. Weitere Temperaturerhöhung führt schließlich zur Bildung einer Mesophase, bei der die Fernordnung der Alkylketten vollständig verloren gegangen ist. Diese Schlüsse werden durch Ergebnisse der ²H-NMR-Spektroskopie am Polyimid **17** bestätigt^[82].

Die oben diskutierte Organisation der steifen Makromoleküle mit flexiblen Seitenketten im Festkörper und in den flüssigkristallinen Phasen hat auch wichtige Konsequenzen für die Dynamik solcher Systeme. So konnte durch ²H-NMR-Experimente gezeigt werden, daß Mesophasen mit Schichtstruktur (untersucht am Beispiel des Polyesters **11**)

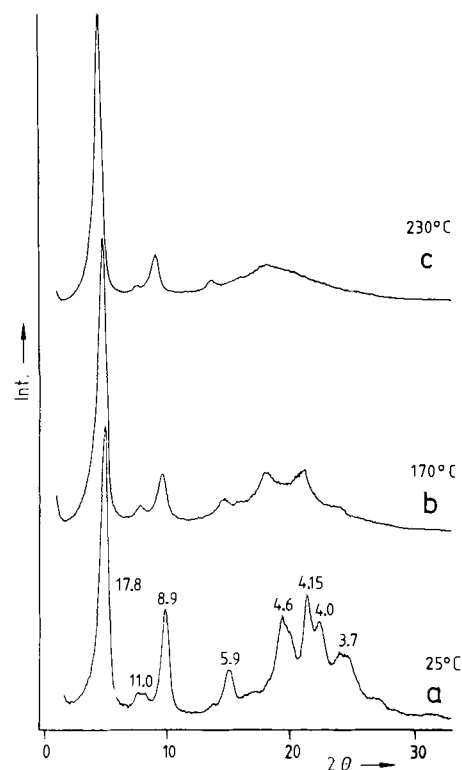


Abb. 13. Röntgendiffraktogramme des Polyimids **17**, $R = (CH_2)_{14}H$, als Funktion der Temperatur [76]. a) Tieftemperaturmodifikation, b) Mitteltemperaturmodifikation mit stark gestörter Packung der Seitenketten, c) Hochtemperaturmodifikation (Mesophase).

sich selbst in hohen Magnetfeldern (7 Tesla) nur teilweise orientieren lassen^[81,82]. Dieses Resultat wird durch Messungen der diamagnetischen Suszeptibilität solcher Systeme mit einem SQUID-Magnetometer bestätigt^[83]. Dieses Meßverfahren nutzt die hohe Empfindlichkeit einer supraleitenden Spule mit einem halbleitenden Kontakt gegenüber kleinsten Änderungen des magnetischen Flusses zur Messung der magnetischen Suszeptibilität aus. Ist der Tensor der diamagnetischen Suszeptibilität des einzelnen Polymermoleküls bekannt, so kann aus diesen Messungen der Ordnungsgrad des Systems bestimmt werden^[84]. Während sich Mesophasen mit Schichtstrukturen wie aus dem Polyester **11** nur schwer orientieren, können die bei kürzeren Seitenketten resultierenden nematischen Phasen (siehe oben) von **11** stark ausgerichtet werden^[83].

Die hier angeführten ersten Experimente zur Orientierbarkeit im Magnetfeld weisen auf einen wichtigen Unterschied bezüglich der Dynamik von nematischen und smektischen Phasen hin, der auch bei niedermolekularen Flüssigkristallen auftritt: Während bei Mesophasen mit Schichtstruktur höhere Viskositäten als in den entsprechenden isotropen Phasen resultieren, weisen nematische Flüssigkristalle im allgemeinen einen geringeren Fließwiderstand als die unorientierte Phase auf^[85]. Dies kann am Polyester **11** durch Bestimmung der Viskositätskoeffizienten in der isotropen, der nematischen und der in Schichten organisierten Mesophase nachgewiesen werden^[86]. Der makroskopisch bestimmte Fließwiderstand, gemessen am gleichen System, läßt sich somit eindeutig zur mikroskopischen Organisation und Ordnung der Polymermoleküle in Beziehung setzen.

Aus den in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnissen der Strukturuntersuchungen an steifen Makromolekülen mit flexiblen Seitenketten wird klar, daß das ursprüngliche Konzept der Seitenketten als „angebundenes Lösungsmittel“ in der Tat zutrifft, denn bei allen in Schema 2 vorgestellten Systemen wurde der Schmelzpunkt drastisch gesenkt und die Löslichkeit entscheidend erhöht. Bei genügend langen Seitenketten tritt als neues Phänomen die Bildung von Schichtstrukturen ein (siehe Abb. 12). Durch diese Anordnung kann eine effizientere Packung der Moleküle im Raum durch Separation von Haupt- und Seitenketten erzielt werden.

5. Experimentelle Bestimmung der Kettensteifigkeit

Die Bestimmung der Gestalt und Konformation von Makromolekülen in der Schmelze und in Lösung ist eines der klassischen Probleme der Polymerphysik. Daher ist in den letzten 50 Jahren eine Reihe von Methoden entwickelt worden, um die Abmessungen von Kettenmolekülen zu bestimmen; alle diese Methoden – bis auf die Neutronenstreuung – erfordern jedoch die Überführung der Makromoleküle in den gelösten Zustand. Bei den gut löslichen flexiblen Polymeren konnten Gestalt und Kettenkonformation mit diesen Verfahren mit großer Genauigkeit studiert werden; über kettensteife Makromoleküle dagegen liegen wegen ihrer schlechten Löslichkeit bis heute nur wenige Ergebnisse vor. Doch bevor darauf näher eingegangen wird, muß auf ein wichtiges chemisches Problem hingewiesen werden:

Erste Voraussetzung für Kettensteifigkeit ist der fehlerfreie Aufbau der Kette, insbesondere bei Polymeren mit Leiterstruktur. Ein einziger, nicht geschlossener Imidring beim Polyimid **17** würde die Stäbchengestalt an dieser Stelle unterbrechen und die Steifigkeit des Moleküls wesentlich herabsetzen. Daher muß bei der Polykondensation Sorge getragen werden, daß die Imidbildung mit praktisch quantitativem Umsatz verläuft und offene Zwischenstrukturen, wie sie bei der Herstellung des Polyimids über Polyamidsäuren auftreten, nach Möglichkeit vermieden werden. Dies gelingt beim Polyimid **17** durch Umsetzung von Pyromellitsäureanhydrid mit Imidazol-geblockten, substituierten *p*-Phenylendiisocyanaten^[75,76]. Das Erzeugen von Kettensteifigkeit bei Polymeren durch Leiterstrukturen stellt somit hohe Anforderungen an die Synthese-Methodik. Die Vollständigkeit des Umsatzes sollte daher in jedem Fall anhand von Modellreaktionen geprüft werden.

Ist das Problem eventueller chemischer Fehlstellen gelöst, kann man Kettenformation und -steifigkeit durch drei in Abbildung 14 schematisch dargestellte Modelle beschreiben:

- 1) durch das Modell der isomeren Rotationszustände („rotational isomeric state model“, RIS-Modell, von Flory^[87,88]), bei dem Kettenformation und Gestalt mit molekularen Parametern (Konformationsenergien, Torsionswinkel) beschrieben werden (vgl. Abb. 2);
- 2) durch das Kuhn-Modell^[87,89], bei dem die Kette durch eine Abfolge von Stäbchen der Länge l_K (Kuhn-Länge) idealisiert wird, die durch vollkommen flexible Verbindungen zusammengehalten werden;

- 3) durch das Persistenzkettenmodell von Kratky und Porod^[90], bei dem die Darstellung durch einen kontinuierlich gekrümmten Stab erfolgt („wormlike chain“). Die Kettensteifigkeit wird dabei durch die Persistenzlänge a charakterisiert. Im Grenzfall sehr langer Ketten gilt^[90] $2a = l_K$.

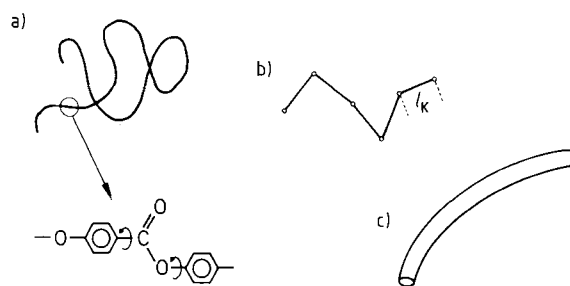


Abb. 14. Modelle zur Beschreibung von Kettensteifigkeit bei Polymeren: a) RIS-Modell (Flory [87, 88]); b) Kuhn-Modell [88, 89], l_K = Kuhn-Länge; c) Kratky-Porod-Persistenzkettenmodell [90] (siehe Text).

Zur experimentellen Bestimmung der Parameter einer Beschreibung im Rahmen des RIS-Modells werden in vielen Fällen aufwendige Messungen der Streuung von depolarisiertem Licht, der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung und des Dipolmoments ausgewählter Oligomere notwendig (siehe^[15–17,87,88]). Da diese Daten in vielen Fällen nicht vorliegen, soll hier nur auf die Bestimmung der Kuhn- oder Persistenzlänge von gelösten Makromolekülen eingegangen werden. Dazu können herangezogen werden:

- 1) Streumethoden^[11,12,87,91–98] (Licht-, Röntgen- und Neutronenstreuung)
- 2) Depolarisierte Lichtstreuung^[87,98–101]
- 3) Elektrische und magnetische Doppelbrechung^[87,101]
- 4) Strömungsinduzierte Doppelbrechung^[102].

Von diesen Methoden ergeben die Streumethoden sicherlich die meiste Information bei einem Minimum an Modellannahmen. Daher soll hier kurz auf Methodik und Auswertung von Streuuntersuchungen zur Bestimmung der Kettenkonformation eingegangen werden. Man bestimmt dabei die Intensität des von der Lösung des Makromoleküls gestreuten Licht-, Röntgen- oder Neutronenstrahls als Funktion der Polymerkonzentration c_2 [g cm⁻³] und des Streuwinkels θ . Die so erhaltene experimentelle Streuintensität $I_{\text{exp}}(c_2, s)$ [$s = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$] wird dann auf verschwindende Konzentration extrapoliert^[93]. Aufgetragen wird

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{K c_2}{I_{\text{exp}}(s, c_2)} = \frac{1}{M_w I_n(s)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{\langle R_g^2 \rangle}{3} s^2 + \dots \right)$$

$$s \langle R_g^2 \rangle^{0.5} \ll 1$$

wobei M_w das Gewichtsmittel des Molekulargewichts, $\langle R_g^2 \rangle$ das Z-Mittel des Gyrationradius^[93], K eine von der Art der benutzten Strahlung und des Systems abhängige Konstante^[11] und $I_n(s)$ der Struktur- oder Formfaktor des Einzelmoleküls ist^[103]. Die Funktion $I_n(s)$ ist beim Streu-

winkel $\theta=0$ auf 1 normiert: ($I_n(0)=1$). Der Gyrationradius $\langle R_g^2 \rangle$, der sich aus $I_n(s)$ bei kleinen Streuwinkeln ergibt^[93], ist ein Maß für die mittlere Ausdehnung des Moleküls. Hieraus läßt sich bei bekannter Molekulargewichtsverteilung direkt die Kuhn-Länge l_k bestimmen (vgl. dazu^[11]).

Ist aber die Molekulargewichtsverteilung des Polymers nicht genau bekannt, so wird die Messung der Kuhn-Länge unsicher, da die Polydispersität empfindlich eingeht^[91]. Wie *M. Schmidt*^[14] zeigte, läßt sich dieses Problem durch kombinierte Messung der statischen und der dynamischen Lichtstreuung elegant umgehen, da sich auf diese Weise zusätzlich zu den statischen Daten noch der hydrodynamische Radius der Kette ergibt. Da diese Größe nur vom Gewichtsmittel des Polymerisationsgrads abhängt, kann damit wiederum eindeutig auf die Polydispersität und die Kettensteifigkeit des gelösten Polymers geschlossen werden^[14].

Weitere Informationen erhält man aus dem Formfaktor $I_n(s)$, für dessen Bestimmung oft Messungen der Röntgen- oder Neutronenstreuung notwendig sind, da der von der Lichtstreuung überstrichene Bereich von s vielfach zu klein ist. Abbildung 15 zeigt die Auftragung des theoretisch berechneten Formfaktors im reduzierten Kratky-Plot $I_n(s \cdot a) \cdot (s \cdot a)^2$ gegen $s \cdot a$ für Persistenzketten unterschiedlicher Steifigkeit^[11]; zum besseren Vergleich wurde die dimensionslose Größe $s \cdot a$ als unabhängige Variable gewählt. Der an den Kurven angegebene Parameter n entspricht dem Verhältnis der Gesamtkettenlänge L zur Persistenzlänge a . Kleine Werte von $n=L/a$ entsprechen also einer hohen Steifigkeit, während große Werte von n flexible Makromoleküle charakterisieren.

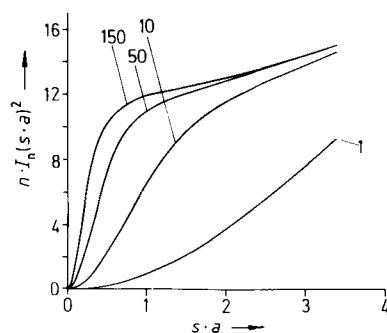


Abb. 15. Formfaktoren von Kratky-Porod-Ketten in reduzierter Auftragung (nach [11]). a : Persistenzlänge, L : Gesamtlänge des Moleküls, $n=L/a$: Zahl der Persistenzlängen pro Molekül. n ist somit ein Maß für die Steifigkeit der Kette, d. h. $n \approx 1$: große Steifigkeit; $n \approx 100$ und größer: flexibles Knäuel (vgl. genaue Diskussion in [11]).

Während in letzterem Fall $I_n(s)$ nach einem steilen Anstieg ein angedeutetes Plateau durchläuft und erst danach praktisch linear wird, ist die $I_n(s)$ -Kurve bei kettensteifen Systemen nur schwach gekrümmt. Der Vergleich von Abbildung 15 mit experimentell erhaltenen Formfaktoren ermöglicht somit eine direkte Abschätzung der Kettensteifigkeit. Ein Problem beim Vergleich experimenteller Ergebnisse mit den obigen Berechnungen auf der Grundlage des Kettenmodells von *Kratky* und *Porod* ist der endliche Durchmesser der Polymerkette, der zu zusätzlichen, bei diesem Modell nicht berücksichtigten Interferenzen

führt^[11]. Dieser Effekt äußert sich in einer Krümmung von $I_n(s)s^2$ zur Abszisse bei höheren Werten von s . Die Bedeutung dieses Problems bei der korrekten Interpretation von $I_n(s)$ ist erst kürzlich von *Rawiso*, *Duplessix* und *Picot*^[104] am Beispiel von Polystyrol demonstriert worden.

Während an einigen Polypeptiden^[14] und anderen Biopolymeren^[12,92] eine größere Zahl von Messungen der Kettensteifigkeit vorliegt, gibt es über die in Abschnitt 4 vorgestellten synthetischen Systeme bis jetzt nur wenig gesicherte Erkenntnisse. So differieren die mit den Methoden 1) bis 4) erhaltenen Persistenzlängen typischer kettensteifer Polyamide in Schwefelsäure^[101] teilweise um eine Größenordnung. Die wichtigsten Ursachen hierfür sind die starken Assoziationstendenzen kettensteifer Makromoleküle und die oft nur ungenau bekannte Molekulargewichtsverteilung. Dadurch konnte noch nicht quantitativ untersucht werden, inwieweit die RIS-Berechnungen von *Flory et al.*^[15-17] durch Fluktuationen um den Winkel χ beeinträchtigt werden (vgl. Abb. 2). Daß derartige Fluktuationen die Persistenzlänge beträchtlich verringern können, ist von *Birshtein*^[105] theoretisch vorausgesagt worden und konnte vor kurzem von *Allegra*, *Brückner*, *Schmidt* und *Wegner*^[106] an Polydiacetylen in Lösung nachgewiesen werden. Erste Messungen an den löslichen Polyphthalocyaninosiloxanen **18** demonstrieren in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 2 gegebenen Überlegungen den Stäbchencharakter dieser Polymere^[107]. Die anderen Systeme aus Schema 2 wurden noch nicht untersucht.

Die bisher aufgeführten Methoden gestatten nur eine Bestimmung der Kettensteifigkeit und Konformation des Einzelmoleküls in Lösung. In der Schmelze oder im Festkörper kann der Formfaktor der Makromoleküle hingegen nur durch Neutronenstreuung an Mischungen aus protonierten und deuterierten Molekülen bestimmt werden. Während an flexiblen Polymeren bereits eine große Zahl derartiger Untersuchungen durchgeführt wurde^[108], ist diese Methode unseres Wissens auf die in den Abschnitten 4.1 und 4.2 diskutierten Systeme noch nicht angewendet worden. Besonders wichtig wären die daraus erhaltenen Daten für einen Vergleich der Kettensteifigkeit der Polyester und Polyamide in Lösung und in der Schmelze. Der deutliche Versteifungseffekt, den die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen in der kondensierten Phase hervorruft, kann bis jetzt nur aus den Ergebnissen von *Blackwell et al.*^[49] am Copolyamid **9** (Schema 1) abgeleitet werden (vgl. Abschnitt 4.1).

6. Zur Theorie nematischer Phasen

Wie in den Abschnitten 4.1 und 4.2 gezeigt wurde, können kettensteife Makromoleküle sowohl nematische Mesophasen als auch Mesophasen mit Schichtstruktur bilden. Dabei wurde klar, daß die Anordnung der Ketten vor allem durch eine möglichst effektive Packung im Raum bestimmt wird. Hier sollen diese Überlegungen bei einem kurzen Überblick über die Theorie nematischer Phasen weiter ausgeführt werden.

Zur Zeit gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Ansatzpunkte zur statistisch-mechanischen Beschreibung nematischer Phasen: 1) die Maier-Saupe-Theorie^[109] und ihre Weiterentwicklung durch *Luckhurst et al.*^[110], bei der nur

die anisotropen attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Stäbchen berücksichtigt werden; 2) Theorien, die von der abstoßenden Wechselwirkung (ausgeschlossenes Volumen) ausgehen und den attraktiven Teil des Potentials erst nachher einführen^[111]. Da heute erwiesen ist^[112], daß die Struktur von Flüssigkeiten vor allem durch abstoßende Wechselwirkungen – also durch die Gestalt der Moleküle – bestimmt wird, soll hier nur von Theorien die Rede sein, die diese Tatsache explizit berücksichtigen.

Die Pionierarbeit zur statistischen Mechanik geordneter Systeme haben *Onsager*^[113] und *Flory*^[114, 115] geleistet, die mit unterschiedlichen Methoden zeigen konnten, daß Lösungen langer Stäbchenmoleküle oberhalb einer gewissen Konzentration spontan nematische Phasen bilden. Die grundsätzliche Überlegung von *Onsager* läßt sich wie folgt veranschaulichen (Abb. 16)^[116]: Man betrachte ein System aus harten Stäbchen mit der Länge l und quadratischer Grundfläche der Kantenlänge d . Bei Parallellagerung beträgt das Volumen pro Stäbchen $d^2 l$; dieser Wert stimmt mit dem ausgeschlossenen Volumen eines Moleküls in der dichtesten Packung überein. In verdünnter Lösung ist das ausgeschlossene Volumen durch einen Quader mit dem Volumen $l^2 d$ gegeben. Der Volumenbruch der Stäbchen in der Lösung, bei dem das ausgeschlossene Volumen zweier Stäbchen nicht mehr zu vernachlässigen ist, ergibt sich also aus dem Verhältnis von $d^2 l$ zu $l^2 d = d/l$. Somit folgt, daß der zur Bildung einer geordneten Phase nötige Volumenbruch umgekehrt proportional zum Achsenverhältnis $x = l/d$ sein wird.

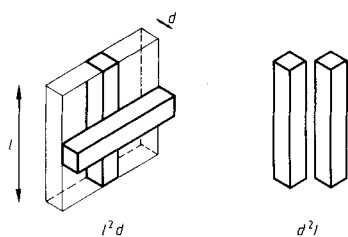


Abb. 16. Zur Onsager-Theorie des Übergangs zwischen isotroper und nematischer Phase: Ausgeschlossenes Volumen zweier Stäbchen in verdünnter Lösung (links) und in der dichtesten Packung (rechts).

Dieses Resultat kann durch die *Onsager*-Theorie^[113] quantifiziert werden. Ein wichtiger Punkt dieser statistisch-mechanischen Behandlung eines Gases aus langen Stäben ist die Annahme, daß Teilchen der gleichen Sorte, aber mit verschiedener Orientierung, als unterscheidbare Komponenten im Sinne der Thermodynamik behandelt werden können. Mit dieser Theorie konnte zum ersten Mal gezeigt werden, daß Systeme ohne attraktive Wechselwirkung nur aufgrund der sterischen Abstoßung geordnete Phasen bilden können. Ein großes Problem der *Onsager*-Theorie ist allerdings die Beschränkung der Berechnung auf die Wechselwirkung von zwei Stäbchen. Somit ist der Gültigkeitsbereich dieser Theorie auf stark verdünnte Systeme limitiert^[117]. Auch wird das Covolumen pro Stäbchen im Rahmen des *Onsager*-Modells stark überschätzt, so daß generelle Zweifel an der quantitativen Gültigkeit dieser Theorie bestehen^[118].

Im Gegensatz zur *Onsager*-Theorie ermöglicht das Gittermodell von *Flory*^[114, 115] die Berechnung über den gesamten Konzentrationsbereich. Das Stäbchen, das den

Winkel ψ mit der Vorzugsachse bildet, wird dabei im rechteckigen Gitter durch Zerlegung in Submoleküle dargestellt^[108] (siehe Abb. 17). Durch diesen Kunstgriff kann dann zur Berechnung der Zustandssumme nach den üblichen Regeln der Gitterstatistik verfahren werden. Wie *Khoklov* und *Semenov*^[119] kürzlich zeigten, reduziert sich das Ergebnis der *Flory*-Theorie bei hoher Orientierung auf das mit der „decoupling approximation“ von *Parsons*^[120] erhaltene Resultat; im Grenzfall großer Verdünnung wird weiterhin die Zustandssumme in der *Onsager*-Näherung erhalten.

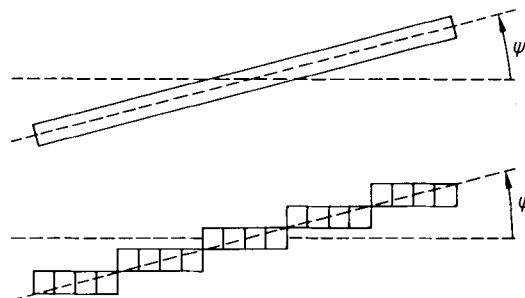


Abb. 17. Darstellung eines Stäbchens im Gittermodell von *Flory* [114, 115].

Die statistisch-mechanische Behandlung von Systemen aus Stäbchen über den gesamten Konzentrationsbereich ermöglicht außerdem die Berechnung für thermotrope nematische Flüssigkristalle^[121–123], d.h. für Ordnungsübergänge in kondensierter Phase, bei denen auch attraktive Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Von zentraler Bedeutung bei dieser Erweiterung der Theorie ist die Überlegung von *Flory* und *Ronca*^[121], daß nur anisotrope Dispersionswechselwirkungen dabei eine Rolle spielen können. Denn während bei der Wechselwirkung von nur zwei Stäbchen in verdünnter Lösung Parallellagerung, also Ordnung, zu mehr wechselseitigen Kontakten und damit zu einer Stabilisierung der nematischen Phase führt, ist ein Ausrichten der Moleküle in der kondensierten Phase nicht mit einem Mehr an Wechselwirkungsenergie verbunden, da getrennte Kontakte zwischen zwei Stäbchen durch Kontakte mit anderen Molekülen wettgemacht werden können. Es folgt daraus, daß nur die anisotrope Dispersionswechselwirkung (Maier-Saupe-Wechselwirkung^[109]) zur Stabilisierung der Ordnung beitragen kann.

Eine wesentliche experimentelle Stütze dieser Vorstellungen beruht auf der Möglichkeit der halbquantitativen Berechnung der charakteristischen Temperatur dieser anisotropen Dispersionswechselwirkungen aus optischen und thermodynamischen Daten^[124]. Somit können die in Abbildung 18 dargestellten Übergangstemperaturen der nematischen Phasen homologer Reihen von Stäbchenmolekülen^[125, 126] durch eine innerhalb der Meßgenauigkeit konstante charakteristische Temperatur T^* beschrieben werden, die direkt mit molekularen Parametern dieser Serien in Beziehung steht^[122, 123].

Die Daten in Abbildung 18 demonstrieren darüber hinaus den starken Anstieg der nematisch-isotropen Phasenübergangstemperaturen mit steigendem Achsenverhältnis und zeigen dadurch anschaulich die Bedeutung der sterischen Wechselwirkung zwischen den Stäbchenmolekülen für die Stabilität der geordneten Phase.

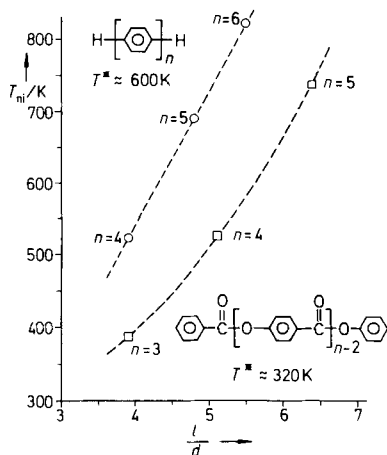


Abb. 18. Übergangstemperaturen T_{ni} zwischen nematischer und isotroper Phase für zwei homologe Reihen von Stäbchenmolekülen als Funktion des Achsenverhältnisses l/d [122, 123]. Die charakteristische Temperatur T^* ist ein Maß für die Stärke der anisotropen Dispersionswechselwirkung [124].

Ein weiterer großer Vorteil der Flory-Theorie liegt in ihrer vielseitigen Anwendbarkeit auf eine Reihe von Polymersystemen. Dies soll im folgenden an zwei Beispielen demonstriert werden. Das erste bezieht sich auf die bereits in Abschnitt 4.2 behandelten steifen Makromoleküle mit flexiblen Seitenketten, das zweite auf Mischungen aus steifen und flexiblen Makromolekülen.

Steife Makromoleküle mit flexiblen Seitenketten können im Rahmen des Gittermodells von Flory durch Einführen der Hauptkette nach dem in Abbildung 17 dargestellten Schema und Hinzufügen der Seitenketten im Sinne der Flory-Huggins-Statistik^[127] für flexible Ketten behandelt werden. Die Details dieser Rechnung sind kürzlich beschrieben worden^[37] und sollen hier nicht weiter erörtert werden. Das wichtigste Ergebnis der Theorie ist die Feststellung, daß die flexiblen Seitenketten in guter Näherung wie ein fest verbundenes Lösungsmittel wirken und dadurch den Übergang von der isotropen zur anisotropen Lösung nach höheren Polymerkonzentrationen verschieben.

Die Erweiterung dieser Theorie auf thermotrope Systeme durch Einführen der anisotropen Dispersionswechselwirkung und des freien Volumens in der oben angedeuteten Weise^[128] ermöglicht einen direkten Vergleich mit steifen Makromolekülen mit flexiblen Seitenketten, die nematische Phasen bilden (siehe Abschnitt 4.2). Experimente ergaben, daß die flexiblen Seitenketten ähnlich wie ein „angebundenes“ Lösungsmittel wirken. Die hier vorgestellte Theorie bestätigt dieses Konzept auch für die hier diskutierten thermotropen Systeme. Die angehefteten Seitenketten schwächen zum einen die sterische Wechselwirkung, zum anderen aber auch die attraktive Wechselwirkung zwischen den Hauptketten. So kommt es zu einer kontinuierlichen Senkung der Übergangstemperatur zwischen nematischer und isotroper Phase, wie sie experimentell an niedermolekularen Modellsystemen^[129] und auch an den in Abschnitt 4.2 besprochenen Polymeren beobachtet wird. Die von diesen Systemen bei Anfügen von längeren Seitenketten gebildeten Mesophasen mit Schichtstruktur lassen sich durch diese Theorie nicht behandeln, weil darin die Separation von Haupt- und Seitenketten in der Schichtstruktur nicht berücksichtigt ist.

Als zweites Beispiel für die vielseitige Anwendbarkeit des Flory-Modells sei hier die Behandlung von Mischungen aus steifen und flexiblen Polymeren angeführt. Mischungen aus flexiblen Polymeren werden seit langem in der Technik verwendet und werden seit einigen Jahren auch wissenschaftlich intensiv untersucht^[130]. Das Phasenverhalten und die Verträglichkeit eines solchen Systems lassen sich in guter Näherung mit der Flory-Huggins-Theorie^[127, 130, 131] beschreiben, die für die freie Energie des Gemisches den folgenden Ausdruck ergibt^[127]:

$$\Delta F_M/RT = \frac{\Phi_1}{x_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{x_2} \ln \Phi_2 + \Phi_1 \Phi_2 \chi$$

Dabei bedeuten Φ_1 und Φ_2 die Volumenbrüche der Polymerkomponenten und x_1 und x_2 die Zahl ihrer Segmente. Die Wechselwirkungsfunktion χ hängt im allgemeinen von Temperatur und Konzentration ab^[131]. Diese Gleichung gilt aber nur für isotope Systeme. Tritt in einer der koexistierenden Phasen flüssigkristalline Ordnung ein, so kann die Flory-Huggins-Theorie nicht mehr angewendet werden. Wie Flory^[132] zeigen konnte, findet nämlich bereits in athermischen, d. h. durch $\chi=0$ charakterisierten Systemen eine rein entropisch bedingte Entmischung statt. Die geordnete, nematische Phase schließt dabei die flexible Komponente mit hoher Selektivität aus. Diese Voraussage konnte bei einer Reihe von ternären Systemen, die aus einem flexiblen und einem steifen Polymer in einem gemeinsamen Lösungsmittel bestehen, bestätigt werden^[133].

Eine Erweiterung der Flory-Theorie auf thermotrope Mischungen aus steifen und geknäuelten Makromolekülen zeigt^[134], daß auch hier mit wachsendem Molekulargewicht schließlich vollständige Unverträglichkeit eintritt. Abbildung 19 demonstriert diesen Effekt anhand der Mischung aus kurzketzigem Polystyrol und niedermolekularem *p*-Butyl-*N*-(*p*-ethoxybenzyliden)anilin, das typische thermotrope Flüssigkristalle bildet^[135]. Während beide Komponenten in der isotropen Phase mischbar sind, erfolgt bei Abkühlung eine Entmischung in eine isotope Phase, die den größten Teil der Polymerkomponente aufnimmt, und eine im Gleichgewicht stehende nematische Phase, die nur einen geringen Teil des Polymers enthält. Die errechneten, in Abbildung 19 durchgezogenen Kurven zeigen, daß dieses Verhalten qualitativ mit der theoretischen Voraussage übereinstimmt^[134]. Die hier referierten

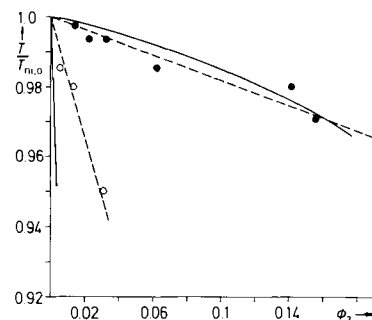


Abb. 19. Phasendiagramm der Mischung aus Oligopolystyrol (Gewichtsmittel des Molekulargewichtes: 4000) und dem niedermolekularen *p*-Butyl-*N*-(*p*-ethoxybenzyliden)anilin, das nematische Flüssigkristalle bildet. Kreise: experimentelle Daten von Patterson et al. [135] (offen: nematische Phase, gefüllt: isotope Phase); durchgezogene Kurve: theoretisches Phasendiagramm [134].

Ergebnisse bedeuten, daß Mischungen aus flexiblen und steifen Polymeren nicht kompatibel sind, wenn sich geordnete Phasen bilden. Für eine isotrope Mischung aus diesen Komponenten gilt aber nach wie vor die oben angegebene Beziehung von *Flory* und *Huggins*; Entmischung tritt also nur bei ungünstiger enthalpischer Wechselwirkung ein. Die Realisierung einer solchen kompatiblen Mischung („molecular composite“) ist von großem technischem Interesse, da man auf diese Weise Materialien mit günstigen mechanischen Eigenschaften erhalten könnte, ohne die Nachteile innerer Oberflächen in Kauf nehmen zu müssen, wie sie durch Einlagern von Glas- und Kohlefasern in herkömmlichen Verbundwerkstoffen entstehen. Nach theoretischen Überlegungen sollte man mit steifen Makromolekülen mit flexiblen Seitenketten (siehe Abschnitt 4.2) diesem Ziel näher kommen können^[136].

7. Eigenschaften

Die vorangegangenen Abschnitte haben gezeigt, daß Kettensteifigkeit bei Makromolekülen zu hochgeordneter Struktur in Lösung, in der Schmelze und im Festkörper führen kann. Die in Abschnitt 4 vorgestellten Konzepte ermöglichen den Zugang zu Systemen, die ausreichend löslich sind und auch unzersezt schmelzen. Abschließend soll nun noch ein kurzer Überblick über die technische Anwendung der so erhaltenen Systeme gegeben werden.

Wie bereits eingangs bemerkt, waren die Entdeckung flüssigkristalliner Ordnung in Lösungen von Poly-*p*-phenylenterephthalamid **1** und die Möglichkeit des Verspinnens dieses Materials aus solchen Lösungen zu hochzugfesten Fasern der Ausgangspunkt für die intensive technische Bearbeitung von steifen Makromolekülen^[4,5,41,137,138]. Diese Fasern haben auf das Gewicht bezogen einen höheren E-Modul als Stahl und weisen überdies eine hohe thermische Stabilität und einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf^[138]. Die exzellenten mechanischen Eigenschaften lassen sich im wesentlichen auf die hohe Orientierung der Ketten in bezug auf die Faserachse zurückführen. Kurzzeitiges Erhitzen der Fasern auf Temperaturen über 300°C kann diese mechanischen Eigenschaften sogar noch weiter verbessern. Da eine thermische Nachkondensation bei diesem System sehr langsam abläuft, muß die Verbesserung der Eigenschaften auf eine Erhöhung von Orientierung und Kristallinität zurückgeführt werden. Noch höhere E-Module lassen sich an Fasern aus Poly-*p*-phenylenbenzodithiazol **5** realisieren, die durch Verspinnen dieses Materials aus Polyphosphorsäure und anschließende Wärmenachbehandlung erhalten werden^[138]. Während alle diese Systeme noch starke Mineralsäuren als Lösungsmittel benötigen, kann das Copolyamid **9** (Schema 1) aus *N*-Methylpyrrolidon versponnen werden (vgl. Abschnitt 4.1^[47,48]), so daß aggressive Lösungsmittel überflüssig werden.

Die aromatischen Polyester, die in Abschnitt 4 aufgeführt wurden, lassen sich bei ausreichendem Gehalt an Störstellen in der steifen Kette (Abschnitt 4.1) oder bei genügender Anzahl von flexiblen Seitenketten (Abschnitt 4.2) aus der thermotropen Mesophase verarbeiten. Da somit teure oder aggressive Lösungsmittel wegfallen können, empfehlen sich diese Systeme für eine breitere technische

Verwendung. Auch hier führt eine Wärmenachbehandlung zu einer wesentlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften^[139]. Anders als bei den Polyamiden spielt die Erhöhung des Molekulargewichtes durch thermische Nachkondensation eine bedeutende Rolle^[138]. Wichtige, auch bereits im technischen Maßstab hergestellte thermotrope Copolyester sind „Vectra“ von Hoechst-Celanese (vgl. 7) und „Xydar“ von Dartco, der Copolyester aus Terephthalsäure, *p*-Hydroxybenzoesäure und 4,4'-Biphenyldiol (vgl. Abschnitt 4.1 und ^[138]). Aus diesen letztgenannten Materialien lassen sich zum einen hochzugfeste Fasern herstellen, zum anderen erleichtert die wesentlich niedrigere Viskosität in der nematischen Phase^[85] die Verarbeitung durch Spritzguß.

Die wichtigsten Anwendungen finden diese kettensteifen Polyamide und Polyester als Fasern, z. B. bei der Herstellung von Hochseekabeln und kugelsicheren Westen oder bei der Verstärkung von Autoreifen, d. h. überall dort, wo es auf hohe Festigkeit bei geringem spezifischem Gewicht ankommt. Thermotrope Polyester ermöglichen wegen ihrer Schmelzbarkeit, ihrer hohen Flammfestigkeit, ihres geringen Ausdehnungskoeffizienten und ihrer geringen Schrumpfung beim Abkühlen die Herstellung hochwertiger Bauteile, z. B. für die Elektronik, im Spritzgußverfahren. Spezielle Eigenschaften wie die hohe Mikrowellendurchlässigkeit und die gute Wärmeformbeständigkeit sind die Basis für den Einsatz als Geschirr für Mikrowellenherde. Die Unlöslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln und die höheren Gebrauchstemperaturen bieten Vorteile im chemischen Apparatebau. Diese kurze und unvollständige Liste beleuchtet bereits die vielfältigen Anwendungsgebiete dieser neuartigen Materialien. Ein schwieriges Problem ist allerdings die geringe Querfestigkeit. Die mechanischen Eigenschaften quer zur Vorzugsrichtung sind wesentlich schlechter als die Werte, die entlang der Kettenrichtung gemessen werden. Eine gewisse Verbesserung kann durch Füllstoffe erzielt werden^[138]. Aussichtsreicher erscheint es aber, dieses Problem durch verbesserte Kontrolle von Struktur und Morphologie im festen Zustand (vgl. Abschnitt 4) zu lösen. Somit sind die kettensteifen Polymeren eine sowohl wissenschaftlich als auch technisch hochinteressante Klasse von neuen Materialien, deren Potential bis heute kaum ausgeschöpft ist und die noch weitere wichtige Entwicklungen für die Zukunft versprechen.

Der Autor dankt Prof. Dr. G. Wegner und Dr. G. Lieser für anregende Diskussionen und kritische Durchsicht des Manuskriptes. Weiterhin sei dem Bundesminister für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten im Rahmen des Projektes „Steife Makromoleküle“ gedankt.

Eingegangen am 20. Juni 1988 [A 711]

- [1] M. Doi, S. F. Edwards: *Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford 1986.
- [2] S. Chandrasekhar: *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge 1974.
- [3] P. G. de Gennes: *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1974.
- [4] P. W. Morgan, *Macromolecules* 10 (1977) 1381.
- [5] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaefer, L. W. Gulrich, *Macromolecules* 10 (1977) 1390.

- [6] H. Finkelmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 816.
- [7] Siehe *Adv. Polym. Sci.* 59–61 (1984) und *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79 (1985).
- [8] R. D. Joyner, M. E. Kennedy, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 717; M. Hartman, G. Meyer, D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* 176 (1975) 831; E. Orthmann, V. Enkelmann, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 687.
- [9] J. F. Wolfe, B. H. Loo, F. E. Arnold, *Macromolecules* 14 (1981) 915.
- [10] A.-D. Schlüter, *Macromolecules* 21 (1988) 1208; *Angew. Chem.* 100 (1988) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 296.
- [11] Zur Kettensteifigkeit von DNA siehe R. G. Kirste, R. C. Oberthür in O. Glatter, O. Kratky (Hrsg.): *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London 1982, S. 387.
- [12] T. Coniello, K. Kajiura, W. Burchard, M. Bentini, N. Crescenzi, *Macromolecules* 19 (1986) 2826, zit. Lit.
- [13] I. Uematsu, Y. Uematsu, *Adv. Polym. Sci.* 59 (1984) 37; H. Hanabusa, M. Sato, H. Shirai, K. Takemoto, E. Iizuka, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 22 (1984) 559.
- [14] M. Schmidt, *Macromolecules* 17 (1984) 553.
- [15] P. A. Irvine, B. Erman, P. J. Flory, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2929.
- [16] J. P. Hummel, P. J. Flory, *Macromolecules* 13 (1980) 479.
- [17] B. Erman, P. J. Flory, J. P. Hummel, *Macromolecules* 13 (1980) 484. Zu Rotationsbarrieren bei Amid- und Esterbindungen siehe H. Kessler, *Angew. Chem.* 82 (1970) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 219; H. R. Kricheldorf, G. Schilling, *Makromol. Chem.* 178 (1977) 3115.
- [18] W. R. Krigbaum, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79 (1985) 133.
- [19] H. Schiff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 15 (1882) 2588.
- [20] A. Klepl, *J. Prakt. Chem.* 28 (1883) 194.
- [21] E. Fischer, K. Freudenberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 372 (1910) 32.
- [22] R. Gilkey, J. R. Caldwell, *J. Appl. Polym. Sci.* 2 (1959) 198.
- [23] J. Economy, R. S. Storm, V. I. Matkovich, S. G. Cottis, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 14 (1976) 2207.
- [24] H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, *Polym. Bull.* 1 (1979) 383.
- [25] H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, *Makromol. Chem.* 184 (1983) 475.
- [26] H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, *Polymer* 25 (1984) 520.
- [27] a) G. Lieser, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 21 (1983) 1611; b) S. Hanna, A. H. Windle, *Polymer* 29 (1988) 236; c) J. Economy et al. haben kürzlich noch über einen zweiten Hochtemperaturphasenübergang berichtet, der durch Anwendung extremer Heizgeschwindigkeiten (320 K/min) bei der Wärmekapazitätskalorimetrie (DSC) bestimmt wurde: J. Economy, W. Volksen, C. Viney, R. Geiss, R. Siemens, T. Karis, *Macromolecules* 21 (1988) 2777.
- [28] G. Lieser, G. Schwarz, H. R. Kricheldorf, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 21 (1983) 1599.
- [29] H. R. Kricheldorf, A. Conradi, *Macromolecules*, im Druck.
- [30] Vgl. R. W. Lenz, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79 (1985) 21.
- [31] A. Blumstein, M. Gauthier, O. Thomas, R. B. Blumstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79 (1985) 33.
- [32] W. J. Jackson, Jr., *Br. Polym. J.* 12 (1980) 154.
- [33] B. P. Griffin, M. K. Cox, *Br. Polym. J.* 12 (1980) 147.
- [34] J. Majnusz, J. M. Catala, R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.* 19 (1983) 1043.
- [35] H.-R. Dicie, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 21 (1983) 2581.
- [36] G. V. Laivins, D. G. Gray, *Macromolecules* 18 (1985) 1783.
- [37] M. Ballauff, *Macromolecules* 19 (1986) 1366.
- [38] M. Ballauff, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 407.
- [39] G. W. Calundann, M. Jaffe, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* 26 (1982) 247.
- [40] G. W. Calundann, US-Pat. 4 161 470 (1974), Celanese.
- [41] T.-S. Chung, *Polym. Eng. Sci.* 26 (1986) 901.
- [42] G. Schwarz, *Dissertation*, Universität Freiburg 1981.
- [43] R. Rosenau-Eichin, M. Ballauff, J. Grebowicz, E. W. Fischer, *Polymer* 29 (1988) 518.
- [44] L.-S. Li, G. Lieser, R. Rosenau-Eichin, E. W. Fischer, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 159.
- [45] H. R. Kricheldorf, A. Conradi, G. Schwarz, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146 (1986) 259.
- [46] H. R. Kricheldorf, A. Conradi, R. Pakull, G. Schwarz, *Makromol. Chem. Symp.*, im Druck.
- [47] S. Ozawa, Y. Nakagawa, K. Matsuda, T. Nishihara, H. Yuroki, *Jpn. Pat. Doc.* 52-38719 (1952); 53-32838 (1953).
- [48] K. Matzuda, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 20 (1979) 122.
- [49] J. Blackwell, R. A. Cageao, A. Biswas, *Macromolecules* 20 (1987) 667.
- [50] J. Blackwell, A. Biswas, G. A. Gutierrez, R. A. Chivers, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79 (1985) 73, zit. Lit.
- [51] A. Biswas, J. Blackwell, *Macromolecules* 20 (1987) 2997.
- [52] R. Bonart, G. Mulzer, J. Dietrich, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 637.
- [53] R. Bonart, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 1187; R. Bonart, J. Dietrich, H. Zott, *ibid.* 189 (1988) 227.
- [54] R. Bonart, J. Blackwell, A. Biswas, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 353.
- [55] L. A. Alexander: *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Krieger, Huntington, NY 1979.
- [56] A. H. Windle, C. Viney, R. Golombok, A. M. Donald, G. R. Mitchell, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79 (1985) 55.
- [57] S. Hanna, A. H. Windle, *Polymer* 29 (1988) 207.
- [58] R. Golombok, S. Hanna, A. H. Windle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 155 (1988) 281.
- [59] R. Rosenau-Eichin, *Dissertation*, Universität Mainz 1987.
- [60] M. Ballauff, R. Rosenau-Eichin, E. W. Fischer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 155 (1988) 211.
- [61] D. J. Blundell, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79 (1985) 108.
- [62] C. Viney, G. R. Mitchell, A. H. Windle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 129 (1985) 75.
- [63] F. Hessel, H. Finkelmann, *Polym. Bull.* 15 (1986) 349; F. Hessel, R.-P. Herr, H. Finkelmann, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 1597.
- [64] M. Ebert, O. Hermann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 9 (1988) 445.
- [65] H. W. Spiess, *Adv. Polym. Sci.* 66 (1985) 24.
- [66] H. W. Spiess, *Colloid Polym. Sci.* 261 (1983) 193.
- [67] K. Müller, P. Meier, G. Kothe, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 17 (1985) 211.
- [68] H. Bechtholdt, J. H. Wendorff, H. J. Zimmermann, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 651; T. H. Sauer, J. H. Wendorff, H. J. Zimmermann, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 25 (1987) 2471.
- [69] K. Berger, M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 157 (1988) 109.
- [70] M. Ballauff, G. F. Schmidt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 93.
- [71] M. Ballauff, G. F. Schmidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 147 (1987) 163.
- [72] M. Ballauff, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- [73] O. Hermann-Schönherr, J.-H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 791.
- [74] R. Stern, M. Ballauff, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- [75] M. Bartmann, M. Dröschner, J. Finke, M. Wenzel, M. Ballauff, G. Wegner, *Dtsch. Pat.-Anm.* P3701249.5.
- [76] M. Wenzel, M. Ballauff, G. Wegner, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 2865.
- [77] E. Orthmann, *Dissertation*, Universität Mainz 1986.
- [78] H. Ringsdorf, P. Tschirner, O. Hermann-Schönherr, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 1431.
- [79] T. Sauer, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- [80] C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 379.
- [81] U. Falk, B. Westermarck, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 153 (1988) 199.
- [82] U. Falk, A. Adam, H. W. Spiess, unveröffentlicht; A. Whittaker, U. Falk, H. W. Spiess, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- [83] T. Dries, K. Fuhrmann, M. Ballauff, E. W. Fischer, unveröffentlicht.
- [84] H. Gasparoux, B. Regaya, J. Prost, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. B* 272 (1971) 1168.
- [85] K. F. Wissbrun, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 79 (1985) 161, zit. Lit.
- [86] C. Schrauven, M. Ballauff, G. Wegner, unveröffentlicht.
- [87] P. J. Flory: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York 1969.
- [88] P. J. Flory, *Macromolecules* 7 (1974) 381.
- [89] W. Kuhn, *Kolloid-Z.* 68 (1934) 2.
- [90] O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 68 (1949) 1106; G. Porod, *Monatsh. Chem.* 80 (1949) 251.
- [91] M. Schmidt, G. Paradossi, W. Burchard, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 767.
- [92] Siehe die Zusammenfassung von O. Kratky in O. Glatter, O. Kratky (Hrsg.): *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London 1982, S. 3.
- [93] Siehe besonders [11] und [14] und dort zitierte Literatur.
- [94] R. C. Oberthür, *Dissertation*, Universität Mainz 1974.
- [95] P. Metzger-Cotts, G. C. Berry, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 21 (1983) 1255.
- [96] C. C. Lee, S.-G. Chu, G. C. Berry, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 21 (1983) 1573.
- [97] M. Arpin, C. Strazielle, *Makromol. Chem.* 177 (1976) 581.
- [98] W. R. Krigbaum, T. Tanaka, *Macromolecules* 21 (1988) 743.
- [99] Q. Ying, B. Chu, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 5 (1984) 785.
- [100] M. Arpin, C. Strazielle, G. Weill, H. Benoit, *Polymer* 18 (1977) 262.
- [101] K. Zero, S. M. Aharoni, *Macromolecules* 20 (1987) 1957.
- [102] V. N. Tsvetkov, L. N. Andreeva, *Adv. Polym. Sci.* 39 (1981) 95.
- [103] Vgl. dazu [11] und [14].

- [104] M. Rawiso, R. Duplessix, C. Picot, *Macromolecules* 20 (1987) 630.
 [105] T. M. Birshtein, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)* 16 (1974) 60.
 [106] G. Allegra, S. Brückner, M. Schmidt, G. Wegner, *Macromolecules* 19 (1986) 399; vgl. auch [89].
 [107] U. Caseri, T. Sauer, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 9 (1988) 651.
 [108] Siehe Übersicht von G. Wignall in H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (Hrsg.): *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 10, Wiley, New York 1987, S. 112.
 [109] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* 13 (1958) 564; *A* 14 (1959) 882; *A* 15 (1960) 287.
 [110] G. R. Luckhurst in G. R. Luckhurst (Hrsg.): *The Physics of Liquid Crystals*, Academic Press, London 1979.
 [111] M. A. Cotter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 97 (1983) 29.
 [112] H. C. Anderson, D. Chandler, J. D. Weeks, *Adv. Chem. Phys.* 34 (1976) 105.
 [113] L. A. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51 (1949) 627.
 [114] P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London A* 234 (1956) 73.
 [115] P. J. Flory, *Adv. Polym. Sci.* 59 (1984) 1; P. J. Flory, G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 54 (1979) 289.
 [116] Vgl. dazu [1].
 [117] J. P. Straley, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 24 (1973) 7.
 [118] A. Saupe, *J. Phys. (Orsay, Fr.) C* 3 40 (1979) 207.
 [119] A. R. Khokhlov, A. N. Semenov, *J. Statist. Phys.* 38 (1985) 161.
 [120] J. D. Parsons, *Phys. Rev. A* 19 (1979) 1225; siehe auch S.-D. Lee, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 4972.
 [121] P. J. Flory, G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 54 (1979) 311.
 [122] P. J. Flory, P. A. Irvine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1984) 1807.
 [123] M. Ballauff, P. J. Flory, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 530.
 [124] P. A. Irvine, P. J. Flory, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1985) 1821; siehe auch M. Warner, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5874.
 [125] P. A. Irvine, P. J. Flory, D. Wu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1984) 1795.
 [126] M. Ballauff, D. Wu, P. J. Flory, E. M. Barrall II, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 524.
 [127] P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca 1953.
 [128] M. Ballauff, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 519.
 [129] D. Demus, S. Diele, A. Hauser, I. Latif, C. Selbmann, W. Weissflog, *Cryst. Res. Technol.* 20 (1985) 1547, zit. Lit.
 [130] Siehe Zusammenfassung von B. J. Schmitt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 273; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 1133.
 [131] R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, A. M. Leblans-Vinck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 1234.
 [132] P. J. Flory, *Macromolecules* 11 (1978) 1138.
 [133] E. Bianchi, A. Cifferi, G. Conio, E. Marsano, A. Tealdi, *Macromolecules* 17 (1984) 1526, zit. Lit.
 [134] M. Ballauff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 1053.
 [135] B. Kronberg, I. Bassignana, B. Patterson, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1714.
 [136] M. Ballauff, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 25 (1987) 739.
 [137] S. L. Kwolek, US-Pat. 3 671 542 (1972), E. I. duPont de Nemours & Co.
 [138] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaefgen in H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (Hrsg.): *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York 1987.
 [139] R. R. Luise, US-Pat. 4 183 895 (1980), E. I. duPont de Nemours & Co.