

„Freistehende smektische flüssigkristalline Elastomerfilmen“

M. Sc. Aksenov Victor

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Untersuchung der Eigenschaften von freistehenden smektischen flüssigkristallinen Elastomerfilmen (smectic Liquid crystal elastomers (LCEs)).

Geordnete smektische Elastomerproben besitzen anisotrope makroskopische mechanische Eigenschaften. Die uniaxiale Streckung in der Ebene der smektischen Schichten ist der Deformation von zweidimensionalen isotropen gummielastischen Polymernetzwerken ähnlich und ist nur durch die Entropieelastizität des Polymernetzes bestimmt. Wie erwartet, sind elastische Module in diesem Fall etwa von derselben Größenordnung wie in isotropem Kautschuk ($10^4 - 10^5 \text{ N/m}^2$) [1]. Es wurde in einigen Materialien experimentell festgestellt, dass die elastischen Module bei der Deformierung von LCEs senkrecht zu den smektischen Schichten dieselbe Größenordnung haben wie die smektische Schichtkompressionskonstante ($10^6 - 10^7 \text{ N/m}^2$) [1, 2]. Diese Module können eine oder zwei Größenordnungen höher sein als Module der Deformation in der smektischen Schichtebene [1]. Experimentelle Beobachtungen haben bestätigt, dass die uniaxiale Ausdehnung solcher Materialien parallel zu den smektischen Schichten die Abmessungen der Probenkörper in der zu den Schichten senkrechten Richtung nicht ändert [1]. Die Dehnung wird durch eine Kompression in einer Richtung senkrecht zur Streckungsachse, in der Ebene der smektischen Schichten ausgeglichen. Nach der Publikation dieses Artikels wurde die InkompRESSibilität von Schichten in smektische-A Elastomere allgemein anerkannt und bildete die Basis praktisch aller theoretischen Untersuchungen auf diesem Gebiet.

Für die anderen Elastomere wurde nachgewiesen, dass sich die optische Dicke der Filme während des zur Filmfläche parallelen Streckens von freistehenden Filmen ändert [3].

In dieser Arbeit sind die Deformationseigenschaften des zweiten Typs der Elastomere mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht worden.

Die elastischen Module parallel und senkrecht zu den smektischen Schichten sind in Experimenten mit freistehenden Elastomerballons und Elastomerfilmen gemessen worden.

Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass die elastischen Module parallel und senkrecht zu den smektischen Schichten von gleicher Größenordnung sind. Wegen der Ungenauigkeit von experimentellen Methoden konnte die Anisotropie der elastischen Modulen nicht genau ausgerechnet werden. Das Verhältnis paralleler und senkrechter Modulen zu den smektischen Schichten ist aber auf jeden Fall kleiner als zwei.

Der Einfluss der Dehnung der Filme auf die optische Dicke und die smektische Schichtstruktur des smektischen Elastomerfilmes wurde unter Verwendung optischer Reflektometrie studiert. Diese Untersuchungen zeigen, dass das Strecken parallel zu den smektischen Schichten in den untersuchten smektischen LCEs zum Verringern der optische Dicke des Filmes führt und die gemessene Poisson-Zahl ungefähr $1/2$ ist, wie in einem isotropen Gummi [4]. Es wurde gezeigt, dass das Verringern der optischen Dicke der Kompression des Filmes bei einem ungefähr unveränderten Brechungsindex gleichwertig ist.

Das ist aber nur dann richtig wenn die Vernetzungszeit lang genug ist. Elastomere mit kurzer Vernetzungszeit zeigen andere Deformationseigenschaften. Die Verringerung der Filmdicke ist kleiner als die Kontraktion in der Filmebene. Bei kleinen Streckendeformationen ist die senkrechte zu den smektischen Schichten Kompression des Filmes praktisch gleich null. Solches Deformationsverhalten ist dem Verhalten von smektischen Elastomeren mit hoher Anisotropie der elastischen Modulen ähnlich.

Es gibt verschiedene mögliche Erklärungen für die Kompression des Filmes. Die erste ist, dass irreversible Zerstörungen der smektischen Schichten während des Ausdehnens entstehen und die Deformation durch die Verminderung der Anzahl smektischer Schichten ausgeglichen wird, was zu einer abnehmenden Filmdicke bei konstanter Schichtdicke führt. Die zweite mögliche Hypothese ist, dass eine Neigung der mesogenen Gruppen in der smektischen A Phase induziert wird oder der Neigungswinkel in der smektischen C Phase sich vergrößert. Dadurch reduziert sich die Dicke der molekularen Schichten reversibel. Man kann noch eine alternative Erklärung vorschlagen: dies ist das gegenseitige Durchdringen der smektischen Schichten oder andere Mechanismen, die zu einer Kompression von smektischen Schichten führen.

Der Einfluss der Filmdehnung auf smektische Schichtstruktur des Elastomerfilmes wurde unter Verwendung Röntgen-Kleinwinkelstreuung (small angle x-ray scattering (SAXS)) studiert. Die Ergebnisse der SAXS Messungen bestätigen die Kompression der smektischen Schichten während der Deformation in SmA und SmC* Phasen [4, 5]. Dieses Ergebnis eröffnet eine vollständig neue Bewertung der theoretischen Beschreibung und Perspektiven für das

Verständnis der Deformationseigenschaften anisotroper Elastomere.

Derartige Effekte sind für smektische A Elastomere vorher noch nicht beobachtet worden. Es ist die erste Beobachtung, dass die molekularen Schichten in smektischen A -Elastomeren elastisch und umkehrbar durch mechanische Kräfte deformiert werden können. Die Röntgenmessungen demonstrieren eindeutig, dass die smektischen Schichten beim Strecken der Filme umkehrbar bis zu 30 % komprimiert werden können. Die entsprechenden Ergebnisse wurden bereits in [1, 2] veröffentlicht. Ein solches Ergebnis ist über die smektischen Elastomere hinaus bedeutsam, denn im Allgemeinen ist auch bei weichen Festkörpern die Verformung einer Gitterkonstanten durch äußeren Zug oder Druck vernachlässigbar. Die hier untersuchten Elastomere stellen daher eine außergewöhnliche Ausnahme auch auf dem Gebiet der „soft matter“ dar.

Die Röntgenmessungen können jedoch nicht direkt unterscheiden, welche von den vorgeschlagenen Erklärungen richtig ist. Deshalb sind weitere Untersuchungen erforderlich. Eine passende Methode, die auf diese Frage eine Antwort geben kann und außerdem noch hilft, Mechanismen der Kompression der smektischen Schichten auf dem molekularen Niveau zu interpretieren, ist polarisierte Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (Fourier transform infrared (FTIR)).

Die Ergebnisse der polarisierten FTIR Spektroskopie haben es ermöglicht, die Abhängigkeit des mittleren Molekülneigungswinkels von der Deformation zu bestimmen. Das erhaltene Ergebnis zeigt, dass der Neigungswinkel mit der zunehmenden Deformation der Filme in der SmC* und SmA Phase wächst. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass er zu klein ist, um verantwortlich für die beobachteten geometrischen Änderungen der Probe zu sein [6].

Aus den erhaltenen Ergebnissen können wir schlussfolgern, dass der Hauptbeitrag zur Materialdeformation aus der Kompression molekularer Schichten bei fast unveränderten molekularen Orientierungen entsteht. Das bedeutet, dass die Mesogene in benachbarten Schichten in die Spacer-Schicht und Siloxanschichten eindringen, und dass die Schichtstruktur weicher wird [6].

Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse dieser Dissertation können folgend zusammengefasst werden:

- Die zu den smektischen Schichten senkrechte elastische Module smektischer Elastomere

sind in Experimenten mit freistehenden smektischen Ballons gemessen worden.

- Die elastischen Module parallel zu den smektischen Schichten sind durch die uniaxiale Dehnung von freistehenden Elastomerfilmen gemessen worden. Parallele und senkrechte zu den smektischen Schichten elastische Modulen haben Werte von gleicher Größenordnung.
- Die Kompression der freistehenden smektischen Elastomerfilme ist während der parallelen zu den smektischen Schichten Dehnung unter Verwenden optischer Reflektometrie studiert worden. Die Messungen sind für die Elastomerfilme ausgeführt worden, die von LC Homopolymer und Copolymeren mit verschiedenem Vernetzerdichten hergestellt wurden. Auch der Einfluss der Vernetzungszeit auf das Deformationverhalten ist studiert worden. Diese Experimente haben gezeigt, dass, wenn die Vernetzungszeit lang genug ist, die Elastomere das Deformationsverhalten demonstrieren das dem Deformationverhalten der isotropischen Gummis ähnlich ist. Dabei ist die Dicke der Elastomerfilmen mit einer kurzen Vernetzungszeit bei kleinen Deformierungen fast konstant. Diese experimentellen Beobachtungen zeigen, dass nicht nur chemische Struktur der Präkursorpolymeren die Eigenschaften des erhaltenen Elastomer definiert, sondern auch Vorbereitungsbedingungen eine wichtige Rolle spielen.
- Gleichzeitiger optischer Reflektometrie und Röntgen-Kleinwinkelstreuung Messungen haben gezeigt, dass während des Ausdehnens freistehender smektischer Elastomerfilme parallel zu smektischen Schichten die Änderungen der optischen Dicke mit den gemessenen Änderungen des molekularen Schichtabstands übereinstimmen. Und die experimentel gemessene Abhängigkeit die gleiche wie in dem Fall eines isotropischen Materials mit der Poisson-Zahl gleich $\frac{1}{2}$ ist. Der maximale Wert der Schichtkompression, der durch eine mechanische Deformierung erreicht worden ist, liegt bei ungefähr 30 %.
- Die Ergebnisse von FRIR Spektroskopiemessungen beweisen, dass der Hauptmechanismus der smektischen Schichtkompression während des Strecken parallel zu den smektischen Schichten ist die Durchdringung von benachbarten smektischen Schichten. Experimentelle Ergebnisse zeigen auch, dass das Ausdehnen auch eine kleine Neigung des Mesogenen erzeugt, aber der Wert des Neigungswinkels zu klein ist, um der

für die Kompression den smektischen Schichten verantwortliche Hauptmechanismus zu sein.

1. E. Nishikawa, H. Finkelmann, and H.R. Brand, *Macromol.Rapid Commun.*, 1997. **18**: p. 65.
2. E. Nishikawa and H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999. **200**: p. 312.
3. R. Stannarius, R. Köhler, M. Rössle, and R. Zentel, *Liq. Cryst.*, 2004. **31**: p. 895.
4. V. Aksenov, J. Bläsing, R. Stannarius, M. Rössle, and R. Zentel, *Liq. Cryst.*, 2005. **32**(7): p. 805.
5. R. Stannarius, V. Aksenov, J. Bläsing, A. Krost, M. Rössle, and R. Zentel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006. **8**: p. 2293-2298.
6. V. Aksenov, R. Stannarius, M. Tammer, P. Kölsch, F. Kremer, M. Rössle, and R. Zentel, *Liq. Cryst.*, 2007. **34**(1): p. 87-94.