

Hartmut Siebert

Untersuchung des Fließverhaltens von flüssigkristallinen Polymeren

Unter Scherung mit ^2H -NMR-Spektroskopie,
Röntgenbeugung, Neutronenstreuung und
Polarisationsmikroskopie

Doktorarbeit / Dissertation

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 1999 Diplomica Verlag GmbH
ISBN: 9783832412432

Hartmut Siebert

Untersuchung des Fließverhaltens von flüssigkristallinen Polymeren

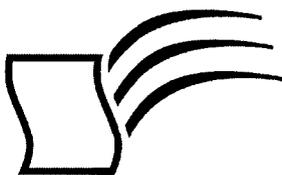
Unter Scherung mit ^2H -NMR-Spektroskopie, Röntgenbeugung, Neutronenstreuung und Polarisationsmikroskopie

Hartmut Siebert

Untersuchung des Fließverhaltens von flüssigkristallinen Polymeren

*Unter Scherung mit ^2H -NMR-Spektroskopie, Röntgenbeugung,
Neutronenstreuung und Polarisationsmikroskopie*

Dissertation
an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Januar 1999 Abgabe



Diplomarbeiten Agentur
Dipl. Kfm. Dipl. Hdl. Björn Bedey
Dipl. Wi.-Ing. Martin Haschke
und Guido Meyer GbR

Hermannstal 119 k
22119 Hamburg

agentur@diplom.de
www.diplom.de

ID 1243

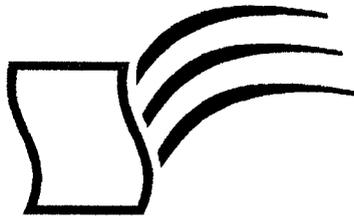
Siebert, Hartmut: Untersuchung des Fließverhaltens von flüssigkristallinen Polymeren: Unter Scherung mit ²H-NMR-Spektroskopie, Röntgenbeugung, Neutronenstreuung und Polarisationsmikroskopie / Hartmut Siebert - Hamburg: Diplomarbeiten Agentur, 1999
Zugl.: Freiburg im Breisgau, Universität, Dissertation, 1999

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden, und die Diplomarbeiten Agentur, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Dipl. Kfm. Dipl. Hdl. Björn Bedey, Dipl. Wi.-Ing. Martin Haschke & Guido Meyer GbR
Diplomarbeiten Agentur, <http://www.diplom.de>, Hamburg
Printed in Germany



Diplomarbeiten Agentur

Wissensquellen gewinnbringend nutzen

Qualität, Praxisrelevanz und Aktualität zeichnen unsere Studien aus. Wir bieten Ihnen im Auftrag unserer Autorinnen und Autoren **Wirtschaftsstudien** und wissenschaftliche Abschlussarbeiten – Dissertationen, Diplomarbeiten, Magisterarbeiten, Staatsexamensarbeiten und Studienarbeiten zum Kauf. Sie wurden an deutschen Universitäten, Fachhochschulen, Akademien oder vergleichbaren Institutionen der Europäischen Union geschrieben. Der Notendurchschnitt liegt bei 1,5.

Wettbewerbsvorteile verschaffen – Vergleichen Sie den Preis unserer Studien mit den Honoraren externer Berater. Um dieses Wissen selbst zusammenzutragen, müssten Sie viel Zeit und Geld aufbringen.

<http://www.diplom.de> bietet Ihnen unser vollständiges Lieferprogramm mit mehreren tausend Studien im Internet. Neben dem Online-Katalog und der Online-Suchmaschine für Ihre Recherche steht Ihnen auch eine Online-Bestellfunktion zur Verfügung. Inhaltliche Zusammenfassungen und Inhaltsverzeichnisse zu jeder Studie sind im Internet einsehbar.

Individueller Service – Gerne senden wir Ihnen auch unseren Papierkatalog zu. Bitte fordern Sie Ihr individuelles Exemplar bei uns an. Für Fragen, Anregungen und individuelle Anfragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung. Wir freuen uns auf eine gute Zusammenarbeit

Ihr Team der *Diplomarbeiten Agentur*

Dipl. Kfm. Dipl. Hdl. Björn Bedey –
Dipl. Wi.-Ing. Martin Haschke —
und Guido Meyer GbR —————

Hermannstal 119 k —————
22119 Hamburg —————

Fon: 040 / 655 99 20 —————
Fax: 040 / 655 99 222 —————

agentur@diplom.de —————
www.diplom.de —————

Teile dieser Arbeit wurden an folgenden Stellen veröffentlicht:

Veröffentlichungen

1. **Nuclear Magnetic Resonance on Liquid Crystals During Shear**
H. Siebert, S. Müller, D. A. Grabowski und C. Schmidt
in: "Proceedings XIIth International Congress on Rheology" 157 – 158, ed. by *A. Ait-Kadi, J. M. Dealy, D. F. James, and M. C. Williams*, Chemical Engineering Department, Laval University, Quebec City, 1996.
2. **Rheo-NMR studies of a non-shear-aligning side-chain liquid crystal polymer in nematic solution**
H. Siebert, D. A. Grabowski und C. Schmidt
Rheol. Acta, **36**, 618-627, 1997.
3. **Deuterium NMR Investigations of Liquid Crystals During Shear Flow**
C. Schmidt, S. Müller und H. Siebert
in: Dynamics of Complex Fluids (Proceedings of the Royal Society / Unilever Indo-UK Forum, Cambridge, June 1996), ed. by *M. J. Adams, R.A. Mashelkar, J. R. A. Pearson and A. R. Rennie*, Imperial College Press, The Royal Society, 1998, 188 – 192.
4. **In situ NMR Studies of Liquid Crystals in Shear Flow**
C. Schmidt, P. Becker, A. Hasenhindl, S. Müller und H. Siebert
in: Progress and Trends in Rheology (Proceedings of the 5th European Rheology Conference, Portorož), ed. by *I. Emri*, Steinkopff, Darmstadt 1998, 238 – 239.
5. **Behavior under Flow of Side Chain Liquid Crystal Polymers**
I. Quijada-Garrido, H. Siebert, C. Schmidt und C. Friedrich
in: Progress and Trends in Rheology (Proceedings of the 5th European Rheology Conference, Portorož), ed. by *I. Emri*, Steinkopff, Darmstadt 1998, 236 – 237.

Vorträge

1. **Investigation of Director Orientations and Dynamics by Rheo-NMR**
H. Siebert, M. Lukaschek, S. Müller, D. A. Grabowski und C. Schmidt
17. Diskussionstagung Magnetische Resonanz und Struktur der Materie der GDCh, Gosen, September 1995.
2. **Rheo-NMR Study of Molecular Orientations in Liquid-Crystalline Systems Under Shear**
D. A. Grabowski und H. Siebert
Seminar der Arbeitsgruppe von Prof. A. F. Martins, Universität Lissabon (Portugal), November 1995.
3. **Nuclear Magnetic Resonance on Liquid Crystals during Shear**
H. Siebert, M. Lukaschek, S. Müller, D. A. Grabowski und C. Schmidt
XIIth International Congress on Rheology, Québec City (Kanada), August 1996.
4. **Anwendungen und Eigenschaften von flüssigkristallinen Polymeren**
H. Siebert und C. Schmidt
Doktorandenkolloquium "Anisotrope Fluide", SFB 335, Technische Universität Berlin, Oktober 1996.
5. **Rheo-NMR an flüssigkristallinen Polymeren**
H. Siebert, D. A. Grabowski und C. Schmidt
3. Seminar "Festkörper-NMR-Methoden und Anwendungen in der Materialforschung", Oberjoch, Oktober 1996.

6. **Orientierungsverhalten flüssigkristalliner Polymere im Scherfeld**
H. Siebert, D. A. Grabowski und C. Schmidt
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Münster, März 1997.
7. **Rheo-NMR of Liquid Crystal Polymers**
H. Siebert
Seminar der Arbeitsgruppe von Prof. Schneider. Universität Halle, Mai 1997.
8. **Liquid Crystal Polymers under Shear**
H. Siebert
Seminar der Arbeitsgruppe von Prof. N. Marrucci, Universität Neapel (Italien), September 1997.
9. **Orientierungsverhalten flüssigkristalliner Polymere unter Scherung**
H. Siebert und C. Schmidt
Berliner Polymertage, Freie Universität, Berlin, Oktober 1997.
10. **Deuterium NMR on Liquid Crystal Polymers during Shear**
H. Siebert
Special Seminar der Arbeitsgruppe von Prof. W. R. Burghardt, Northwestern Universität, Evanston, Illinois (USA), Februar 1998.
11. **Shear-Induced Transitions in Side-Chain Liquid-Crystalline Polymers**
L. Noirez, A. Lapp, G. Pépy, H. Siebert, and C. Schmidt
SASFLOW 98 — ESRF-ILL Workshop on “Soft Matter Under Flow as Probed by Small Angle Scattering”, Grenoble, Mai 1998.
12. **NMR Studies of Liquid Crystalline Polymers in Shear Flow**
C. Schmidt, H. Siebert, S. Müller, P. Becker und I. Quijada-Garrido
IUPAC World Polymer Congress, Queensland, Australien, Juli 1998.
13. **Behavior under Flow of Side Chain Liquid Crystal Polymers**
I. Quijada-Garrido, H. Siebert, Ch. Friedrich und C. Schmidt
5th European Rheology Conference, Portorož, Slowenien, September 1998.
14. **In situ NMR Studies on Liquid Crystals under Shear**
C. Schmidt, P. Becker, A. Hasenbühl, S. Müller und H. Siebert
5th European Rheology Conference, Portorož, Slowenien, September 1998.
15. **Flow Behavior and Phase Structure of Nematic Side-Chain Liquid Crystal Polymers**
H. Siebert, C. Schmidt, G. Hempel, U. Schmeißer
Franco-German NMR Conference II “New Frontiers in Magnetic Resonance”, Obernai (Frankreich), September 1998.

Poster

1. **Deuterium NMR Investigations of Liquid Crystals During Shear Flow**
C. Schmidt, S. Müller und H. Siebert
Royal Society / Unilever Indo-UK Forum on Dynamics of Complex Fluids, Cambridge, Juni 1996.
2. **Deuterium-NMR-Untersuchungen an Flüssigkristallen unter Scherung**
H. Siebert, S. Müller und C. Schmidt
4. Doktorandenkolloquium Anisotrope Fluide, TU Berlin, Oktober 1996.
3. **Viscoelastic Properties of Side-Chain Liquid-Crystalline Polymers**
C. Schmidt und H. Siebert
Bayreuth Polymer and Materials Research Symposium 97, Bayreuth, April 1997.

4. **Orientierungsverhalten flüssigkristalliner Polymere unter Scherung**
H. Siebert und C. Schmidt
97. Bunsentagung, Darmstadt, Mai 1997.
5. **Rheo-NMR of Side- and Main-Chain Liquid Crystal Polymers**
H. Siebert und C. Schmidt
Workshop and 2nd Network Meeting of the TMR-Network *Rheology of Liquid Crystals*,
Leuven, Belgien, Juni 1997.
6. **Differences in Rheological Behavior of Some Side-Chain Liquid Crystal Polymers**
I. Quijada Garrido, H. Siebert und C. Schmidt
Workshop and 2nd Network Meeting of the TMR-Network *Rheology of Liquid Crystals*,
Leuven, Belgien, Juni 1997.
7. **Shear Flow of two Liquid Crystal Side-Chain Polysiloxanes with Different Spacer Length**
I. Quijada Garrido, H. Siebert, C. Schmidt und C. Friedrich
International EPF Workshop on *Structure and Dynamics of Complex Fluids under Shear Flow: Block copolymers, Blends, Liquid Crystals and Colloids*, Mainz, September 1997.
8. **Liquid Crystal Polymers under Shear**
H. Siebert, C. Schmidt und W. R. Burghardt
International EPF Workshop on *Structure and Dynamics of Complex Fluids under Shear Flow: Block copolymers, Blends, Liquid Crystals and Colloids*, Mainz, September 1997.
9. **Shear-Induced Phenomena of Side-Chain Liquid Crystal Polymers**
H. Siebert, I. Quijada Garrido, P. Becker, C. Schmidt, L. Noirez, S. J. Picken and W. R. Burghardt
Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, Februar 1998.
10. **Tumbling and Shear-Aligning Liquid Crystal Polymers**
H. Siebert, I. Quijada Garrido, P. Becker, C. Schmidt, C. Friedrich, L. Noirez, S. J. Picken and W. R. Burghardt
27. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, März 1998.
11. **Orientation and Reorientation in a Liquid-Crystalline Polysiloxane**
U. Schmeißer, G. Hempel, H. Siebert, C. Schmidt, and L. Noirez
27. Freiburger Arbeitstagung "Flüssigkristalle", Freiburg, März 1998.
12. **Deuteron NMR Investigations of Liquid Crystals Under Shear**
H. Siebert, S. Müller, P. Becker, L. Noirez und C. Schmidt
Gordon Conference "Complex Fluids", Barga (Italien), Mai 1998.
13. **Identification of Tumbling and Flow Aligning in Side-Chain Liquid-Crystal Polymers**
I. Quijada-Garrido, H. Siebert, P. Becker, C. Schmidt, L. Noirez, S. Picken, W. Burghardt, C. Friedrich
SASFLOW '98: ESRF-ILL Workshop on "Soft Matter under Flow as Probed by Small Angle Scattering", Grenoble (Frankreich), Mai 1998.
14. **²⁹Si Solid-State NMR Investigation of the Evolution of Backbone Orientation in Liquid-Crystalline Polysiloxanes**
G. Hempel, U. Schmeißer, C. Schmidt und H. Siebert
Franco-German NMR Conference II "New Frontiers in Magnetic Resonance", Obernai (Frankreich), September 1998.
15. **Comparison of Side-Chain Liquid Crystal Polymers with Different Spacer Lengths under Shear Flow**
H. Siebert, P. Becker, C. Schmidt und L. Noirez
Laboratoire Léon Brillouin Round Tables 1998, Saclay, November/Dezember 1998.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Das Fließverhalten der nematischen Phase im Kontext der Rheo-NMR	5
2.1	Die Ericksen-Leslie-Parodi-Theorie	5
2.2	Die Zeitabhängigkeit des Orientierungswinkels θ im Tumbling-Fall . .	13
2.3	Einführung in die ^2H -NMR-Spektroskopie	18
2.4	Simulation von Tumbling-Spektren	20
3	Rheo-NMR-Spektroskopie	29
3.1	Einleitung	29
3.2	Reorientierungsmessungen	29
3.3	Rotations-NMR-Spektroskopie	33
3.4	Die Schergeometrien in der Rheo-NMR	34
3.5	Scherratenabhängigkeit der Direktororientierung im Falle der Kegel-Platte-Rheo-NMR	37
4	Seitenkettenpolymere	38
4.1	Untersuchte Systeme	38
4.1.1	Synthese von flüssigkristallinen Polysiloxanen	40
4.1.2	Charakterisierung der flüssigkristallinen Polysiloxane	42
4.2	^2H -NMR-Spektroskopie: Reorientierungsmessungen	46
4.2.1	Das Polysiloxan P <i>Si</i> 4	46
4.2.2	Das Polysiloxan P <i>Si</i> 6	53
4.3	Rotations-NMR-Spektroskopie von P <i>Si</i> 6	60
4.4	Rheo-NMR-Spektroskopie: Kegel-Platte-Geometrie	61
4.4.1	Homogene Mischungen eines Azopolymers in einem niedermolekularen Nematem	61
4.4.2	Das Azopolymer Polybutadien 100	72
4.4.3	Polybutadien PBCN	73
4.4.4	Polysiloxane	75
4.5	Rheo-NMR-Spektroskopie: Couette-Geometrie	94
4.5.1	Niedermolekularer Nemat	94
4.5.2	Das Polymethacrylat PMA-OC4H9	95
4.5.3	Polysiloxane	98

4.6	Rheologie	103
4.6.1	Dynamisch-oszillatorische Experimente an P4-Az und P <i>Si</i> 6	104
4.6.2	Transientes Fließverhalten von Polysiloxanen	117
4.7	Kleinwinkel-Lichtstreuung an Polysiloxanen unter Scherung	124
4.8	Röntgenbeugung an Polysiloxanen unter Scherung	128
4.9	Neutronenstreuung an Polysiloxanen im Magnetfeld und unter Scherung	141
4.10	Polarisationsmikroskopie unter Scherung	159
4.11	Diskussion	163
5	Hauptkettenpolymere	170
5.1	Untersuchte Systeme	170
5.2	² H-NMR-Spektroskopie: Reorientierungsmessungen	176
5.2.1	TPB6	176
5.2.2	TPB10	178
5.2.3	DHMS-7,9	183
5.2.4	Poly(γ -benzylglutamat)-Lösungen	188
5.3	Rotations-NMR-Spektroskopie einer Poly(γ -benzylglutamat)-Lösung .	196
5.4	Rheo-NMR-Spektroskopie: Kegel-Platte-Geometrie	199
5.4.1	TPB10	199
5.4.2	Acetoxypopylcellulose und Hydroxypopylcellulose	201
5.4.3	MCML	204
5.4.4	DHMS-7,9	204
5.4.5	Poly(γ -benzylglutamat)-Lösungen	207
5.5	Rheo-NMR-Spektroskopie: Couette-Geometrie	220
5.5.1	TPB6	220
5.5.2	MCSC	220
5.5.3	DHMS-7,9	221
5.5.4	Poly(γ -benzylglutamat)-Lösungen	221
5.6	Polarisationsmikroskopie unter Scherung	230
5.7	Diskussion	230
6	Zusammenfassung	233
A	Temperaturabhängige ²H-NMR-Spektroskopie	238
A.1	4-gew.-%ige Lösung eines Azopolymers in einem niedermolekularen Nemat	238
A.2	Das Polymethacrylat PMA-OC4H9	239
A.3	Die Polysiloxane P <i>Si</i> 4, P <i>Si</i> 5 und P <i>Si</i> 6	242
A.4	Acetoxypopylcellulose	248
A.5	TPB4	248
A.6	TPB6	250
A.7	DHMS-7,9	253

B Experimenteller Teil	259
B.1 Synthese der Mesogene Mm, MmD und M4CN	259
B.1.1 2,3,5,6-Tetradeutero-4-Methoxyphenol (1)	259
B.1.2 4-(Prop-2-enoxy)-benzoesäure, 4-(Pent-4-enoxy)-benzoesäure, 4-(Hex-5-enoxy)-benzoesäure (2; m=3, 5, 6)	260
B.1.3 4-(But-3-enoxy)-benzoesäure (2; m=4)	261
B.1.4 4-(Prop-2-enoxy)-benzoesäurechlorid, 4-(But-3-enoxy)- benzoesäurechlorid, 4-(Pent-4-enoxy)-benzoesäurechlorid, 4-(Hex-5-enoxy)-benzoesäurechlorid (3)	262
B.1.5 M3, M4, M5, M6, M3D, M4D, M5D, M6D, M4CN (4)	262
B.2 Synthese der Homo- und Copolymere P _{Si} m+n (y:z)	264
B.3 Synthese der Polyether TPB4, TPB4D, TPB6 und TPB6D	267
B.4 ² H-NMR-Spektroskopie	271
B.5 Kommentiertes Maple-Worksheet für die Simulation von Tumbling- Spektren	272

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Das Fließverhalten von flüssigkristallinen Polymeren hängt von der komplexen Beziehung zwischen dem angewandten Scherfeld und der molekularen Orientierung in der Probe ab. Das Verständnis des Fließverhaltens von flüssigkristallinen Polymeren ist nicht nur von fundamentalem Interesse. Es ist auch erforderlich, um das Verhalten beim komplexen Fließen in Verarbeitungsprozessen vorherzusagen [1, 2]. Ein besseres Verständnis des Zusammenwirkens zwischen dem Fließen und der Orientierung könnte zum Beispiel zu verbesserten Strategien bei der Herstellung von Materialien mit kontrollierter Orientierung führen.

Für den Fall der thermotrop flüssigkristallinen Polymere lassen sich zwei Typen mit unterschiedlicher chemischer Struktur unterscheiden. Bei flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren sind die mesogenen Einheiten in einer linearen Art und Weise im Polymerrückgrat enthalten. Bei flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren sind die mesogenen Einheiten über einen flexiblen Spacer am Polymerrückgrat befestigt.

Die meisten Fließstudien wurden bisher an niedermolekularen Flüssigkristallen und thermotropen und lyotropen flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren durchgeführt [3]. Die lyotropen Systeme bestehen aus Polymeren, die als steifes Stäbchen in Lösung eine nematische Phase bilden. Beispiele sind Poly(benzylglutamat) (PBLG) in *m*-Kresol oder Hydroxypropylcellulose in Wasser, aber neuerdings auch wurmartige oder stäbchenartige Mizellen [4, 5]. Letztere bestehen aus niedermolekularen Tensiden. Sie werden aber aufgrund ihrer Analogie zu Polymeren als „lebende Polymere“ bezeichnet. Ein Großteil der experimentellen Arbeiten wurde bisher an diesen lyotropen Systemen durchgeführt, weil sie im Gegensatz zu thermotrop flüssigkristallinen Polymeren bei Raumtemperatur untersucht werden können. Eine Übersicht zum Fließverhalten dieser Systeme geben zum Beispiel G. Marrucci [6–9], P. Moldenaers [10], W. R. Burghardt [11–13], A. M. Jamieson [3] und D. Acierno [14].

Das Fließverhalten von Nematiten läßt sich zunächst am besten mit der hydrodynamischen Ericksen-Leslie-Parodi-Theorie beschreiben [15–19]. Aufgrund der Anisotropie der nematischen Phase läßt sich diese nicht mehr wie eine isotrope Phase mit nur einer Viskosität beschreiben. Man benötigt fünf unabhängige, beziehungsweise sechs abhängige Viskositätskoeffizienten, die sogenannten Leslie-Koeffizienten α_i . Es lassen sich zwei Klassen von Systemen, abhängig vom Vorzeichen des Pro-

duktes $\alpha_2\alpha_3$, unterscheiden. Ist $\alpha_2\alpha_3 > 0$, orientiert sich der Direktor mit einem bestimmten Winkel zur Fließrichtung. Das Verhalten dieser Nematen bezeichnet man als Flow-Aligning. Ist andererseits α_3 positiv und α_2 negativ, so existiert keine stabile Direktororientierung. Man spricht hier vom Tumbling- oder Non-Flow-Aligning-Typ.

Die meisten niedermolekularen Nematen sind vom Flow-Aligning-Typ [3]. Das Tumbling-Phänomen [20–23] kommt bei niedermolekularen Proben vor, falls smektische Cluster (smektische Fluktuationen) in der nematischen Phase auftreten [3]. W. R. Burghardt und G. G. Fuller [12] sowie G. C. Berry [24] fanden das Tumbling-Verhalten erstmals bei flüssigkristallinen Polymeren. Die meisten lyotropen und thermotropen flüssigkristallinen Hauptkettenpolymere zeigen Tumbling-Verhalten bei kleinen Scherraten.

Das Fließverhalten von flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren ist bisher weniger gut untersucht worden. Erste Viskositätsmessungen von R. Zentel und J. Wu [25] ergaben ein Non-Flow-Alignment-Verhalten für die Seitenkettenpolymere. Dies wurde auch bei neueren Untersuchungen von D.-F. Gu und A. M. Jamieson [3, 26] gefunden. Sie zeigten, daß beim Hinzufügen eines Seitenkettenpolymers zu einem niedermolekularen Nematem vom Flow-Aligning-Typ eine Lösung resultiert, die Tumbling-Verhalten aufweist. Tumbling wurde auch mit Rheo-NMR-Experimenten bei einer 65-gew.-%igen Lösung eines nematischen Polymethacrylates in einem niedermolekularen Nematem gefunden [27, 28]. Andererseits zeigten frühere Rheo-NMR-Experimente an einem nematischen Polysiloxan mit Phenylbenzoat-Mesogenen, die über vier Methylengruppen und eine Sauerstoffeinheit als flexiblen Spacer an das Polymerrückgrat angebunden sind, Flow-Aligning-Verhalten [29, 30].

Um den komplexen Zusammenhang zwischen dem Fließen und der molekularen Orientierung bei flüssigkristallinen Polymeren unter Scherung zu verstehen, muß man experimentelle Methoden benutzen, die Informationen über die Fließstruktur auf einer mesoskopischen bis molekularen Skala liefern. Methoden, wie die Messung der Doppelbrechung [31–34] orthoskopische und konoskopische Mikroskopie [35], sowie Lichtstreuung [36, 37], Neutronenstreuung [38–40], und Röntgenbeugung [41–45], wurden bisher in situ auf gescherte komplexe Flüssigkeiten angewendet. Eine umfassende Behandlung der rheo-optischen Methoden ist in Büchern von G. Fuller [46] und K. Søndergaard und J. Lyngaae-Jørgensen [47] gegeben. Die kernmagnetische Resonanz (NMR) wurde ebenso zum Studium komplexer Flüssigkeiten angewandt, zum Beispiel von A. I. Nakatani und E. T. Samulski [48], die als erste eine Kegel-Platte-Probengeometrie in der NMR in einem Elektromagneten verwendeten.

In jüngster Zeit wurde von D. Grabowski in der Arbeitsgruppe von C. Schmidt in Freiburg ein Kegel-Platte-Rheometer in einem supraleitenden Magnet entwickelt [29, 30]. Diese Apparatur erlaubt es, die molekulare Orientierung über die Deuterium-NMR-Spektroskopie unter Scherung zu bestimmen. Durch Analyse der Deuterium-NMR-Spektren, die durch die Wechselwirkung zwischen dem Spin $I=1$ des Deuteriums und dem gemittelten elektrischen Feldgradiententensor am Kern bestimmt werden, läßt sich Information über die Orientierungsverteilung des Direktors unter Scherung erhalten. Mit dem NMR-Rheometer lassen sich die Lesliekoeffizienten α_2 und α_3 bestimmen und so eindeutige Aussagen bezüglich des Flow-Aligning-

und Tumbling-Verhaltens von nematischen Phasen machen. Ein weiterer Vorteil dieser NMR-Methode ist, daß anders als bei den vergleichsweise kostengünstigen rheo-optischen Methoden keine Erfordernisse an die Transparenz der Probe gestellt werden. Gerade thermotrope Polymere sind meistens optisch trübe, besitzen eine hohe Doppelbrechung und eine geringe Lichtdurchlässigkeit.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, insbesondere das Fließverhalten von flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren zu untersuchen. Es soll geklärt werden, ob Tumbling ähnlich wie bei Hauptkettenpolymeren eher die Regel oder, wie bei niedermolekularen Flüssigkristallen, eher die Ausnahme darstellt. Ausgehend von dem Flow-Aligning zeigenden nematischen Seitenkettenpolysiloxan mit einem Spacer von vier Methylengruppen und einer Sauerstoffeinheit [29, 30] sollte der Einfluß der Spacerlänge und damit auch der smektischen Cluster auf das Fließverhalten untersucht werden. So zeigen die Polysiloxane mit fünf und sechs Methylengruppen als Spacer zusätzlich zur nematischen Phase bei tiefen Temperaturen noch eine smektische Phase [49, 50]. Es sollten die literaturbekannten Polysiloxane mit 3, 4, 5 und 6 Methylengruppen als Spacer und deuteriert im terminalen Phenylring synthetisiert und untersucht werden.

Von dem niedermolekularen Flüssigkristall 4-n-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) ist bekannt, daß er Flow-Aligning-Verhalten im gesamten Temperaturbereich in der nematischen Phase zeigt [3]. Im Gegensatz dazu zeigt das bei tiefen Temperaturen zusätzlich eine smektische Phase aufweisende 4-n-Octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) in der nematischen Phase nur bei hohen Temperaturen Flow-Aligning-Verhalten, aber kurz vor der Umwandlung in die smektische Phase [3, 51, 52] Tumbling-Verhalten. Es sollten Analogien der beiden Polysiloxane P*Si*4 und P*Si*6 zu den beiden niedermolekularen Flüssigkristallen 5CB und 8CB gesucht werden. Um den Einfluß von smektischen Clustern auf das Fließverhalten unabhängig von der Spacerlänge zu untersuchen, wurden statistische Copolymere mit Methoxy- und Nitril-Flügelgruppen synthetisiert.

Weiterhin sollte ausgehend von der Tumbling zeigenden 65-gew.-%igen nematischen Lösung eines Polymethacrylates in einem niedermolekularen Nematem [27, 28] der Einfluß der Konzentration des Polymers auf das Fließverhalten ermittelt werden.

Darüberhinaus sollte zum Vergleich das Fließverhalten von flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren untersucht werden. Besonders die Tumbling zeigenden Lösungen von PBLG in m-Kresol sollten zum besseren Verständnis des Tumbling-Phänomens studiert werden. Die Untersuchung von thermotropen Polyethern soll das Bild vom Fließverhalten der Hauptkettenpolymere vervollständigen. Hierzu war die Synthese einiger deuterierter Polyether erforderlich. Sie wurde in Zusammenarbeit mit G. Bergmann durchgeführt. Bei den PBLG-Lösungen und einem Polyether wurde mit der Arbeitsgruppe von W. R. Burghardt (Northwestern University, Evanston, USA) im Rahmen eines NATO-Projekts zusammengearbeitet.

Das Hauptaugenmerk der Untersuchung des Fließverhaltens der flüssigkristallinen Polymere richtete sich auf die Frage, ob und warum man Flow-Aligning oder Tumbling beobachtet und auf welche Art und Weise das Tumbling vonstatten geht. So läßt sich theoretisch zeigen, daß für ein Non-Flow-Aligning-System ab einer hinreichend großen Scherrate, genauer ab einer bestimmten Ericksen-Zahl, der Direktor

nicht mehr in der Scherebene rotiert [52–55]. Weiterhin sollte geklärt werden, welcher wechselseitige Einfluß zwischen der Konformation des Polymerrückgrats und dem Fließverhalten besteht. Hierfür sollten Kleinwinkelneutronenstreuungsexperimente simultan zur Scherung und an im Magnetfeld orientierten Polysiloxanen durchgeführt werden.

Zur Untersuchung des Fließverhaltens der flüssigkristallinen Polymere sollte gleichzeitig zur Scherung die ^2H -NMR-Spektroskopie herangezogen werden. Ergänzend sollten simultan zur Scherung Röntgenbeugung, Neutronenstreuung, Polarisationsmikroskopie und Lichtstreuung angewendet werden. Die Untersuchung des molekularen Verhaltens sollte um das Studium des makroskopischen Verhaltens durch das Messen von Viskositäten ergänzt werden. Die ^2H -NMR-Messungen unter Scherung sollten mit ^2H -NMR-Reorientierungsmessungen verglichen und ergänzt werden. Eine theoretische Simulation von ^2H -NMR-Spektren im Tumbling-Fall in Abhängigkeit von den Lesliekoeffizienten α_2 und α_3 und der Scherrate soll zum besseren Verständnis des Tumbling-Phänomens beitragen.

Röntgenbeugungsexperimente simultan zur Scherung wurden in der Arbeitsgruppe von W. R. Burghardt (Northwestern University, Evanston, USA) durchgeführt. Neutronenstreuexperimente an im Magnetfeld orientierten Polysiloxanen und simultan zur Scherung wurden mit L. Noirez im Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS, Saclay, Frankreich) durchgeführt. Polarisationsmikroskopische Messungen simultan zur Scherung wurden mit S. J. Picken im Labor von Akzo Nobel Central Research (Arnheim, Niederlande) durchgeführt. Kleinwinkellichtstreuexperimente simultan zur Scherung wurden mit C. Börschig aus der Arbeitsgruppe W. Gronski in Freiburg durchgeführt. Bei den Viskositätsmessungen wurde mit I. Quijada-Garrido und der Arbeitsgruppe von C. Friedrich sowie mit C. Weiß und C. Börschig aus Freiburg zusammengearbeitet. Bei der theoretischen Analyse der Reorientierungsmessungen wurde mit der Arbeitsgruppe von A. F. Martins (Universidade Nova de Lisboa, Lissabon, Portugal) im Rahmen eines EU-Projekts zusammengearbeitet.

Kapitel 2

Das Fließverhalten der nematischen Phase im Kontext der Rheo-NMR

2.1 Die Ericksen-Leslie-Parodi-Theorie

Das Fließverhalten von nematischen Flüssigkristallen läßt sich durch die Ericksen-Leslie-Parodi-Theorie [15–19] beschreiben. Im folgenden seien die elastischen Beiträge vernachlässigt. Sie spielen nur bei einem im Raum inhomogenen Direktorfeld eine Rolle. Somit betrachtet man den einfachsten Fall einer nematischen Monodomäne, welche viskosen und magnetischen Drehmomenten ausgesetzt wird.

Im Versuchsaufbau des Rheo-NMR-Experiments ist für die Kegel-Platte-Geometrie, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, das Magnetfeld \mathbf{B} parallel zum Geschwindigkeitsgradienten (y -Achse). Die Scherrate $\dot{\gamma} = dv_x/dy$ wird als konstant in der ganzen Probe angenommen. Die Orientierung des Direktors \mathbf{n} ist durch den Winkel θ zwischen dem Direktor und dem Magnetfeld und durch den Winkel ϕ zwischen der Projektion des Direktors auf die xz Ebene und der Geschwindigkeitsachse (x) gegeben.

Betrachtet man die viskosen und magnetischen Momente, die auf den Direktor wirken, so wird die Zeitabhängigkeit der Direktororientierung durch den folgenden Satz von gekoppelten Differentialgleichungen bestimmt:

$$\gamma_1 \dot{\phi} = \alpha_2 \frac{\sin \phi}{\tan \theta} \dot{\gamma}, \quad (2.1)$$

$$\gamma_1 \dot{\theta} = (\alpha_3 \sin^2 \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta) \cos \phi \dot{\gamma} - \frac{\chi_a B^2}{\mu_0} \sin \theta \cos \theta. \quad (2.2)$$

Dabei ist χ_a die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität, μ_0 die Permeabilität im Vakuum, α_2 und α_3 sind Leslie Koeffizienten, und

$$\boxed{\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2}, \quad (2.3)$$

die Differenz der beiden Leslie-Koeffizienten wird als Rotations- oder Twist-Viskosität bezeichnet. Sie bestimmt das Reibungsmoment, das mit der Rotation des

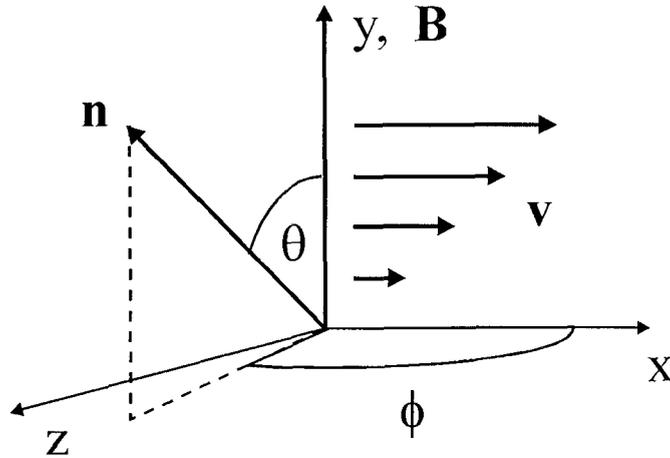


Abbildung 2.1: Geometrie des Scherexperiments. Geschwindigkeit, Geschwindigkeitsgradient und neutrale Achse sind jeweils entlang den x -, y -, und z -Achsen. Das Magnetfeld \mathbf{B} ist parallel zum Geschwindigkeitsgradienten. Die Orientierung des Direktors \mathbf{n} ist durch die Winkel θ und ϕ gegeben.

Direktors relativ zur umgebenden Flüssigkeit verbunden ist. Entropiebetrachtungen zeigen, daß die Rotationsviskosität γ_1 immer positiv ist, $\gamma_1 > 0$.

Für stationäre Lösungen ($\dot{\phi} = \dot{\theta} = 0$) der Gleichungen (2.1) und (2.2) müssen zwei Fälle unterschieden werden. Im ersten Fall, wenn $\alpha_2\alpha_3 > 0$, existiert immer eine stabile Lösung für die Gleichungen (2.1) und (2.2). Dies ist der Flow-Alignment-Fall. Für $\alpha_2 < 0$ und $\alpha_3 < 0$, erhält man die Lösung $\phi = 0$. Falls $\alpha_2 > 0$ und $\alpha_3 > 0$, haben die Gleichungen (2.1) und (2.2) eine stabile Lösung mit $\phi = \pi$. Der Leslie-Koeffizient α_2 wird für stäbchenförmige Nematen als negativ angenommen. Carlsson [56] zeigte die Möglichkeit eines positiven α_2 für scheibenförmige Moleküle auf. Der zweite Fall ist der Non-Flow-Aligning- oder Tumbling-Fall, welcher auftritt, wenn die Leslie-Koeffizienten unterschiedliches Vorzeichen besitzen, $\alpha_2\alpha_3 < 0$. In diesem Fall ist nur $\alpha_2 < 0$ und $\alpha_3 > 0$ möglich, weil die Rotationsviskosität $\gamma_1 > 0$ sein muß. Falls der Direktor keine anfängliche Komponente außerhalb der Scherebene besitzt, bleibt er gemäß den Gleichungen (2.1) und (2.2) in der Scherebene xy . Der Einfachheit halber bleibt die quantitative Analyse hier auf den einfachsten Fall der Direktordynamik in der Scherebene beschränkt. Ohne ein orientierendes externes Feld, wie zum Beispiel ein Magnetfeld, existiert keine stationäre Lösung für θ , wenn der Direktor in der Scherebene liegt. Wir haben in diesem Fall eine zeitabhängige Lösung der Direktororientierung, auch bei kleinen Scherraten. Dieses Direktor-Tumbling läßt sich durch externe Felder unterdrücken. Man erhält dann ein feldbedingtes „Flow-Alignment“ mit $\phi = 0$ und einem klar definiertem Winkel θ bis zu einer kritischen Scherrate $\dot{\gamma}_c$.

J. Ding und Y. Yang konnten zeigen, daß statische Magnetfelder simultan zur

Scherung je nach Feldstärke und Feldrichtung Fließinstabilitäten erhöhen oder hemmen können [57]. Auch können sie je nach Feldstärke, Feldrichtung, Scherrate und Viskosität eines Flüssigkristalls nicht nur Direktortumbling unterdrücken, sondern auch Direktortumbling begünstigen, sogar induzieren [58].

Das Fließverhalten einer nematischen Probe in Bezug auf Flow-Aligning und Tumbling, läßt sich alternativ durch den *de Gennes*-Parameter charakterisieren [18, 59]

$$\lambda = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = -\frac{\alpha_3 + \alpha_2}{\alpha_3 - \alpha_2} . \quad (2.4)$$

Dabei charakterisiert der Scherviskositätskoeffizient γ_2 das viskose Drehmoment aufgrund von Scherkräften auf den Direktor. Ein System zeigt Flow Aligning, falls $|\lambda| \geq 1$ und Tumbling falls $|\lambda| < 1$.

Für niedermolekulare Nematene entwickelte molekulare Theorien stellen einen Zusammenhang zwischen λ und der molekularen Geometrie her [56, 60]. Demnach erhält man für stäbchenförmige Moleküle positive Werte für λ und für scheibenförmige Moleküle negative Werte für λ . $\lambda = 1$ entspricht einem unendlich langen Stäbchen, $\lambda = -1$ einer unendlichen Scheibe und $\lambda = 0$ einer Kugel. Nach de Gennes [61] und Brochard [62] lassen sich diese Analogien auch auf die Knäuelkonformationen von flüssigkristallinen Polymeren übertragen. So entspricht $\lambda = 1$ einer unendlich prolaten, $\lambda = 0$ einer sphärischen und $\lambda = -1$ einer unendlich oblaten Knäuelkonformation. Abbildung 2.2 zeigt prolata ($R_{\parallel} > R_{\perp}$) und oblate ($R_{\parallel} < R_{\perp}$) Knäuelkonformationen. Während die Anisotropien flüssigkristalliner Seitenkettenpolymere nur sehr gering sind, sind flüssigkristalline Hauptkettenpolymere deutlich prolat, $R_{\parallel} \gg R_{\perp}$. Für das stäbchenförmige Poly(γ -benzylglutamat) (PBG) fanden Han and Rey [63] einen experimentellen Wert in der Nähe von eins, $\lambda = 0.9948$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Tumbling-Verhalten [11, 64–66] und der Form eines langen Stäbchens [3] dieses lyotropen flüssigkristallinen Polymers .

Sowohl beim Flow-Aligning, als auch bei dem durch das Magnetfeld unterdrückten Tumbling läßt sich der Winkel θ , wie in Abbildung 2.1 definiert, aus der Gleichung (2.2) mit $\phi = 0$ oder $\phi = \pi$ und $\dot{\theta} = 0$ erhalten, entsprechend dem Gleichgewicht von viskosen und magnetischen Drehmomenten,

$$0 = \pm (\alpha_3 \sin^2 \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta) \dot{\gamma} - \frac{\chi_a B^2}{\alpha_0} \sin \theta \cos \theta . \quad (2.5)$$

Die Lösung von Gleichung (2.5) ergibt für $\tan \theta$

$$\tan \theta = \mp \frac{\chi_a B^2}{2 \mu_0 |\alpha_3| \dot{\gamma}} \pm \sqrt{\left(\frac{\chi_a B^2}{2 \mu_0 \alpha_3 \dot{\gamma}} \right)^2 \pm \left| \frac{\alpha_2}{\alpha_3} \right|} , \quad (2.6)$$

wobei die oberen und die unteren Vorzeichen jeweils dem Flow-Aligning und dem vom Magnetfeld unterdrückten Tumbling-Fall zuzuordnen sind. Eine zu Gleichung (2.6) analoge Beziehung wurde auch von J. Ding und Y. Yang für beliebige Winkel des Magnetfeldes zur Fließrichtung in der Scherebene hergeleitet [58].

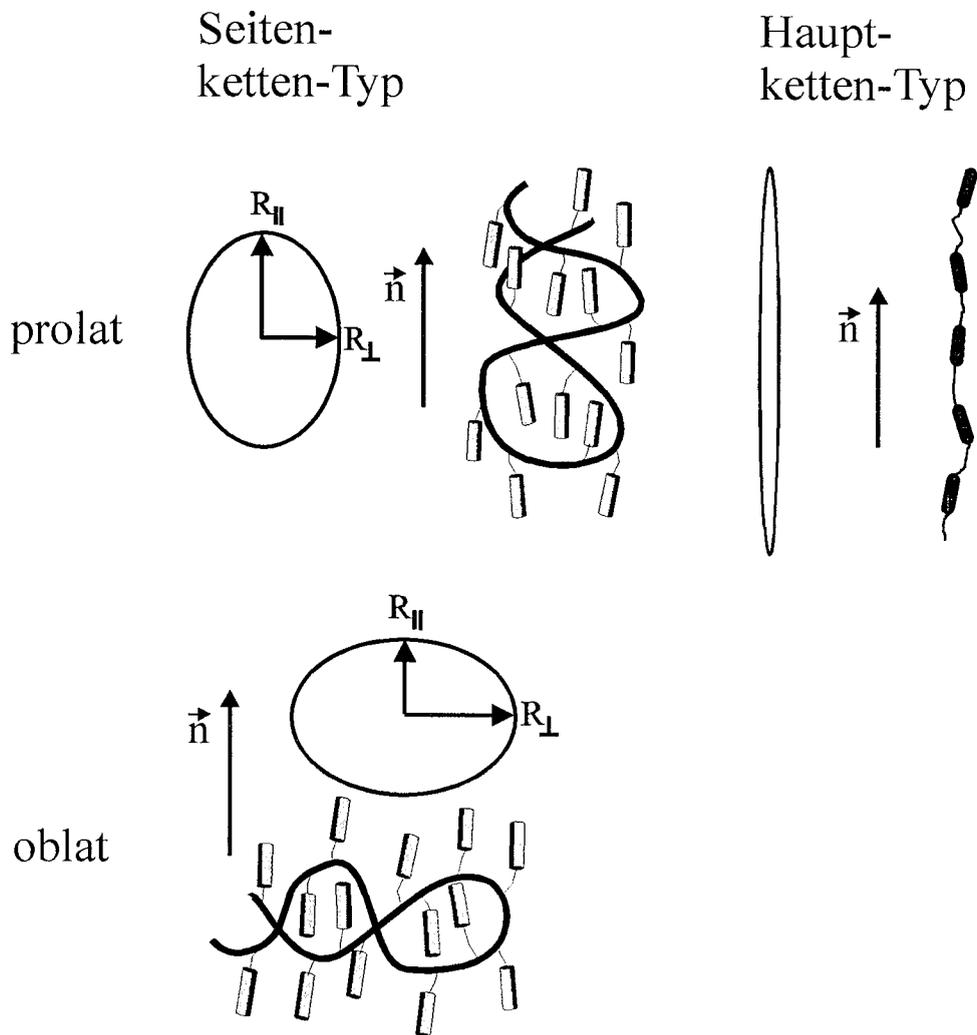


Abbildung 2.2: Knäuelkonformationen flüssigkristalliner Polymere in der nematischen Phase. Flüssigkristalline Seitenkettenpolymere sind nur schwach prolat ($R_{\parallel} > R_{\perp}$) oder oblat ($R_{\parallel} < R_{\perp}$) im Gegensatz zu den stark prolaten Hauptkettenpolymeren ($R_{\parallel} \gg R_{\perp}$).

Aus Gleichung (2.6) folgt, daß es im Flow-Aligning-Fall immer eine Lösung für θ gibt. Der Direktor hat eine stabile Orientierung im Fließfeld. Für große Scherraten $\dot{\gamma}$ nähert sich θ dem Wert, der sich bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes $\mathbf{B}=0$ unabhängig von der Scherrate einstellen würde

$$\begin{aligned} \tan \theta_e &= \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \tan \theta = \tan \theta_{B=0} = \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_3}} = \sqrt{\frac{\lambda + 1}{\lambda - 1}} \quad \text{bzw.} \\ \cos 2 \theta_e &= -\frac{1}{\lambda} \quad . \end{aligned} \quad (2.7)$$

H. Pleiner und H. R. Brand konnten theoretisch zeigen, daß bei höheren Scherraten der Flow-Aligning-Winkel von flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren auch

von der Elastizität des Polymers bestimmt wird [67, 68] und damit scherratenabhängig wird. Um die gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen der Elastizität des Polymers und der nematischen Orientierung zu berücksichtigen, führten sie Kreuzkopplungskoeffizienten ein. Bei Polymeren mit längerem Spacer ist ein geringerer Einfluß des Polymers auf die nematische Orientierung zu erwarten [68].

Auch Prof. A. F. Martins schlägt für flüssigkristalline Polymere einen Einfluß des Polymers auf den Flow-Aligning-Winkel $\Theta = 90^\circ - \theta$ vor, der zu einer Scherratenabhängigkeit von Θ führt [69]

$$\begin{aligned}\Theta &= \frac{1}{2} \arccos \frac{2b+1}{\sqrt{1+4c^2\omega^2}} - \frac{1}{2} \arctan 2c\omega \quad \text{mit} \quad (2.8) \\ \omega &= \tau \dot{\gamma}; \quad b = -\frac{\alpha_3}{\gamma_2}; \quad c = \frac{1-(2b+1)\varepsilon}{4}; \quad -1 \leq \varepsilon \leq 1; \\ b \in [-1, 0] \quad \text{oder} \quad \omega > \omega^* &= \frac{\sqrt{b(b+1)}}{|c|}.\end{aligned}$$

τ ist eine charakteristische Relaxationszeit des flüssigkristallinen Polymers vergleichbar der Maxwell-Relaxationszeit. Der ε -Parameter soll nicht affinen Bewegungen unter Scherung Rechnung tragen, d. h. dem Fall, daß die Makromoleküle nicht auf dem gleichen Weg und in der gleichen Zeit auf die Bewegung der Platte oder des Kegels antworten.

Im Non-Flow-Aligning-Fall dagegen existiert nur eine Lösung, wenn die Scherrate unterhalb eines kritischen Wertes $\dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_c$ liegt

$$\dot{\gamma}_c = \frac{\chi_a B^2}{2\mu_0 \sqrt{-\alpha_2 \alpha_3}}. \quad (2.9)$$

Damit existiert ein einheitlicher Orientierungswinkel nur für $\theta \leq \theta_c$ mit

$$\begin{aligned}\tan \theta_c &= \sqrt{\frac{-\alpha_2}{\alpha_3}} = \sqrt{\frac{1+\lambda}{1-\lambda}} \quad \text{bzw.} \\ \cos 2\theta_c &= -\lambda.\end{aligned} \quad (2.10)$$

Der Endwinkel θ_e für hohe Scherraten im Flow-Alignment-Fall und der kritische Winkel θ_c im Tumbling-Fall sind in Abbildung 2.3 als Funktion des λ -Parameters dargestellt.

Man erhält also nur eine stabile Direktororientierung θ , so lange das Tumbling durch ein hinreichend großes Magnetfeld, welches das viskose Drehmoment überwiegt, unterdrückt wird. Oberhalb einer kritischen Scherrate beginnt der Direktor in der xy -Ebene zu rotieren, gemäß dem hier betrachteten vereinfachten Model. Eine detaillierte numerische Analyse der Nematodynamik von Han und Rey [52, 70] zeigt jedoch, wie sich nichtplanare Orientierungen des Direktors nach Einsetzen der Scherung unter Non-Flow-Aligning-Bedingungen entwickeln. Andererseits ist durch die im Versuchsaufbau realisierte Parallelität von Magnetfeld und Schergradient (Abbildung 2.1) eine in der Scherebene bedingte Rotation des Direktors begünstigt.

Um die theoretisch möglichen Kurvenscharen des Orientierungswinkels θ als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ für verschiedene λ -Werte darzustellen, wird zunächst der

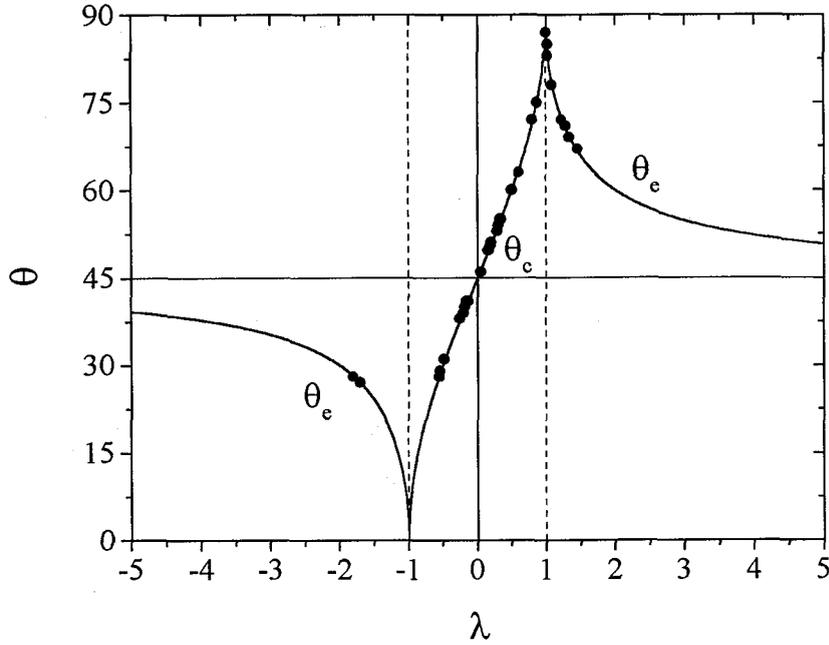


Abbildung 2.3: Endwinkel θ_e für hohe Scherraten im Flow-Aligning-Fall aus Gleichung (2.7) und kritischer Winkel θ_c im Tumbling-Fall aus Gleichung (2.10) als Funktion von λ . Die eingezeichneten Punkte, repräsentieren Winkel für bisher experimentell gefundene λ -Parameter, vergleiche die Tabellen 4.6, 4.7, 4.8 und 4.11.

Einfluß der Viskosität eliminiert. Hierzu substituiert man $z = |\alpha_3| \dot{\gamma}$. Damit erhält man

$$\tan \theta = \mp \frac{\chi_a B^2}{2 \mu_0 z} \pm \sqrt{\left(\frac{\chi_a B^2}{2 \mu_0 z}\right)^2 \pm c}, \quad (2.11)$$

mit

$$c = \left| \frac{\alpha_2}{\alpha_3} \right| = \left| \frac{\lambda + 1}{\lambda - 1} \right|. \quad (2.12)$$

Für den Flow-Alignment-Fall, wie in Abbildung 2.4, und für den Tumbling Fall, wie in Abbildung 2.5, ist θ als Funktion von z dargestellt.

Im Falle der hier betrachteten Monodomäne ist die Zeitabhängigkeit der Viskosität gegeben durch

$$\begin{aligned} \eta = & \eta_1 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \eta_2 \cos^2 \theta + \eta_3 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \eta_{12} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cos \phi \\ & - \alpha_2 \sin \theta \cos \theta \sin \phi \frac{\dot{\phi}}{\dot{\gamma}} + (\alpha_2 \cos^2 \theta - \alpha_3 \sin^2 \theta) \cos \phi \frac{\dot{\theta}}{\dot{\gamma}}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

In dieser Gleichung ist η durch die beiden Leslie-Koeffizienten α_2 und α_3 und die vier Parameter η_1 , η_2 , η_3 und η_{12} ausgedrückt, welche mit den sechs Leslie Koeffizienten α_i über

$$\eta_1 = \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6),$$

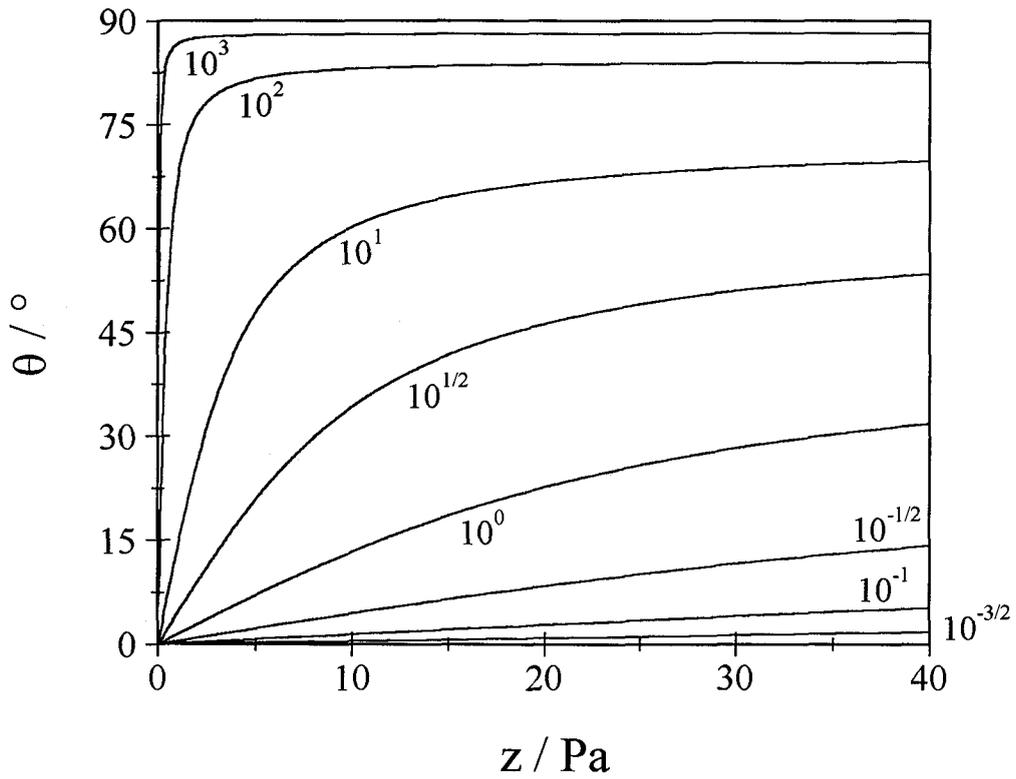


Abbildung 2.4: θ als Funktion von z im Flow-Aligning-Fall: $|\lambda| \geq 1$. Die Zahlenwerte geben die Werte für c an. $c > 1$ bedeutet $\alpha_2 < \alpha_3 < 0$ bzw. $\lambda \geq 1$; $c = 1$ bedeutet $|\alpha_2| = |\alpha_3|$, $\gamma_1 = 0$, $\lambda \rightarrow \pm\infty$, $\lim_{z \rightarrow \infty} \theta = 45^\circ$; $c < 1$ bedeutet $0 < \alpha_2 < \alpha_3$ bzw. $\lambda \leq -1$.

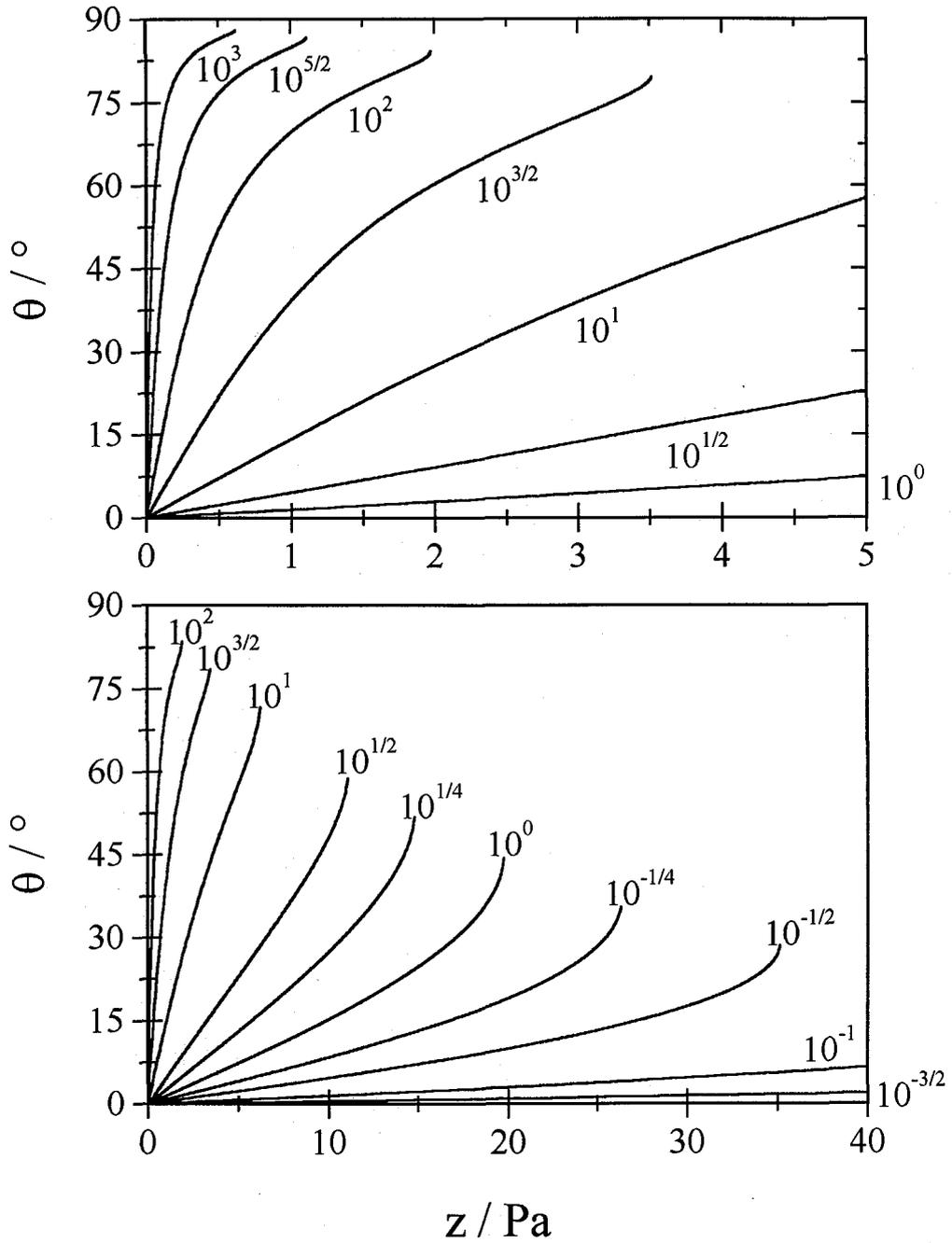


Abbildung 2.5: θ als Funktion von z im Tumbling-Fall: $\alpha_2 < 0$ und $\alpha_3 > 0$, $|\lambda| < 1$.
 Oben: Für kleine Scherraten. Unten: Für große Scherraten. Die Zahlenwerte sind die
 Werte für c . $c = 1$ bedeutet $|\alpha_2| = |\alpha_3|$, $\lambda = 0$ und $\theta_c = 45^\circ$.

$$\eta_2 = \frac{1}{2}(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5), \quad (2.14)$$

$$\eta_3 = \frac{1}{2}\alpha_4,$$

$$\eta_{12} = \alpha_1$$

korreliert sind. η_1 , η_2 , and η_3 sind die Miesowicz-Viskositäten für fixierte Orientierungen des Direktors jeweils parallel zur Scherrichtung, parallel zum Schergradient (dem Magnetfeld), und parallel zur neutralen Richtung [71]. Sie sind daher immer positiv, wogegen η_{12} auch negativ sein kann. Wegen der Parodi-Relation [17],

$$\begin{aligned} \alpha_2 + \alpha_3 &= \alpha_6 - \alpha_5 && \text{bzw. mit Gleichung (2.14)} \\ \alpha_2 + \alpha_3 &= \eta_1 - \eta_2, \end{aligned} \quad (2.15)$$

gibt es nur fünf unabhängige Viskositätskoeffizienten.

2.2 Die Zeitabhängigkeit des Orientierungswinkels θ im Tumbling-Fall

Geht man davon aus, daß die Rotation des Direktors im Tumbling-Fall in der Scherebene stattfindet, so gilt für den Azimutal-Winkel $\dot{\phi} = \phi = 0$. Damit reduziert sich das Gleichungssystem (2.1) und (2.2) zu einer einzigen Gleichung

$$\gamma_1 \dot{\theta} = (\alpha_3 \sin^2 \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta) \dot{\gamma} - \frac{\chi_a B^2}{\mu_0} \sin \theta \cos \theta. \quad (2.16)$$

Mit der Substitution $x = \tan \theta$ läßt sich die Gleichung (2.16) umformen zu

$$\gamma_1 \dot{x} = (\alpha_3 x^2 - \alpha_2) \dot{\gamma} - \frac{\chi_a B^2}{\mu_0} x. \quad (2.17)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist gegeben durch

$$\gamma_1 \cdot \int \left(\dot{\gamma} \alpha_3 x^2 - \frac{\chi_a B^2}{\mu_0} x - \alpha_2 \dot{\gamma} \right)^{-1} dx = t - t_0. \quad (2.18)$$

Dieses Integral ist vom Typ $\int(dx)/(ax^2 + 2bx + c)$ und läßt sich analytisch lösen. Im Fall hoher Scherraten $\dot{\gamma} > \chi_a B^2 / (2\mu_0 \cdot \sqrt{-\alpha_2 \alpha_3})$, wenn Tumbling auftritt, erhält man aus Integraltafeln [72] und mit der Anfangsbedingung $\theta(t=0) = 0$ für den Winkel $\theta(t)$ als Funktion der Zeit t

$$\tan \theta(t) = \frac{1}{\alpha_3 \dot{\gamma}} \left(\frac{\chi_a B^2}{2\mu_0} + \frac{\gamma_1}{\tau} \tan \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right) \right) \quad (2.19)$$

mit der Zeitkonstanten τ und der Integrationskonstanten t_0

$$\tau = \gamma_1 \left(- \left(\frac{\chi_a B^2}{2\mu_0} \right)^2 - \alpha_2 \alpha_3 \dot{\gamma}^2 \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.20)$$

$$t_0 = \tau \cdot \arctan \left(\frac{\tau \chi_a B^2}{2\mu_0 \gamma_1} \right). \quad (2.21)$$

Die Periode eines Tumbling-Durchgangs ist gegeben durch

$$T = 2\pi\tau = 2\pi\gamma_1 \left(-\left(\frac{\chi_a B^2}{2\mu_0}\right)^2 - \alpha_2 \alpha_3 \dot{\gamma}^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

Gleichung (2.22) wurde auch von J. Ding und Y. Yang für beliebige Winkel des Magnetfeldes zur Fließrichtung in der Scherebene hergeleitet [58]. Die Scherrate, ab der das Tumbling beginnt, ist durch Gleichung (2.9) gegeben. Für eine Scherrate, die um den Faktor a größer als die Grenzscherrate ist, $\dot{\gamma} = a \cdot \dot{\gamma}_c$, gilt

$$\tau = \frac{2\mu_0}{\chi_a B^2} \frac{\gamma_1}{\sqrt{a^2 - 1}} \quad (2.23)$$

Je größer die Scherrate $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ ist, desto kürzer ist die Periode eines Tumbling-Durchgangs. Falls die Scherrate $\dot{\gamma}$ gegen $\dot{\gamma}_c$ geht, wird die Periode τ eines Tumbling-Durchgangs unendlich lang. Für $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ verschwindet das Tumbling schließlich; statt dessen tritt eine stationäre Direktororientierung auf.

Die Abhängigkeit des Orientierungswinkels θ als Funktion der Zeit für verschiedene Scherraten $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_c$ nach Gleichung (2.19) ist in den Abbildungen 2.6, 2.7 und 2.8 für $\alpha_2 = -100$ Pa s und $\alpha_3 = 10, 100$ und 1000 Pa s dargestellt. Dies entspricht λ -Werten von $\frac{9}{11}$, 0 und $-\frac{9}{11}$. In allen drei Fällen bestätigt sich Gleichung (2.23). Je näher die Scherrate gegen $\dot{\gamma}_c$ geht, desto größer wird die Periode τ eines Tumbling-Durchgangs. Für $\lambda = \frac{9}{11}$ wird die Rotation mit zunehmenden Scherraten ausgehend von $\theta_c = 72^\circ$ gleichmäßiger. Der Direktor bleibt aber im zeitlichen Mittel mehr in Fließrichtung orientiert. Für $\lambda = 0$ ist $\theta_c = 45^\circ$ und die Orientierungsverteilung des Direktor ist bei hinreichend großen Scherraten im zeitlichen Mittel vollkommen gleichmäßig in der Scherebene. Im Falle des negativen λ -Wertes von $-\frac{9}{11}$ erhält man ausgehend von $\theta_c = 18^\circ$ bei hohen Scherraten eine Orientierungsverteilung, die mehr senkrecht als parallel zur Fließrichtung orientiert ist. Im Kapitel 2.4 sollen ausgehend von den Orientierungsverteilungen für die jeweiligen Leslie-Koeffizienten die zugehörigen Tumbling-Spektren in Abhängigkeit von der Scherrate simuliert werden.

Liegt kein äußeres Magnetfeld an, $\mathbf{B}=0$, so geht Gleichung (2.19) über in

$$\tan \theta(t) = \sqrt{\frac{-\alpha_2}{\alpha_3}} \tan \left(\frac{\dot{\gamma} t \sqrt{-\alpha_2 \alpha_3}}{\alpha_3 - \alpha_2} \right) \quad (2.24)$$

$$= \sqrt{\frac{1+\lambda}{1-\lambda}} \tan \left(\frac{\dot{\gamma} t \sqrt{1-\lambda^2}}{2} \right) \quad (2.25)$$

Im Gegensatz zu Gleichung (2.19) hängt hier der Orientierungswinkel θ nur von der Deformation (Strain) $\gamma = \dot{\gamma} t$ und nicht von der Scherrate ab. Ferner spielt die Dimension der Viskositätskoeffizienten keine Rolle, sondern nur deren Verhältnis zueinander, was sich in der ausschließlichen Abhängigkeit vom λ -Parameter widerspiegelt. Für die Periode eines Tumblingdurchgangs erhält man in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ($\mathbf{B}=0$) aus Gleichung (2.22)

$$T = \frac{2\pi}{\dot{\gamma}} \frac{1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_3}}{\sqrt{-\frac{\alpha_2}{\alpha_3}}} \quad (2.26)$$

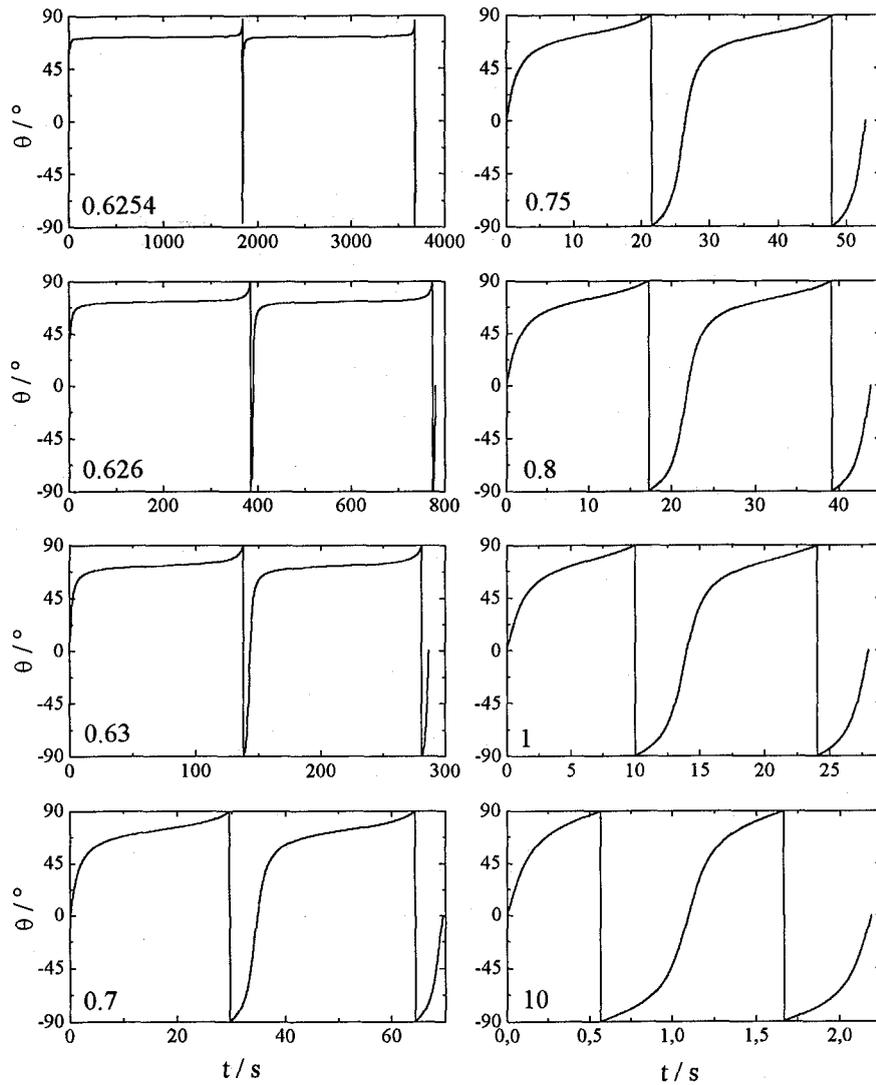


Abbildung 2.6: θ als Funktion der Zeit nach Gleichung (2.19) für $\alpha_2 = -100 \text{ Pa s}$, $\alpha_3 = 10 \text{ Pa s}$, $\lambda = \frac{9}{11}$ und $\dot{\gamma}_c = 0.62539 \text{ s}^{-1}$. Dargestellt ist jeweils eine Periode τ . Die angegebenen Zahlenwerte repräsentieren die Scherraten in s^{-1} .

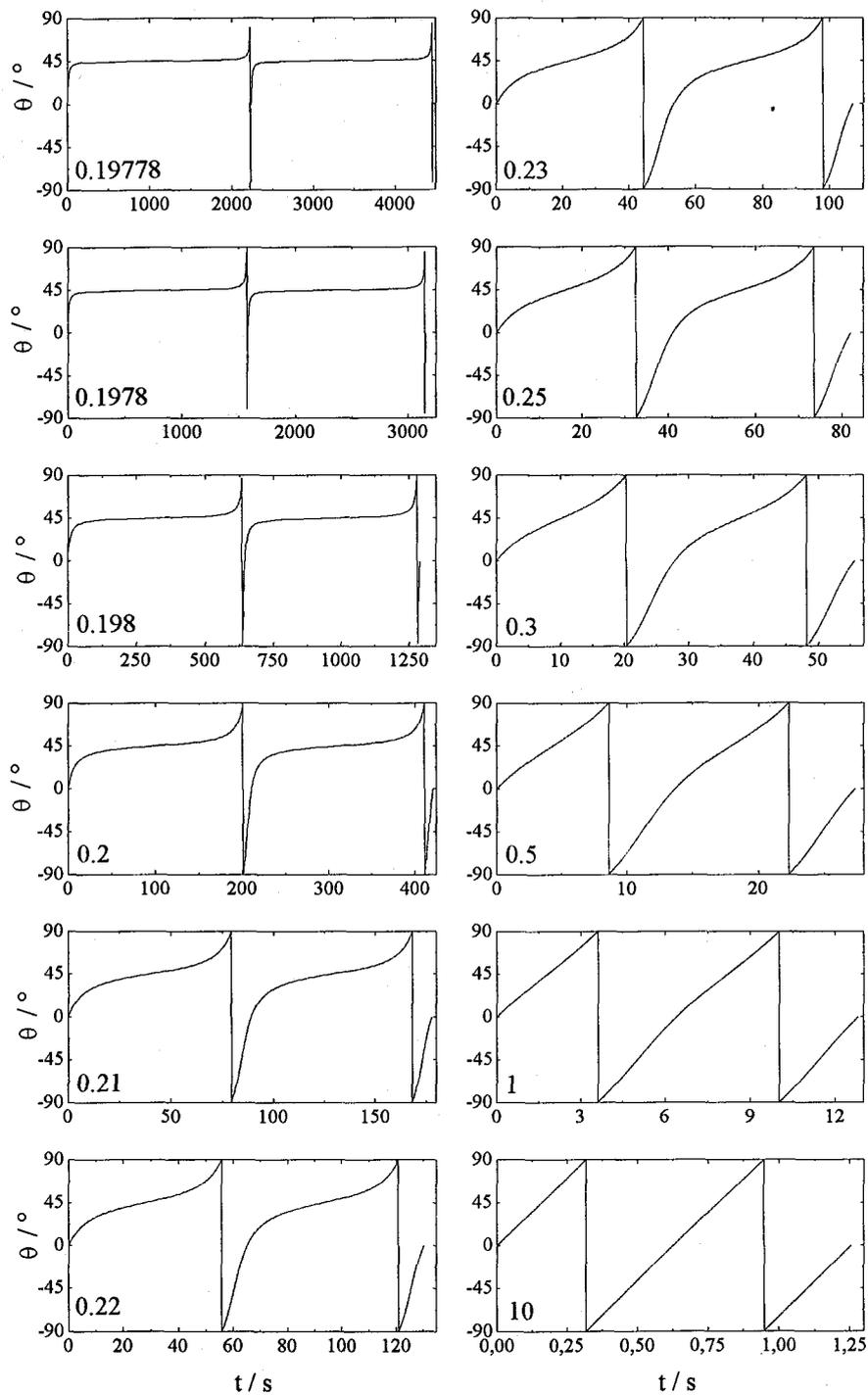


Abbildung 2.7: θ als Funktion der Zeit nach Gleichung (2.19) für $\alpha_2 = -100 \text{ Pa s}$, $\alpha_3 = 100 \text{ Pa s}$, $\lambda = 0$ und $\dot{\gamma}_c = 0.19777 \text{ s}^{-1}$. Dargestellt ist jeweils eine Periode τ . Die angegebenen Zahlenwerte repräsentieren die Scherraten in s^{-1} .

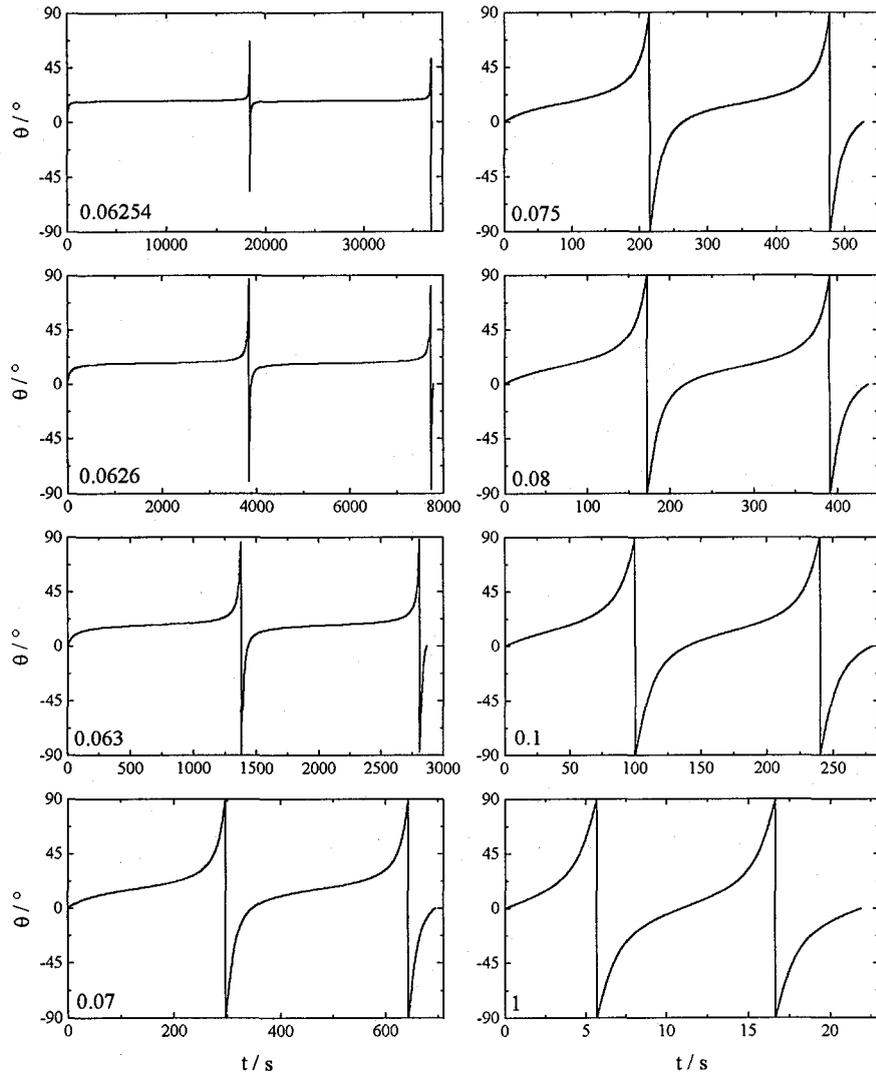


Abbildung 2.8: θ als Funktion der Zeit nach Gleichung (2.19) für $\alpha_2 = -100 \text{ Pa s}$, $\alpha_3 = 1000 \text{ Pa s}$, $\lambda = -\frac{9}{11}$ und $\dot{\gamma}_c = 0.062539 \text{ s}^{-1}$. Dargestellt ist jeweils eine Periode τ . Die angegebenen Zahlenwerte repräsentieren die Scherraten in s^{-1} .