

Hochleistungsmaterialien: Trends und Möglichkeiten am Beispiel flüssigkristalliner Polymere

Von James Economy*

In den letzten zehn Jahren haben sich Forschung und Entwicklung vermehrt dem Gebiet der speziellen Polymere zugewendet. Das Interesse bezieht sich auf zwei Kategorien von Polymeren: a) auf Polymere, die in sehr kleinen Mengen als Zusatzstoffe dienen, um kritische Anforderungen als Teil eines Systems erfüllen zu können, und b) auf technische Kunststoffe mit einem hohen Leistungsprofil hinsichtlich des mechanischen Verhaltens und der thermischen Belastbarkeit. Die erste Kategorie reicht von Polymeren für leistungsfähige Resiste und Isolierschichten für mikroelektronische Schaltungen bis zu Membranen für Filtrationssysteme. Die zweite Kategorie umfaßt verbesserte Matrixharzsysteme für Hochleistungsvverbundwerkstoffe sowie flüssigkristalline Polymere. Dieser Bericht gibt zunächst einen Überblick über Chancen für den Einsatz von Hochleistungsmaterialien und besonders für Spezialpolymere. Anschließend wird der Entwicklungsstand der flüssigkristallinen Copolyester diskutiert, wobei insbesondere auf die Interpretation ihrer Mikrostruktur eingegangen werden soll, ein Hauptproblem bei derartigen Materialien.

1. Hochleistungsmaterialien mit Zukunft

Blickt man auf die technologischen Möglichkeiten des 21. Jahrhunderts, so werden allgemein die Gebiete der Hochleistungsmaterialien, der Biotechnologie und der Kommunikationstechnologie als die Eckpfeiler der Industrie der Zukunft angesehen. Dabei muß betont werden, daß die Fortschritte in Biotechnologie und Kommunikationstechnologie ebenfalls von der Entwicklung neuer Materialien abhängen. Tatsächlich gilt dies für die meisten zukunftsträchtigen Bereiche (z. B. Transportwesen, Infrastrukturrentwicklung, Umweltschutz, Energieversorgung, Mikroelektronik, Luft- und Raumfahrt).

Man mag sich fragen, wie Materialien so entwickelt oder verbessert werden können, daß sie die unzähligen Bedürfnisse befriedigen. Eine weitere Frage ist, wie die Ausbildung der Wissenschaftler und Technologen aussehen soll, die genaue Kenntnisse über Metalle, keramische Werkstoffe und Polymere, ganz zu schweigen von Verbundwerkstoffen, Elektronik- und Biomaterialien, bekommen müssen.

Was die erste Frage anbelangt, so braucht man nur auf die Entdeckungen der letzten zwei Jahrzehnte auf dem Gebiet der modernen Werkstoffe zu schauen, um die Möglichkeiten beim Maßschneidern von Materialien für den Gebrauch in der High-Tech-Industrie der Zukunft zu erahnen. Bei den keramischen Werkstoffen sind etwa an neuen Entwicklungen die Phasenumwandlung zäher Keramikwerkstoffe, Hochtemperatur-Supraleiter, keramische Verbundwerkstoffe, Diamantfilme und neuartige Ferroelektrika zu erwähnen. Neuere Entwicklungen bei Polymeren betreffen z. B. flüssigkristalline Polymere, molekulare Verbundwerkstoffe, Membranen, thermoplastische Matrixmaterialien, strahlenempfindliche Polymere und thermisch stabile Polymere.

Die Ausbildung von Wissenschaftlern und Technologen in Materialwissenschaft und Technik ist zweifelsohne eine noch größere Herausforderung. Die sechs größeren Materialwissenschaften (Tabelle 1) kann man in Form einer Matrix be-

Tabelle 1. Material- und Ingenieurwissenschaften. + : Es existiert eine kritische wechselseitige Abhängigkeit. +/- : Einige überlappende Gebiete sind vorhanden.

	Verbundwerkstoffe	Elektronikmaterialien	Biomaterialien
Keramik	+	+	+/-
Metalle	+	+	+/-
Polymere	+	+	+

schreiben, in der die verschiedenen Bereiche deutlich ineinander greifen und viele Gemeinsamkeiten aufweisen. Es gilt also, einen Studiengang zu entwerfen, der dem Studenten das Fachwissen in Synthese und Verarbeitung, in Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen sowie in der Analytik der einzelnen Materialien vermittelt, ohne daß dabei in irgendeiner Weise die Grundlagen der Mathematik, Physik und Chemie geopfert werden – eine erhebliche Herausforderung an die Universitäten! Diese Verantwortung kann nicht auf die Industrie abgeschoben werden, in der Hoffnung, der junge Wissenschaftler werde sich schon die wichtigsten Kenntnisse der Materialwissenschaft und Technik in seinen ersten Industriekahren aneignen. Der natürliche Ort, ja der einzige Ort, an dem diese Ausbildung stattfinden kann, ist die Universität. Ich neige zu großem Optimismus, was die Aussicht anbelangt, dieses Ziel zu erreichen, und zwar auf Grund meiner persönlichen Erfahrung, die mit der Einführung eines völlig neuen, integrierten Studiengangs für Materialwissenschaft und Technik an der Universität von Illinois gemacht wurde.

2. Anwendungsmöglichkeiten für neuartige Polymere

Von 1930 bis 1960 wurden die Standardkunststoffe entwickelt. Diese Kunststoffrevolution veränderte das Gebiet der Materialien drastisch, da nun die natürlichen Fasern, Cellulosefilme, Phenolformmassen, ja sogar Metallbauteile durch weit anpassungsfähigere Materialien ersetzt werden konnten. Mitte der sechziger Jahre wurde jedoch deutlich, daß es keine neuen Standardkunststoffe mehr zu entdecken

[*] Prof. Dr. J. Economy
Department of Materials Science and Engineering
1304 West Green Street, Urbana, IL 61801 (USA)

gab, und so wendete man sich den Spezialkunststoffen zu. Heute sind die Möglichkeiten in der Polymerforschung größer als je zuvor (Tabelle 2). Sie sollen etwas genauer diskutiert werden.

Tabelle 2. Anwendungsmöglichkeiten für Spezialpolymere.

Strukturpolymere

Thermoplastische Matrixmaterialien für Hochleistungsverbundwerkstoffe
Molekulare Verbundwerkstoffe
Schmelzverarbeitbare flüssigkristalline Polymere

Polymere für elektronische Anwendungen

Hochstempfindliche Resists für die Mikrolithographie
Thermisch stabile dielektrische Isolatoren
Substrate und Einkapselungen

Polymere für den Umweltschutz

Selektive Adsorption von CO_2 , Freon, SO_x
Entfernung von Spurenverunreinigungen aus dem Grundwasser

Membranen

Biopolymere

Bei den Strukturwerkstoffen ist als wichtiger Fortschritt die Entwicklung besserer Matrixmaterialien für Hochleistungsverbundwerkstoffe zu nennen. Hierzu gehören kautschukmodifizierte Duromere sowie thermoplastische Matrixmaterialien. Beide Materialtypen werden heute intensiv weiterentwickelt, um die Schadenstoleranz faserverstärkter Kunststoffe weiter zu verbessern. Methoden zur Verbesserung von Matrices für Hochleistungsverbundwerkstoffe sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Das Konzept mole-

Resists, Substraten und Isolierschichten ist heute fraglos größer als jemals zuvor, denn die Weiterentwicklung in Richtung auf DRAM Chips und kompakte Baueinheiten erfordert hochempfindliche Resists für die Fern-UV-, Röntgen- und Elektronenstrahl-Lithographie. Neue photoempfindliche, hochtemperaturbeständige Polymere mit sehr niedrigen Dielektrizitätskonstanten werden als Isolierschichten sowohl in den modernen Chips als auch in den kompakten Baueinheiten benötigt. In Abbildung 2 ist die bekannte Che-

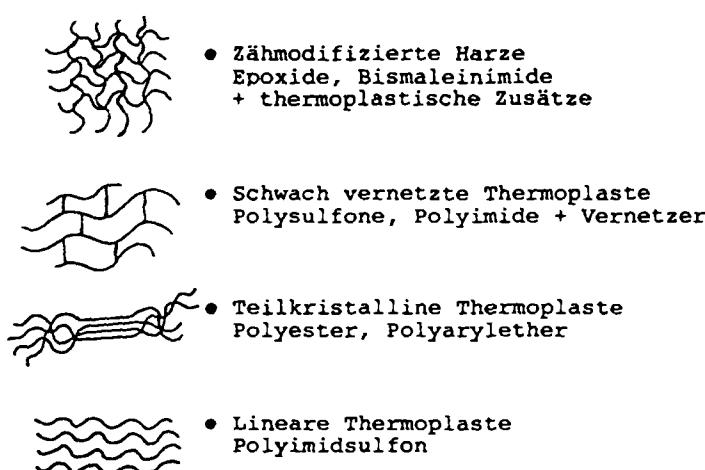


Abb. 1. Methoden zur Verbesserung von Matrices für Hochleistungsverbundwerkstoffe.

kularer Verbunde, bei denen hochsteife, hochfeste Mikrofibrillen wie Polybenzoxazol in einer hochtemperaturbeständigen Polymermatrix eingelagert sind, hat beträchtliche Aufmerksamkeit erweckt. Man sollte allerdings erwähnen, daß diese Mikrofibrillen ungefähr 100 nm lang sind und daher der Begriff „molekularer Verbund“ eigentlich nicht ganz angemessen erscheint. Flüssigkristalline Polymere, die auf aromatischen Polyester basieren, werden seit Ende der sechziger Jahre intensiv bearbeitet; sie sollen später eingehender besprochen werden.

Wenden wir uns nun den Materialien für die Elektronik-industrie zu: Das Bedürfnis nach neuartigen Polymeren wie

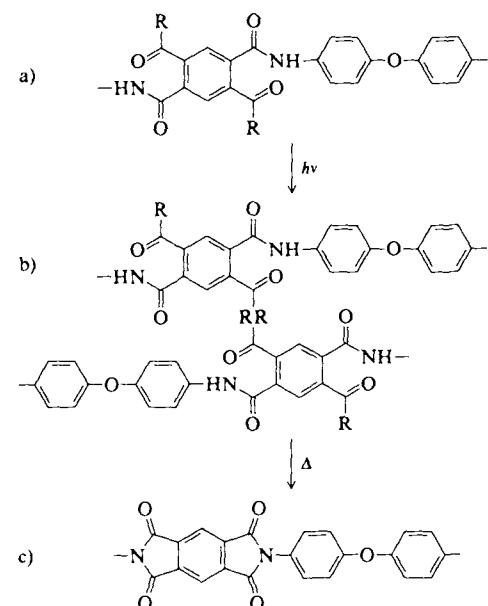


Abb. 2. Chemische Schritte bei der Bearbeitung lichtempfindlicher Polyimide; $R = -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. a) Lösliches, photoreaktives Edukt, b) unlösliche, photovernetzte Zwischenstufe, c) hitzebeständiges Endprodukt.

mie der lichtempfindlichen Polyimide zusammengestellt, wie sie in den siebziger Jahren bei Siemens entwickelt wurde. Eine neuere Variante geht von Diacetylen-Oligomeren aus, die durch Licht- und Wärmeeinwirkung vernetzen (Abb. 3).

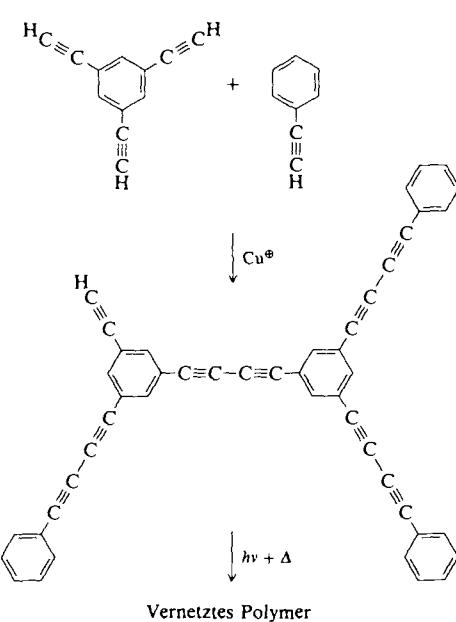


Abb. 3. Aufbau eines lichtempfindlichen Diacetylen-Polymeren mit einer geringen Dielektrizitätskonstante.

Solche Systeme sind gegenüber Feuchtigkeit unempfindlich und haben Dielektrizitätskonstanten von weniger als 3^[1]. Die steigende Zahl von Verbindungsstellen zwischen Chip und Substrat bringt Materialermüdungsprobleme mit sich, die nur durch Substrate überwunden werden können, die besser an den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silicium angepaßt sind. Dies sind einige der Forderungen, mit denen die Mikroelektronikindustrie konfrontiert wird und die während der nächsten Dekade die Polymerwissenschaftler beschäftigen werden.

Im Umweltschutz wurden die Möglichkeiten von hochentwickelten Materialien bisher kaum diskutiert. Tatsächlich hat sich bisher der größte Teil der Forschung über die globale Erwärmung, den Ozonabbau, den sauren Regen und die weltweite Luftverschmutzung darauf konzentriert, die Bedrohlichkeit dieser Probleme zu verdeutlichen. Versuche, Materialien zur Lösung dieser Probleme zu entwickeln, gab es bisher nicht. Ohne Zweifel ist einer der Gründe dafür, daß den vielen staatlich unterstützten Stellen nicht klar gemacht wurde, welche Möglichkeiten die Entwicklung von Materialien mit dem Ziel, die Luftverunreinigungen quantitativ aus der Umwelt zu entfernen, in sich birgt. Wahrscheinlich werden wir in der nächsten Dekade schnell wachsende Anstrengungen erleben, Materialien zur Eindämmung sowohl der Luft- als auch der Wasserverunreinigungen zu entwickeln. Kürzlich wurde über einen interessanten Versuch berichtet^[2], bei dem ausschließlich zur Adsorption spezieller Verunreinigungsspuren eine Aktivkohle entwickelt wurde. Bei dieser Methode wird die Oberfläche der Aktivkohle örtlich chemisch unterschiedlich präpariert (Abb. 4). Einige charak-

Tabelle 3. Charakteristische Daten der chemisch maßgeschneiderten Oberflächen von Kohle.

Chemische Behandlung	T [°C]	Analyse	Oberfläche [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	Gewichtsänderung [%]
Dampf [a]	900	4.1% O	1658	- 40
NH ₃ (Gas)	800	6.3% N	2274	- 32
H ₂ (Gas)	900	0.5% H	1276	- 6.8
Cl ₂ (Gas)	450	25% Cl	891	+ 8.5
Br ₂	25	13% Br	890	+ 23
H ₂ SO ₄ /HNO ₃	25	40% O	574	+ 25

[a] Wird als Vorstufe zur Präparation der Oberfläche benutzt.

Auf die Möglichkeiten bei Biopolymeren und Hochleistungsmembranen soll hier nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß diese beiden Gebiete ein gewaltiges Potential für Grundlagenforschung und angewandte Forschung eröffnen. Dies zeigen die derzeitigen intensiven Bemühungen in den USA, Deutschland und Japan.

Erhebliche Anstrengungen werden auch zur Verbesserung der Verarbeitungstechniken und der Eigenschaften von Standardkunststoffen unternommen, die früher entwickelt wurden. Solche Anstrengungen machen sich auch weiterhin bezahlt, wie kürzlich die Verbesserung des Herstellungsverfahrens von Polypropylen gezeigt hat.

Das Feld der Materialien und speziell der Polymere eröffnet also viele Möglichkeiten für die Forschung. Ein Punkt, der nicht genug betont werden kann, ist die Notwendigkeit, Grundlagenforschung zu betreiben, insbesondere hinsichtlich Materialien mit Spezialeigenschaften. Die folgenden Ausführungen über flüssigkristalline Polymere sind ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, wie Probleme entstehen, wenn Technologen den Wissenschaftlern zu weit vorausseilen.

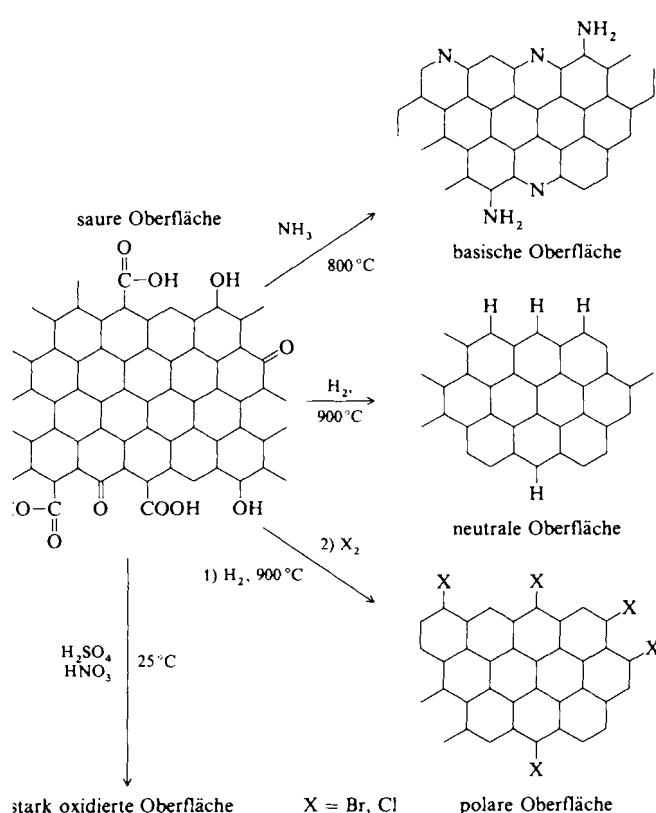


Abb. 4. Herstellung chemisch maßgeschneidelter Kohleoberflächen.

teristische Daten dieser neuen Materialien sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

3. Flüssigkristalline Polymere

3.1. Hintergrund

Der Begriff „flüssigkristalline Polymere“ umfaßt sowohl lyotrope als auch thermotrope Systeme. Da das lyotrope Verhalten von Produkten wie den Aramiden bereits am Anfang der Entwicklung in den frühen siebziger Jahren untersucht wurde, wird hier der Schwerpunkt auf die thermotropen Materialien und besonders auf die aromatischen Polyester auf Basis der *p*-Hydroxybenzoësäure (HBA) gelegt.

Diese Klasse von Polymeren wurde im Frühjahr 1963 entdeckt, und ab 1970^[3] begann man mit der Kommerzialisierung von Homo- und Copolymeren aus HBA. In diesem frühen Stadium war praktisch die gesamte Forschung und Entwicklung auf die in Tabelle 4 aufgezählten Ziele gerichtet. Noch heute sind Produkte, die 1970 und 1972 vorgestellt wurden, kommerziell erhältlich. Inzwischen haben etliche

Tabelle 4. Frühe Impulse für die Entwicklung aromatischer Polyester.

Synthese – geringe Kosten, maßstabsgetreue Übertragbarkeit, Reproduzierbarkeit
Verarbeitung – Spritzguß, Faserspinnen, spanlose Bearbeitung
Charakterisierung – Grundlage, Endeigenschaft
Patentschutz – Zusammensetzung, Verarbeitung, Endeigenschaft
Kundenanwendungen – maßgeschneiderte Zusammensetzungen

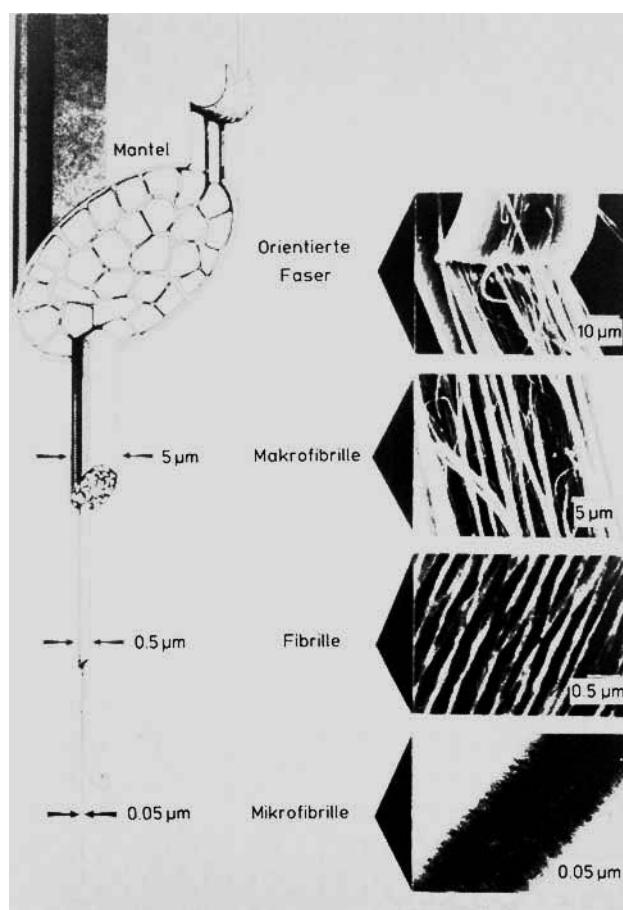


Abb. 5. Struktur flüssigkristalliner Polyester.

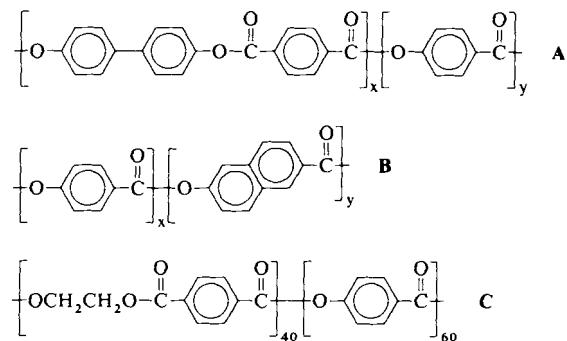
Firmen ihre eigenen Versionen eines flüssigkristallinen Copolyesters aus HBA^[4, 5] eingeführt. Heute scheint es, daß eine weitere kommerzielle Entwicklung begrenzt ist, da wir 1. die Mikrostruktur dieser Copolymeren nicht verstehen und 2. auch nicht die rheologischen Eigenschaften, durch welche die Tendenz dieser Materialien zur Bildung von Kern-Mantel- und mikrofibrillären Strukturen (Abb. 5) gesteuert wird. Das erstgenannte Problem wird als die entscheidende Grundfrage herausgestellt, die den Fortschritt in diesem Feld verhindert, während das zweite Problem erheblich die Anstrengungen beeinträchtigt hat, die einzigartigen, gerichteten Eigenschaften zu nutzen, die den thermotropen Polymeren sowohl in gegossenen Teilen als auch in Filmen eigen sind.

Im folgenden werden unsere eigenen Bemühungen beschrieben, die Mikrostruktur der aromatischen Polyester aufzuklären, wobei die große Bedeutung der chemischen Prozesse aufgezeigt wird, durch welche sie beeinflußt und kontrolliert wird. So ist man heute weitgehend in der Lage, die Natur der Mikrostruktur und die vielen morphologischen Merkmale der kommerziell erhältlichen flüssigkristallinen Copolyester aus HBA vorherzusagen, wenn man die subtilen chemischen und physikalischen Prozesse berücksichtigt, die bei höherer Temperatur ablaufen.

3.2. Faktoren, die die Mikrostruktur flüssigkristalliner Copolyester beeinflussen

Zweifelsohne röhrt ein Großteil der Unsicherheit um die Beschaffenheit der Mikrostruktur der Copolyester mit HBA

von der schlechten Handhabbarkeit der Copolymeren her, wodurch die Anzahl der Methoden zur Charakterisierung dieser Systeme stark eingeschränkt wird. Interessanterweise gibt es nahezu gleich viele Veröffentlichungen, in denen die Copolymeren von Schema 1 entweder als statistisch oder als blockartig bezüglich ihrer Mikrostruktur beschrieben werden^[6–10]. Auch hinsichtlich des Verhaltens dieser Systeme



Schema 1. Kommerziell verfügbare flüssigkristalline Copolyester. Firmen: A Amoco (Carborundum), B Celanese, C Tennessee Eastman.

in der nematischen Schmelze gibt es beträchtliche Verwirrungen. So schreiben einige Autoren, daß diese Systeme einen kristallisationsinduzierten^[11] oder physikalischen Ordnungsprozeß^[12] durchlaufen, während andere darauf hinweisen, daß Mischungen aus mehreren Copolyestern in der nematischen Schmelze stabil sind^[13]. Im Gegensatz hierzu weisen wir darauf hin^[14], daß Mischungen aus Copolyestern in der nematischen Schmelze sehr rasch in Richtung eines statistischen Copolymers umestern. Natürlich muß eine systematische Untersuchung nicht nur die möglichen Änderungen berücksichtigen, die in der Mikrostruktur während der Hochtemperaturverarbeitung ablaufen können, sondern auch den Einfluß des ursprünglichen Synthesewegs auf die Struktur. Die bezüglich der Mikrostruktur wichtigen Faktoren sind in Tabelle 5 aufgezählt. Im folgenden wird zunächst

Tabelle 5. Entstehung der Mikrostruktur flüssigkristalliner aromatischer Polyester.

<i>Einfluß des Synthesewegs</i>
Reaktivitätsverhältnis
Zwischenmolekulare Umesterungen
Homogene vs. heterogene Bedingungen (isotrop oder nematisch)
<i>Einfluß der Temperatur auf Ordnungsvorgänge und Gleichverteilung</i>
Tempern unterhalb T_{c-n}
Erhitzen nahe T_{c-n}
Verarbeiten in der nematischen Schmelze

die Rolle des Syntheseweges auf die Mikrostruktur betrachtet, anschließend folgt eine Diskussion der Einflüsse einer Hochtemperaturbehandlung. Die Bedeutung von Verunreinigungen, Keimbildnern und der Art der Endgruppen werden am Schluß kurz angesprochen.

Was den Syntheseweg anbelangt, so werden sowohl die Reaktivitätsverhältnisse der Monomere als auch die Polymerisationsbedingungen die anfängliche Mikrostruktur bestimmen. Wir untersuchten ein HBA/HNA-Copolymer (50/50; HNA = 6-Hydroxy-2-naphthoësäure), weil dieses relativ gut handhabbar ist. Bricht man die Polymerisation bei

$M_n = 2000$ ab, so entspricht die Zusammensetzung dem Verhältnis der eingesetzten Reaktionsteilnehmer, was darauf hindeutet, daß die Reaktivitäten von HBA und HNA gleich sind. Um die mögliche Bedeutung einer sehr raschen zwischenmolekularen Umesterung festzustellen, untersuchten wir auch die Reaktion von ^{13}C -angereicherten HBA* mit dem Dimer HBA-HNA bei 245°C . ^{13}C -NMR-spektroskopisch konnten wir etwa 14% HBA*-HNA-Einheiten im Oligomer mit $M_n = 2000$ nachweisen, was bedeutet, daß zwischenmolekulare Umesterungen in der Tat ablaufen, aber nicht dominierend sind. Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion wurde ebenfalls untersucht: Bei 225 und 275°C ändert sich die Konzentration an HBA*-HNA nicht. Dies kann nicht überraschen, da die Konzentration der CO_2H -Endgruppen und der Polymerisationsgrad in allen drei Fällen gleich waren.

Von den Hochtemperaturprozessen, die die Mikrostruktur beeinflussen könnten, sollen zunächst jene betrachtet werden, die während einer Temperung ablaufen (typischerweise 20 h bei 50 – 70°C unterhalb von $T_{\text{C}\leftrightarrow\text{N}}$). Wir wiesen differentialkalorimetrisch anhand der Umwandlungsenthalpien nach, daß der Kristallisationsgrad des 50/50-HBA/HNA-Copolymers innerhalb 20 h von ca. 10% auf 25–30% ansteigt. Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Analyse der Mikrostruktur ergab praktisch keine Veränderung in der Dyadenfolge. Auf der anderen Seite wuchs M_n von 10 000 auf über 20 000, was zeigt, daß die erhebliche Beweglichkeit der Endgruppen zu einer weiteren Polymerisation durch Veresterung an den Endgruppen führt. Die Differentialkalorimetrie(DSC)-Kurven zeigten keine Verschiebung des Peaks einer endothermen Reaktion des 50/50-Copolymers. Diese Ergebnisse können nur dahingehend interpretiert werden, daß das Tempern verstärkt zu quasi-geordneten Bereichen in den defekten dreidimensionalen Kristalliten führt. Es scheint keine Neigung zu einer weiteren Ordnung der quasi-geordneten Sequenzen über intermolekulare Umesterungen zu bestehen, sonst müßte man mit der DSC-Methode eine Verschiebung des Peaks zu einer höheren $\text{C} \leftrightarrow \text{N}$ -Übergangstemperatur beobachten. Auf der anderen Seite zeigt die Zunahme von M_n , daß Umesterungen im festen Zustand möglich sind.

Bei Temperbedingungen knapp ober- oder unterhalb von $T_{\text{C}\leftrightarrow\text{N}}$ verhält sich der HBA/HNA-Copolyester völlig anders. In diesem Fall untersuchten wir sowohl den 73/27- als auch den 50/50-HBA/HNA-Copolyester. Bei einer Zusammensetzung von 73/27 verschwindet der dem Übergang kristallin → nematisch entsprechende Peak bei 280°C , und zwei neue Peaks für endotherme Reaktionen treten bei 240 und 330°C auf; im Falle des 50/50-Systems wird die endotherme Umwandlung bei 250°C ersetzt durch zwei Umwandlungen bei 240 und 330°C sowie eine bei 380°C . Bei beiden Produkten ist die gesamte Zunahme in der Umwandlungsenthalpie gering und nicht annähernd mit der nach Tempern bei 50 – 70°C unterhalb von $T_{\text{C}\leftrightarrow\text{N}}$ vergleichbar. Zusätzlich sind die getemperten Proben nahezu unlöslich in Pentafluorphenol, woraus zu schließen ist, daß sie entweder besser geordnet sind oder eine starke M_n -Erhöhung eintrat oder beides. Durch den Einsatz von Kettenabbruchreagentien wie 2-Naphthoësäure konnte M_n in den Copolymeren beider Zusammensetzungen deutlich unter 10 000 gehalten werden; die Löslichkeit blieb jedoch sehr gering. Folglich müssen sich neuartige höher geordnete Sequenzen gebildet haben.

Die HBA- und die HNA-Homopolymeren zeigen beide bei DSC-Messungen stark endotherme Übergänge bei 330 – 340°C ^[15], der alternierende Copolyester (HBA-HNA)_x endotherme Übergänge bei 240 und 380°C . So ist eine naheliegende Erklärung für die Änderungen, die mit dem Tempern nahe $T_{\text{C}\leftrightarrow\text{N}}$ verbunden sind, daß innerhalb der dreidimensionalen Kristallite der Ausgangspolyester zwischenmolekulare Umesterungen stattfinden, die zu höher geordneten Bereichen aus den Homopolymeren und dem alternierenden Copolymer führen. Die relativen Anteile dieser Domänen werden durch die Zusammensetzung des ursprünglichen Copolyester sowie durch die anfängliche Sequenzfolge der kaum strukturierten Kristallite bestimmt. Treibende Kräfte sind die erreichbare verbesserte Packung und Dipolwechselwirkungen. Da man eine höhere Konzentration an COOH-Gruppen an der Grenzfläche zwischen der kristallinen und der nematischen Phase erwarten kann, sind die Voraussetzungen erfüllt, um die notwendige Ordnung durch intermolekulare Umesterungen herbeizuführen. Einen weiteren Hinweis für eine solche Umesterung liefern Röntgenbeugungsuntersuchungen in den verschieden behandelten Materialien: Das bei tieferer Temperatur getemperte Material zeigt eine hexagonale Struktur, während das bei höherer Temperatur getemperte Material in Übereinstimmung mit den Homopolymeren aus HBA und HNA eine orthorhombische Struktur aufweist.

Was bleibt, ist die Frage nach der Natur der Prozesse, die deutlich oberhalb $T_{\text{C}\leftrightarrow\text{N}}$ ablaufen. Um die mögliche Anwesenheit von Ordnungsphänomenen knapp oberhalb von $T_{\text{C}\leftrightarrow\text{N}}$ auszuschließen, wurde ein Experiment entwickelt^[14]. Eine 50/50-Mischung der beiden Homopolymeren aus HBA und HNA wurde oberhalb 450°C gepreßt, um sicher zu sein, daß keine dreidimensionale Ordnung in der Schmelze vorhanden war. Bei der Verwendung niedermolekularer Homopolymeren reagierte die Mischung extrem rasch zu einem statistischen 50/50-Copolyester. Die Struktur des Copolyesters wurde durch DSC- und ^{13}C -NMR-Messungen bestimmt, die eine hohe Konzentration an HBA-HNA-Dyaden anzeigen. Es scheinen also entropische Einflüsse zu dominieren, die das System in Richtung einer statistischen Verteilung verschieben. Die extrem schnelle Reaktionsgeschwindigkeit (in weniger als einer Minute ist die Reaktion abgeschlossen) stimmt mit Ergebnissen durch Extrapolation der Daten ähnlicher Prozesse, die bei ca. 280°C ^[16] ausgeführt wurden, überein, wenn man annimmt, daß die Arrheniusgleichung angewendet werden kann.

4. Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse dieser Arbeiten zeigen, daß sowohl die Mikrostruktur als auch die resultierende Morphologie durch empfindliche chemische und physikalische Prozesse bestimmt werden, die sehr stark von der thermischen Vorgeschichte des Materials abhängen. Wie in Tabelle 6 dargestellt, kann man deutlich zwischen den chemischen und den physikalischen Prozessen unterscheiden. So dominieren bei Temperaturen deutlich oberhalb $T_{\text{C}\leftrightarrow\text{N}}$ chemische Prozesse. Die berechnete Geschwindigkeit der intermolekularen Umesterung ist bei 450°C extrem hoch, sie beträgt 100 Austauschreaktionen pro Kette und Sekunde. Zugleich nimmt

Tabelle 6. Chemische und physikalische Prozesse in flüssigkristallinen Polyestern.

Temperatur	Vorherrschender Prozeß	Änderungen in der Mikrostruktur oder Morphologie
$\gg T_{C \leftrightarrow N}$	Chemisch	Gleichverteilung
$\sim T_{C \leftrightarrow N}$	Physikalisch	Kristallisation
Temperung (nahe $T_{C \leftrightarrow N}$)	Chemisch	Kristallordnung
Temperung (unterhalb $T_{C \leftrightarrow N}$)	Physikalisch	Weitere Kristallisation
T_{NG}	Physikalisch	Nematisches Glas

M_n schnell zu, was eine rasche Abnahme der Endgruppenkonzentration und damit auch ein verringertes Potential für weitere Reaktionen zur Folge hat. Die Neigung zur Gleichverteilung in der nematischen Phase (unterhalb $T_{C \leftrightarrow N}$) hält bei sinkender Temperatur an, aber mit entsprechend geringerer Geschwindigkeit, bis die nematische Phase glasig erstarrt (z. B. liegt im System HBA-HNA, abhängig von der Zusammensetzung, der Übergang glasartig \rightarrow nematisch zwischen 80 und 130 °C).

Beim Übergang kristallin \rightarrow nematisch dominieren physikalische Prozesse, und ein kleiner Anteil der stäbchenförmigen Ketten statistischer Zusammensetzung ordnet sich zu defekten dreidimensionalen Kristallen. Wenn man in diesem Temperaturbereich länger tempert, dominieren chemische Prozesse innerhalb der geordneten Bereiche, zwischenmolekulare Umesterungen laufen ab, so daß sich bimodale kristalline Bereiche von hochgeordneten Sequenzen bilden. Während des Temperns wird eine weitere Polymerisation beobachtet.

Tempert man schließlich etwa 50–70 °C unterhalb von $T_{C \leftrightarrow N}$, so dominieren Diffusionsprozesse, so daß ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen defekter Kristalle resultiert. Chemische Prozesse laufen ebenfalls ab, wie die Zunahme von M_n zeigt.

Mit der Darstellung in Tabelle 6 haben wir wahrscheinlich eine vernünftige, selbstkonsistente Interpretation der Mikrostruktur von flüssigkristallinen Copolymeren erreicht. Die meisten der früheren Widersprüche können durch dieses Modell geklärt werden. Jedoch muß betont werden, daß durch Endgruppenabsättigung („Capping“) im Copolymer der CO₂H-Einheit die Fähigkeit entzogen wird, die Randomisierung, Ordnung oder Polymerreaktionen zu steuern. Darüber hinaus kann die Anwesenheit geringer Spuren von Verunreinigungen und Kristallisatoren diese Prozesse empfindlich beeinflussen. Wird man daher mit einem scheinbar unverständlichen Verhalten dieser Copolymeren konfrontiert, dann sollte man zuerst die mögliche Rolle von Spurenverunreinigungen überprüfen.

Eingegangen am 11. April 1990 [A 786]

- [1] D. J. Dawson, W. W. Fleming, J. R. Lyerla, J. Economy, *ACS Symp. Ser.* 282 (1985) 63.
- [2] H. Jung, J. Economy, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 31, (1990) Nr. 2.
- [3] J. Economy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 169 (1989) 1.
- [4] W. J. Jackson, Jr., H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 14 (1976) 2043.
- [5] G. W. Calundann, US-Pat. 4 161 407 (1979); US-Pat. 4 184 996 (1980).
- [6] J. Blackwell, A. Biswas, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 2 (1986) 21.
- [7] L. Quach, E. Hornbogen, W. Volksen, J. Economy, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 27 (1989) 775.
- [8] R. D. Johnson, A. Mühlebach, J. Economy, J. Lyerla, C. Wade, APS Meeting, St. Louis, MO, USA 1989.
- [9] A. Mühlebach, R. Johnson, J. Lyerla, J. Economy, *Macromolecules* 21 (1988) 315.
- [10] S. Z. D. Cheng, *Macromolecules* 21 (1988) 2475.
- [11] R. W. Lenz, J.-I. Jin, K. A. Feichtinger, *Polymer* 24 (1983) 327.
- [12] Y. G. Lin, H. H. Winter, *Macromolecules* 21 (1988) 2439.
- [13] M. T. DeMeuse, M. Jaffé, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.* 157 (1988) 535.
- [14] A. Mühlebach, J. Economy, R. D. Johnson, T. Karis, J. Lyerla, *Macromolecules* 23 (1990) 1804.
- [15] A. Mühlebach, J. Lyerla, J. Economy, *Macromolecules* 22 (1989) 3741.
- [16] D. W. Wiswe, H.-G. Zachmann, K. Hahn, E. W. Fisher, *Macromolecules* 20 (1987) 1116.